

Analiza porównawcza symetrycznych superkondensatorów polimerowych nowej klasy z różnymi materiałami elektrod

Streszczenie. W artykule porównano właściwości nowej klasy superkondensatorów symetrycznych z kolektorami ITO, w zależności od użytego materiału elektrod: polipirolu, poli(3-n-oktylopirolu) lub poli(fenylopirolu), dla różnych składników aktywnych elektrolitu. Wykonano pomiary charakterystyk częstotliwościowych zespolonej impedancji metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Charakterystyki częstotliwościowe impedancji superkondensatorów zamodelowano za pomocą wybranych, znanych w literaturze modeli ułamkowego rzędu.

Abstract. The paper compares the properties of a new class of symmetrical supercapacitors with ITO collectors, depending on the electrode material used: polypyrrole, poly(3-n-octylpyrrole) or poly(phenylpyrrole), for various active components of the electrolyte. The frequency characteristics of the complex impedance were measured by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The impedance frequency characteristics of supercapacitors were modeled using selected fractional-order models known from the literature. (**Comparative analysis of a new class of symmetric polymer supercapacitors with various electrode materials**).

Słowa kluczowe: superkondensatory, modele ułamkowego rzędu, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS).

Keywords: supercapacitors, fractional-order models, electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Wstęp

Superkondensatory polimerowe są szczególną grupą urządzeń do magazynowania energii. Charakteryzują się nieco innym mechanizmem magazynowania energii, niż tradycyjne kondensatory dielektryczne. Urządzenia tego typu mają dwa mechanizmy magazynowania energii – podwójną warstwę Helmholtza oraz reakcje redukcji i utleniania polimerów przewodzących. Energia w tym przypadku jest generowana podczas transferu ładunku, który zachodzi w reakcji redoks. Przy doborze materiałów aktywnych niezbędnych do realizacji urządzenia należy zwrócić szczególną uwagę na substancje zdolne do wywoływania reakcji redukcji powierzchni i utleniania [1, 2].

Idealne tworzywo do wykonania elektrody powinno mieć niską rezystancję, wysoką odporność na oddziaływania mechaniczne oraz rozwiniętą powierzchnię. W kontekście pożądanых cech energetycznych, mają je nanorurki węglowe oraz polimery przewodzące. Kompozyty składające się z materiału węglowego oraz polimerów przewodzących tworzą doskonały materiał pełniący funkcję elektrody. Niektóre polimery skoniugowane mają tak dobre właściwości elektrochemiczne oraz wytrzymałościowe, iż stosuje się je jako elektrody jednoskładnikowe [3, 4, 5, 6].

W literaturze naukowej pierwsza wzmianka o polipirolu (PP) pochodzi z 1919 roku. W tym czasie chemicy włoscy A. Angeli i A. Pieroni przeprowadzili syntezę tzw. czerni pirolowej. Jego struktura obejmuje heterocykliczny układ pirolowy. Monomer ten składa się z atomu azotu i układu heterocyklicznego zawierającego zdelokalizowane elektrony. Poli (3-n-oktylopirol) zawiera dodatkowo łańcuch ośmiu atomów węgla. Drugim związkiem pochodnym polipirolu jest poli(fenylopirol). Cząsteczka składa się z pierścienia pirolu oraz podstawnika w formie pierścienia aromatycznego.

Cząsteczka pirolu i jego pochodne ulegają reakcji elektropolimeryzacji zgodnie ze standardowym mechanizmem [7]. Najpierw monomer jest utleniany do rodnikowego kationu, a następnie w etapie reakcji addycji dwie utlenione struktury pirolu tworzą dimer z dwoma ładunkami dodatnimi. Reakcja dodawania kolejnych rodników kationowych trwa do momentu, gdy makrocząsteczka stanie się nierozpuszczalna w układzie i wytrąci się polimer [8].

Zespół naukowców z Wydziału Inżynierii Elektrycznej i Komputerowej Uniwersytetu Technicznego w Monachium

opracował materiał elektrodowy zawierający polipirol oraz węgiel tytanu (Ti_3C_2). Nanorurkowa morfologia materiału zapobiega nakładaniu się warstw węgliku tytanu, co determinuje odpowiednią odległość pomiędzy warstwami materiału oraz optymalny transfer elektronów i jonów w materiale. Superkondensatory wyposażone w taką elektrodę i elektrolit, bazujący na roztworze kwasu siarkowego (VI), osiągają pojemność właściwą ok. 474 F/g [9].

Pierwotnie superkondensatory znalazły zastosowanie w jednostkach trakcyjnych, ale wraz ze wzrostem zapotrzebowania na magazyny energii, stosuje się je obecnie m.in. w systemach UPS (ang. uninterruptible power supply), które utrzymują zasilanie urządzeń elektrycznych podczas awarii zasilania lub spadków napięcia sieci elektrycznej.

Badane superkondensatory

Badane superkondensatory zostały wykonane na płytkach ITO (ang. *indium tin oxide*). Płytki ITO charakteryzują się dobrym przewodnictwem elektrycznym. Takie właściwości zapewnia przewodząca warstwa tlenku cyny i tlenku indu. Materiał ten charakteryzuje się wysoką przepuszczalnością światła, jest bezbarwny. Z tego powodu jest stosowany w optoelektronice. Podłoże to dobrze nadaje się do osadzania materiałów przewodzących prąd elektryczny, takich jak przewodzące polimery i tlenki nieorganiczne. Na płytkach ITO możliwe jest osadzanie ściśle uporządkowanych struktur krystalicznych ZnO typu wurcytu [10]. W wyniku procesu elektropolimeryzacji realizowanej za pomocą voltamperometrii cyklicznej, na powierzchni płytek nałożono następujące polimery: polipirol, poli(3-n-oktylopirol) oraz poli(fenylopirol). Masy polimerów, które znajdują się na kolektorach wynoszą ok. 35 μg w każdym urządzeniu. Odległość między dwoma kolektorami zawierającymi polimer wynosi około 70 μm [11].

W badanych układach zostały zastosowane elektrolity zawierające poli(metakrylan metylu) (Alfa Aesar, MW=550000), acetonitryl (Acros, 99%), węgiel propylenu (Prosynth, 99%) oraz zmienny składnik aktywny w postaci soli litowych oraz tetrabutyleniowych. W roli składników aktywnych elektrolitów wykorzystano następujące sole: nadchloran litu ($LiClO_4$) (Acros, czysty) oraz nadchloran tetrabutylamonu (NBu_4ClO_4) (Fluka, 98%) [5, 6].

Układy zostały zbadane metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) przy pomocy potencjostatu Bio-Logic SP-150 w laboratorium Katedry Fizykochemii i Technologii Polimerów Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (rys. 1 i 2) [5, 6].



Rys.1. Potencjostat Bio-Logic SP-150 [5]



Rys.2. Badany superkondensator z elektrolitem zawierającym sól LiClO₄ oraz elektrodami zawierającymi polipirol [5]

Metoda EIS polega na zbadaniu impedancji układu elektrochemicznego dla zbioru jej wartości pojedynczych w określonym zakresie częstotliwości. Na przestrzeni ostatnich kilku lat badania tą metodą zyskały ogromną popularność. Znalazła zastosowanie w pomiarach elektrochemicznych oraz korozyjnych. Zastosowanie tej techniki pozwala na wyznaczenie między innymi kinetyki reakcji elektrodowych, pojemności warstwy podwójnej, a także liczby Hittorfa. Liczba Hittorfa wyraża stosunek wartości ładunku elektrycznego, który jest przenoszony podczas elektrolizy przez jony do ładunku, który jest przenoszony przez całkowitą liczbę jonów danego elektrolitu [8, 12, 13, 14].

Modele superkondensatorów

Do opisu i modelowania superkondensatorów wykorzystuje się najczęściej trzy rodzaje modeli: modele drabinkowe RC [15], modele oparte o sztuczne sieci neuronowe ANN [16], oraz modele wywodzące się z opisu matematycznego z użyciem rachunku różniczkowo-całkowego ułamkowego rzędu [17, 18]. Wynika to z różnic zarówno charakterystyk częstotliwościowych, jak i przebiegów pomiędzy układami z superkondensatorami oraz układami zawierającymi klasyczne kondensatory dielektryczne [19]. Przyczyną tych różnic jest duża pojemność superkondensatorów (rzędu tysięcy faradów), elektrochemiczna struktura wewnętrzna i dość duża rezystancja wewnętrzna (ESR) [20]. Stąd wynika potrzeba użycia nowych narzędzi matematycznych, takich jak rachunek różniczkowo-całkowy ułamkowego rzędu. W pracy [21]

otrzymano wartości parametrów modeli ułamkowego rzędu dla kilku komercyjnych superkondensatorów. Obecnie trwają ciągle badania nad nowymi realizacjami modeli ułamkowego rzędu kondensatorów [5].

Na podstawie pomiarów metodą EIS zostały opracowane modele superkondensatorów w dziedzinie częstotliwości. W przedstawionych w artykule badaniach uwzględniono modele obowiązujące dla szerokiego zakresu częstotliwości [5, 6].

Najlepsze dopasowanie do charakterystyk częstotliwościowych badanych superkondensatorów wykazał model oparty o bieguny i zera impedancji ułamkowego rzędu, opisany jako [5, 6]:

$$(1) \quad Z_C(j\omega) = R_C + k \frac{\left(1 + j \frac{\omega}{\omega_0}\right)^\alpha}{(j\omega)^\beta},$$

gdzie: R_C – szeregową rezystancją zastępczą (ESR) superkondensatora, ω_0 – pulsacja graniczna, k – parametr związany z odwrotnością pojemności (elastancją) superkondensatora, α, β – parametry ułamkowe (bezwymiarowe).

W badaniach uwzględniono również bardziej złożone modele superkondensatorów ułamkowego rzędu, wyprowadzone przy wykorzystaniu metody EIS. W modelach tych uwzględniono pojedyncze elektrochemiczne struktury, które odpowiadają zjawiskom występującym w superkondensatorach dla różnych zakresów częstotliwości [21]. Wprowadzono w tych modelach kilka elementów, których transmitancje opisane są zależnościami [5, 6, 21]:

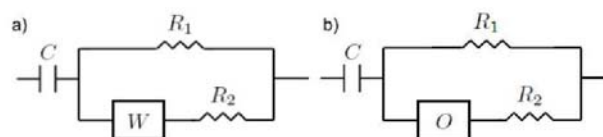
– impedancja Warburga:

$$(2) \quad W(j\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{j\omega}},$$

– ograniczona impedancja Warburga:

$$(3) \quad O(j\omega) = \frac{Z_0 \coth(B\sqrt{j\omega})}{\sqrt{j\omega}}.$$

Impedancja Warburga reprezentuje liniową dyfuzję w przestrzeni półnieskończonej, zależną od częstotliwości i od potencjału zakłóceń. Ograniczony element Warburga opisuje liniową dyfuzję w jednolitej warstwie o ograniczonej grubości [5, 6, 21]. Przykładowe topologie modeli ułamkowego rzędu wykorzystujące elementy: impedancję Warburga i ograniczoną impedancję Warburga, odpowiednio z czterema lub pięcioma parametrami, pokazano na rys. 3.



Rys.3. Topologie modeli superkondensatora ułamkowego rzędu: a) czteroparametrowa struktura z impedancją Warburga, b) pięcioparametrowa struktura z ograniczoną impedancją Warburga [5, 21]

W badaniach wykorzystano także model z dziesięcioma niezależnymi parametrami (funkcja Havriliaka-Negami [5, 6, 21]), jednak ten model nie uzyskał w niniejszych badaniach wystarczająco dobrej dokładności, dlatego pominięto go przy dalszych analizach.

Jednym z praktycznych problemów jest identyfikacja parametrów poszczególnych modeli superkondensatorów.

Opracowano dotychczas różne metody [22, 23]. Jedną z nich wykorzystuje zjawisko rezonansu w obwodzie szeregowym [23]. Z kolei do estymacji parametrów modeli superkondensatorów na podstawie widm częstotliwościowych Nyquista lub Bode'go wykorzystuje się algorytmy optymalizacyjne. Algorytmy takie zastosowano w poprzednich pracach autorów, m.in. [5, 6]. Niniejszy artykuł stanowi kontynuację ww. tematyki estymacji modeli ułamkowego rzędu dla nowej klasy superkondensatorów.

Metoda estymacji parametrów modeli

Wykorzystana metoda estymacji parametrów modeli superkondensatorów polega na aproksymacji pomiarowych charakterystyk modułu $|Z(f)$ oraz argumentu $\varphi(f)$ impedancji charakterystykami obliczonymi na podstawie równania wybranego modelu [5, 6].

Aproksymacja charakterystyk polega na minimalizacji funkcji celu, określonej jako błąd średniokwadratowy, występujący między charakterystyką pomiarową i aproksymującą. Zastosowano normalizację charakterystyk pomiarowych i aproksymujących w celu uzyskania podobnych rzędów wielkości wartości charakterystyk $|Z(f)$ oraz $\varphi(f)$ różnych superkondensatorów [5, 6]:

$$(4) \quad \left| \tilde{Z}(f) \right| = \frac{|Z(f)|}{\max(|Z(f)|)}, \quad \tilde{\varphi}(f) = \frac{\varphi(f)}{\max(|\varphi(f)|)},$$

przy czym, jako wielkości odniesienia dla charakterystyk pomiarowych i aproksymujących wykorzystywano wartości maksymalne odpowiednich charakterystyk pomiarowych, które nie ulegają zmianie w procesie aproksymacji.

Funkcja celu ε ma więc postać [5, 6]:

$$(5) \quad \varepsilon(\mathbf{K}) = \sum_{i=1}^n \left(\left| \tilde{Z}|_m(f_i) - \tilde{Z}|_a(f_i, \mathbf{K}) \right|^2 + \sum_{i=1}^n \left(\tilde{\varphi}_m(f_i) - \tilde{\varphi}_a(f_i, \mathbf{K}) \right)^2 \right),$$

gdzie: \mathbf{K} – wektor poszukiwanych parametrów modelu, i – numer punktu charakterystyki częstotliwościowej, n – liczba punktów charakterystyki częstotliwościowej, taka sama dla $|Z(f)$ oraz $\varphi(f)$, indeks m oznacza charakterystykę pomiarową, a indeks a – charakterystykę aproksymującą, obliczoną na podstawie poszukiwanych parametrów modelu.

Do minimalizacji tak określonej funkcji celu wykorzystano algorytm optymalizacyjny roju cząstek (ang. *Particle Swarm Optimization* – PSO) [24, 25]. Pozwala on na znalezienie minimum globalnego funkcji celu z zadowalającą dokładnością i szybkością, mimo stosunkowo dużego obszaru poszukiwań oraz występowania minimum lokalnych funkcji celu [5, 6].

Przykładowe obliczenia

Do oceny właściwości badanych superkondensatorów wybrano modele, które najdokładniej aproksymują uzyskane charakterystyki częstotliwościowe impedancji.

W tab. 1 i 2 przedstawiono wyniki estymacji parametrów wybranych modeli oraz wartości błędów średniokwadratowego ε (5). Wprowadzono następujące oznaczenia materiału elektrod badanych superkondensatorów symetrycznych:

- pp – polipirol,
- po – poli(3-n-oktylopirol),
- pf – poli(fenylopirol).

Dzięki normalizacji charakterystyk według wzoru (4), można wykorzystać wartość błędów ε (5) do porównania

dokładności aproksymacji charakterystyk dla superkondensatorów zawierających elektrolity z różnymi solami aktywnymi [5, 6].

Tabela 1. Wyniki estymacji parametrów modelu opartego o bieguny i zera impedancji ułamkowego rzędu

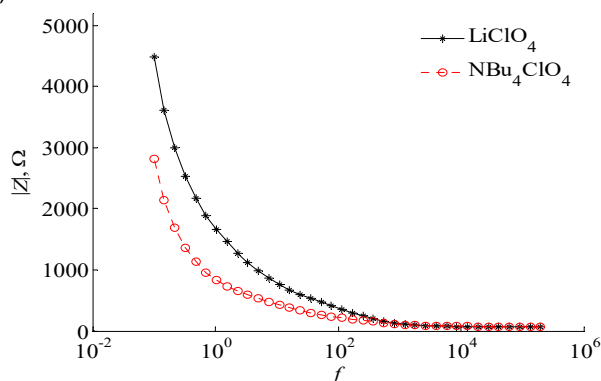
	k	ω_0	α	β	R_C	błąd ε
nadchloran litu (LiClO_4)						
pp	8424,3	185,56	-0,56367	0,27405	146,85	0,058637
po	3828,4	259,3	-0,45725	0,33503	76,65	0,16693
pf	3474,2	2548,6	-0,54635	0,39395	65,846	0,23526
nadchloran tetrabutylamoni (NBu_4ClO_4)						
pp	1465,8	8,0341	0,70812	0,92687	56,177	0,40087
po	4031,3	10,966	0,62814	0,8955	70,833	0,61297
pf	2019,4	14910	-0,97397	0,44767	66,873	0,44847

Tabela 2. Wyniki estymacji parametrów modelu z ograniczoną impedancją Warburga

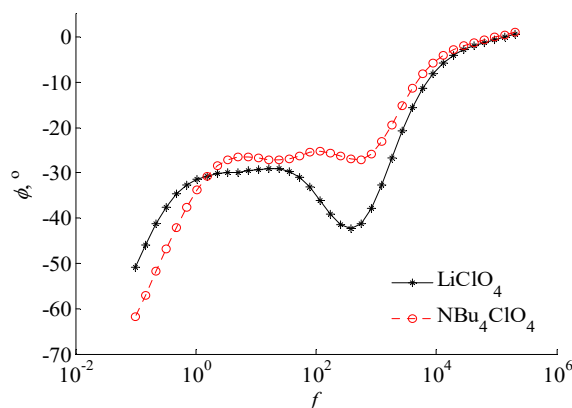
	C	R_1	R_2	Z_0	B	błąd ε
nadchloran litu (LiClO_4)						
pp	0,068338	13763	158,65	21198	70168	2,3005
po	0,11296	6441,9	73,134	7715,2	157040	1,7026
pf	$5,1323 \cdot 10^{-4}$	3009,9	66,069	8191,5	684560	0,44571
nadchloran tetrabutylamoni (NBu_4ClO_4)						
pp	$5,8999 \cdot 10^{-4}$	216,53	100,34	8137,8	46950	0,16901
po	$2,0493 \cdot 10^{-4}$	419,49	105,75	11843	118380	0,32735
pf	$6,4125 \cdot 10^{-4}$	1198,3	72,623	4903,6	262060	0,10361

Na rys. 4 przedstawiono charakterystyki pomiarowe dla badanych superkondensatorów z elektrodami zawierającymi poli(fenylopirol) i różne składniki aktywne elektrolitu.

a)

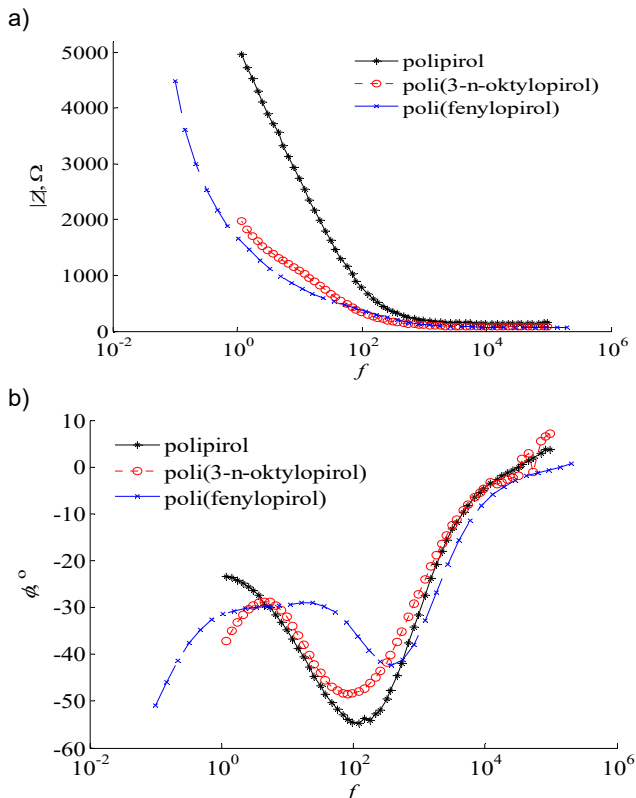


b)



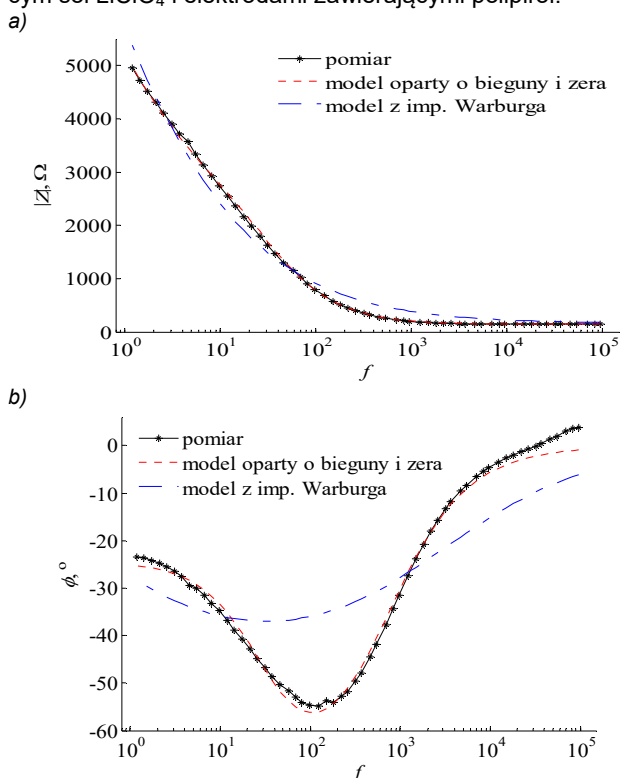
Rys.4. Pomiarowe charakterystyki częstotliwościowe: modułu (a) i argumentu (b) impedancji badanych superkondensatorów z elektrodami zawierającymi poli(fenylopirol)

Na rys. 5 przedstawiono charakterystyki pomiarowe dla badanych superkondensatorów z elektrolitem zawierającym sól LiClO_4 i różne materiały elektrod.



Rys. 5. Pomiarowe charakterystyki częstotliwościowe modułu (a) i argumentu (b) impedancji badanych superkondensatorów z elektrolitem zawierającym sól LiClO_4

Na rys. 6, w celu ilustracji dokładności aproksymacji charakterystyk dla różnych wartości błędu średniokwadratowego ε , przedstawiono charakterystyki pomiarowe i aproksymujące dla superkondensatora z elektrolitem zawierającym sól LiClO_4 i elektrodami zawierającymi polipirol.



Rys. 6. Pomiarowe i aproksymujące charakterystyki częstotliwościowe: modułu (a) i argumentu (b) impedancji superkondensatora z elektrodami zawierającymi polipirol i elektrolitem zawierającym sól LiClO_4 [5]

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Dla wszystkich badanych superkondensatorów oraz modeli matematycznych dokładność aproksymacji jest lepsza dla modułu impedancji, niż dla argumentu impedancji, podobnie jak w [5, 6]. Wyższa wartość błędu średniokwadratowego ε w tab. 1 i 2 świadczy więc przede wszystkim o gorszej jakości aproksymacji argumentu impedancji.
- W przypadku superkondensatorów zawierających LiClO_4 najlepszą dokładność aproksymacji charakterystyk uzyskano dla modelu z zerami i biegunami impedancji, a w przypadku superkondensatorów zawierających NBu_4ClO_4 - dla modelu z ograniczoną impedancją Warburga.
- Z tab 1 i 2 oraz z rys. 4 i 5 wynika, że charakterystyki impedancji i parametry modeli badanych superkondensatorów różnią się w zależności od zastosowanego materiału elektrod oraz składnika aktywnego elektrolitu.
- Dla wszystkich przypadków otrzymano bardzo dużą wartość parametru B modelu z ograniczoną impedancją Warburga. Dlatego we wzorze (3) wartość funkcji coth jest zawsze bliska 1 i model ten można sprowadzić do modelu z impedancją Warburga (2), przy czym wartości pozostałych parametrów nie ulegną zmianie. W badaniach estymowano także parametry modelu (2) i otrzymano wartości jego parametrów bardzo zbliżone do wartości parametrów modelu (3) [5, 6].
- Parametr k w modelu opartym o bieguny i zera impedancji ułamkowego rzędu związany jest z odwrotnością pojemności superkondensatora [5, 6]. Z tab. 1 można zauważyć że superkondensatory zawierające NBu_4ClO_4 mają ogólnie (dla różnych składników elektrod) wyższą wartość pojemności i niższą wartość szeregową rezystancji wewnętrznej R_C , niż superkondensatory zawierające LiClO_4 .
- Można w pewnym przybliżeniu obliczyć wartość pojemności superkondensatora, jako odwrotność parametru k z tab. 1. W przypadku superkondensatorów zawierających NBu_4ClO_4 uzyskane w ten sposób wartości są w pewnym stopniu zbliżone dla obu modeli matematycznych.
- Z tab. 1 i 2 wynika, że superkondensatory z elektrodami zawierającymi poli(fenylopirol) mają w większości przypadków najwyższą wartość pojemności i stosunkowo niskie wartości rezystancji dla różnych składników aktywnych elektrolitu.
- Z tab. 1 wynika, że dla modelu partego o bieguny i zera impedancji ułamkowego rzędu uzyskano zadowalającą dokładność aproksymacji charakterystyk wszystkich badanych superkondensatorów, co pozwala na porównanie ich właściwości i stwierdzenie, że najlepsze właściwości elektryczne ma superkondensator zawierający NBu_4ClO_4 oraz poli(fenylopirol). Ma on największą pojemność równą w przybliżeniu odwrotności parametru k oraz najmniejszą rezystancję wewnętrzną R_C . Z tab. 2 także wynika, że ten superkondensator ma w najlepsze właściwości elektryczne spośród wszystkich superkondensatorów zawierających NBu_4ClO_4 . Ma on jedną z największych wartości pojemności C oraz najmniejszą rezystancję R_1 .
- Wartość pojemności superkondensatora można także oszacować i porównywać na podstawie wartości modułu jego impedancji dla niskich częstotliwości. Na podstawie rys. 4 i 5 oraz tab. 1 można wyciągnąć takie same wnioski dotyczące wzajemnych relacji wartości pojemności różnych superkondensatorów.

- Lepsza dokładność estymacji parametrów obu modeli matematycznych (tab. 1 i 2) dla superkondensatorów zawierających NBU_4ClO_4 , a także dla superkondensatora zawierającego LiClO_4 oraz poli(fenylpirol), może wynikać z mniejszych zagięć charakterystyk argumentów ich impedancji.

Autorzy: mgr inż. Michał Gocki, E-mail: michal.gocki@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczno-Technologiczny, Laboratorium Naukowo-Dydaktyczne Nanotechnologii i Technologii Materiałowych, ul Towarowa 7a, 44-100 Gliwice, dr inż. Agnieszka Jakubowska-Ciszek, E-mail: agnieszka.jakubowska-ciszek@polsl.pl, dr inż. Piotr Pruski, E-mail: piotr.pruski@polsl.pl, Politechnika Śląska, Wydział Elektryczny, Instytut Elektrotechniki i Informatyki, ul. Akademicka 10, 44-100 Gliwice.

LITERATURA

- [1] Krajewska A., Opracowanie sensorów elektrochemicznych do oznaczania zawartości akrylamidu i kwasu akrylowego w produktach żywnościowych, rozprawa doktorska, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 2009
- [2] Geiger W.E., Barriere F., Organometallic Electrochemistry Based on Electrolytes Containing Weakly-Coordinating Fluoroarylborate Anions, *Accounts of Chemical Research*, 43 (2010), 1030–1039, doi: 10.1021/ar1000023
- [3] Lisowska-Oleksiak A., Nowak A.P., Wilamowska M., Superkondensatory elektrochemiczne jako urządzenia do magazynowania energii, *Acta Energetica*, R. 2 (2010), nr 3, 71-79
- [4] Kozdra S., Opaliński I., Leś K., Chauveau J., Modyfikacja mechanochemiczna kompozytu z polifluorku winylidenu jako składników elektrolitów akumulatorów litowo-jonowych, *Inżynieria i aparatura chemiczna*, 55 (2016), nr 6, 233-236
- [5] Gocki M., Jakubowska-Ciszek A., Pruski P., Pomiarowa estymacja parametrów modeli ułamkowego rzędu nowej klasy symetrycznych superkondensatorów polimerowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 98 (2022), nr 11, 224-228, doi: 10.15199/48.2022.11.46
- [6] Gocki M., Jakubowska-Ciszek A., Pruski P., Comparative analysis of a new class of symmetric and asymmetric supercapacitors constructed on the basis of ITO collectors, *Energies*, 16 (2023), No. 1, 306, doi: 10.3390/en16010306
- [7] Gocki M., Nowak A.J., Analiza charakterystyki polimerów elektroprowadzących metodą Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej, *Międzynarodowa Studencka Konferencja Naukowa TalentDetector2022_Winter, Seria wydawnicza: Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych*, Politechnika Śląska, Gliwice, (2022), 231-238
- [8] Yamani K., Berenguer R., Benyoucef A., Preparation of polypyrrole (PPy)-derived polymer/ZrO₂ nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 135 (2019), 2089-2100, doi: 10.1007/s10973-018-7347-z
- [9] Vigneshwaran J., Jose J., Siby T., Flexible quasi-solid-state supercapacitors based on Ti₃C₂-Polypyrrole nanocomposites, *Electrochimica Acta*, 429 (2022), doi: 10.1016/j.electacta.2022.141051
- [10] Filip A., Musat V., Tigau N., et al., ZnO Nanostructures Grown on ITO Coated Glass Substrate by Hybrid MicroWave-Assisted Hydrothermal Method, *Optik*, 208 (2020), doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164372
- [11] Atoi A., Talebpour Z., Fotouhi L., Introduction of electropolymerization of pyrrole as a coating method for stir bar sorptive extraction of estradiol followed by gas chromatography, *Journal of Chromatography* 1604 (2019), doi: 10.1016/j.chroma.2019.460478
- [12] Niedzicki L., Spektroskopia Impedancyjna, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, (2018)
- [13] Geng Z., Mannerhagen F., Thiringer T., Characterization of lithium ion supercapacitors, *IEEE, EPE'20 ECCE Europe*, (2020), ISBN: 978-9-0758-1536-8
- [14] Pullanchiyodan A., Manjakkal L., Dahiya R., Metal coated fabric based asymmetric supercapacitor for wearable applications, *IEEE Sensors Journal*, 21 (2021), No. 23, 26208-26214, doi: 10.1109/JSEN.2021.3058894
- [15] Mitkowski W., Bauer W., Zagórska M., RC-ladder networks with supercapacitors, *Archives of Electrical Engineering*, 67 (2018), No. 2, 377-389, doi: 10.24425/119647
- [16] Ren J., Lin X., Liu J., Han T., Wang Z., Zhang H., Li J., Engineering early prediction of supercapacitors' cycle life using neural networks, *Materials Today Energy*, 18 (2020), doi: 10.1016/j.mtener.2020.100537
- [17] Lewandowski M., Orzyłowski M., Fractional order-models: The case study of the supercapacitor capacitance measurements, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences: Technical Sciences*, 65 (2017), No. 4, doi: 10.1515/bpasts-2017-0050
- [18] Kothari K., Prasad R., Utkal Mehta U., Generalized formulation to estimate the Supercapacitor's R-C series impedance using fractional order model, *Alexandria Engineering Journal*, 60 (2021), No. 6, 5851-5859, doi: 10.1016/j.aej.2021.04.018
- [19] Freeborn T.J., Maundy B., Elwakil A.S., Measurement of Supercapacitor Fractional-Order Parameters from Voltage-Excited Step Response, *IEEE Journal on Emerging and Selected Topics in CAS*, 3 (2013), 367-376, doi: 10.1109/JETCAS.2013.2271433
- [20] Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S.K., Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage*, 21 (2019), 801-825, doi: 10.1016/j.est.2019.01.010
- [21] Martin R., Quintana J.J., Ramos A., Nuez I., Fractional equivalent impedance of electrochemical double layer capacitors combinations, *Journal European des Systemes Automatisés, RS-JESA*, 42 (2008), 923-928, doi: 10.3166/jesa.42.923-938
- [22] Hidalgo-Reyes J.I., Gomez F., Escobar-Jimenez R.F., et al., Determination of supercapacitor parameters based on fractional differential equations, *International Journal of Circuit Theory and Application*, 47 (2019), Is. 8, 1225-1253, doi: 10.1016/j.mejo.2019.02.006
- [23] Jakubowska-Ciszek A., Walczak J., Frequency method for determining the equivalent parameters of fractional-order elements $L_\beta C_\alpha$, *Conf. on Non-Integer Order Calculus and Its Applications RRNR 2018, Advances in Non-Integer Order Calculus and Its Applications*, Springer Nature (2020), 250-267, doi: 10.1007/978-3-030-17344-9_19.2008.4618411
- [24] Poli R., Kennedy J., Blackwell T., Particle swarm optimization. An overview., *Springer, Swarm Intell*, 1 (2007), 33-57, doi: 10.1007/s11721-007-0002-0
- [25] Fernandes C., Fachada N., Laredo J., Merelo J., Particle Swarm and Population Structure. Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation, *Conference Companion CECCO*, July 2018, 85-86, doi: 10.1145/3205651.3205779