



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

Grafenoan oinarritutako Litio-ioi kondentsadorea

*María Arnaiz, Jon Ajuria,
Cristina Botas, Daniel Carriazo,
Teofilo Rojo eta Eider Goikolea*

74-81 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.11>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



UDALBILTZA



Universidad
de Navarra

Grafenoan oinarritutako Litio-ioi kondentsadorea

Maria Arnaiz,⁽¹⁾ Jon Ajuria,⁽¹⁾ Cristina Botas,⁽¹⁾ Daniel Carriazo,^(1,2) Teofilo Rojo^(1,3) eta Eider Goikolea⁽¹⁾

CICenergiGUNE (1), IKERBASQUE, Zientziarako Euskal Fundazioa (2) eta Kimika Inorganikoko Departamentua, Euskal Herriko Unibertsitatea UPV/EHU (3)
marnaiz@cicenergigune.com

Laburpena

Ikerketa lan honetan grafenoan oinarrituriko litio-ioi kondentsadore (LIC) sistema berri bat aurkezten da. Alde batetik, elektrodo negatiboa prestatzeko, hau da, bateria motako elektrodo, estainuan oinarritutako nanopartikulez apainduriko grafeno oxido erreduzitua (SnO₂-rGO) prestatu da. Bestalde, elektrodo positiboa prestatzeko, hau da, superkondentsadore motako elektrodo, kimikoki aktibatua eta termikoki hedaturiko grafeno oxidoa (a-TEGO) erabili da. Sistema berri hau bere superkondentsadore balioarekin alderatzeko a-TEGO-n oinarrituriko geruza elektriko bikoitzeko kondentsadore (EDLC) bat ere eraiki da. LIC berriak EDLC kideak baino 10 aldiz energia dentsitate altuagoak meta ditzake potentzia dentsitate baxuetan (186 kW kg⁻¹) eta energia biltegitzeko gaitasuna bikoiztu dezake sistemaren potentzia maximoko eskualdean (12 kW kg⁻¹).

Hitz gakoak: Energia metaketa, Superkondentsadore hibridoa, Litio-ioi kondentsadorea, Grafenoa.

Abstract

Herein we present a new and promising all graphene based Lithium-ion Capacitor (LIC). The negative electrode was made of a three dimensional (3D) macroporous foam formed by reduced graphene oxide (rGO) and submicron tin based particles (SnO₂-rGO) whereas the positive electrode was based on a chemically activated thermally exfoliated graphite oxide (a-TEGO). For comparative purposes, an Electric Double Layer Capacitor (EDLC) based on two symmetric a-TEGO electrodes was also assembled. The new LIC system shows a 10-fold increase in energy density (186 kW kg⁻¹) in the low power density region respect to its EDLC counterpart while it still doubles the energy density (12 kW kg⁻¹) in the high power density region.

Keywords: Energy storage, Hybrid supercapacitor, Lithium-ion capacitor, Graphene.

1. Sarrera eta motibazioa

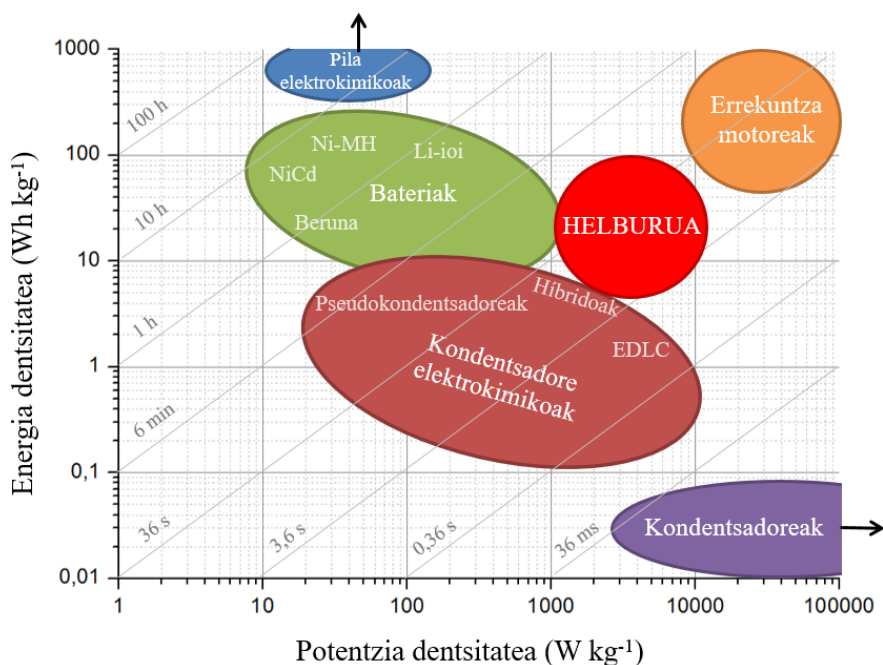
Gaur egun, erregai fosiletan oinarritutako energia kontsumoa etengabe hazten ari da eta ondorioz ingurugiro arazoak ere ugartzen ari dira. Besteak beste, berotegi-efektuko gasen metaketa, lurrazalaren eta uraren kutsadura eta ozono-geruzaren zulatzea dira aipagarrienak. Hortaz, erregai fosiletan oinarritutako energia eredu batetik energia berriztagarrietan oinarrituriko eredu energetiko batera igaro beharra dago. Eguzki-energia, energia eolikoa, hidroeletrikoa, hidraulikoa, geotermikoa, biomasa eta bio-erregaiak bezalako energia berriztagarriek berotegi-efektuko gasak, energia hornitzearen dibertsifikazioa eta merkatu aldakor eta ez-fidagarriekiko menpekotasuna murriztea dute helburu. Hala ere, hauen zorizko jatorria eta kasu askotan eguraldiarekiko duten menpekotasunak ezegonkortu egingo lukete energia sarea, eskaera eta eskaintzaren arteko energia balantze ezegokia sortuz. Ondorioz, elektrizitatea beste energia modu batzutan bilakatu, metatu eta berriz beharrezkoa denean askatzea ezinbestekoa da. Eskema honetan, energia biltegitzeko sistema batek, energia eskaerari berehalako erantzuna eman diezaioke, eta ondorioz, elektrizitate hornidurak malgutasuna, jarraitasuna eta errendimendu maximoa izango luke.

Energia metatze sistema hauen artean bateriak eta superkondentsadoreak dira ezagunenak. Energia altua behar den kasuetan erabilienak bateriak dira. Superkondentsadoreak (ingelesez, *Supercapacitor*, SC) edo kondentsadore elektrokimikoak, berriz, potentzia altua behar den zertarakoetan dira nagusi (Burke, 2000). Azken urteotan, energia berriztagarrien hedapen eta gailu eramangarrien ugaltzarekin batera, bateria eta SC-en erabilera esparrua ere nabarmenki areagotu da (Khomeenko *et al.*, 2008).

1. irudian erakusten den moduan, SC baten energia espezifiko bat batiarena baino 10 aldiz txikiagoa da, aldiz, 10-100 aldiz handiagoak diren potentzia espezifikoak aurkezten dituzte (Simon eta Gogotsi, 2008). Hala ere, beste parametro garrantzitsu batzuk ere kontutan izan behar dira teknologia bat edo bestea aukeratzeko orduan, hala nola, karga/deskarga denborak, bizi iraupena, segurtasuna edota lan-tenperatura.

Zenbait erabilerarako bi sistema hauen tarteko propietateak aurkezten dituzten sistemak izango lirateke egokienak. Izan ere, bateriek ez dira ziklo-bizitza nahikorik jasateko gai eta oso potentzia balio baxuak aurkezten dituzte. SC-ak aldiz, oso potentzia altuak emateko gai izan arren energia dentsitate baxuak aurkezten dituzte bateriekin alderatuta. Amatucci-k eta bere taldeak 2001ean lehenengo aldiz superkondentsadore hibrido bat aurkeztu zuten: Litio-ioi kondentsadorea (ingelesez, *Lithium-ion Capacitor*, LIC). LIC-a bateria motako eta superkondentsadore motako elektrodoak konbinatzen dituen sistema da. Elektrodo konbinaketa honen ondorioz, LIC-ek, litio-ioi bateria (ingelesez, *Lithium-ion Battery*, LIB) eta SC-en arteko energia eta potentzia balioak eta bizi iraupen altua aurkezten dituzte (Naoi, 2010). Orain arte lorturiko emaitzak direla eta, azken urte hauetan LIC sistemak interes handia piztu dute bai komunitate zientifikoan baita industrian ere.

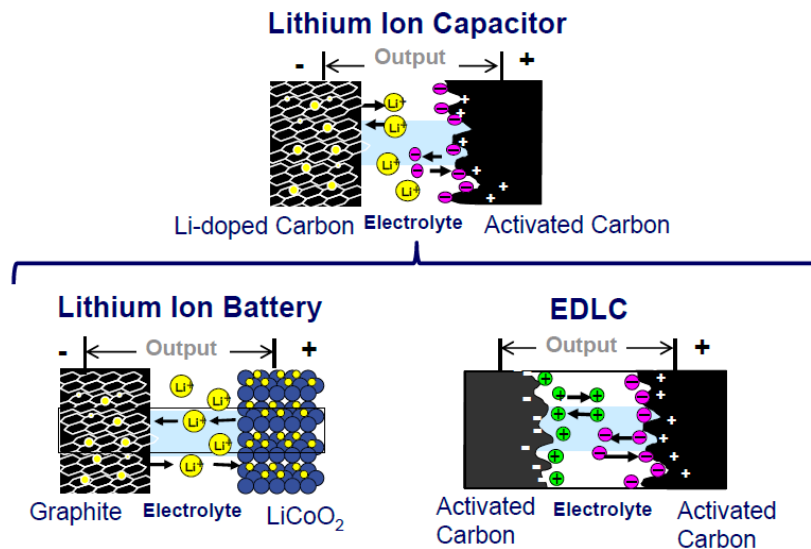
1. irudia. Ragone Diagrama.



2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Karga metaketari dagokionez, LIC batek mekanismo ezberdinak jarraitzen dituzten bi elektrodo bateratzen ditu. 2. irudian ikus daitekeen bezala, bi mekanismo ezberdin hauek aurkezten dituzten elektrodoak LIB eta SC motako materialetan oinarritzen dira. Bateria motako elektrodoan, energia metaketa erreakzio Faradaikoen bitartez gertatzen da, litio ioien interkalazioa/desinterkalazioa elektrodoaren masa osoan ematen delarik. Kondentsadore motako elektrodoan berriz, elektrolitoko ioiak elektrodoaren gainazaleko poroetan adsorbatu/desorbatzen dira. Bateria motako elektrodoan ematen den erredox erreakzioa, kondentsadore elektrodoan ematen den prozesu fisikoa baino askoz motelagoa denez, askotan LIC sistema osoa bateria elektrodoak mugatzen du.

2. irudia. Litio-ioi kondentsadore, litio-ioi bateria eta geruza bikoitzeko superkondentsadore baten eredu eskematikoak (Banas, J. *et al.*, 2012).



LIB eta SC motako elektrodoetan material ezberdin ugari erabili daitezke, eta horiekin egin daitezkeen konbinaketak ere anitzak dira. Bateria elektrodoak, elektrodo negatibo bezala eta superkondentsadore elektrodoak, elektrodo positibo bezala erabili ohi dira. LIB-etan elektrodo negatibo gisa erabiltzen diren materialen artean erabiliena grafitoa da. Grafitoak kapazitate (ordu batean material gramo batek metatu dezakeen karga kopurua, mA h g^{-1}) eta egonkortasun zikliko altua aurkezten dituen arren, karga prozesuaren errendimenduak aplikatutako korrontearekiko menpekotasuna dauka. 1990tik elektrodoen gainazalaren inguruan egindako ikerketen arabera, litio ioien interkalazio prozesuan, elektrolitoaren degradazioaren ondorioz elektrodoaren gainazalean elektrodo/elektrolito interfasean (ingelesez, *Solid Electrolyte Interphase*, SEI) Li ioiak duen difusio abiadura da elementu mugatzaile garrantzitsuena. Grafitoaren alternatiba moduan, superkondentsadore hibridoetan, ikatz amorfoak (Frackowiak eta Béguin, 2001), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Amatucci *et al.*, 2001) edota Sn eta SnO_2 moduko materialak erabil daitezke (Botas *et al.*, 2015). Sn eta SnO_2 materialen kapazitate balioak hurrenez hurren 994 eta 782 mAh g^{-1} izanik, anodorako ordezkoko oso interesgarriak dira. Aldiz, litioaren interkalazio/desinterkalazio prozesuan eztaunak jasaten duen bolumen aldaketa (%300 baino gehiago), material hauek benetako aplikazio baten erabilgarriak izateko eragozpen handia da. Arazo hau konpontzeko, propietate oso interesgarriak dituen grafenoa erabili da. Grafenoak gainazal azalera espezifiko teoriko eta eroankortasun elektriko intrintseko altuak, eta erresistentzia mekaniko eta egonkortasun kimiko oso onak ditu. Ikerketa lan honetan, Botas *et al.*-ek, 2015ean aztertutakoarekin bat eginez, SnO_2 nanopartikulak grafeno oxido xafletan ezarri dira kapazitate atxikimendu eta eroankortasun elektronikoko altuko konposatu bat sortzeko. Are gehiago, modu honetan SnO_2 nanopartikulek jasaten duten bolumen aldaketak grafeno matrizeak indargetu ditzake. SC elektrodo moduan aldiz, jatorri anitzeko ikatz aktibatua erabiltzen dira. Adibidez, petrokimika industriatik eratorritako kokea edota biomasatik eratorritako aitzindari ezberdinak. Kasu honetan aldiz, ikatz aktiboa grafeno aktiboagatik ordezkatu da.

2. Ikerketaren muina

Ikerketa lan honetan grafenoan oinarritutako materialak LIC batean integratu dira. Alde batetik, elektrodo negatibo moduan, eztaun oxidoa (SnO_2) eta grafeno oxido erreduziatuaren (rGO) arteko material konposatua erabili da (SnO_2 -rGO). Elektrodo positibo moduan berriz, kimikoki aktibatua eta termikoki hedaturiko grafeno oxidoa (ingelesez, *Activated Thermally Exfoliated Graphene Oxide*, a-TEGO) erabili da.

2.1. Materialen sintesia

Hainbat modu daude SnO_2 -rGO sintetizatzen baina lan honetan Botas *et al.* (2015)-ek erabilitako sintesi prozesua jarraitu da. Lehendabizi, grafeno oxido (GO) suspentsioa (6.5 mg ml^{-1}) prestatu da.

Horretarako Timcal (TIMREX.SFG75) konpainiako grafitoa erabiliz eta Hummers metodoan oinarrituz (Hummers eta Offeman, 1958) grafito oxidoa lortu da. Metodo honetan Hummers errektiboak darabiltzagu, NaNO_3 eta KMnO_4 , alegia. Laburbilduz, 7.5 g grafito sintetiko eta 7.5 g NaNO_3 -ko nahasteari 360 ml H_2SO_4 kontzentratu gehitu zaizkio. Ondoren, izotz bainu bat erabiliz nahasketa hoztu da eta behin hoztuta, 45 g KMnO_4 gehitu zaizkio poliki-poliki erreazio tenperatura 20°C -tan mantenduz. Soluzioa 35°C -ra berotu eta 3 orduz nahastu da. Denbora honen ostean, 1.5 L H_2O_2 (%3 pisuan) poliki-poliki gehitu da nahastearen tenperatura 98°C -ra igoz. Ondoren, ordubetez nahasten utzi eta lortutako solutua urarekin zentrifugatuz garbitu da. Azkenengo GO suspentsioa (6.5 mg ml^{-1}) ordubetez sonikatuz eta ondoren zentrifugatuz (3500 rpm , 30 min) lortu da.

SnO_2 -rGO konposatu homogeneoa lortzeko SnSO_4 eta aurretik prestatuak GO aitzindariak erabili dira. SnSO_4 eta GO uretan nahastu eta berehala GO suspentsioa kolore marroi-horizka izatetik beltza izatera pasatu da. Honek grafeno oxidoaren erredukzio partziala gertatu dela adierazten du. Jarraian, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -aren prezipitazio homogeneoa bultzatzeko eta GO laminen aglomerazioa saihesteko 1 M NH_3 tanta batzuk bota dira pH-a igotzeko. Nitrogeno likidoa, GO lamina makroporotsuak eta $\text{Sn}(\text{OH})_2$ partikula makroskopikoak 3D apar monolitikoak bihurtzeko erabili da. Ondoren, hasieran GO geruzatan agertu diren talde funtzionalak elimintzeko eta partzialki erreduzitzeko liofilizatu eta argon atmosferan berotu da 650°C arte.

a-TEGO materiala prestatzeko, grafitotik (Alfa Aesar, natural flake, 325 mesh) abiatuz GO lortu da Hummers metodoa jarraituz. Ondoren, GO-aren exfoliazio termikoa egin da. GO-a erreduzitzeko (rGO) 3-5 minutuz labe batean 300°C -tan sartu da. Ondoren, 2.85 M den KOH/metanol disoluzioaren 20 ml gehitu zaizkio 400 mg rGO-ri. Nahasketa 2 orduz irabiatu eta ondoren 100°C -tan eta hutsean lehortu da 24 orduz metanol guztia ebaporatu arte. rGO/KOH aitzindaria alumina bote batean, eta bote hau alumina tutu batean sartu ondoren, argon fluxuan (130 ml min^{-1}) 100°C -tan berotu da 15 minututan zehar. Ondoren, 5°C min^{-1} -ko berotze abiadura erabiliz 800°C -ra berotu eta ordu betez mantendu da. Azkenik azido azetikoan lehenik eta uretan ondoren garbitu da. Klechikov *et al.*-ek 2015ean egindako karakterizazio fisiko-kimikoaren arabera, material honek $\sim 3300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ -ko azalera espezifikoa eta 3 nm-ko poro tamaina dauka, hau da, oso material egokia da SC-tan erabiltzeko.

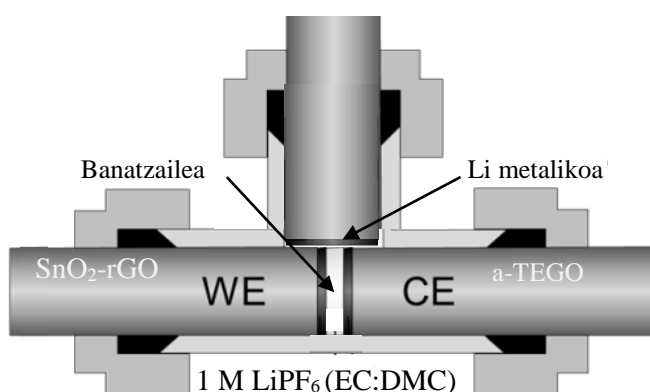
2.2. Elektrodoen prestaketa

SnO_2 -rGO elektrodoak prestatzeko, liofilizazioaren ostean lortutako aerogela laminatu eta 11 mm-ko diametroa duten elektrodoak moztu dira. Grafeno aktibozko elektrodoak prestatzeko berriz, pisuan %90 grafenoa (a-TEGO, $3300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) eta %10 politetrafluoroetilenoa edo PTFE (%60 pisuan duen ur-dispersioa, Sigma Aldrich) etanolean nahastu dira. Ondoren, pasta hori eskuz laminatu eta hortik 11 mm-ko elektrodoak moztu dira.

2.3. Sistema hibridoaren muntaia

Superkondentsadore hibridoaren muntaiari dagokionez, 3. irudian azaltzen den T-gelaxka egitura erabili da. Elektrodo negatibo (SnO_2 -rGO) eta positiboaren (a-TEGO) portaera elektrokimikoa monitorizatzeko litio metalikozko erreferentzia elektrodo bat erabili da. Guzti hau 1 M LiPF_6 EC:DMC (etilen karbonatoan eta dimetil karbonatoan 1:1 nahastea bolumenean) (%99.9 Solvionic) elektrolitoan murgildurik. LIC sistemetan Li ioiak dituen gatz bat erabiltzea beharrezkoa da bateria-elektrodoan Li ioien interkalazioa gertatu dadin.

3. irudia. LIC baten T-gelaxka.



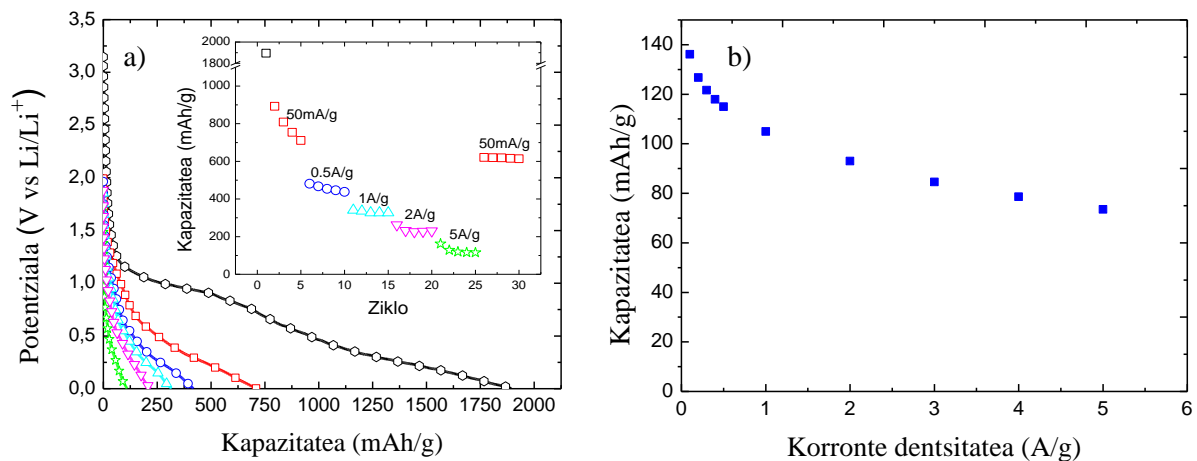
EDLC sistema berriz, bi a-TEGO elektrodo eta SC-etan ohikoa den 1 M Et_4NBF_4 ACN (azetonitriloa) elektrolitoa erabiliz eraiki da.

2.4. Karakterizazio elektrokimikoa

Neurketa elektrokimiko guztiak VMP-3 potentziostato/galbanostatoan (Bio-Logic Science Instrument, Frantzia) egin dira EC-Lab[®] software-aren laguntzaz.

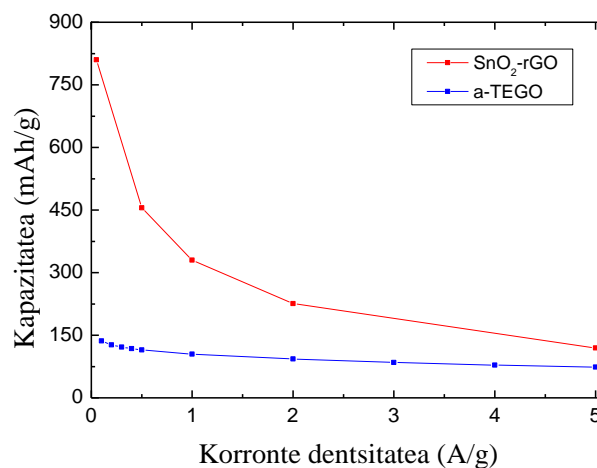
Sistema osoa aztertu baino lehen, material bakoitzaren portaera eta energia metaketa ahalmena zeintzuk diren ezagutzeko banakako karakterizazio elektrokimikoa egitea garrantzitsua da. Horretarako, 2 elektrodoko gelaxka bat eraiki da, lan-elektrodoa SnO₂-rGO eta kontra-elektrodoa (eta erreferentzia) litio metalikoa izanik. Sistema honi korrante zehatz batzuk aplikatuz 0.002 eta 2 V tartean, 4a. irudian erakusten diren kapazitate balioak lortu dira. Superkondentsadore hibrido batean materiala korrante dentsitate altuetan ondo funtzionatzea garrantzitsua da. Kasu honetan, 2 eta 5 A g⁻¹-tan 230 eta 120 mAh g⁻¹-ko kapazitate balioak lortu dira. a-TEGO-ren kasuan ere 2 elektrodoko gelaxka bat erabili da baina neurketak 1.5 eta 3.5 V potentzial leihoan egin dira. 4b. irudian erakusten den moduan 2 eta 5 A g⁻¹-tarako 93 eta 74 mAh g⁻¹-ko kapazitate balioak lortu dira.

4. irudia. a) SnO₂-rGO eta b) a-TEGO karakterizazio elektrokimikoa.



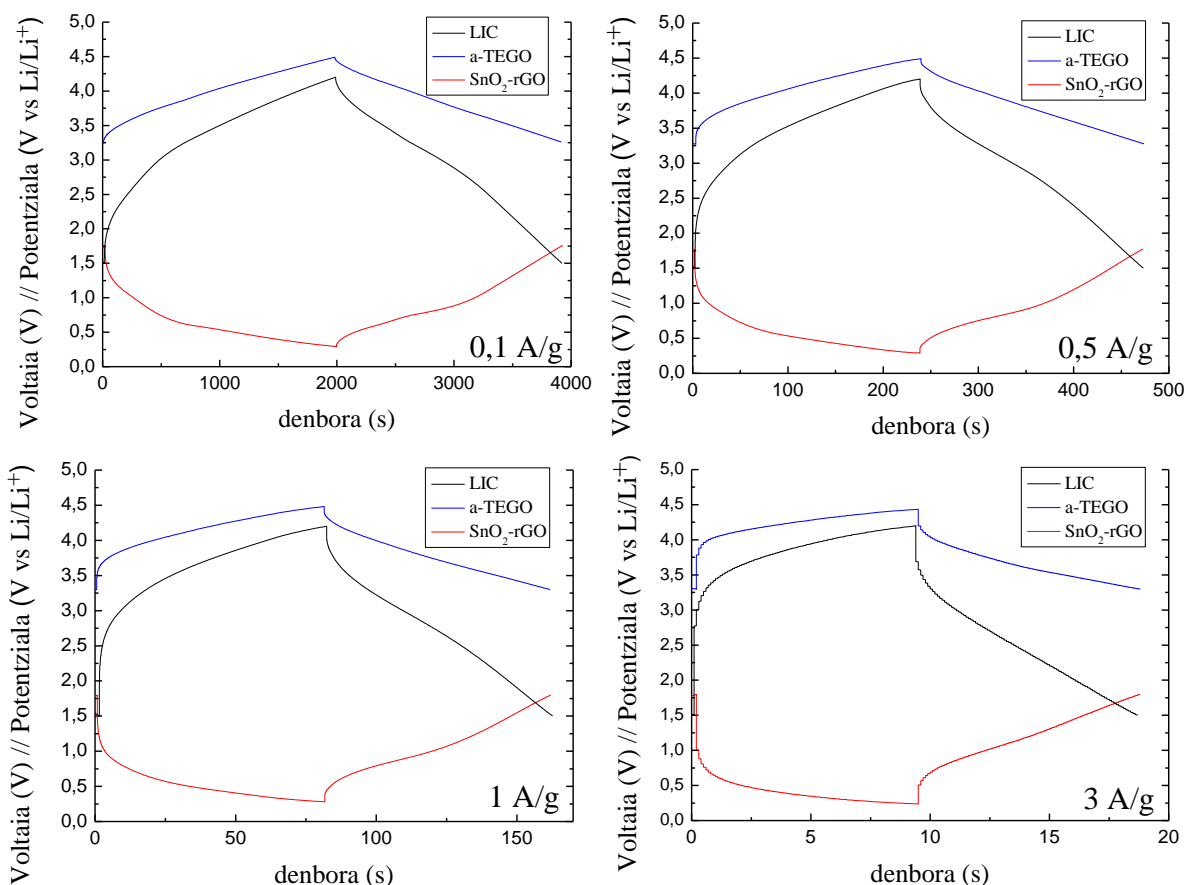
LIC baten errendimendua maximoa izateko elektrodoen arteko masa erlazio egokia definitzea beharrezkoa da. Horretarako, kontuan izan behar da elektrodo positibo eta negatibotik metatzen den karga elektrikoa berdina dela ($Q_+ = Q_-$). 5. irudian ikusten den moduan, SnO₂-rGO materialak, a-TEGO materialak baino kapazitate balio altuagoak ditu aztertutako korrante dentsitate tarte guztian. Honek sistema hibridoa eraikitzerakoan a-TEGO materiala mugatzailea izango dela adierazten du. Ondorioz, SnO₂-rGO materialaren kapazitate osoa aprobeatzeko helburuarekin a-TEGO materialaren masa handiagotuko da.

5. irudia. SnO₂-rGO eta a-TEGO kapazitateen konparaketa.



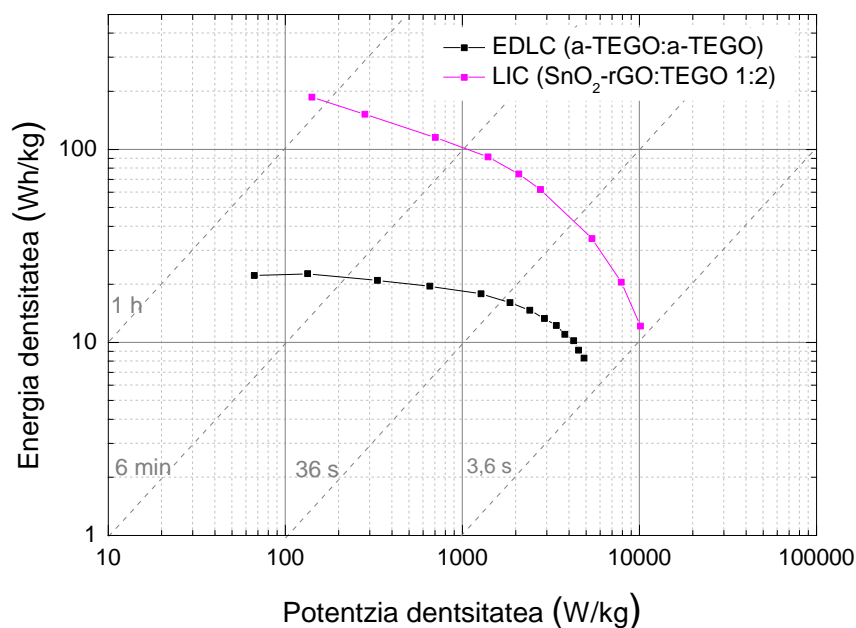
Horrela, 1:2 masa erlazioa duen SnO₂-rGO:a-TEGO sistema eraiki da. 6. irudian, korrante dentsitate ezberdinetarako, sistemaren eta elektrodo positibo eta negatiboen profilak ikus daitezke. Garrantzitsua da elektrodoak 0.1 V-tik behera eta 4.5 V-tik gora ez joatea. Alde batetik, lan-tentsio oso txikietan lan egiteak Li metalikoaren deposizioa eragin dezakelako litio kristalak edo dendritak sortzea eta ondorioz, zirkuitu laburra eraginez. Beste aldetik, >4.5 V lan-tentsioetan elektrolito organikoaren oxidazioa gerta daiteke. Arazo hauek saihesteko sistema hibridoak 1.5-4.2 V lan-tentsio leihoan neurtu da. Honela, elektrodo positiboa beti 4.5 V-tik behera mantentzen da eta elektrodo negatiboa ere ez da 0.2V-tik behera joaten. Korrante dentsitatea handitzearekin batera elektrodoen, eta ondorioz, sistemaren erresistentzia handitzen da.

6. irudia. SnO₂-rGO:a-TEGO 1:2 sistemaren elektrodo eta sistema osoaren profilak.



Energia metatzeko sistemen energia eta potentzia dentsitate espezifikoak Ragone diagrama deritzon grafikari aurkeztu ohi dira. 7. irudian, aztertutako LIC-a eta a-TEGO erabiliz eraikitako EDLC-arekin konparatu dira. Ragone diagramak erakusten duen moduan 142 W kg⁻¹-ko potentzia dentsitateerako sistema hibridoak 186 Wh kg⁻¹-ko energia dentsitatea ematen du. EDLC-ak berriz, 134 W kg⁻¹-ko potentzia dentsitateerako 23 Wh kg⁻¹-ko energia dentsitatea baino ez. Potentzia dentsitate balio hauetan LIC sistemak energia dentsitatearen % 820-ko gehikuntza aurkezten du. Potentzial altuagotan lan egiten den heinean LIC eta EDLC arteko ezberdintasuna txikiagoa da. Adibidez, 2087 W kg⁻¹ potentzial dentsitatean sistema hibridoak 74 Wh kg⁻¹-ko energia dentsitatea ematen du. EDLC-ak berriz, 1866 W kg⁻¹-tan 16 Wh kg⁻¹-ko energia. Sistemen arteko erlazioa %460-ra jaitsi arren, LIC-ak aurkezten dituen energia dentsitate balioak interesgarriak izaten jarraitzen dute. Gainera, sistema honek 1000 karga/deskarga jasan ondoren % 92-ko kapazitatea mantentzen du.

7. irudia. LIC eta EDLC sistemen arteko konparaketa Ragone diagraman.



4. Ondorioak

Ikerketa lan honetan grefenoan oinarrituriko LIC-en potentziala aztertu da. SnO₂ eta grafenoz osatutako material konposatuak litio-oi baterietako anodo moduan aztertu izan dira aurretik, baina kasu honetan, grafeno aktiboarekin konbinatuz konportamendu ezin hobea aurkeztzen duen grafenozko LIC-a eraiki da. Sistema honek grafenozko EDLC batekin alderatuta %450-820 tarteko energia dentsitate gehikuntza aurkeztzen du aplikaturiko korrante dentsitatearen arabera. Beraz, potentzia altuetan (EDLC baten moduan) eta energia altuetan (bateria baten moduan) lan egiten duen eta karga/deskarga azkarreko aplikazioetarako erabili daitekeen superkondentsadore hibridoa lortu da.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan honetatik abiatuta, alde batetik, interesgarria izango litzateke sistema berdina frogatzea baina ikatz aktibo batekin. Adibidez, CICenergiGUNE-n erabiltzen den oliba hezurretatik eratorritakoa (Redondo *et al.*, 2015). Beste aldetik, eroankortasun elektriko hobea duten elektrolito berrien ikerkuntza ere bultzatu beharko litzateke.

6. Erreferentziak

- Amatucci, G.G., Badway, F., Pasquier, A.D., Zheng, T. (2001): An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *J. Electrochem. Soc.* 148, A930–A939.
- Botas, C., Carriazo, D., Singh, G., Rojo, T. (2015): Sn- and SnO₂-graphene flexible foams suitable as binder-free anodes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 3, 13402–13410.
- Burke, A. (2000): Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources* 91, 37–50.
- Frackowiak, E., Béguin, F. (2001): Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39, 937–950.
- Hummers, W.S., Offeman, R.E. (1958): Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339–1339.
- Khomenko, V., Raymundo-Piñero, E., Béguin, F. (2008): High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte. *J. Power Sources* 177, 643–651.
- Klechikov, A., Mercier, G., Sharifi, T., Baburin, I.A., Seifert, G., Talyzin, A.V. (2015): Hydrogen storage in high surface area graphene scaffolds. *Chem. Commun.* 51, 15280–15283.
- Naoi, K. (2010): “Nanohybrid Capacitor”: The Next Generation Electrochemical Capacitors. *Fuel Cells* 10, 825–833.
- Redondo, E., Carretero-González, J., Goikolea, E., Ségalini, J., Mysyk, R. (2015): Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits. *Electrochimica Acta* 160, 178–184.

Simon, P., Gogotsi, Y. (2008): Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.* 7, 845–854.

7. Eskerrak eta oharrak

Lan honetan parte hartu duten ikertzaileek eskerrak eman nahi dizkiete Europako Batzordeari (Graphene Flagship proiektua), Espainiako Ekonomia eta Lehiakortasun Ministerioari, Eskualde Garapeneko Europako Funtzari (MAT2015-64167-C2-2-R proiektua) eta Eusko Jaurlaritzari (Elkartek 2015 proiektua) lan hau aurrera ateratzeko jasotako finantzaketagatik. M. Arnaiz-ek eskerrak eman nahi dizkio Espainiako Hezkuntza, Kultura eta Kiroleko Ministerioari bere doktoretza aurreko FPU bekagatik.