

Modeliranje električnih karakteristika superkondenzatora

Višić, Lucija

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:559757>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Višić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Lucija Višić

MODELIRANJE ELEKTRIČNIH KARAKTERISTIKA
SUPERKONDENZATORA

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zoran Mandić

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

doc. dr. sc. Davor Dolar

Zagreb, listopad 2019.

Ovaj rad je izrađen na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za elektrokemiju, akademske godine 2018./2019.

Zahvaljujem se svom mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na predloženoj temi te
strpljenju i pomoći pri izradi ovog diplomskog rada.

Također se zahvaljujem Vedranu i svojoj obitelji na podršci tijekom studiranja.

Sažetak

Električne karakteristike poroznih ugljikovih elektroda koje se koriste u superkondenzatorima simulirane su korištenjem transmisijskih linija kao stepeničaste kombinacije otpornika i kapaciteta. Ispitan je utjecaj fizikalno-kemijskih parametara elektroda kao što su gustoća, dubina i širina pora na impedancijski spektar u širokom rasponu frekvencija. Testiran je i utjecaj neidealnosti kapacitivnog elementa na oblik impedancijskog odziva te koliko jednostavniji električni krugovi vjerno opisuju karakteristike poroznih elektroda.

Snimljeni su i impedancijski spektri dva komercijalna superkondenzatora, nominalnog kapaciteta 6 F, ali različitih nominalnih napona, 2,7 i 3 V, kojima su se, matematičkim usklađivanjem pomoću nelinearne metode najmanjih kvadrata u programskom paketu *EC-Lab*, odredili parametri ekvivalentnog električnog kruga transmisijske linije. Dobiveni rezultati pokazali su da se potpuno kapacitivno ponašanje poroznih elektroda može registrirati tek u nižem području frekvencija dok se pri višim frekvencijama na Nyquistovom grafu vidi Warburgov nagib (45°), karakterističan za porozne elektrode. Iz grafa ovisnosti kapaciteta o frekvenciji, primjećuje se da kapacitet naglo opada kod viših frekvencija.

Kod testiranih superkondenzatora vrijednosti otpora elektrolita (R_1) približno su jednake za sve slučajeve što upućuje na isti elektrolit. Povećanjem debljine elektrode, gustoće pora elektrode ili promjera pora elektrode povećava i ukupna unutarnja površina zidova pora što je u proporcionalnom odnosu sa kapacitetom elektrode.

Nominalnom kapacitetu od 6 F oba se kondenzatora približavaju tek pri narinutom naponu od 2,7 V dok su vrijednosti pri 0 V puno niže. U oba slučaja niži kapacitet ima superkondenzator nominalnog napona 3 V zbog razlike u debljini elektroda, superkondenzator nominalnog napona od 3 V ima manju dubinu pora te zbog toga ima manju ukupnu površinu unutarnjih zidova pora i manji kapacitet.

Ključne riječi: porozna elektroda, superkondenzator, EDLC, EIS, otvorena transmisijska linija, matematičko usklađivanje

Abstract

The electrical characteristics of porous carbon electrodes used in supercapacitors have been simulated by using transmission lines as ladder-type combinations of resistors and capacitors. The effect of physico-chemical parameters of the electrodes such as pore density, depth and width on the impedance spectra in a wide range of frequencies was tested. Also, the effects of non-ideality of the capacitive element on the shape of the impedance response and the measure in which simple electrical circuits describe the characteristics of porous electrodes were tested.

The impedance spectra of two commercial capacitors with a nominal capacity of 6 F and nominal voltages of 2.7 and 3 V were recorded. By fitting procedure using the nonlinear least square method the parameters of the equivalent circuit transmission lines were determined. The results show that a completely capacitive behavior of the porous electrodes can be registered only at lower frequency ranges, while the Nyquist diagram for higher frequencies shows the Warburg slope (45°) that is characteristic for porous electrodes. From the dependence of capacity vs frequency we can see that the capacity decreases considerably at higher frequencies.

The resistance of the electrolyte (R_1) in the tested supercapacitors shows constant values for all cases which indicates that the electrolyte used is the same. Increasing the electrode thickness, pore density or pore diameter also increases the total surface area of the pores which has a proportional relation with the electrode capacity.

Both capacitors approach the nominal capacity of 6 F only near the voltage of 2.7 V, while the values at 0 V are much lower. In both cases the supercapacitor with the nominal voltage of 3 V shows lower capacity due to the difference in electrode thickness. Its pore depth is lower which leads to lower pore surface area and a lower capacity.

Key words: porous electrode, supercapacitor, EDLC, EIS, open transmission line, mathematical adjustment

SADRŽAJ:

| | | |
|----------|--|----|
| 1. | UVOD | 1 |
| 2. | OPĆI DIO..... | 3 |
| 2.1. | ELEKTROKEMIJSKI SPREMNICI ENERGIJE | 3 |
| 2.1.1. | GALVANSKI ČLANCI | 4 |
| 2.1.2. | SUPERKONDENZATORI..... | 5 |
| 2.1.2.1. | SUPERKONDENZATORI NA BAZI ELEKTROKEMIJSKOG DVOSLOJA (EDLC) | 6 |
| 2.2. | POROZNE ELEKTRODE | 8 |
| 2.3. | ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)..... | 9 |
| 2.3.1. | GRAFIČKI PRIKAZ EIS-A..... | 11 |
| 3. | EKSPERIMENTALNI DIO | 13 |
| 3.1. | OPĆENITO O SOFTWARE-U I METODI SIMULACIJE..... | 13 |
| 3.2. | SIMULACIJA ODZIVA POROZNIH ELEKTRODA RAZLIČITIH FIZIKALNO-KEMIJSKIH PARAMETARA | 14 |
| | UTJECAJ DEBLJINE ELEKTRODE | 16 |
| | UTJECAJ GUSTOĆE PORA ELEKTRODE..... | 16 |
| | UTJECAJ PROMJERA PORA | 17 |
| | UTJECAJ NEIDEALNOSTI KAPACITIVNOG ELEMENTA (PARAMETAR ω_0 -P) | 18 |
| 3.3. | SIMULACIJA JEDNOSTAVNIJIH ELEKTRIČNIH KRUGOVA | 19 |
| 3.4. | MATEMATIČKO USKLAĐIVANJE | 21 |
| 4. | REZULTATI I RASPRAVA | 23 |
| 4.1.1. | UTJECAJ DEBLJINE ELEKTRODE NA ODZIV IMPEDANCIJSKIH SPEKTARA..... | 25 |
| 4.1.2. | UTJECAJ GUSTOĆE PORA ELEKTRODE NA ODZIV IMPEDANCIJSKIH SPEKTARA | 28 |
| 4.1.3. | UTJECAJ PROMJERA PORA NA ODZIV IMPEDANCIJSKIH SPEKTARA | 30 |
| 4.1.4. | UTJECAJ NEIDEALNOSTI KAPACITIVNOG KOEFICIJENTA (PARAMETAR ω_0 -P) NA ODZIV IMPEDANCIJSKIH SPEKTARA | 33 |
| 4.2. | JEDNOSTAVNIJI ELEKTRIČNI KRUGOVI | 35 |
| 4.3. | MATEMATIČKO USKLAĐIVANJE IMPEDANCIJSKIH ODZIVA DVA KOMERCIJALNA SUPERKONDENZATORA S MODELOM OTVORENE TRANSMISIJSKE LINIJE..... | 37 |
| 5. | ZAKLJUČAK | 42 |
| 6. | POPIS SIMBOLA I KRATICA..... | 44 |
| 7. | LITERATURA | 46 |

1. UVOD

Dekarbonizacija energetskeg sektora te prestanak iskorištavanja fosilnih goriva i njihova zamjena s obnovljivim izvorima energije stvara dodatnu potrebu za spremnicima i pretvornicima energije među kojima vrlo važno mjesto zauzimaju elektrokemijski spremnici kao što su galvanski članci (baterije), gorivni članci i superkondenzatori. Iako su galvanski članci, poglavito litij ionske baterije, danas sveprisutni u različitim tehnološkim područjima, od mobilnih aplikacija do električnih vozila, njihova svojstva još uvijek ne zadovoljavaju sve aspekte primjene, a njihov razvoj ne može pratiti korak sa sve većim zahtjevima za energijom i snagom.

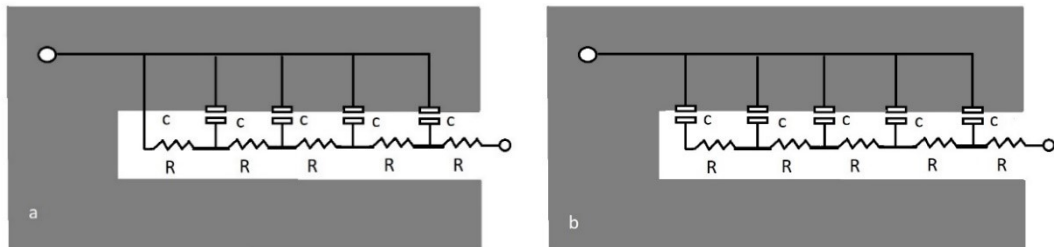
Povećanje skladištene energije po jedinici mase elektrokemijskog spremnika energije postiže se između ostalog i izborom odgovarajućih katodnih i anodnih materijala koji u odabranom elektrolitu mogu doseći visoke napone i visoke kapacitete skladištenja naboja. Danas su već u primjeni tzv. „visoko-naponske katode“ kao što su npr. LiCoPO_4 i LiNiPO_4 koje postižu napone veće i od 4,5 V prema litijevoj elektrodi što značajno povećava količinu uskladištene energije. Razvoj visokonaponskih katoda, međutim, mora biti praćen s razvojem odgovarajuće kombinacije otapala/elektrolita jer kod tako visokih napona kemijska stabilnost na granici faza elektroda/elektrolita može ograničiti vijek trajanja takvih članaka.

Drugi pristup razvoju elektrokemijskih spremnika energije je povećanje energijske učinkovitosti prilikom njihovog rada. Naime, uslijed postojanja različitih otpora javljaju se gubici koji se najčešće manifestiraju kao izgubljena toplina. Gubici u radu elektrokemijskih spremnika energije su vezani za polarizacije elektroda koji se dijele na omsku, aktivacijsku i koncentracijsku. Iako se ovi gubici ne mogu izbjeći posebna se pažnja prilikom razvoja i dizajna elektrokemijskih spremnika energije posvećuje upravo njihovom minimiziranju u što je većoj mogućoj mjeri.

Budući da su elektrokemijski procesi tipično heterogeni procesi koji se odvijaju na dvodimenzionalnoj plohi granice faza elektroda/elektrolit, priprava elektroda u obliku poroznog sloja danas je nezamjenjiva u njihovoj konstrukciji i dizajnu. Porozne elektrode i porozni materijali se danas koriste u velikom broju različitih tehnoloških primjena kao što su između ostalog kataliza i elektrokataliza. Njihova primjena u elektrokemijskim pretvornicima s jedne strane povećava kapacitet skladištenja naboja, a s druge smanjuje aktivacijsku polarizaciju povećavajući radni napon članka za vrijeme njegovog rada. Međutim, porozne elektrode imaju i

svoje nedostatke koji se najčešće odnose na povećanu otpornost unutar pora i veći put kojim se molekule i ioni moraju transportirati difuzijom da bi došli do elektrokemijski aktivnog mjesta. Stoga se transporti iona kroz pore često modeliraju Warburgovim (difuzijskim) elementima.

Sveobuhvatni modeli poroznih elektroda koriste prijenosne (transmisijske) linije koje promatraju pore kao pravilnu cilindričnu pukotinu i koje su zapravo stepeničasta kombinacija koja se sastoji od velikog broja otpornika i kondenzatora istih vrijednosti (slika 1.1). Ovisno o tome radi li se o galvanskim člancima ili superkondenzatorima transmisijske linije mogu biti ili „zatvorene“ (slika 1.1a) ili „otvorene“ (slika 1.1b). Razlika između ta dva modela je u tome što se kod galvanskih članaka odvija heterogeni prijelaz elektrona pa će zatvoreni transmisijski model s otporom (impedancijom) prijelazu naboja dobro opisivati takve elektrode (slika 1.1a), a impedancija će kod niskih frekvencija biti ograničena otporom prijelazu naboja (*Warburg element closed*). Nasuprot tome superkondenzatori se mogu opisati otvorenim transmisijskim modelima (slika 1.1b).



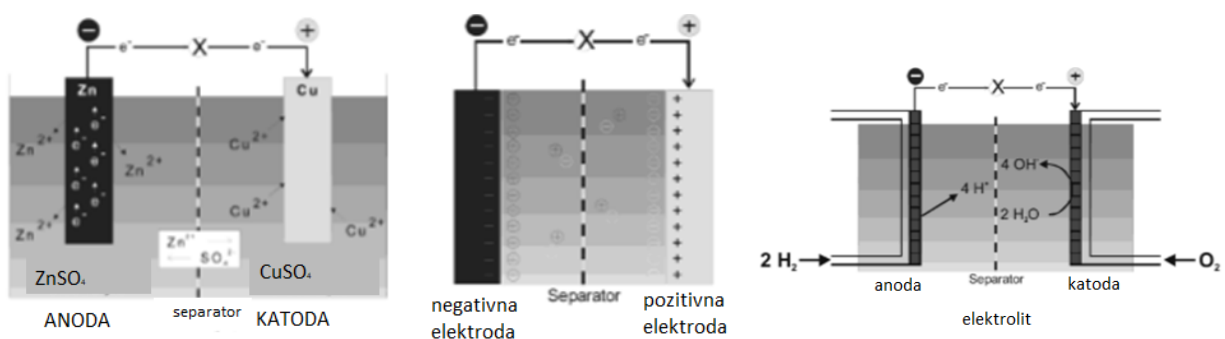
Slika 1.1. Transmisijske linije: a) „zatvorena“ i b) „otvorena“.

Svrha ovog rada je promatrati utjecaj različitih fizikalno-kemijskih parametara poroznih elektroda, koje se primjenjuju u superkondenzatorima, na odziv elektrokemijske impedancijske spektroskopije u širokom području frekvencija. Parametri koji se promatraju obuhvaćaju gustoću pora, širinu pora, dubinu pora, idealnost procesa nabijanja/izbijanja. Za simulaciju su upotrijebljeni različiti električni modeli. Na kraju su snimljeni impedancijski spektri dva komercijalna superkondenzatora te su obrnutim pristupom, matematičkim usklađivanjem pomoću korištenih modela, određivane karakteristike poroznih elektroda.

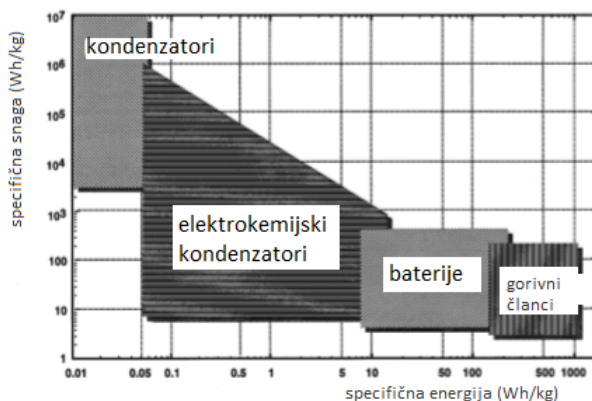
2. OPĆI DIO

2.1. Elektrokemijski spremnici energije

U elektrokemijske spremnike energije (slika 2.1) pripadaju baterije, gorivni članci te elektrokemijski kondenzatori (EC). Imaju različite mehanizme skladištenja i pretvorbe energije [1], a razlike u specifičnoj snazi i energiji elektrokemijskih spremnika energije i konvencionalnih kondenzatora prikazane su Ragoneovim grafom (slika 2.2). Galvanski i gorivni članci su uređaji visoke specifične energije, ali vrlo male specifične snage, dok je kod konvencionalnih kondenzatora situacija obrnuta. Elektrokemijski kondenzatori popunjavaju prazninu između baterija i konvencionalnih kondenzatora (širok raspon specifične energije i snage) i upravo zato se puno istražuju kao spremnici energije [2]. Komercijalno dostupni EC postižu gustoću energije do $8,5 \text{ W h kg}^{-1}$ te gustoću snage do $9,0 \text{ kW h kg}^{-1}$. [3]



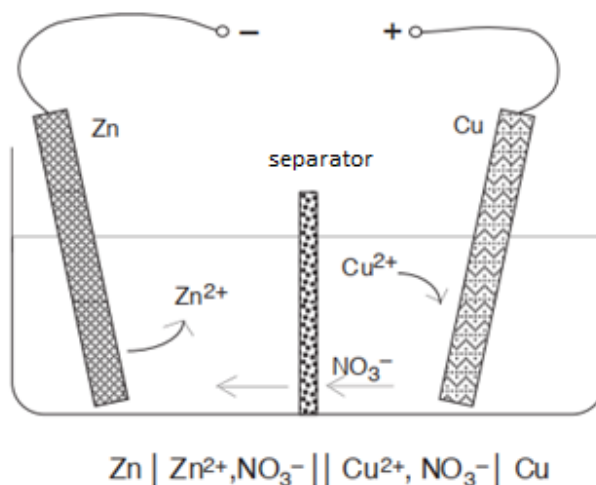
Slika 2.1. Shematski prikazi jediničnih članaka za: galvanski članak (lijevo), superkondenzator (sredina) i gorivni članak (desno). [1]



Slika 2.2. Ragoneov prikaz za razne spremnike energije. [2]

2.1.1. Galvanski članci

Galvanski članak/ćelija je elektrokemijska ćelija koja spontanim elektrokemijskim reakcijama pretvara kemijsku energiju u električnu energiju [4]. Tipičan galvanski članak sastoji se od dva metala (anoda i katoda) koji su uronjeni u otopine odgovarajućih soli (elektrolit). Otopine su razdvojene poroznom barijerom (separatorom) koja omogućava prolaz iona. Prikaz takvog članka, koji za anodu ima cink, a za katodu bakar, prikazan je na slici 2.3.[5]



Slika 2.3. Shematski prikaz galvanskog članka. [5]

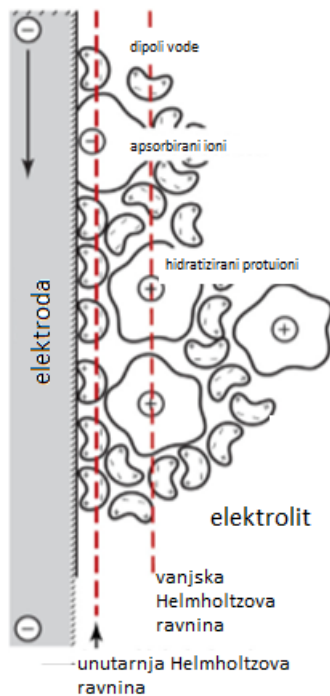
Baterija je sustav od jedne ili više galvanskih članaka spojeni u seriju ili paralele. Glavna podjela baterija je na primarne i sekundarne (punjive). [4]

Primarne baterije koriste se do pražnjenja, a nakon toga se odbacuju. Sekundarne baterije se nakon pražnjenja ne odbacuju, već se mogu ponovo koristiti nakon punjenja strujom suprotnog smjera od smjera pražnjenja. [1]

Litij je privlačan materijal za korištenje kao anodni materijal iz više razloga, mala masa, visok potencijal, visok elektrokemijski ekvivalent i dobra električna provodnost. Upravo zato se u zadnja dva desetljeća puno istražuju Li-ion primarne, ali i sekundarne baterije. [4]

2.1.2. Superkondenzatori

Elektrokemijski kondenzatori (EC) su uređaji za spremanje električne energije u elektrokemijskom dvosloju na granici faza elektroda/elektrolit (Helmholtzov sloj- slika 2.4). Također se nazivaju i „ultrakondenzatori“ ili „superkondenzatori“ [2]. Razlikuju se od konvencionalnih dielektričnih kondenzatora, kojima su elektrode razdvojene dielektrikom (električni izolator), jer se između elektroda nalazi elektrolit (ionski vodič) [6].



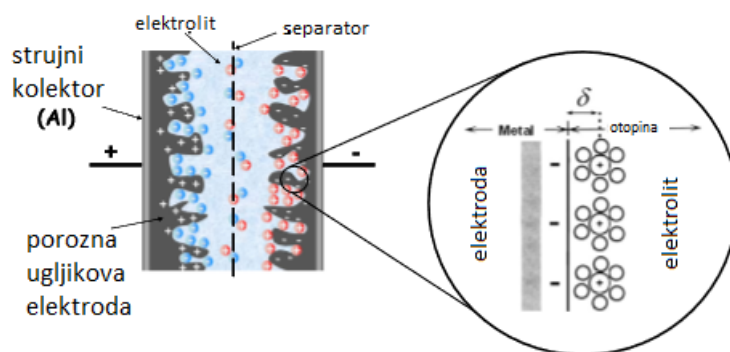
Slika 2.4. Prikaz Helmholtzove ravnine na granici faza elektroda/elektrolit. [6]

Elektrokemijski kondenzatori razlikuju se obzirom na elektrodni materijal, elektrolit ili način izvedbe ćelije. Elektrode su najčešće na bazi ugljika, metalni oksidi ili polimerni materijali [2]. Glavna podjela EC-a je na superkondenzatore na bazi elektrokemijskog (električnog) dvosloja (EDLC) i pseudokondenzatore. Pseudokondenzatori skladište naboj pomoću brzih redoks reakcija elektrodnog materijala na granici faza elektroda/elektrolit - Faradayski procesi. Kod EDLC energija se sprema u električnom dvosloju na granici faza elektrode i elektrolita - elektrostatsko skladištenje naboja [7]. Postoje i hibridni superkondenzatori koji su kombinacija EDLC-a i pseudokondenzatora. Dakle jedna elektroda je Faradayska, a druga kapacitivna. [3]

Najčešći elektrodni materijali za pseudokondenzatore su vodljivi polimeri i metalni oksidi/hidroksidi, dok se za superkondenzatore na bazi elektrokemijskog dvosloja koriste elektrode na bazi ugljika (aktivni ugljen, ugljikove nanocjevčice, grafen) [7].

2.1.2.1. Superkondenzatori na bazi elektrokemijskog dvosloja (EDLC)

Kao što je već spomenuto, EDLC su spremnici energije koji skladište naboj u dvosloju koji se formira na granici faza elektroda/elektrolit. Proces je elektrostatske prirode te ne dolazi do fazne transformacije elektrodnog materijala. Prikaz EDLC-a, kao i električnog dvosloja, dan je na slici 2.5 [8]. Osim od elektroda i elektrolita, EDLC se sastoje od separatora i strujnih kolektora. Separator (npr. aluminiij) predstavlja fizičku barijeru između elektroda za sprječavanje kratkog spoja. [1]



Slika 2.5. Na lijevoj strani je prikaz superkondenzatora na bazi elektrokemijskog dvosloja (EDLC), a na desnoj strani je prikaz elektrokemijskog dvosloja. [3]

Elektrolit je ionski vodič koji služi za prijenos naboja unutar ćelije, između anode i katode [4]. Stabilnost elektrolita vrlo je važan parametar jer je radni napon kondenzatora ograničen potencijalom razgradnje elektrolita [8]. Maksimalna skladištena energija (W) u kondenzatoru dana je jednadžbom:

$$W = \frac{1}{2} C U_0^2 \quad (2.1)$$

gdje je U_0^2 napon članka, a C kapacitet kondenzatora. Prednost organskih elektrolita u odnosu na vodene elektrolite je postizanje većeg potencijala, iznad 2 V, zbog čega, prema jednadžbi 2.1, imaju mogućnost skladištenja više energije. Za postizanje napona od čak 3,2 V potrebni su

posebni elektroliti na kojima se provodi ekstremno pročišćavanje kako bi se uklonila sva voda te se korozija ugljikovih elektroda mora smanjiti uporabom posebnih zaštitnih prevlaka.

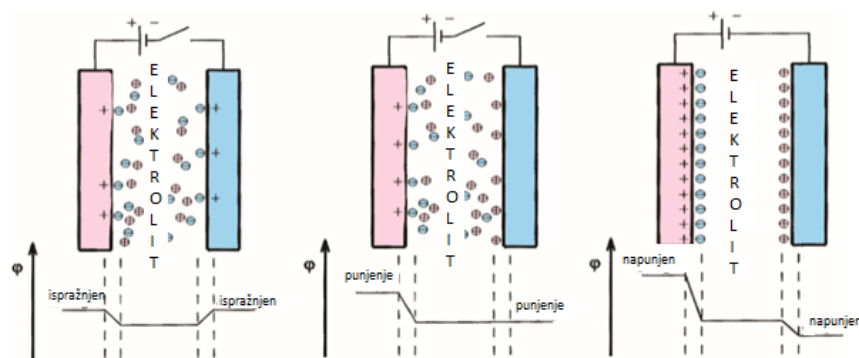
Ako je napon ćelije 1 V (vodeni elektrolit), njegova specifična energija tada iznosi oko 3,5 Wh/kg. U istim uvjetima, ali sa naponom ćelije 2,3 V (organski elektrolit) postiže se specifična energija od 18 Wh/kg. U oba slučaja se postiže znatno manja energija u odnosu na baterije, ali i puno veća u odnosu na konvencionalne kondenzatore. Osim o naponu, specifična energija ovisi i o kapacitetu dvosloja i specifičnoj površini elektroda.

S druge strane, organski elektroliti pružaju puno veći otpor što im smanjuje snagu (P) prema:

$$P = \frac{U^2}{4R} \quad (2.2)$$

gdje je R ukupni ekvivalentni serijski otpor (ESR). Dio izgubljene snage zbog ESR kompenzira se većim naponom organskih elektrolita.[2]

Prikaz punjenja EDLC-a dan je na slici 2.6. Potencijal elektroda se povećava u suprotnom smjeru tijekom punjenja ako imaju isti kapacitet, što je slučaj u EDLC. Bez narinutog naboja, potencijal elektroda isti je te raste u suprotnim smjerovima kada se narine naboj. Maksimalni napon članka postiže se kada jedna elektroda dosegne limit stabilnosti elektrolita. [1]

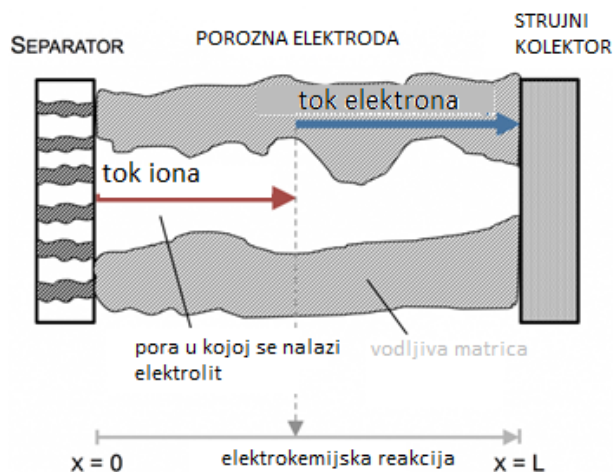


Slika 2.6. Prikaz punjenja EDLC-a. [1]

Kao i dielektrični kondenzatori, elektrokemijski kondenzatori imaju dugoročnu stabilnost i mogu postići velik broj ciklusa, čak nekoliko milijuna [3]. Glavna prednost EDLC-a je brz prijenos naboja koji je koristan za primjenu u električnim autima, digitalnim telekomunikacijskim sustavim te besprekidnim napajanjem za računala. Druge prednosti su mogućnost potpunog pražnjenja kondenzatora i to što kratki spoj između elektroda nije štetan [8].

2.2. Porozne elektrode

Elektrokemijski uređaji često koriste porozne elektrode (slika 2.7) jer pružaju veliku specifičnu površinu koja omogućava puno veće elektrodne specifične kapacitete, a istovremeno i smanjuje aktivacijsku polarizaciju u slučaju prijelaza elektrona na granici faza elektroda/elektrolit [9]. Kombinacija takve dvije porozne elektrode elektrokemijskom kondenzatoru pruža visoki kapacitet [2].



Slika 2.7. Prikaz porozne elektrode koja se proteže od separatora do strujnog kolektora.

[9]

Ugljik u raznim oblicima (prašak, nanovlakna, aktivni ugljen) je najčešće korišten elektrodni materijal za EDLC, a razlozi za njegovo korištenje su raznovrsni: niska cijena, velika specifična površina (čak i do $2500 \text{ m}^2/\text{g}$), dostupnost te ustanovljen način proizvodnje. Skladištenje naboja je pretežito kapacitivno i odvija se u elektrokemijskom dvosloju. [2]

Kapacitet svake elektrode u izravnoj je vezi s njezinom površinom, odnosno poroznošću, a ključno svojstvo elektroda za ovu primjenu je specifični kapacitet, obično izraženi u faradima po gramu, F g^{-1} , “aktivnog” materijala [10]. Kapacitet (C) kondenzatora s dvije elektrode, gdje je C_1 kapacitet jedne, a C_2 kapacitet druge elektrode, računa se prema [2]:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2.3)$$

Za razliku od baterija koje energiju skladište u masi materijala, superkondenzatori skladište energiju kao naboj na površini elektrode. To im omogućava da pružaju veću snagu jer se energija lakše oslobađa s površine materijala nego iz njegove unutrašnjosti. Također, kod procesa nabijanja i izbijanja kondenzatora nema velike promjene u strukturi elektrode što omogućava velik broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Iako materijali na bazi ugljika pružaju već spomenute prednosti kao što su visoka gustoća snage te velik broj ciklusa punjenja/pražnjenja, zbog malog specifičnog kapaciteta ne mogu se koristiti u uređajima koji zahtijevaju visoku gustoću energije. [7]

2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je nedestruktivna *in situ* tehnika koja se koristi za karakterizaciju raznih elektrokemijskih sustava, na primjer za ispitivanje korozije metala, za testiranje električnih i elektrokemijskih karakteristika materijala uključujući njihovu elektronsku vodljivost, itd. Koristi se i za karakterizaciju elektrodnih materijala i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, kao što su superkondenzatori ili baterije. [10]

EIS se temelji na grani *ac* teorije koja opisuje odziv kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije. U *dc* teoriji, gdje je frekvencija jednaka 0 Hz, otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.4)$$

gdje je E/V potencijal, I/A struja, a R/Ω otpor. U *dc* teoriji protjecanje elektrona sprječava jedino otpornik. U *ac* teoriji frekvencija je različita od nule i analogno jednadžbi (2.4) vrijedi:

$$Z = \frac{E}{I} \quad (2.5)$$

gdje je Z/Ω impedancija, *ac* ekvivalent otporu (R), ali prolaz elektrona sprječavaju, osim otpornika, zavojnica i kondenzator.

Struja i potencijal su u *ac* teoriji pomaknute u vremenu tj. van su faze (u *dc* teoriji su u fazi). Zbog toga vektorska analiza omogućava prikladnu karakterizaciju *ac* krivulja.

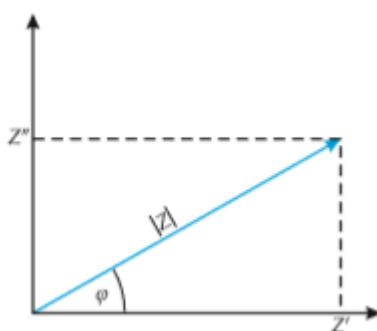
Prema tome je i impedancija vektorska veličina (slika 2.8), a pošto se vektori prikazuju kompleksnim brojevima, impedancija ima svoju realnu i imaginarnu komponentu:

$$Z_{uk} = Z' + Z''j \quad (2.6)$$

gdje je Z' realna komponenta, a Z'' imaginarna komponenta impedancije, a j je imaginarna jedinica ($j = \sqrt{-1}$). Dužina vektora tj. apsolutna vrijednost impedancije jednaka je:

$$Z = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (2.7)$$

a fazni kut (φ) jednak je: $\tan\varphi = \frac{Z''}{Z'}$ (2.8). [11]



Slika 2.8. Grafički prikaz impedancije kao vektora. [10]

U elektrokemijskom sustavu, tok elektrona sprječavaju sporo odvijanje reakcije, difuzija, otpor elektrolita. Oni se mogu promatrati analogno komponentama električnog kruga koje pružaju otpor toku elektrona u *ac* krugu. Električni ekvivalentni krug (EEC) je kombinacija određenog broja različitih električnih elemenata (otpornika, kondenzatora, zavojnica i drugih, specifičnih elektrokemijskih elemenata) gdje se pretpostavlja da svaki pojedini element ima fizičko značenje (npr. nabijanje/izbijanje električnog dvostrukog sloja, otpor elektrolita, itd). [10, 11]

Impedancija otpornika ima samo realnu komponentu (Z'), a struja je u fazi s potencijalom te su oboje neovisni o frekvenciji. Impedancija kondenzatora nema realne komponente, odnosno ima samo imaginarnu komponentu (Z'') koja je ovisi o kapacitetu i frekvenciji. Struja je 90° van faze u odnosu na potencijal i prethodi mu. Kod zavojnice, koja također ima samo imaginarnu komponentu, struja zaostaje za potencijalom za 90° . [11]

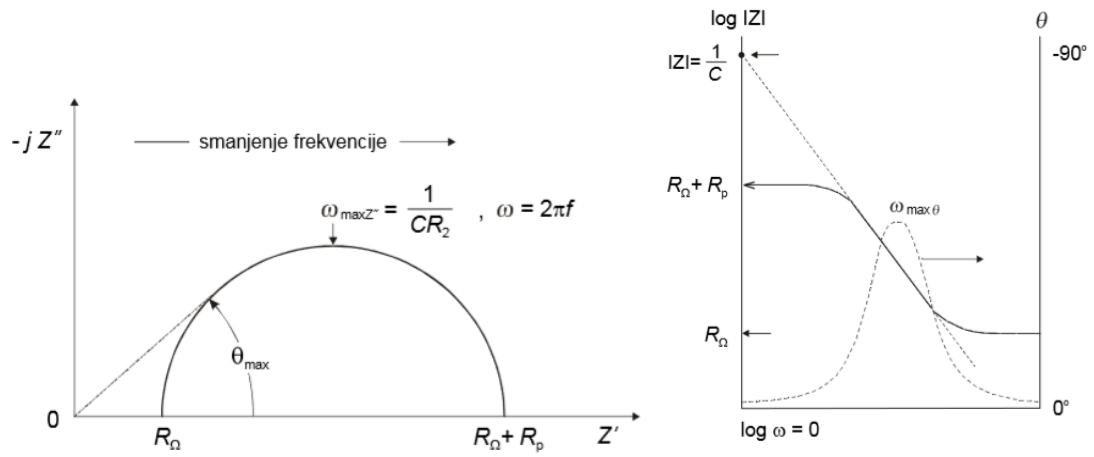
2.3.1. Grafički prikaz EIS-a

Grafički prikaz rezultata EIS-a najčešći je preko Nyquistovog i Bodeovih prikaza (slika 2.9a i b). Kod Nyquistovog prikaza, na x-osi se nalazi realna komponenta impedancije, a na y-osi imaginarna komponenta impedancije. Bodeovi dijagrami prikazuju ovisnost apsolutne impedancije i faznog pomaka impedancije o frekvenciji. Najčešće se prikazuje logaritamska vrijednost frekvencije, ali i apsolutne impedancije kako bi se obuhvatio širok raspon. To je prednost najviše kod kondenzatora kod kojih se impedancija znatno mijenja s promjenom frekvencije. [12]

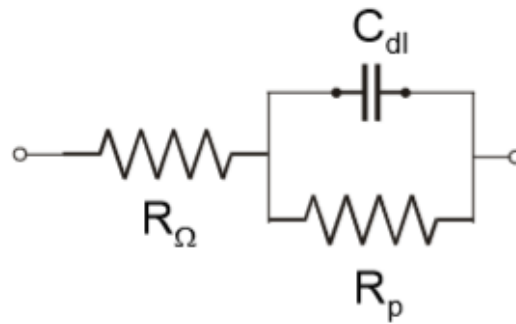
Prednosti Nyquistovog prikaza su to što se lako vidi efekt omskog otpora i to što se oblik krivulje ne mijenja promjenom omskog otpora pa je moguće uspoređivati rezultate dva eksperimenta koji se razlikuju samo u poziciji referentne elektrode. Također, prikaz naglašava koje su komponente kruga serijski spojene. Veliki nedostatak je što se ne vidi utjecaj frekvencije, a jedino se tako može izračunati kapacitet. Upravo zato se koriste Bodeovi dijagrami iako i oni imaju nedostatke, a najveći je to što se oblik krivulje može promijeniti promjenom vrijednosti elemenata kruga.

Randlesov strujni krug je jedan od najčešćih ekvivalentnih električnih krugova u EIS-u. Jednostavan Randlesov krug prikazan je na slici 2.10 i sadrži otpor elektrolita (R_{Ω}), kapacitet električnog dvosloja (C_{DL}) koji je paralelno spojen s otporom prijelaza naboja ili polarizacijskim otporom (R_p). Nyquistov prikaz (slika 2.9 lijevo) takvog električnog kruga ima polukružni oblik pri čemu se frekvencija smanjuje s lijeva nadesno. Krivulja siječe x-os u dvije točke, a otpor elektrolita se očita na sjecištu pri najvišim frekvencijama, dok je sjecište pri najnižim frekvencijama zbroj R_{Ω} i R_p . [13]

Iz Bodeovog dijagrama $\log |Z|$ vs. $\log \omega$ (slika 2.9 desno) također se mogu odrediti R_{Ω} i R_p , ali i kapacitet dvosloja (C_{DL}). Pri najvišim frekvencijama omski otpor dominira te se $\log R_{\Omega}$ može očitati iz horizontalnog platoa na y-osi, a iz platoa na najnižim frekvencijama se na y-osi očitava $\log (R_{\Omega}+R_p)$. Kapacitet dvosloja se može očitati iz dijela krivulje srednjih vrijednosti frekvencija. Potrebno je ekstrapolirati pravac do vrijednosti $\log \omega = 0$ kada je $\omega = 1$ pa se prema jednadžbi $Z = \frac{-1}{\omega C}$ dobiva: $|Z| = \frac{1}{C_{DL}}$. [12]



Slika 2.9. Nyquistov (lijevo) i Bodeov (desno) prikaz za ekvivalentni električni krug sa slike 2.10. [11]



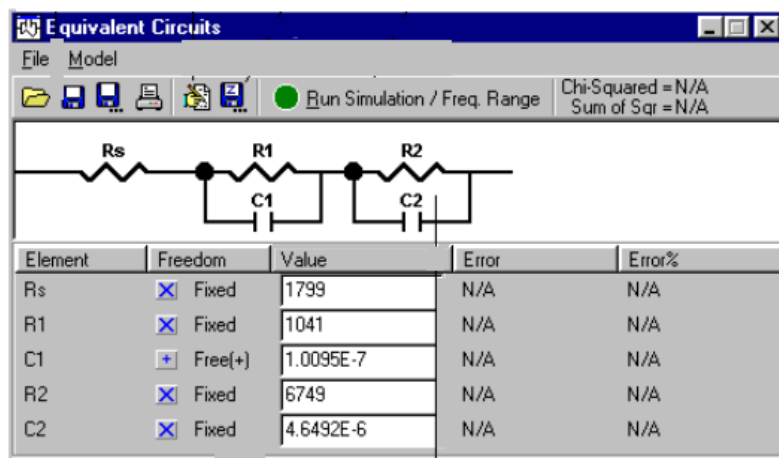
Slika 2.10. Jednostavna Randlesova ćelija. [11]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Općenito o software-u i metodi simulacije

Sve simulacije rađene su u *ZView* software-u tvrtke Scribner Associates, Inc. *ZView* se koristi za crtanje grafova i analizu impedancije i ostalih parametara vezanih uz impedanciju. Također, *ZView* se može koristiti za prikaz i *on-line* analizu podataka jer ih prikupljaju programi *ZPlot*, *MultiStat*, *ZPlot-Lab*, *FuelCell* i *FlowCell*.

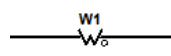
Modeliranje krugova u *ZView*-u može se provesti ili simulacijom odziva odgovarajućeg električnog kruga s definiranim parametrima pojedinih električnih elemenata ili matematičkim usklađivanjem parametara podataka eksperimentalnog rezultata s odzivom definiranog električnog kruga. Prilikom simulacije, korisnik daje vrijednost za svaku komponentu kruga, a program izračunava impedancijski spektar tog modela. Na slici 3.1 dan je prikaz prozora koji se otvori u programu prilikom odabira Simulacije podataka. Nakon što je željeni model složen, a vrijednosti elemenata zadane, klikom na *Run Simulation* dobije se impedancijski spektar tog modela. Moguće je odabrati razne elemente ekvivalentnog kruga, ali u ovome radu korišteni su otpornik (R), kondenzator (C) te otvorena transmisijska linija (W_O). [14]



Slika 3.1. Prikaz simulacije modela u *ZView* programu.

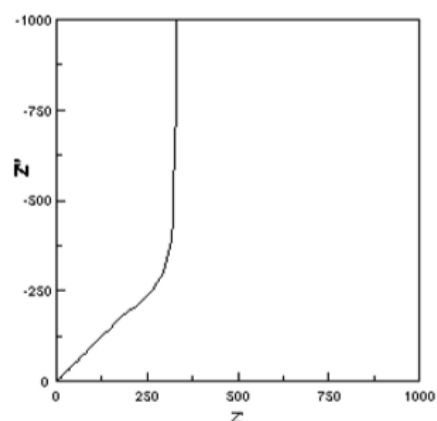
Otvorena transmisijska linija (slika 3.2) sastoji se od tri parametra: kapacitivni koeficijent otvorene transmisijske linije (W_O-P), ukupan otpor pora (W_O-R/Ω) i vremenska konstanta (W_O-T/s). Na slici 3.3 dan je prikaz impedancijskog prikaza za otvorenu transmisijsku

liniju, za koju je karakteristična ovisnost od 45° imaginarne o realnoj komponenti impedancije pri visokim frekvencijama.



| Element | Freedom | Value | Error | Error% |
|---------|---|--------|-------|--------|
| W1-R | <input checked="" type="checkbox"/> Fixed | 0,7074 | N/A | N/A |
| W1-T | <input checked="" type="checkbox"/> Fixed | 0,3333 | N/A | N/A |
| W1-P | <input checked="" type="checkbox"/> Fixed | 0,5 | N/A | N/A |

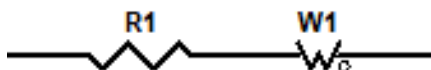
Slika 3.2. Prikaz elemenata otvorene transmisijske linije.



Slika 3.3. Impedancijski spektar otvorene transmisijske linije.

3.2. Simulacija odziva poroznih elektroda različitih fizikalno-kemijskih parametara

Simulacija superkondenzatora u *ZView* programu rađena je na način da je napravljen ekvivalentni električni krug koji se sastoji od otpornika (R1) i otvorene transmisijske linije (W1), kao što je prikazano na slici 3.4, a zatim su fiksirane odgovarajuće vrijednosti pojedinih elemenata. Otpornik predstavlja otpor elektrolita i u svim simulacijama ima istu vrijednost, 10Ω .



Slika 3.4. Serijski spoj otpornika (R1) i otvorene transmisijske linije (W1).

Za izračun Warburgovih parametara W_{O-R} i W_{O-T} bilo je potrebno pretpostaviti karakteristike superkondenzatora kao što su: provodnost elektrolita (κ), gustoća pora elektrode (n), debljina elektrode (d), promjer pora ($2r$) te kapacitet dvosloja (C_s). Pretpostavljeno je da je elektrolit organskog porijekla pa je uzeta provodnost od $0,01 \text{ S cm}^{-1}$. Početni parametri elektroda uzeti su za uobičajene elektrode od aktivnog ugljika, debljina elektroda $50 \text{ }\mu\text{m}$, polumjer pora od $1,5 \text{ nm}$ te gustoće pora 10^{13} cm^{-2} .

Ukupan otpor unutar pora dan je preko W_{O-R} te se računa prema: $W_{O-R} = R = \frac{1}{\kappa} \frac{d}{A}$, gdje je A ukupna površina pora te iznosi $A = r^2 \pi n$. Dakle promjenom debljine elektrode, polumjera pora i gustoće pora mijenja se W_{O-R} .

Vremenska konstanta ekvivalentnog električnog kruga jednaka je $W_{O-T} = R * C$, gdje je C kapacitet te iznosi $C = A_{zid} * C_s$. C_s je kapacitet dvosloja, a A_{zid} ukupno unutarnje oplošje zidova pora, $A_{zid} = 2r\pi * d * n$. Iz navedenih jednadžbi vidljivo je da se i W_{O-T} mijenja promjenom parametara elektrode.

Koeficijent P držan je konstantnim na vrijednosti $0,5$ pretpostavljajući da odziv predstavlja idealni kapacitet kroz cijelu dužinu pora.

Izračun Warburgovih parametara za sve je simulacije sličan, a u nastavku je dan izračun na primjeru elektrode debljine $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$:

$$\kappa = 0,01 \text{ S cm}^{-1}$$

$$C_s = 10 \text{ }\mu\text{F cm}^{-2} = 10 * 10^{-6} \text{ F cm}^{-2}$$

$$r = 1,5 \text{ nm} = 1,5 * 10^{-7} \text{ cm}$$

$$n = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$$

$$A = r^2 \pi n = (1,5 * 10^{-7} \text{ cm})^2 \pi * 10^{13} = 0,7068 \text{ cm}^2$$

$$W_{O-R} = R = \frac{1}{\kappa} \frac{d}{A} = \frac{1}{0,8 \text{ S cm}^{-1}} \frac{50 * 10^{-4} \text{ cm}}{0,7068 \text{ cm}^2} = 0,7074 \text{ }\Omega$$

$$A_{zid} = 2r\pi * d * n = 2 * (1,5 * 10^{-7}) \text{ cm} * \pi * (50 * 10^{-4}) \text{ cm} * 10^{13} = 47124 \text{ cm}^2$$

$$C = A_{zid} * C_s = 47124 \text{ cm}^2 * 10 * 10^{-6} \text{ F cm}^{-2} = 0,4712 \text{ F}$$

$$W_{O-T} = R * C = 0,3537 \text{ }\Omega * 0,23562 \text{ F} = 0,3333 \text{ sec}$$

Utjecaj debljine elektrode

Simulirani su odzivi poroznih elektroda različitih debljina: 25 μm , 50 μm , 75 μm , 100 μm , 125 μm i 150 μm . Izračunate vrijednosti Warburgovih parametara dane su u Tablici 3.1. U simulacijama je pretpostavljen idealan proces nabijanja elektroda pa je kapacitivnom koeficijentu pridružena vrijednost od 0,5. Vrijednosti kapaciteta elektrode u ovisnosti debljine elektrode dane su u Tablici 3.2.

Tablica 3.1. Izračunate vrijednosti parametara otvorene transmisijske linije za različite debljine elektrode.

| $d/\mu\text{m}$ | $W_o\text{-R}/\Omega$ | $W_o\text{-T}/s$ | $W_o\text{-P}$ |
|-----------------|-----------------------|------------------|----------------|
| 25 | 0,3537 | 0,0833 | 0,5 |
| 50 | 0,7074 | 0,3333 | 0,5 |
| 75 | 1,0610 | 0,75 | 0,5 |
| 100 | 1,4147 | 1,3333 | 0,5 |
| 125 | 1,7684 | 2,0833 | 0,5 |
| 150 | 2,1221 | 3 | 0,5 |

Tablica 3.2. Izračunate vrijednosti kapaciteta elektrode za različite debljine elektrode.

| $d/\mu\text{m}$ | C/F |
|-----------------|------|
| 25 | 0,24 |
| 50 | 0,47 |
| 75 | 0,71 |
| 100 | 0,94 |
| 125 | 1,18 |
| 150 | 1,41 |

Utjecaj gustoće pora elektrode

Nakon simulacije gdje se mijenjala debljina elektrode, simulirani su odzivi poroznih elektroda različite gustoće pora, n : $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Izračunate vrijednosti Warburgovih parametara dane su u Tablici 3.3, a kapacitivnom koeficijentu pripisana je vrijednost od 0,5 zbog pretpostavke da je nabijanje/izbijanje idealno. Vrijednosti kapaciteta elektrode u ovisnosti gustoće pora elektrode dane su u Tablici 3.4.

Tablica 3.3. Izračunate vrijednosti parametara otvorene transmisijске linije za različitu gustoću pora elektrode.

| n/cm^{-2} | W_{O-R}/Ω | W_{O-T}/s | W_{O-P} |
|--------------------|------------------|-------------|-----------|
| $1 \cdot 10^{13}$ | 0,7074 | 0,333 | 0,5 |
| $2 \cdot 10^{13}$ | 0,3537 | 0,333 | 0,5 |
| $3 \cdot 10^{13}$ | 0,2358 | 0,333 | 0,5 |
| $4 \cdot 10^{13}$ | 0,1768 | 0,333 | 0,5 |
| $5 \cdot 10^{13}$ | 0,1415 | 0,333 | 0,5 |
| $6 \cdot 10^{13}$ | 0,1179 | 0,333 | 0,5 |
| $7 \cdot 10^{13}$ | 0,1011 | 0,333 | 0,5 |
| $8 \cdot 10^{13}$ | 0,0884 | 0,333 | 0,5 |
| $9 \cdot 10^{13}$ | 0,0786 | 0,333 | 0,5 |
| $1 \cdot 10^{14}$ | 0,0707 | 0,333 | 0,5 |

Tablica 3.4. Izračunate vrijednosti parametara otvorene transmisijске linije za različite gustoće pora elektrode.

| n | C/F |
|-------------------|-------|
| $1 \cdot 10^{13}$ | 0,47 |
| $2 \cdot 10^{13}$ | 0,94 |
| $3 \cdot 10^{13}$ | 1,41 |
| $4 \cdot 10^{13}$ | 1,88 |
| $5 \cdot 10^{13}$ | 2,36 |
| $6 \cdot 10^{13}$ | 2,83 |
| $7 \cdot 10^{13}$ | 3,30 |
| $8 \cdot 10^{13}$ | 3,77 |
| $9 \cdot 10^{13}$ | 4,24 |
| $1 \cdot 10^{14}$ | 4,71 |

Utjecaj promjera pora

Na kraju su simulirani odzivi poroznih elektroda različite gustoće pora, n : 1 nm, 1,5 nm, 2 nm, 2,5 nm, 3 nm, 3,5 nm, 4 nm, 4,5 nm, 5 nm. Izračunate vrijednosti Warburgovih parametara dane su u Tablici 3.5 a kapacitivnom koeficijentu pripisana je konstantnu vrijednost od 0,5 zbog pretpostavke da je nabijanje/izbijanje idealno. Vrijednosti kapaciteta elektrode za različite promjere pora elektrode dane su u Tablici 3.6.

Tablica 3.5. Izračunate vrijednosti parametara otvorene transmisijske linije za različite promjere pora elektrode.

| r/nm | W_{o-R}/Ω | W_{o-T}/s | W_{o-P} |
|-------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | 1,5915 | 0,5 | 0,5 |
| 1,5 | 0,7074 | 0,3333 | 0,5 |
| 2 | 0,3979 | 0,25 | 0,5 |
| 2,5 | 0,2546 | 0,2 | 0,5 |
| 3 | 0,1768 | 0,1667 | 0,5 |
| 3,5 | 0,1299 | 0,1429 | 0,5 |
| 4 | 0,0995 | 0,125 | 0,5 |
| 4,5 | 0,0786 | 0,1111 | 0,5 |
| 5 | 0,0637 | 0,1 | 0,5 |

Tablica 3.6. Izračunate vrijednosti kapaciteta elektrode za različite polumjere pora elektrode.

| r/nm | C/F |
|-------------|------------|
| 1 | 0,31 |
| 1,5 | 0,47 |
| 2 | 0,63 |
| 2,5 | 0,79 |
| 3 | 0,94 |
| 3,5 | 1,10 |
| 4 | 1,26 |
| 4,5 | 1,41 |
| 5 | 1,57 |

Utjecaj neidealnosti kapacitivnog elementa (parametar W_{o-P})

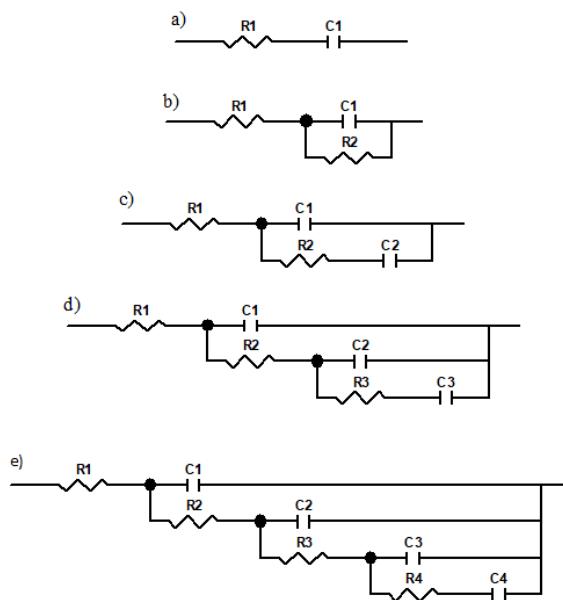
U ovoj simulaciji nisu se mijenjali parametri superkondenzatora, već se provjeravao utjecaj neidealnosti kapacitivnog koeficijenta. Vrijednosti W_{o-P} su: 0,4; 0,42; 0,44; 0,46; 0,48; 0,5, gdje vrijednost 0,5 predstavlja idealni kapacitet kroz cijelu dužinu pora. Parametri elektroda, koji su jednaki za sve simulacije su: $d=50 \mu\text{m}$, $r=1,5 \text{ nm}$, $n=1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Provodnost elektrolita je $\kappa=0,01 \text{ S cm}^{-1}$, a kapacitet dvosloja $C_s=10 \mu\text{F cm}^{-2}$. Izračunate vrijednosti Warburgovih parametara dane su u Tablici 3.7.

Tablica 3.7. Izračunate vrijednosti parametara otvorene transmisijske linije kod neidealnosti kapacitivnog elementa.

| W _{o-P} | W _{o-R/Ω} | W _{o-T/s} |
|------------------|--------------------|--------------------|
| 0,4 | 0,7074 | 0,3333 |
| 0,42 | | |
| 0,44 | | |
| 0,46 | | |
| 0,48 | | |
| 0,5 | | |

3.3.Simulacija jednostavnijih električnih krugova

U programu *ZView* modelirani su jednostavniji električni krugovi te se provjeravalo koliko njihov odziv odstupa od odziva transmisijske linije. Kao nulti model modeliran je serijski spoj otpornika (R1) i kondenzatora (C1), prvi model je isti kao i nulti, ali na C1 je paralelno spojen otpornik R2. Drugi model je isti kao prvi, ali je na R2 serijski spojen C2. Na treći model paralelno je spojena serijska kombinacija R₃ i C₃ na C₂. Analogno tome se dalje slažu modeli. Prikaz modela dan je na slici 3.5.



Slika 3.5. Električni krugovi: a) nulti model, b) prvi model, c) drugi model d) treći model i e) četvrti model.

Otpornik R1 predstavlja otpor elektrolita i u svim je modelima fiksiran na vrijednost 10Ω . Sve simulacije jednostavnijih električnih krugova uspoređivane su sa simulacijom transmisijske linije ($W_{O-P}=0,5$) za kondenzator karakteristika: $d=50 \mu\text{m}$, $r=1,5 \text{ nm}$, $n=1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $\kappa=0,01 \text{ S cm}^{-1}$ i $C_s=10 \mu\text{F cm}^{-2}$. Izračunate vrijednosti Warburgovih parametara su: $W_{O-R}=0,7074 \Omega$ i $W_{O-T}=0,3333 \text{ s}$. Kapacitet elektrode (C) dobiven je umnoškom kapaciteta dvosloja (C_s) i ukupnog unutarnjeg oplošja zidova pora ($A_{zid}=47124 \text{ cm}^2$):

$$C = C_s * A_{zid} = 10 * 10^{-6} \text{ F cm}^{-2} * 47124 \text{ cm}^2 = 0,4712 \text{ F}$$

Vrijednosti kapaciteta i otpornika u električnim krugovima izračunate su iz vrijednosti W_{O-R} i C transmisijske linije na način da je:

- U nultom modelu (slika 3.5a):

$$R1 = 10 \Omega$$

$$C1 = C = 0,4712 \text{ F}$$

- U prvom modelu (slika 3.5b):

$$R1 = 10 \Omega$$

$$R2 = W_{O-R} - R = 0,7074 \Omega$$

$$C1 = C = 0,4712 \text{ F}$$

- U drugom modelu (slika 3.5c):

$$R1 = 10 \Omega$$

$$R2 = W_{O-R} - R = 0,7074 \Omega$$

$$C1 = C2 = \frac{C}{2} = \frac{0,4712 \text{ F}}{2} = 0,2356 \text{ F}$$

- U trećem modelu (slika 3.5d):

$$R1 = 10 \Omega$$

$$R2 = R3 = W_{O-R} - R = \frac{0,7074 \Omega}{2} = 0,3537 \Omega$$

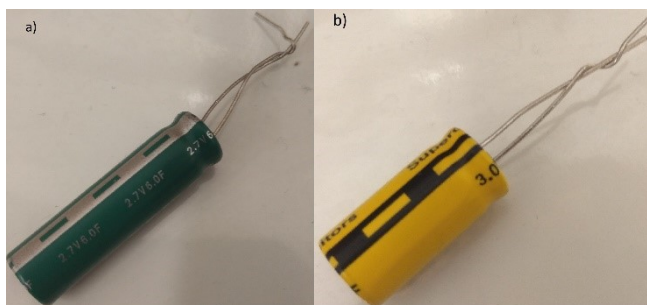
$$C1 = C2 = C3 = \frac{C}{3} = \frac{0,4712 \text{ F}}{3} = 0,1571 \text{ F}$$

Analogno prikazanom izračunu, izračunati su kapaciteti i otpori u ostalim modelima.

3.4. Matematičko usklađivanje

Kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata (CNLS) u *EC-Lab* (Bio-Logic SAS) programu je korištena za matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka s odabranim modelom.

Matematički su usklađivana dva komercijalna superkondenzatora, nominalnih napona 2,7 V (slika 3.6a) i 3 V (slika 3.6b). Impedancija je snimana pri 0 V i pri 2,7 V za oba kondenzatora te su uspoređivani kondenzatori na istim naponima.



Slika 3.6. Superkondenzatori proizvođača Eaton Bussman nominalnih kapaciteta 6 F, ali različitih nominalnih napona: a) 2,7 V i b) 3 V.

Kao početna vrijednost parametra R_1 uzet je otpor koji je očitao iz presjecišta visokofrekventne vrijednosti impedancije s x-osi na Nyquistovom grafu. Kao početna vrijednost distribuiranog otpora (W_o -R) uzeta je razlika vrijednosti realnog otpora očitano na x-osi kod najniže frekvencije te R_1 .

U proračunu su svi parametri ostavljeni slobodni. Statistički kriterij za kvalitetu matematičke prilagodbe definiran je vrijednošću χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^N \left[\frac{(Z'_{k(\text{exp})} - Z'_{k(\text{cal})})^2 + (Z''_{k(\text{exp})} - Z''_{k(\text{cal})})^2}{|Z_{k(\text{cal})}|^2} \right]$$

Gdje su Z , Z' , Z'' , k i N realna i imaginarna impedancija, pojedina frekvencija i ukupan broj izmjerenih točaka. „Exp“ i „cal“ označavaju mjerene i izračunate veličine.

Početne vrijednosti prethodno spomenutih parametara dane su u Tablici 3.8.

Tablica 3.8. Početne vrijednosti parametara R_1 i W_{O-R} za pojedini superkondenzator.

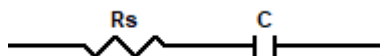
| superkondenzator | R_1/Ω | W_{O-R}/Ω |
|------------------|--------------|------------------|
| 3 V pri 0 V | 0,02528 | 0,01599 |
| 2,7 V pri 0 V | 0,02609 | 0,21495 |
| 3 V pri 2,7 V | 0,02590 | 0,16430 |
| 2,7 V pri 2,7 V | 0,02620 | 0,15708 |

4. REZULTATI I RASPRAVA

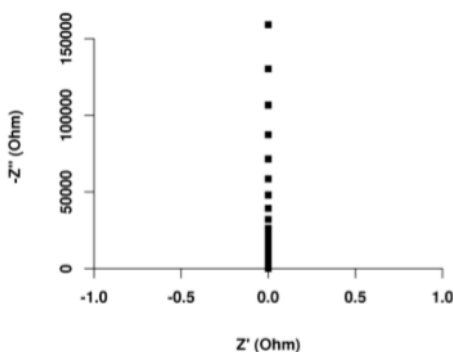
Elektrokemijska svojstva kondenzatora u idealnom slučaju mogu se predstaviti serijskom kombinacijom otpornika i kondenzatora (slika 4.1) pri čemu je R_s unutarnji otpor kondenzatora koji se često u literaturi označava kao ESR („equivalent series resistance“), a C je kapacitet kondenzatora. Odziv elektrokemijske impedancijske spektroskopije takvog kruga prikazan je na slici 4.2 u obliku Nyquistovog grafa i u idealnom slučaju prikazuje vertikalnu liniju pri čemu se iz odsjeka na x osi može odrediti ESR. Ukupna impedancija takvog kondenzatora dana je sljedećom jednadžbom:

$$Z(\omega) = ESR + 1/i\omega C \quad (4.1)$$

Ovakvo ponašanje bi se moglo očekivati i na planarnim elektrodama elektrokemijskih kondenzatora čiji mehanizam skladištenja naboja se temelji na elektrokemijskom dvosloju pri čemu je R_s ukupan serijski otpor takvog kondenzatora i sastoji se od otpora elektrolita, elektroda i svih kontakata koji postoje u sustavu, a C je zapravo C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja.



Slika 4.1. Prikaz idealnog kondenzatora ekvivalentnim električnim krugom- serijski spoj otpornika (R_s) i kondenzatora (C).



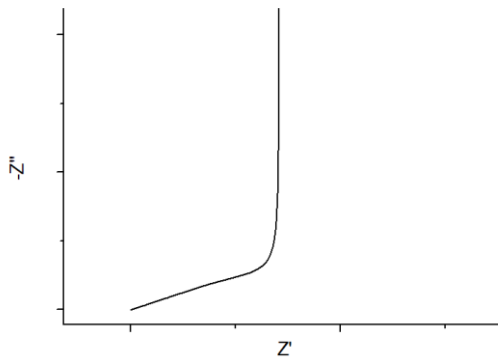
Slika 4.2. Nyquistov prikaz za idealni kondenzator prikazan na slici 4.1. [15]

Međutim, kod superkondenzatora elektrokemijsko ponašanje odstupa od idealnog jer kod visokih frekvencija ovisnost Z_{im} o Z_{re} nije vertikalna već se nalazi pod kutom od 45° (slika 4.3). Takvo ponašanje je tipično za porozne elektrode pa se odziv impedancije povezuje s

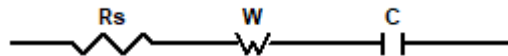
distribucijom aktivnih mjesta unutar porozne strukture aktivnih elektrodnih materijala. U tom slučaju se ukupna impedancija može prikazati jednačbom 4.2.

$$Z(\omega) = ESR + Z_p(\omega) \quad (4.2)$$

Gdje je Z_p impedancija pora. Jednačba 4.2 se može prikazati kao serijska kombinacija unutarnjeg otpora R_s , Warburgove difuzijske impedancije, W , te kapacitivnog elementa (slika 4.4).



Slika 4.3. Nyquistov prikaz za superkondenzator.

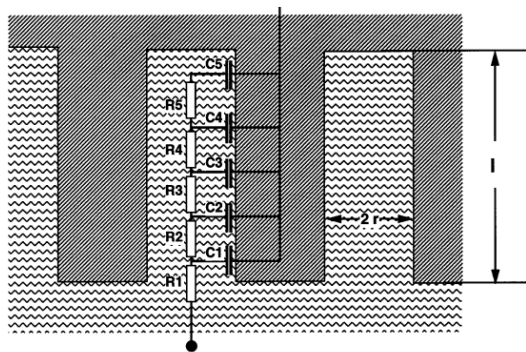


Slika 4.4. Prikaz superkondenzatora ekvivalentnim električnim krugom- serijski spoj otpornika (R_s), Warburgove difuzijske impedancije (W) i kondenzatora (C).

Najčešće se u praksi impedancija poroznih elektroda, Z_p , modelira prijenosnom linijom, koja se sastoji od određenog broja R i C , ovisno o dubini pore (slika 4.5) gdje otpornici predstavljaju otpor elektrolita na određenoj dubini pore, a kondenzatori kapacitet dvosloja. Pri visokim frekvencijama, struja prolazi dominantno kroz R_1 i C_1 . Što su frekvencije niže to struja više prodire u dubinu pora. [2] Impedancija transmisijske linije dana je jednačbom:

$$Z\omega = \sqrt{\frac{R_w}{j\omega C}} \coth \sqrt{j\omega R_w C} \quad (4.3)$$

gdje je R_w parametar koji ovisi o provodnosti elektrolita (κ), geometriji i dubini (L) pora prema jednačbi: $R_w = \frac{L}{3\pi r^2 n \kappa}$. [2]



Slika 4.5. Ekvivalentni krug za poroznu elektrodu.[2]

Kako je opisano u Eksperimentalnom dijelu, u ovom radu simulirani su impedancijski odzivi za porozne elektrode za tipičnu vrijednost provodnosti (κ) elektrolita $0,01 \text{ S cm}^{-1}$, kapacitet dvosloja (C_s) $10 \mu\text{F cm}^{-2}$. Simulacije su rađene za porozne elektrode različitih fizikalno-kemijskih parametara koje uključuju gustoću pora, širinu pora te dubinu pora tj. debljinu elektrodnog materijala. Za različite slučajeve određeni su ukupni otpor unutar pora te ukupni kapacitet takvih elektroda. Izračunati otpori su korišteni u modelu kao vrijednosti $W_o\text{-}R$, a umnožak otpora i kapaciteta predstavlja vremensku konstantu ekvivalentnog električnog kruga i korišten je u modelu kao parametar $W_o\text{-}T$.

4.1.1. Utjecaj debljine elektrode na odziv impedancijskih spektara

Simulirani su impedancijski odzivi za različite debljine elektrode: $25 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$, $75 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m}$ i $150 \mu\text{m}$. Na slici 4.6a prikazani su impedancijski odzivi u širokom , a na slici 4.6b impedancijski odzivi u užem području frekvencija. U širokom području frekvencija primjećuje se strmi odziv imaginarnog o realnoj komponenti impedancije ukazujući na kapacitivno ponašanje simuliranih elektroda. Međutim, kod visokih frekvencija (slika 4.6b) vidljivo je karakteristično ponašanje poroznih elektroda kod kojih je visokofrekventni nagib imaginarnog o realnoj komponenti impedancije 45° .

Smanjenjem frekvencija vrijednost imaginarnog komponente se povećava, jer imaju obrnuto proporcionalan odnos. Pri još nižim frekvencijama krivulja postaje paralelna sa y-osi, što je karakteristika ponašanja kondenzatora.

Povećanjem debljine elektrode, povećava se ukupni otpor unutar pora elektrode, ali i kapacitet elektrode. Kao posljedica toga, Warburgovo područje se širi, što je vidljivo iz slike

4.6b. Frekvencija kod koje se javlja prijelaz iz Warburgovog područja u kapacitivno („koljeno“ ili „cut-off“ frekvencija) je približno jednaka recipročnoj vrijednosti vremenske konstante sustava:

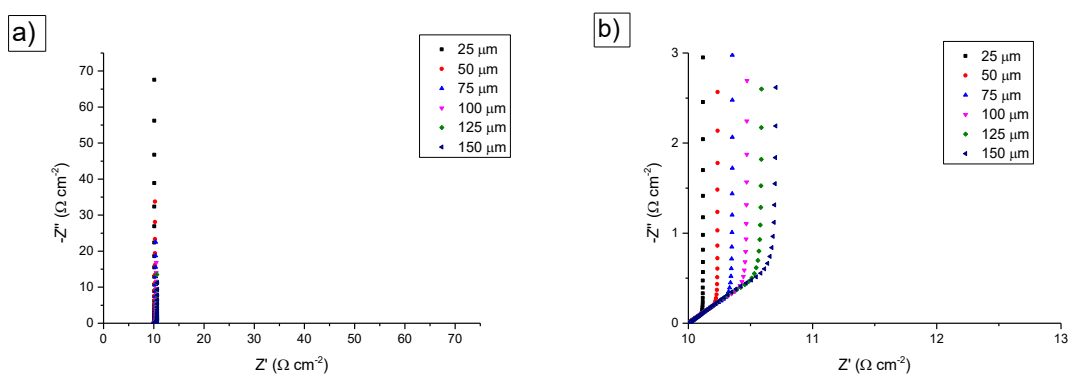
$$\tau = RC$$

U Tablici 4.3 prikazana je usporedba vremenskih konstanti kod različitih debljina elektroda s recipročnim vrijednostima frekvencijama prijelaza očitanih iz slika 4.6.

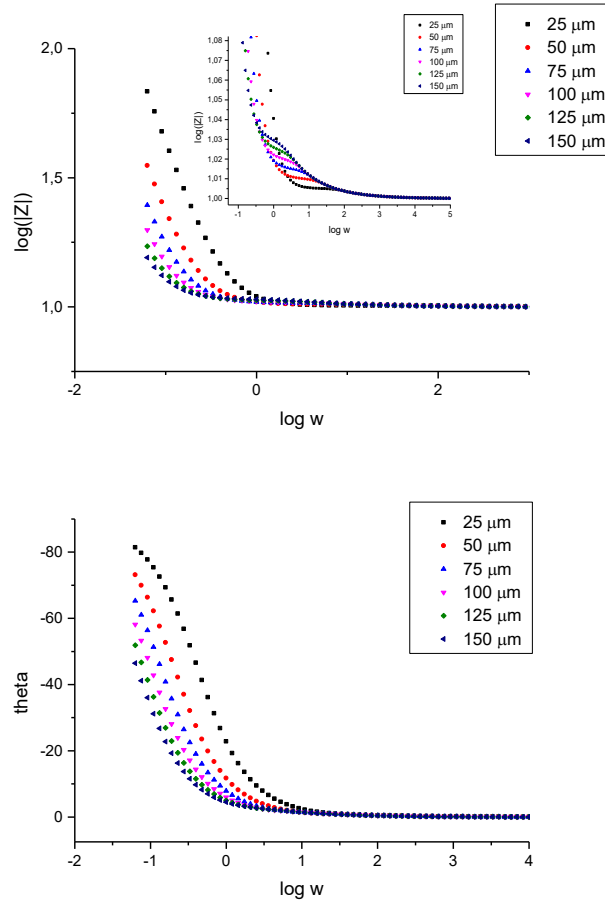
Na slici 4.7 dani su Bodeovi prikazi, a na slici 4.8 dana je usporedba ovisnosti kapaciteta o logaritmu frekvencije za debljine elektroda korištene u ovom radu. Kapacitet je računat iz ovisnosti imaginarne vrijednosti impedancije ($Im(Z)$) o frekvenciji prema sljedećoj jednadžbi [2]:

$$C = \frac{-1}{\omega Im(Z)}$$

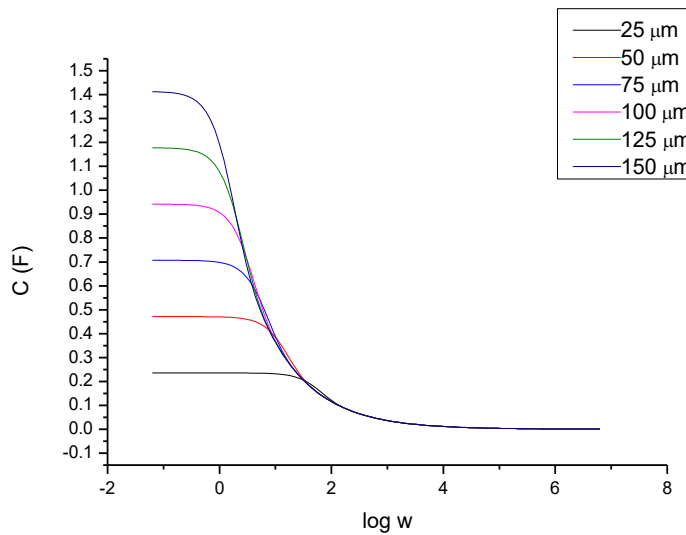
I iz ovog grafa se primjećuje da porozne elektrode pokazuju kapacitivno ponašanje tek kod nižih frekvencija. Što je veća debljina elektroda ukupni kapacitet je viši što je i logično jer raste i ukupna površina. Međutim, područje frekvencija u kojem elektroda djeluje kapacitivno je sve uže. Kod viših frekvencija kapacitet naglo opada, a karakteristična frekvencija kod kojeg dolazi do prijelaza može se očitati iz grafa te su njene recipročne vrijednosti dane u Tablici 4.3.



Slika 4.6. Nyquistov prikaz kruga sa slike 3.4 za različite debljine elektroda: a) u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz b) pri visokim frekvencijama.



Slika 4.7. Bodeovi prikazi kruga sa slike 3.4 za različite debljine elektroda: 25 μm , 50 μm , 75 μm , 100 μm , 125 μm i 150 μm u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz.



Slika 4.8. Ovisnost kapaciteta o frekvenciji za različite debljine elektrode.

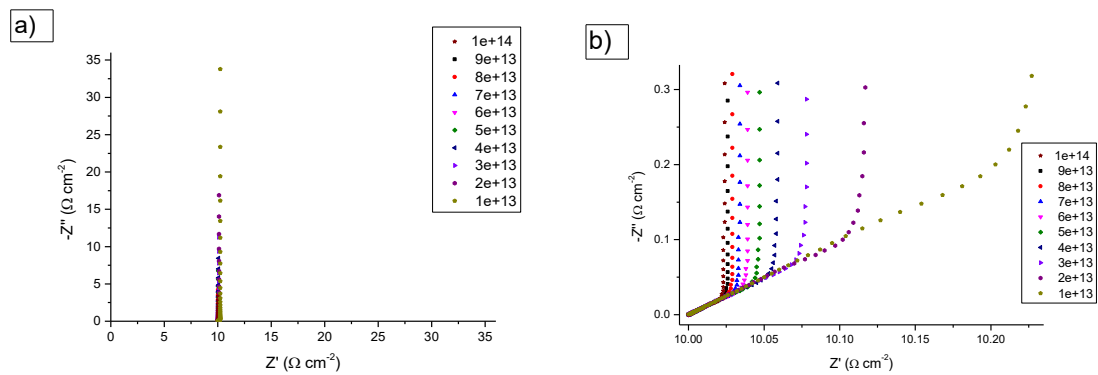
Tablica 4.3. Vremenske konstante sustava, recipročne vrijednosti „cut-off“ frekvencije očitane sa grafa na slici 2b i recipročne vrijednosti karakterističnih frekvencija kod kojeg dolazi do prijelaza kapaciteta očitane sa grafa na slici 4.

| $d/\mu\text{m}$ | $\tau = R \cdot C$ [s] | $1/f$ [s] iz krivulje $-Z''$ vs. Z' | $1/f$ [s] iz krivulje C vs. $\log \omega$ |
|-----------------|---------------------------|---|---|
| 25 | 0,0833 | 0,0759 | 0,0866 |
| 50 | 0,3333 | 0,3311 | 0,3837 |
| 75 | 0,75 | 0,6918 | 0,7556 |
| 100 | 1,3333 | 1,4454 | 1,0523 |
| 125 | 2,0833 | 2,0893 | 2,1276 |
| 150 | 3 | 3,0202 | 3,1688 |

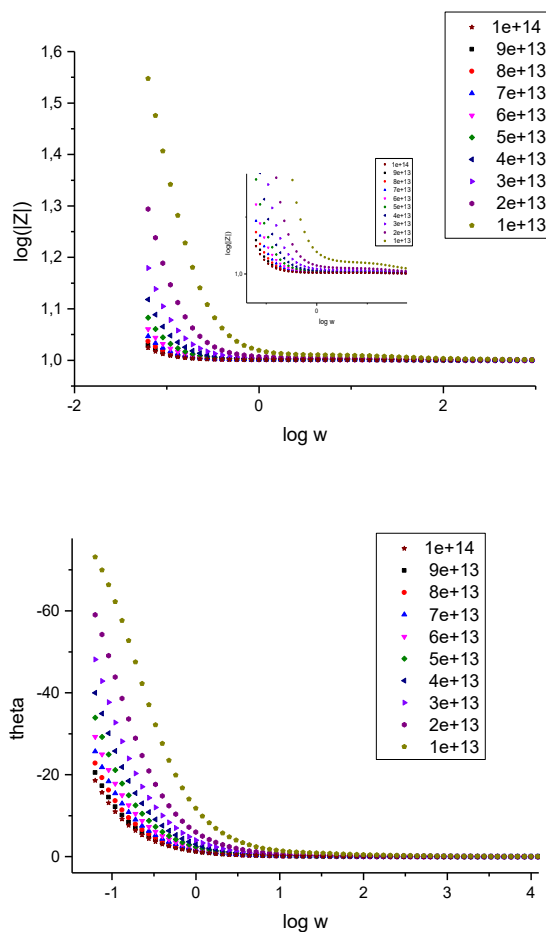
4.1.2. Utjecaj gustoće pora elektrode na odziv impedancijskih spektara

Impedancijski odzivi su zatim simulirani za različite gustoće pora elektrode, n : $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $6 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $9 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Na slici 4.9 prikazani su Nyquistovi dijagrami: slika 4.9a- širok raspon frekvencija i 4.9b-samo visoke frekvencije. Kao i u poglavlju 4.1.1, u širokom području frekvencija primjećuje se kapacitivno ponašanje elektroda- krivulja ovisnosti imaginarne komponente impedancije o realnoj postaje paralelna sa y-osi. Kod visokih frekvencija se primjećuje Warburgov nagib od 45° , karakterističan za porozne elektrode. Iz slike 4.9b također se može vidjeti da povećanjem gustoće pora, nagib krivulje postaje strmiji, a otpor pora postaje sve veći. Bodeovi prikazi dani su na slici 4.10.

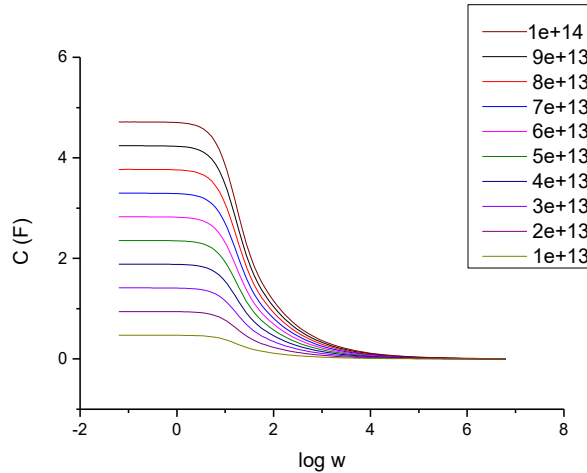
U Tablici 4.4 prikazana je usporedba vremenskih konstanti kod različitih gustoća pora elektroda s recipročnim vrijednostima frekvencijama prijelaza očitanih iz slika 4.9. Kapacitivno ponašanje elektrode na slici 4.11 se primjećuje tek pri nižim frekvencijama, kao i u poglavlju 4.1.1. ukupna površina raste povećanjem gustoće pora elektrode što utječe na povećanje kapaciteta. Kod viših frekvencija opet dolazi do naglog pada kapaciteta, a recipročne vrijednosti frekvencija kod kojih dolazi do prijelaza dane su u Tablici 4.4.



Slika 4.9. Nyquistov prikaz kruga sa slike 3.4 za različite gustoće pora elektrode: a) u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz b) pri visokim frekvencijama.



Slika 4.10. Bodeovi prikazi kruga sa slike 3.4 za različite gustoće pora elektrode u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz.



Slika 4.11. Ovisnost kapaciteta o frekvenciji za različite gustoće pora elektrode.

Tablica 4.4. Vremenske konstante sustava, recipročne vrijednosti „cut-off“ frekvencije očitane sa grafa na slici 4.9b i recipročne vrijednosti karakterističnih frekvencija kod kojeg dolazi do prijelaza kapaciteta očitane sa grafa na slici 4.11.

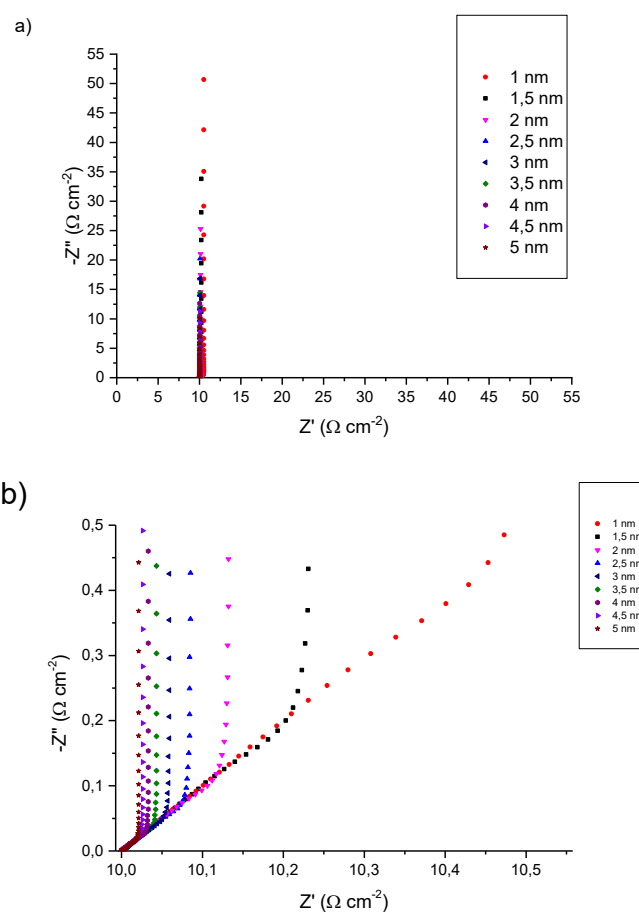
| n/cm^{-2} | $\tau=R \cdot C$ [s] | $1/f$ [s] iz krivulje $-Z''$ vs. Z' | $1/f$ [s] iz krivulje C vs. $\log \omega$ |
|--------------------|-------------------------|---|---|
| $1 \cdot 10^{13}$ | 0,7074 | 0,0758 | 0,7423 |
| $2 \cdot 10^{13}$ | 0,3537 | 0,3311 | 0,3065 |
| $3 \cdot 10^{13}$ | 0,2358 | 0,2291 | 0,2647 |
| $4 \cdot 10^{13}$ | 0,1762 | 0,1905 | 0,1761 |
| $5 \cdot 10^{13}$ | 0,1415 | 0,1585 | 0,1437 |
| $6 \cdot 10^{13}$ | 0,1179 | 0,1096 | 0,111 |
| $7 \cdot 10^{13}$ | 0,1011 | 0,1096 | 0,0992 |
| $8 \cdot 10^{13}$ | 0,0884 | 0,0912 | 0,0811 |
| $9 \cdot 10^{13}$ | 0,0786 | 0,0758 | 0,07394 |
| $1 \cdot 10^{14}$ | 0,0707 | 0,0758 | 0,0699 |

4.1.3. Utjecaj promjera pora na odziv impedancijskih spektara

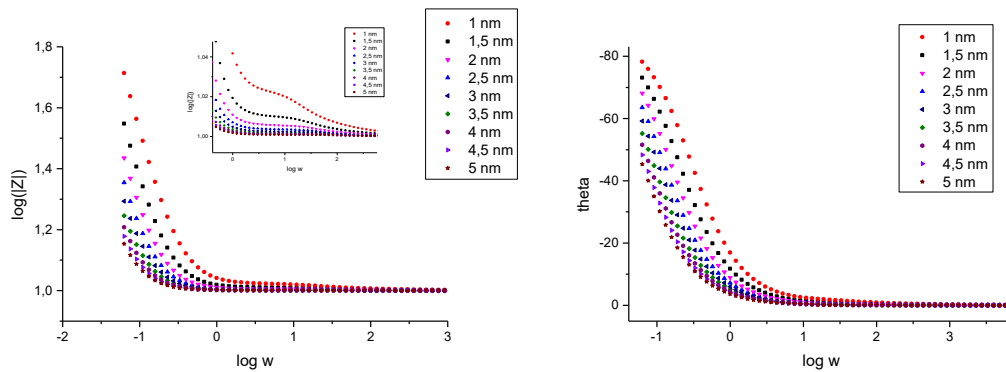
Posljednji parametar elektrode čiji se utjecaj na odziv impedancijskog spektra pratio, bio je promjer pora čije su vrijednosti bile: 1 nm, 1,5 nm, 2 nm, 2,5 nm, 3 nm, 3,5 nm, 4 nm, 4,5 nm i 5 nm. Impedancijski odzivi u širokom području frekvencija dani su na slici 4.12a dok su više frekvencije prikazane na slici 4.12b.

Kao i u prethodna dva slučaja, na slici 4.12a vidi se strmi odziv koji upućuje na kapacitivno ponašanje elektroda, a na slici 4.12b je vidljivo karakteristično ponašanje poroznih elektroda- Warburgov nagib od 45° . Na slici 4.13 dani su Bodeovi prikazi odziva.

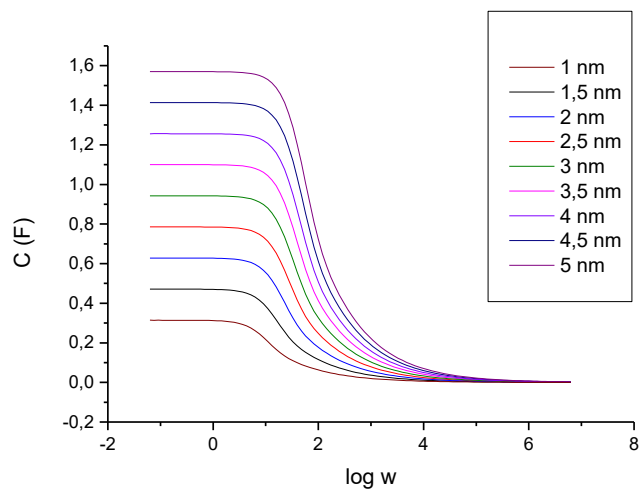
Povećanjem promjera pora dolazi do povećanja kapaciteta koji je uzrokovan povećanjem ukupne površine pora. Na slici 4.14 prikazana je ovisnost kapaciteta o frekvenciji za različite širine pora. Opet dolazi do naglog pada kapaciteta pri višim frekvencijama, a recipročne vrijednosti frekvencija pri kojima dolazi do tog pada dane su u Tablici 4.5. U istoj tablici nalaze se i vremenske konstante kod različitih širina pora te recipročne vrijednosti frekvencija prijelaza sa slike 4.12b.



Slika 4.12. Nyquistov prikaz kruga sa slike 3.4 za različite promjere pora na elektrodi: a) u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz, b) u uskom području visokih frekvencija.



Slika 4.13. Bodeovi prikazi kruga sa slike 3.4 za različite promjere pora na elektrodi, u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz.



Slika 4.14. Ovisnost kapaciteta o frekvenciji za različite promjere pora elektrode.

Tablica 4.5. Vremenske konstante sustava, recipročne vrijednosti „cut-off“ frekvencije očitane sa grafa na slici 4.12b i recipročne vrijednosti karakterističnih frekvencija kod kojeg dolazi do prijelaza kapaciteta očitane sa grafa na slici 4.14.

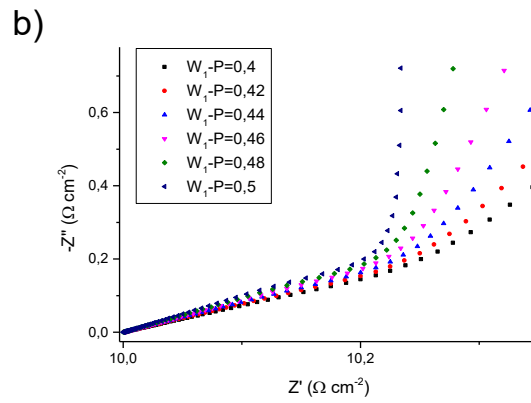
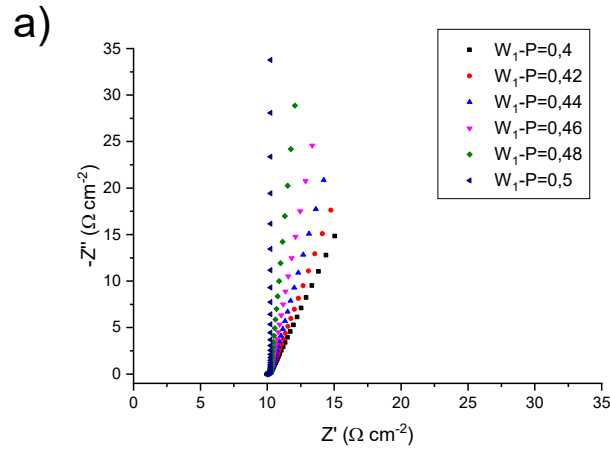
| r/nm | $\tau = R \cdot C$ [s] | $1/f$ [s] iz krivulje $-Z''$ vs. Z' | $1/f$ [s] iz krivulje C vs. $\log \omega$ |
|--------|---------------------------|---|---|
| 1 | 0,5 | 0,4786 | 0,4822 |
| 1,5 | 0,3333 | 0,3311 | 0,3298 |
| 2 | 0,25 | 0,2754 | 0,2864 |
| 2,5 | 0,2 | 0,1905 | 0,1917 |
| 3 | 0,1667 | 0,1585 | 0,1671 |
| 3,5 | 0,1429 | 0,1318 | 0,1510 |
| 4 | 0,125 | 0,1318 | 0,1211 |
| 4,5 | 0,1111 | 0,1096 | 0,0993 |
| 5 | 0,1 | 0,0912 | 0,0954 |

4.1.4. Utjecaj neidealnosti kapacitivnog koeficijenta (parametar W_{O-P}) na odziv impedancijskih spektara

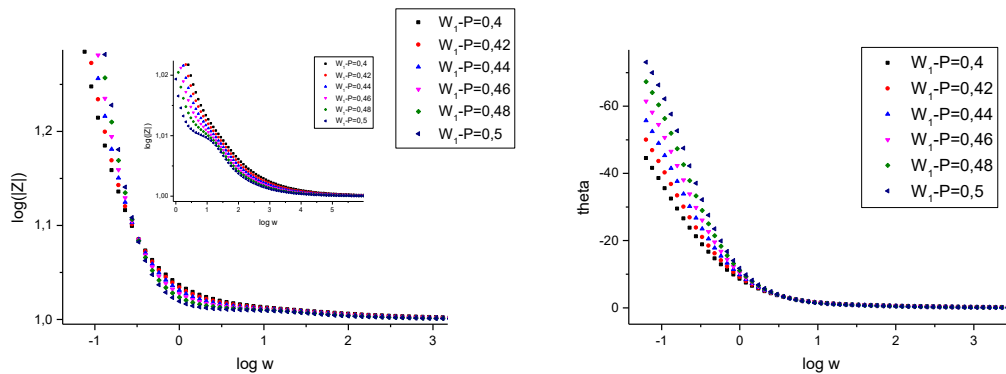
Simulirani su impedancijski odzivi za različite vrijednosti kapacitivnog parametra Warburgovog elementa: 0,4; 0,42; 0,44; 0,46; 0,48 i 0,5. Svi ostali parametri u simulaciji su konstantni kao što je opisano u 3.2 poglavlju Eksperimentalnog dijela.

Na slici 4.15a prikazani su impedancijski odzivi u širokom području frekvencija za različite vrijednosti W_{O-P} , a na slici 4.15b impedancijski odzivi u užem području frekvencija. Bodeovi prikazi dani su na slici 4.16.

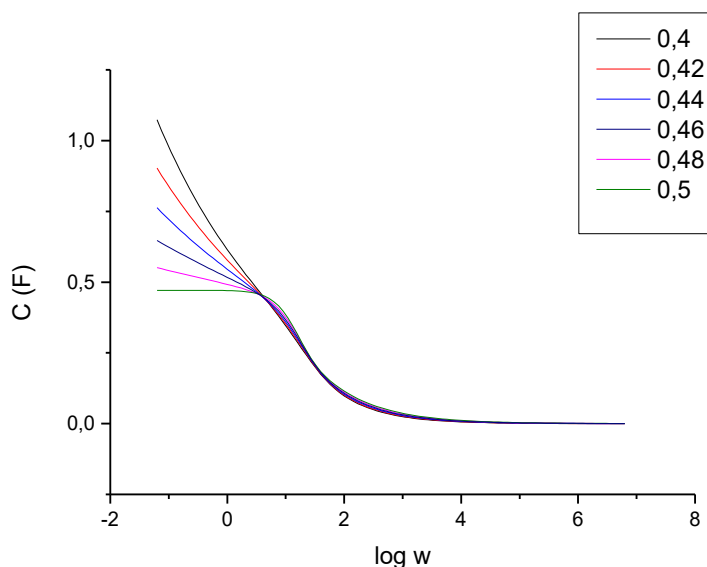
Iz impedancijskih dijagrama vidljivo je da se kapacitivno ponašanje postiže tek kod vrijednosti kapacitivnog koeficijenta bliskom 0,5. Kod nižih vrijednosti difuzijsko ponašanje sve više prevladava. Na slici 4.15b može se primjetiti Warburgovo područje koje upućuje na poroznu elektrodu. Iz ovisnosti kapaciteta o frekvenciji na slici 4.17, samo se kod krivulje za $W_{O-P} = 0,5$ vidi plato pri nižim frekvencijama, nakon naglog porasta kapaciteta. Kod svih krivulja vidljivo je da porastom frekvencija kapacitet naglo opada.



Slika 4.15. Nyquistov prikaz kruga sa slike 3.4 za različite W_0 -P: a) u širokom frekvencijskom području, od 0,01 Hz do 10^6 Hz i b) pri visokim frekvencijama.



Slika 4.16. Bodeovi prikazi kruga sa slike 3.4 za različite W_0 -P, u frekvencijskom području od 0,01 Hz do 10^6 Hz.



Slika 4.17. Ovisnost kapaciteta o frekvenciji za različite vrijednosti W_0-P .

4.2. Jednostavniji električni krugovi

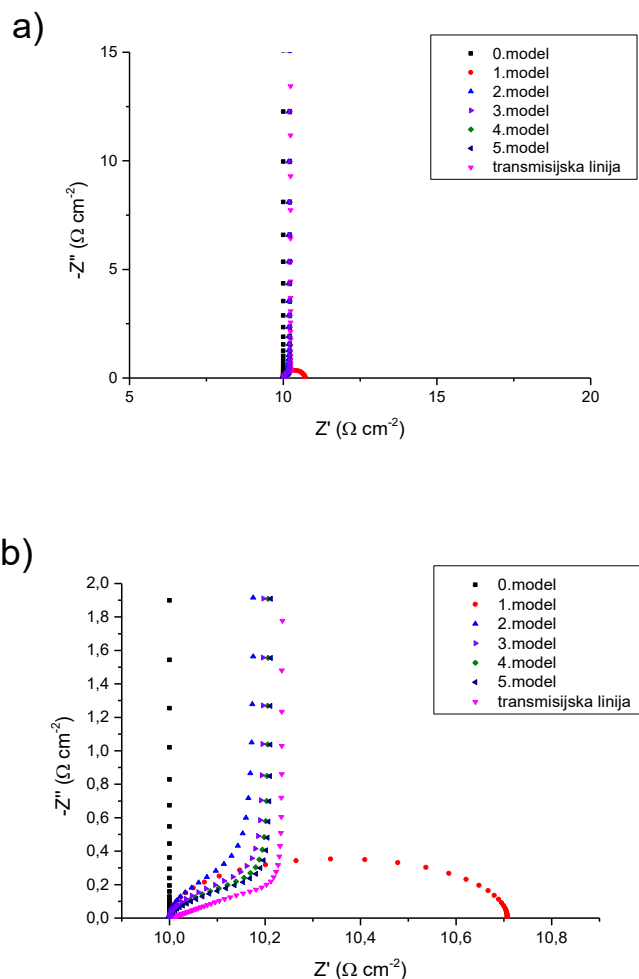
U ovom dijelu provjeravalo se koliko dobro jednostavniji električni krugovi (slika 3.5) mogu zamijeniti transmisijsku liniju (slika 3.4).

Nulti model (slika 3.5a u poglavlju 3.3) u Nyquistovom prikazu na slici 4.18 daje vertikalnu liniju karakterističnu za serijski spoj otpornika (R_1) i kondenzatora (C_1). Realna komponenta impedancije nije ovisna o frekvenciji te cijelo vrijeme ima iznos 10Ω , dok se vrijednost imaginarne komponente smanjuje povećanjem frekvencije.

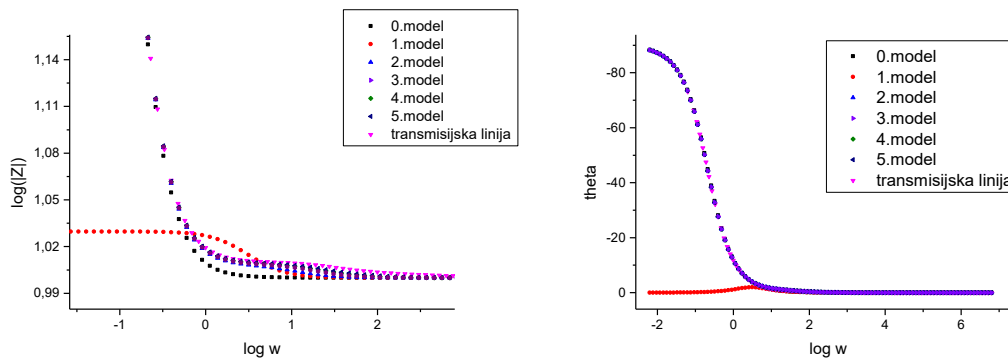
Prvi model (slika 3.5b u poglavlju 3.3) na slici 4.18 oblika je polukruga, karakterističan za paralelni spoj otpornika (R_2) i kondenzatora (C_1), pomaknut udesno na x-osi za vrijednost R_1 (10Ω).

Povećanjem broja elemenata u električnom krugu (slike 3.5 c-e u poglavlju 3.3), Nyquistov grafovi poprimaju oblike krivulje slične krivulji transmisijske linije, ali različitog nagiba. Povećanjem broja elemenata, nagib krivulje je sve strmiji i u području nižih frekvencija poprima sve vertikalniji oblik. Warburgovo područje za transmisijsku liniju pokazuje odnos Z' i Z'' pod 45° .

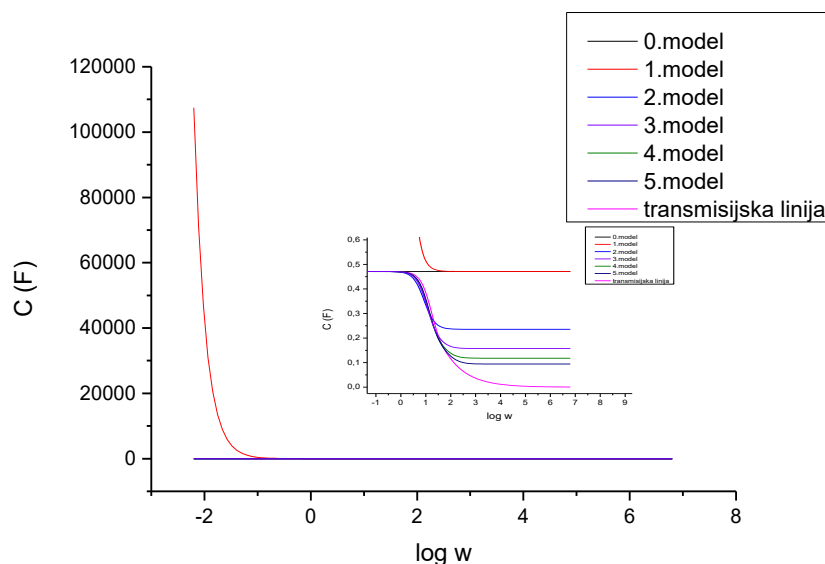
Bodeovi prikazi dani su na slici 4.19, a ovisnost kapaciteta o frekvenciji prikazana je na slici 4.20.



Slika 4.18. Nyquistov prikaz za različite električne krugove za elektrodu $50 \mu\text{m}$ gustoće pora 10^{13} cm^{-1} te promjera pora $1,5 \text{ nm}$: a) u frekencijskom području od $0,01 \text{ Hz}$ do 10^6 Hz , b) pri visokim frekvencijama.



Slika 4.19. Bodeovi prikazi za različite električne krugove za elektrodu $50 \mu\text{m}$ gustoće pora 10^{13} cm^{-1} te promjera pora $1,5 \text{ nm}$ u frekvencijskom području od $0,01 \text{ Hz}$ do 10^6 Hz .



Slika 4.20. Ovisnost kapaciteta o frekvenciji za različite modele.

4.3. Matematičko usklađivanje impedancijskih odziva dva komercijalna superkondenzatora s modelom otvorene transmisijnske linije

U svrhu određivanja svojstava poroznih elektroda dva komercijalna superkondenzatora istog nominalnog kapaciteta od 6 F , ali različitih nominalnih napona ($2,7$ i 3 V). Snimljeni su njihovi impedancijski odzivi te je provedena kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata iz čega su dobiveni parametri otvorene transmisijnske linije i otpor elektrolita. Kvaliteta matematički prilagođenih podataka određena je procjenom statističkog parametra, χ^2 . Kod svih superkondenzatora (slike 4.21-4.24 pri širokom rasponu frekvencija) je iz Nyquistovog prikaza

vidljiv strmi odziv što upućuje na karakteristično ponašanje kondenzatora, vrlo slično idealnom ponašanju poroznih elektroda opisanom u poglavlju 4.1. Eksperimentalni podaci superkondenzatora (crne točke na grafovima) pri niskim frekvencijama ipak ne pokazuju idealno ponašanje to jest ne postiže se u potpunosti vertikalni odziv. Pri višim frekvencijama vidljiv je Warburgov nagib od 45° što je, kao što je već objašnjeno, karakteristika poroznih elektroda. Matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka provedeno je u programskom paketu *EC-Lab* (Bio-Logic SAS) pri čemu je impedancija transmisijske linije dana jednadžbom 4.4:

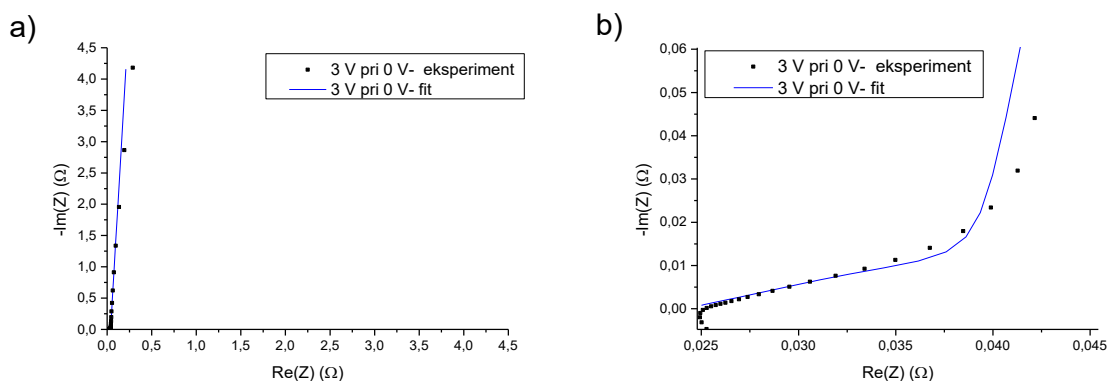
$$Z_{Ma} = R \frac{\coth(\tau j \omega)^{\alpha/2}}{(\tau j \omega)^{\alpha/2}} \quad (4.4)$$

Razlika između ove jednadžbe i jednadžbe 4.3 je u vrijednosti kapacitivnog koeficijenta koji je u ovom slučaju duplo veći od kapacitivnog koeficijenta koji je upotrijebljen u paketu *ZView*.

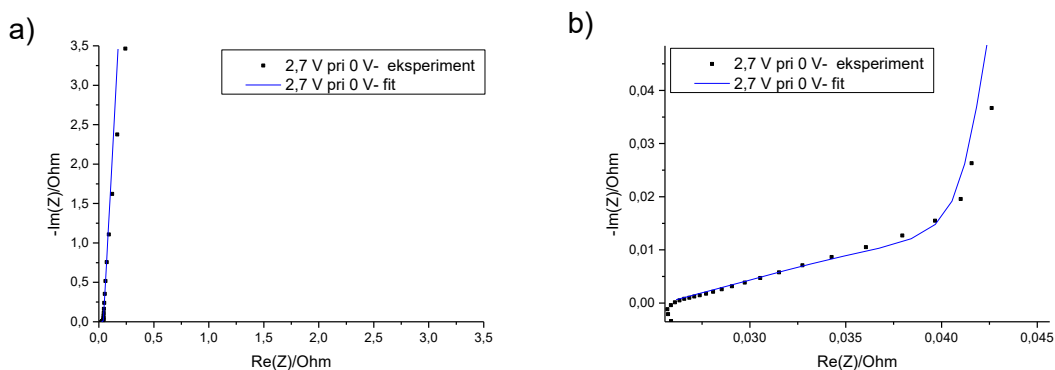
Rezultati matematičkog usklađivanja dani su na slikama 4.21 – 4.24 kao plava krivulja, a numeričke vrijednosti određenih parametara modela u Tablici 4.6. U širokom području frekvencija, matematički prilagođena krivulja dobro opisuje eksperimentalne podatke što je vidljivo i iz statističkog parametra χ^2 . Iako se zadovoljavajuće usklađivanje smatra onda kad su vrijednosti χ^2 niže od $1 \cdot 10^{-3}$ pa čak i niže od $1 \cdot 10^{-4}$, u ovom slučaju može se reći da s obzirom na jednostavan električni krug koji je korišten, a koji se sastoji samo od serijske kombinacije otpora elektrolita i otvorenog transmisijskog elementa, jednadžba 4.4 dobro opisuje eksperimentalne podatke. Kvaliteta matematičkog usklađivanja ima najnižu vrijednost za kondenzator nominalnog napona 3 V pri 2,7 V te iznosi $\chi^2 = 2,31 \cdot 10^{-3}$, ali ni ostale vrijednosti nisu značajno više. Najveća odstupanja prilagođene krivulje od eksperimentalnih podataka zapaženo je u srednjem području frekvencija, upravo u području gdje se registriraju kinetički procesi, a koji u ovom radu nisu uzeti u obzir.

Vrijednosti otpora elektrolita (R_1) približno su jednake za sve slučajeve što je i logično ako superkondenzatori imaju isti elektrolit što je i moguće pošto su od istog proizvođača. Ukupan otpor pora (W_o-R) kao i vremenska konstanta (W_o-T) predstavljena kao umnožak ukupnog otpora i kapaciteta također se ne razlikuju puno između dva superkondenzatora mjerena pri istom naponu, ali primjećuje se da oba parametara značajno ovise o naponu kod kojeg je snimana impedancija, tj. i ukupni otpor i ukupni kapacitet rastu s naponom. Povećanje

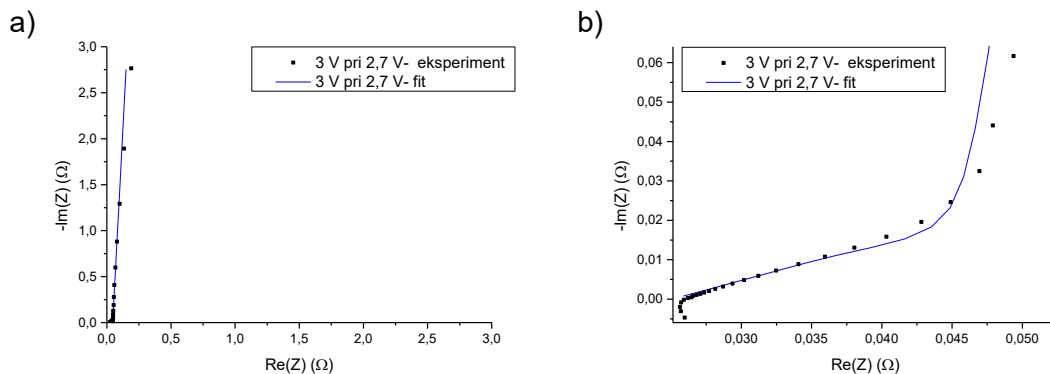
kapaciteta je u skladu s eksperimentalnim podacima [16]. Kapacitivni parametar otvorene transmisijske linije (W_{O-P}) odstupa od idealnosti, ali ne puno- u *EC-Lab* programu idealni kapacitet kroz cijelu dužinu pora predstavljen je sa vrijednosti 1 za W_{O-P} .



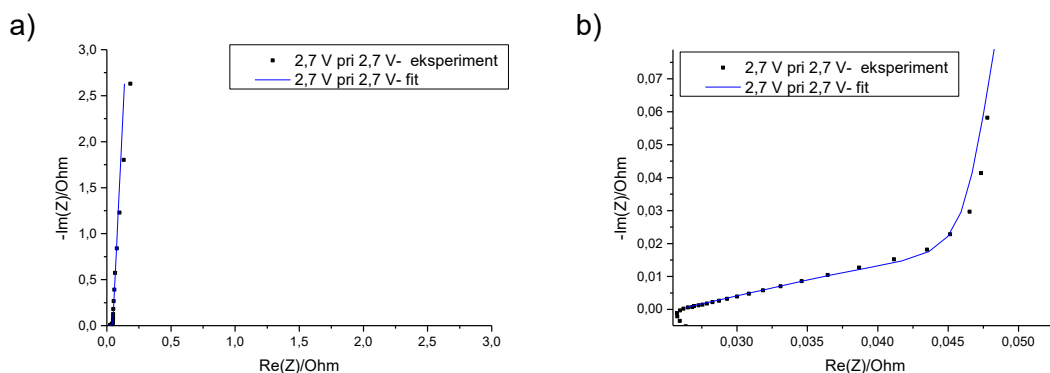
Slika 4.21. Nyquistov prikaz za superkondenzator nominalnog napona 3 V pri 0 V: a) u širokom frekvencijskom području, b) u području visokih frekvencija. Točke na grafovima predstavljaju eksperimentalne podatke, a pune linije matematički prilagođene podatke.



Slika 4.22. Nyquistov prikaz za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V pri 0 V: a) u širokom frekvencijskom području, b) u području visokih frekvencija. Točke na grafovima predstavljaju eksperimentalne podatke, a pune linije matematički prilagođene podatke.



Slika 4.23. Nyquistov prikaz za superkondenzator nominalnog napona 3 V pri 2,7 V: a) u širokom frekvencijskom području, b) u području visokih frekvencija. Točke na grafovima predstavljaju eksperimentalne podatke, a pune linije matematički prilagođene podatke.



Slika 4.24. Nyquistov prikaz za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V pri 2,7 V: a) u širokom frekvencijskom području, b) u području visokih frekvencija. Točke na grafovima predstavljaju eksperimentalne podatke, a pune linije matematički prilagođene podatke

Tablica 4.6. Dobivene vrijednosti otpora elektrolita, parametara otvorene transmisijske linije i statističkog kriterija za kvalitetu matematičkog usklađivanja, za komercijalne superkondenzatore nominalnih napona, 2,7 V i 3 V, pri 0 V i pri 2,7 V.

| superkondenzator | R1/Ω | W ₀ -R/Ω | W ₀ -T/s | W ₀ -P | χ ² |
|------------------|---------|---------------------|---------------------|-------------------|-------------------------|
| 3 V pri 0 V | 0,02416 | 0,04466 | 0,1512 | 0,9739 | 9,01 · 10 ⁻³ |
| 2,7 V pri 0 V | 0,02551 | 0,04543 | 0,187 | 0,9753 | 6,22 · 10 ⁻³ |
| 3 V pri 2,7 V | 0,02507 | 0,06105 | 0,3208 | 0,9758 | 2,31 · 10 ⁻³ |
| 2,7 V pri 2,7 V | 0,02573 | 0,05985 | 0,3321 | 0,9779 | 2,91 · 10 ⁻³ |

U Tablici 4.7 izračunate su vrijednosti kapaciteta za pojedine slučajeve superkondenzatora. Nominalni kapacitet koji je dao proizvođač iznosi 6 F, ali iz tablice je vidljivo da se tom kapacitetu oba kondenzatora približavaju tek pri 2,7 V dok su vrijednosti pri 0 V puno niže i iznose manje od 4,2 F za oba kondenzatora. U oba slučaja niži kapacitet ima superkondenzator nominalnog napona 3 V.

Iz Tablice 4.8 vidljivo je da dimenzije elektroda superkondenzatora nisu iste, ali površine samih elektroda superkondenzatora jesu. Debljine elektroda su različite - superkondenzator nominalnog napona 2,7 V ima deblje elektrode. Kapacitet je direktno povezan i proporcionalan ukupnoj unutarnjoj površini zidova pora, koja ovisi o polumjeru pora (r), gustoći pora (n) i debljini elektrode (d) tj. dubini pora. Pretpostavi li se da su polumjer i gustoća pora oba superkondenzatora isti, jedina razlika je u dubini pora koja je veća za superkondenzator nominalnog napona 2,7 V iz čega slijedi da je i kapacitet veći, što potvrđuju vrijednosti kapaciteta u Tablici 4.7.

Tablica 4.7. Izračunate vrijednosti kapaciteta iz parametara W_{O-T} i W_{O-R} iz Tablice 4.6.

| superkondenzator | C/F |
|------------------|------|
| 3 V pri 0 V | 3,39 |
| 2,7 V pri 0 V | 4,12 |
| 3 V pri 2,7 V | 5,25 |
| 2,7 V pri 2,7 V | 5,55 |

Tablica 4.8. Dimenzije i površina elektroda superkondenzatora.

| superkondenzator | duljina/cm | širina/cm | površina/cm ² | debljina elektrode/ μ m |
|------------------|------------|-----------|--------------------------|-----------------------------|
| 2,7 V | 7,3 | 2,1 | 15,3 | 60 |
| 3 V | 11,8 | 1,3 | 15,3 | 40 |

5. ZAKLJUČAK

Porozne elektrode koje se simuliraju pomoću otvorenih transmisivskih linija se promatraju kao pravilne cilindrične pukotine. U ovome radu se superkondenzator simulirao serijskim spojem otpornika (R1), koji je predstavljao otpor elektrolita i otvorene transmisivske linije (W_0).

Simulacija se provela za porozne elektrode različitih fizikalno-kemijskih parametara-gustoća pora, širina pora i dubina pora. Rezultati su pokazali da se povećanjem gustoće ili širine ili dubine pora povećava kapacitet elektrode što je posljedica povećanja ukupne unutarnje površine zidova pora. Kod nižih frekvencija se iz Nyquistovih dijagrama primjećuje kapacitivno ponašanje elektroda (krivulja je vertikalna) dok se kod viših frekvencija primjećuje Warburgov nagib (45°) koji je karakterističan za porozne elektrode. Iz grafova ovisnosti kapaciteta o frekvenciji vidi se da kapacitet naglo opada povećanjem frekvencije.

Također su se provele simulacije za utjecaj neidealnosti kapacitivnog koeficijenta otvorene transmisivske linije (W_0 -P), koji prikazuje idealnost nabijanja/izbijanja. Iz impedancijskih dijagrama vidljivo je da se kapacitivno ponašanje postiže tek kod vrijednosti kapacitivnog koeficijenta bliskom 0,5 dok kod nižih vrijednosti prevladava difuzijsko ponašanje.

Kako je otvorena transmisivska linija stepeničasta kombinacija velikog broja otpornika i kondenzatora istih vrijednosti, simulirali su se i jednostavniji električni krugovi kako bi se vidjelo koliko odstupaju od same transmisivske linije. Povećanjem broja elemenata u električnom krugu, Nyquistov grafovi poprimaju oblike krivulje slične krivulji transmisivske linije, ali različitog nagiba.

Matematičkim usklađivanjem impedancijskih odziva dva komercijalna superkondenzatora pomoću modela otvorene transmisivske linije određena su svojstva poroznih elektroda. Oba superkondenzatora su proizvođača Eaton Bussman, nominalnih kapaciteta 6 F, ali različitih nominalnih napona- 2,7 V i 3 V. Impedancije su snimane kod različitih napona, 0 V i 2,7 V. Kod oba se superkondenzatora iz Nyquistovog dijagrama primjećuje ponašanje vrlo slično idealnom ponašanju poroznih elektroda. Pri niskim frekvencijama krivulje ne pokazuju u potpunosti vertikalni odziv, odstupaju od idealnosti dok se pri višim frekvencijama vidi karakterističan nagib za porozne elektrode. Kvaliteta matematičke prilagodbe ima najnižu vrijednost za kondenzator nominalnog napona 3 V pri 2,7 V te iznosi $\chi^2 = 2,31 \cdot 10^{-3}$, ali ostale

vrijednosti nisu značajno više. U ovom slučaju može se reći da je prilagodba zadovoljavajuća obzirom na jednostavan električni krug koji je korišten. Najveća odstupanja prilagođene krivulje od eksperimentalnih podataka zapaženo je u srednjem području frekvencija, upravo u području gdje se registriraju kinetički procesi, a koji u ovom radu nisu uzeti u obzir. Vrijednosti otpora elektrolita (R_1) približno su jednake za sve slučajeve što upućuje na isti elektrolit. Ukupan otpor pora (W_o-R) kao i vremenska konstanta (W_o-T) značajno ovise o naponu kod kojeg je snimana impedancija, tj. i ukupni otpor i ukupni kapacitet rastu s naponom. Kapacitivni parametar otvorene transmisijske linije (W_o-P) odstupa od idealnosti, ali ne puno. Nominalni kapacitet koji je dao proizvođač iznosi 6 F, ali se tom kapacitetu oba kondenzatora približavaju tek pri 2,7 V dok su vrijednosti pri 0 V puno niže i iznose manje od 4,2 F za oba kondenzatora. U oba slučaja niži kapacitet ima superkondenzator nominalnog napona 3 V. Razlog tomu jest razlika u debljinama elektroda tj. činjenica da superkondenzator nominalnog napona od 3 V ima manju dubinu pora te zbog toga ima manju ukupnu površinu unutarnjih zidova pora i manji kapacitet.

6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

Simboli:

W -maksimalna skladištena energija (Wh kg^{-1})

U_0 -napon članka (V)

C -kapacitet kondenzatora (F)

P -snaga (Wh kg^{-1})

R –otpor (Ω)

E –potencijal (V)

I –struja (A)

Z -impedancija, *ac* ekvivalent otporu (Ω)

$Z'/Z_{re}/Z(Re)$ --realna komponenta impedancije (Ω)

$Z''/Z_{im}/Z(Im)$ -imaginarna komponenta impedancije (Ω)

j -imaginarna jedinica, $j=\sqrt{-1}$

φ -fazni kut

R_Ω -otpor elektrolita (Ω)

C_{DL} ili C_s -kapacitet električnog dvosloja (F)

R_p -polarizacijski otpor (Ω)

ω -fazni kut

W_O -otvorena transmisijska linija

W_{O-R} – ukupni otpor pora (Ω)

W_{O-T} – vremenska konstanta ekvivalentnog električnog kruga (s)

W_{O-P} – kapacitivni parametar otvorene transmisijske linije

κ -provodnost elektrolita (S cm^{-1})

n –gustoća pora, ukupan broj pora po jedinici površine elektrode (cm^{-2})

d -debljina elektrode (μm)

r -polumjer pora (nm)

A -ukupna površina pora (cm^2)

A_{zid} -ukupno unutarnje oplošje zidova pora (cm^2)

χ^2 -statistički kriterij za kvalitetu matematičke prilagodbe

$Z(\omega)$ -ukupna impedancija (Ω)

Z_p impedancija pora (Ω)

Z_{Ma} -impedancija transmisijske linije (Ω)

Kratice:

EC -elektrokemijski kondenzator

EDLC -superkondenzator na bazi elektrokemijskog/električnog dvosloja

ESR –ekvivalentni serijski otpor (engl. *Equivalent series resistance*)

EIS -elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ac –izmjenična električna struja

dc –istosmjerna električna struja

EEC -električni ekvivalentni krug

CNLS -kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata

exp -mjerene veličine

cal -izračunate veličine

7. LITERATURA

1. Winter, M. and R.J. Brodd, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?* Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4245-4269.
2. Kotz, R. and M. Carlen, *Principles and applications of electrochemical capacitors.* Electrochimica Acta, 2000. **45**(15-16): p. 2483-2498.
3. Brousse, T., et al., *Capacitive and Pseudocapacitive Electrodes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Devices.* Metal Oxides in Supercapacitors, ed. D.P. Dubal and P. GomezRomero. 2017. 1-24.
4. Linden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries.* 1955: p. 164-183,327-433,1011-1167.
5. Lower, S.K., *Electrochemistry, a Chem1 Supplement Text.* 1994.
6. Kurzweil, P., *Electrochemical Double-layer Capacitors.* Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing, ed. P.T. Moseley and J. Garche. 2015. 345-407.
7. Yang, D.F., *Application of Nanocomposites for Supercapacitors: Characteristics and Properties.* Nanocomposites - New Trends and Developments, ed. F. Ebrahimi. 2012. 299-328.
8. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors.* Carbon, 2001. **39**(6): p. 937-950.
9. <http://www.joshuagallaway.com/?p=215>, (pristup 15.07.2019.).
10. K. Magdić et al.: Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda, K.I.
11. Jukić, A., *Osnove elektrokemijske impedancijske spektroskopije.* 2001.
12. https://mafiadoc.com/application-note-ac-1-basics-of-princeton-applied-research_59c65f021723dd7d0ec04779.html, (pristup: 10.07.2019.).
13. <https://www.gamry.com/assets/Application-Notes/Basics-of-EIS.pdf>,(pristup: 10.07.2019.).
14. *ZView® Impedance / gain phase graphing and analysis software operating manual.* 2016.
15. <https://www.researchgate.net/publication/280009629>, (pristup: 10.07.2019.).
16. Belec, M., *Završni rad, Usporedba elektrokemijskih svojstava dva različita superkondenzatora.* Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, 2019.

ŽIVOTOPIS

Lucija Višić rođena je 24.11.1995. godine u Zagrebu. Osnovnu školu započinje 2002., a završava 2010. godine kada upisuje Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga nakon čega nastavlja i fakultetsko obrazovanje na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, smjer Primijenjena kemija. U srpnju 2017. godine obavlja stručnu praksu u Pliva Hrvatska d.o.o. u „ICP“ analitičkom laboratoriju odjela TAPI- Analitika R&D gdje nastavlja raditi kao student od prosinca 2017. sve do završetka diplomskog studija, koji upisuje u rujnu 2017. - Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.