

Redistribucija naboja na elektrodama od aktivnog ugljika

Moržan, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:149:379406>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-07**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

LUKA MORŽAN

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

LUKA MORŽAN

**REDISTRIBUCIJA NABOJA NA ELEKTRODAMA OD
AKTIVNOG UGLJIKA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Dr. sc. Suzana Sopčić

Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, rujan, 2018

Zahvaljujem svom mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na predloženoj temi i savjetima pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić na stručnoj pomoći, savjetima, strpljenju i ugodnoj atmosferi tijekom rada.

Zahvaljujem također svim članovima Zavoda za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

SAŽETAK

U ovome radu uspoređene su karakteristike komercijalnog PowerStor® superkondenzatora te superkondenzatora sastavljenog u laboratoriju te je praćena redistribucija naboja na elektrodama oba superkondenzatora.

Metode kojima su se određivale karakteristike su: ciklička voltometrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i metoda punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Ovim metodama određen je utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja, kapacitet i promjena kapaciteta s vremenom, određena je impedancija i unutarnji otpor te su dobivene krivulje punjenja/pražnjenja za navedene superkondenzatore. Određene karakteristike komercijalnog superkondenzatora su gotovo u svim segmentima bolje od karakteristika sastavljenog superkondenzatora što ukazuje na precizniju izvedbu pri proizvodnji PowerStor® superkondenzatora.

Proces samopražnjenja superkondenzatora određen je parametrima kao što su početni napon i trajanje punjenja. Utvrđen je složeni električni model koji uzima u obzir učinke redistribucije iona koji se javljaju u superkondenzatorima, a istraživanja su pokazala da je utjecaj redistribucije naboja djelomično posljedica pada napona superkondenzatora na otvorenom krugu. Produljeno punjenje ili punjenje manjim strujama omogućuje ionima da se homogenije raspodjele kroz pore zbog čega je smanjen pad napona nakon procesa punjenja superkondenzatora.

Ključne riječi: superkondenzator, ciklička voltometrija, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, metoda punjenja i pražnjenja, redistribucija naboja

ABSTRACT

In this work the comparison of the electric characteristics was carried out for two supercapacitors, the commercial PowerStor® supercapacitor and the laboratory assembled supercapacitor. The effect of the charge redistribution for both supercapacitors was determined. The methods used for determination of the characteristics were: cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the constant current charge/discharge method. Such methods enabled to reveal the influence of the charging currents on the charge redistribution, the capacitance values and their changes in time. Also, the impedance and the internal resistance for both supercapacitors were determined, and the charge/discharge curves were obtained. The electric characteristics of the commercial supercapacitor are almost in each segment better in comparison to the laboratory assembled supercapacitor which indicates the more precise techniques of commercial PowerStor® supercapacitors production.

A self-discharge process of supercapacitors is determined by the initial voltage value and by charging time of supercapacitor. A complex electrical model has been established to consider the redistribution of ions occurring in the supercapacitors. However, experimental studies suggest that the redistribution effects are in part responsible for measured potential decay. Extended charging or charging with lower current values allows ions to allocate themselves more homogeneously throughout the pores so the voltage decay is reduced after charging process of supercapacitor.

Key words: supercapacitor, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, charge/discharge method, charge redistribution

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1. SUPERKONDENZATORI.....	2
2.1.1. Općenito o superkondenzatorima.....	2
2.1.2. Podjela superkondenzatora.....	4
2.1.3. Sastav superkondenzatora.....	5
2.1.4. Karakteristike superkondenzatora.....	6
2.1.5. Primjena superkondenzatora.....	7
2.2. SAMOPRAŽNENJE SUPERKONDENZATORA I REDISTRIBUCIJA NABOJA.....	7
2.3. METODOLOGIJA.....	9
2.3.1. Ciklička voltimetrija.....	9
2.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	10
2.3.3. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	12
3.1. OPČENITE NAPOMENE.....	12
3.2. PROCEDURA TESTIRANJA.....	13
3.2.1. Sastavljeni superkondenzator.....	14
3.2.2. Komercijalni superkondenzator.....	15
3.2.3. Određivanje parametara iz metode punjenja i pražnjenja superkondenzatora.....	16
4. REZULTATI.....	17
4.1. SASTAVLJENI SUPERKONDENZATOR.....	17
4.1.1. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja.....	17
4.1.2. Kapacitet u ovisnosti o vremenu držanja na nominalnom naponu.....	18
4.1.3. Nyquistovi dijagrami.....	19
4.1.4. Krivulje punjenja i pražnjenja kod raznih struja.....	21
4.1.5. Kapacitet i unutarnji otpor.....	24
4.2. KOMERCIJALNI SUPERKONDENZATOR.....	25
4.2.1. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja.....	25
4.2.2. Kapacitet u ovisnosti o vremenu držanja na nominalnom naponu.....	26
4.2.4. Nyquistovi dijagrami.....	28
4.2.3. Krivulje punjenja i pražnjenja kod raznih struja.....	29
4.2.5. Kapacitet i unutarnji otpor.....	34
5. RASPRAVA.....	35
6. ZAKLJUČAK.....	43
7. LITERATURA.....	44
8. ŽIVOTOPIS.....	46

1. UVOD

Glavne značajke uređaja za pohranu električne energije su gustoća energije i gustoća snage. Količina energije koju uređaj može pohraniti po jedinici volumena uređaja naziva se gustoća energije, dok se gustoća snage definira kao energija koju uređaj može predati trošilu u jedinici vremena po jedinici volumena uređaja. U ovu skupinu uređaja pripadaju i superkondenzatori koji se još nazivaju i elektrokemijski kondenzatori. Oni se ističu velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti što im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima. Glavni nedostatak superkondenzatora je mala količina energije koja se može uskladištiti u usporedbi s galvanskim člancima i baterijama. U svrhu povećanja količine uskladištene energije kod superkondenzatora istražuju se različiti aktivni materijali među kojima pripada i grafen. Najčešće se koriste kompoziti grafena u kombinaciji s materijalima poput vodljivih polimera te metalnih oksida. Prisutnost grafena osigurava dobru električnu provodnost aktivnog materijala te visok stupanj poroznosti što značajno može unaprijediti svojstva aktivnih materijala u izvorima energije. Pokazalo se da su specifični kapaciteti dobiveni kod kompozita veći u odnosu na kapacitet čistog vodljivog polimera ili metalnog oksida. Moguće je upotrijebiti i čisti grafen međutim dobivene vrijednosti specifičnog kapaciteta su znatno niže od teorijski moguće vrijednosti. [1] Drugi vrlo važan nedostatak superkondenzatora je relativno brzo samopražnjenje koje se očituje kao smanjenje napona dok superkondenzator nije u funkciji i drži se na otvorenom krugu. Samopražnjenje je efekt koji je potrebno smanjiti u što većoj mjeri da se spriječi gubitak uskladištene energije. Uzroci samopražnjenja mogu biti različiti što uključuje postojanje sporednih elektrokemijskih reakcija ali također i redistribucija naboja unutar pora ugljikovih elektroda.

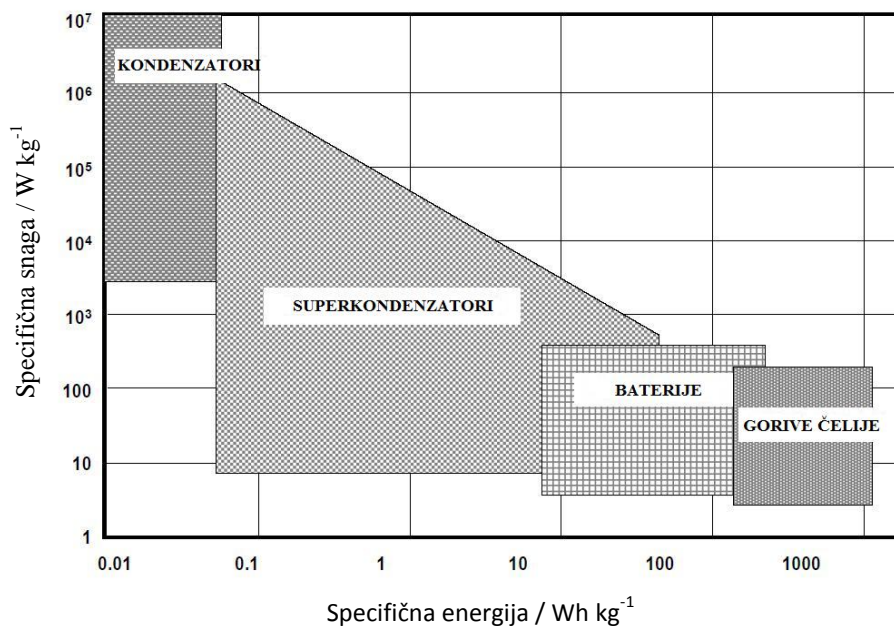
Svrha ovog rada bila je usporediti karakteristike komercijalnog PowerStor[®] superkondenzatora i superkondenzatora sastavljenog u laboratoriju te između ostalog odrediti koja je razlika u redistribuciji naboja između ove dvije vrste superkondenzatora. Karakteristike oba superkondenzatora određivane su metodom cikličke voltametrije, metodom punjenja i pražnjenja te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SUPERKONDENZATORI

2.1.1. Općenito o superkondenzatorima

Elektrokemijski izvori energije pretvaraju kemijsku energiju u električnu. Njihova uloga je dvostruka jer služe kao izvori električne energije i spremnici električne energije. Superkondenzatori koji se još nazivaju i elektrokemijski kondenzatori, ističu se velikom gustoćom snage koju mogu isporučiti što im daje prednost pred ostalim elektrokemijskim spremnicima i pretvornicima. No, mala količina energije koja se može uskladištiti je glavni nedostatak superkondenzatora (slika 2.1.). [2]



Slika 2.1. Ragoneov dijagram [4].

Kapacitet kondenzatora, C , govori o količini naboja, Q , koji se može skladištiti po jediničnom naponu, U .

$$Q = CU \quad (1)$$

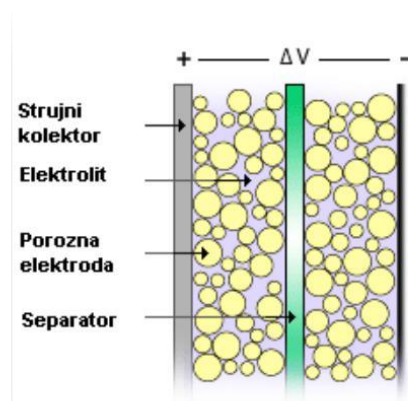
Kapacitet se izražava u Faradima [F], [C/V]. Proporcionalan je površini elektroda, A , i obrnuto proporcionalan udaljenosti između elektroda, d , a ovisi i o umnošku permitivnosti vakuumu, ϵ_0 i permitivnosti dielektrika koji se nalazi u kondenzatoru, ϵr :

$$C = \epsilon_0 \epsilon r \frac{A}{d} \quad (2)$$

Rad superkondenzatora temelji se na istim principima kao i rad konvencionalnih kondenzatora. Međutim, razvojem tehnologije omogućena je izvedba kondenzatora značajno većih površina elektroda i manjeg razmaka među njima zbog čega je povećan kapacitet i količina energije koju je moguće pohraniti u kondenzator pri jednakom iznosu napona.

Dok su superkondenzatori u mogućnosti pohraniti mnogo više energije od standardnih kondenzatora, oni su ograničeni u maksimalnom naponu koji se može postići. Kod klasičnih kondenzatora mogu se postići naponi i do nekoliko stotina volti, ali superkondenzatori su općenito ograničeni na napon do 3 V. Međutim, povezivanjem superkondenzatora u seriju napon se može povećati do željene vrijednosti.

Superkondenzatori se sastoje od dvije elektrode, elektrolita i separatora (slika 2.2). Elektrode su načinjene od visoko vodljivog materijala velike površine. Razdvojene su membranom (separatorom) koja osigurava prolaz iona, no sprječava gibanje elektrona čime se ostvaruje električna izolacija između dvaju elektroda. [1,2,3]



Slika 2.2. Pojednostavljena shema superkondenzatora [17].

Kako bi se proizveo superkondenzator dobrih svojstava, moraju biti zadovoljeni slijedeći uvjeti: velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, velika elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika površina elektroda te mala debljina separatora i elektroda. [2,4]

Energija uskladištena u superkondenzatoru, W , može se izraziti preko slijedećeg izraza:

$$W = \frac{1}{2}CU^2 \quad (3)$$

gdje je C kapacitet kondenzatora, [F], a U je napon, [V].

Snaga, P , je omjer energije i vremena:

$$P = \frac{W}{t} \quad (4)$$

2.1.2. Podjela superkondenzatora

Superkondenzatori se s obzirom na način pohrane naboja dijele na elektrokemijske dvoslojne kondenzatore (EDLC – electrochemical double layer capacitor) i pseudo-kondenzatore .

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori pohranjuju energiju razdvajanjem naboja u elektrokemijskom dvosloju na granici faza elektroda/elektrolit. Na elektrodama se ne odvijaju redoks reakcije već se procesi punjenja ili pražnjenja superkondenzatora odvijaju fizikalnim putem. Zbog toga su procesi punjenja odnosno pražnjenja EDLC-a brži u usporedbi s galvanskim člancima, što im omogućuje veliku snagu. Kod ove vrste superkondenzatora elektrode su izrađene najčešće od aktivnog ugljika koji osigurava veliku površinu u svrhu postizanja visokih vrijednosti specifičnog kapaciteta.

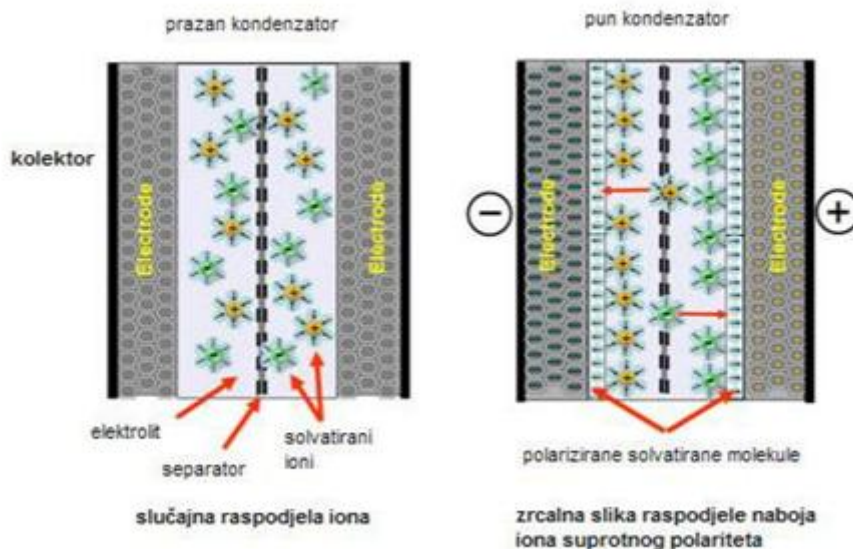
Superkondenzatori koji pohranjuju energiju brzim i reverzibilnim redoks reakcijama nazivaju se pseudokondenzatori. Pseudokondenzatori mogu pohraniti veće količine energije po masi

jer nabijanje/izbijanje pseudokondenzatora nije ograničeno samo na granicu faza elektroda/elektrolit za razliku od EDLC-a u kojem su elektrode načinjene samo od aktivnog ugljika. [2,4]

2.1.3. Sastav superkondenzatora

Najzastupljeniji materijali koji se koriste za izradu elektroda superkondenzatora su metalni oksidi, vodljivi polimeri i razne vrste ugljika. U postupku izrade superkondenzatora najvažnije je pronaći jeftini a stabilan materijal kojeg karakteriziraju visoke vrijednosti specifičnog kapaciteta. Superkondenzatori za visokoenergetsku primjenu zahtijevaju ugljične elektrode prikladne geometrije pora i površine načinjene od aktivnog ugljena ili ugljičnih vlakana nanometarskih dimenzija. Ugljični materijal nanosi se u obliku paste na metalnu podlogu što s druge strane dovodi do značajnog povećanja kontaktnog otpora. Kako bi se smanjio utjecaj kontaktnog otpora, ugljični materijal često se kombinira s vodljivim dodatcima. [2,4]

Superkondenzator se sastoji od dvije metalne elektrode na koje je nanesen aktivni materijal, a između ovako formiranih elektroda se nalazi membrana uronjena u elektrolit. Aktivni ugljik nije najpovoljniji materijal za primjenu u superkondenzatorima jer su dimenzije iona u otopini često veće nego pore u aktivnom ugljenu. Iz tog razloga se aktivni materijal ne može u potpunosti iskoristiti, a time je ograničen specifični kapacitet. Današnja su istraživanja usmjerena pronalazanju materijala s još većom aktivnom površinom. Djelatna je površina običnog ugljenog praška reda veličine $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a onog aktivnog, ovisno o tehnologiji proizvodnje, u rasponu je od 1000 do $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Osim u obliku praška, aktivni materijali za superkondenzatore se izrađuju i u obliku vlakana, pletiva, paste ili tankog filma. Dodaje im se do 20 % veziva (teflon, celuloza itd.) radi bolje kompaktnosti elektrode. Debljina sloja na pojedinoj elektrodi može biti od 10 mikrometara (tanki film) do 100 mikrometara (debeli film). Kod tankog filma unutarnji otpor određen je otporom elektrolitom, a kod debelog filma ovisi o poroznosti sloja. [2,4]



Slika 2.3. Shema procesa punjenja i pražnjenja superkondenzatora [17].

Kako bi se izbjegao kratki spoj između dviju suprotnih elektroda kondenzatora, potrebno je prilikom dizajna koristiti porozni separator kao razdjelnik. Ovisno o izboru elektrolita, separator bi trebao biti tanak i izrazito porozan kako bi održavao rezultirajući otpor niskim. Također, bitno je prilikom odabira separatora imati na umu i njegovu mehaničku stabilnost kao i volumen. Separatori su najčešće načinjeni od celuloze i ojačani polimernim vlaknima. [2]

Najčešće korišteni tekući elektroliti su kalijev hidroksid (KOH) i sumporna kiselina (H_2SO_4) kod kojih se postiže napon od samo 1,23 V. Zbog toga je gustoća energije superkondenzatora s organskim elektrolitom, kod kojih se postižu naponi od 2-3 V, oko četiri puta veća od gustoće energije superkondenzatora s vodenim elektrolitom što proizlazi iz jednadžbe 2.3. [2,4]

2.1.4. Karakteristike superkondenzatora

Iz Ragoneovog dijagrama, vidljivo je da superkondenzatori zauzimaju područje između konvencionalnih kondenzatora i baterija. Unatoč značajno većim kapacitetima u odnosu na konvencionalne kondenzatore, superkondenzatori još uvijek ne postižu vrijednosti gustoće energije galvanskih članaka te gorivih članaka. Osnovni uvjeti koje moraju zadovoljiti

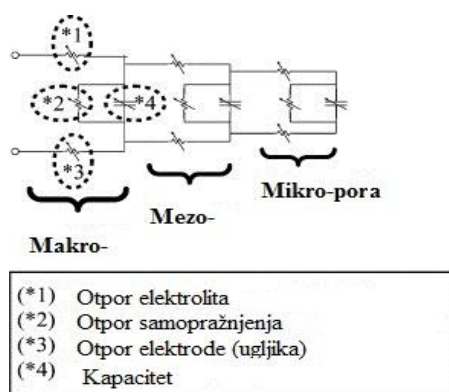
superkondenzatori su sljedeći: velika elektronska otpornost separatora, velika elektronska vodljivost elektroda, velika ionska vodljivost elektrolita i separatora, mala debljina separatora i elektroda, te velika površina elektroda. Superkondenzatore karakteriziraju sljedeća električna svojstva: velike struje izbijanja, dugi vijek trajanja, široki raspon radne temperature, velika specifična snaga, brzo nabijanje velikim strujama. Isto tako imaju izrazito dobra fizička svojstva kao što su: mala masa, otpornost na udarce i vibracije, ne sadrži teške metale, nije potrebno održavanje. [4]

2.1.5. Primjena superkondenzatora

Superkondenzatori se koriste kao izvori energije za integrirane memorije ili mikroprocesore koji ne zahtijevaju održavanje. U superkondenzatore većih dimenzija ubrajaju se regulacija opterećenja električnih i hibridnih vozila, starteri konvencionalnih vozila, primjene u telekomunikacijama te za skladištenje regenerativne energije kočenja. Superkondenzatori su prikladan izvor energije kad god je trošilo potrebno predati veliku snagu ili pohraniti energiju. Mogu se koristiti u potrošačkoj elektronici koja zahtjeva velike impulse snage. Tada superkondenzatori omogućuju produljenje života postojećih baterija ili korištenje jeftinijih baterija u proizvodnji uređaja. Primjer ovakvih uređaja su razni električni alati, digitalni fotoaparati, kamere, igračke i mobilni uređaji. Veliko područje primjene superkondenzatora je industrija gdje se koriste u regulaciji kvalitete snage, pohrani električne energije u solarnim i vjetroelektranama ili kao rezervno napajanje elektroničkih uređaja. Očekuje se skoro primjena superkondenzatora u kontroli stabilnosti elektroenergetskih mreža i sustava. [4]

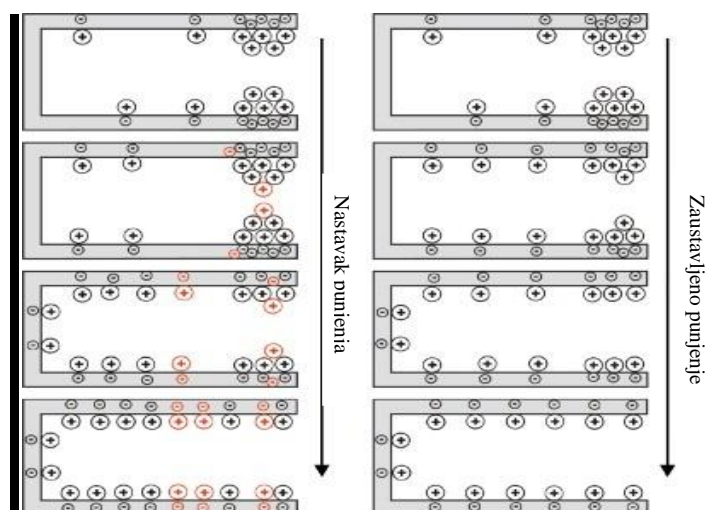
2.2. SAMOPRAŽNENJE SUPERKONDENZATORA I REDISTRIBUCIJA NABOJA

Ekvivalentni strujni krug superkondenzatora razvijen je na de Levie-ovom modelu poroznih elektroda. Predloženim modelom moguće je s velikom pouzdanošću predvidjeti ponašanje EDLC-a u različitim uvjetima. Osnovna shema modela prikazana je na slici 2.4. [6]



Slika 2.4. Ekvivalentni krug EDLC-a s različitim otporima i kapacitetom [9].

Jedan od značajnijih nedostataka superkondenzatora je relativno veliko samopražnjenje koje može biti uzrokovano paralelnim elektrokemijskim reakcijama ili redistribucijom naboja unutar poroznih elektroda. Kada je superkondenzator izložen kratkom intenzivnom naboju od nekoliko stotina ampera, većina naboja se prvo smješta u makro-pore. Zbog toga dolazi do koncentracijskog gradijenta iona u sustavu što je uzrok daljnjoj redistribuciji iona kroz pore. Stoga se određeni pad napona otvorenog kruga nakon punjenja u trajanju od 15 minuta ne pripisuje stvarnom gubitku naboja već je to posljedica efekta redistribucije iona unutar pora iz područja visoke koncentracije unutar makro-pora do područja manje ionske koncentracije u mezo i mikro-porama. Tek nakon 10-15 sati stajanja superkondenzatora na otvorenom krugu pad napona je posljedica gubitka naboja uslijed sporednih reakcija. Ilustracija modela ionske distribucije prikazana je na slici 2.5. [6,8,9]

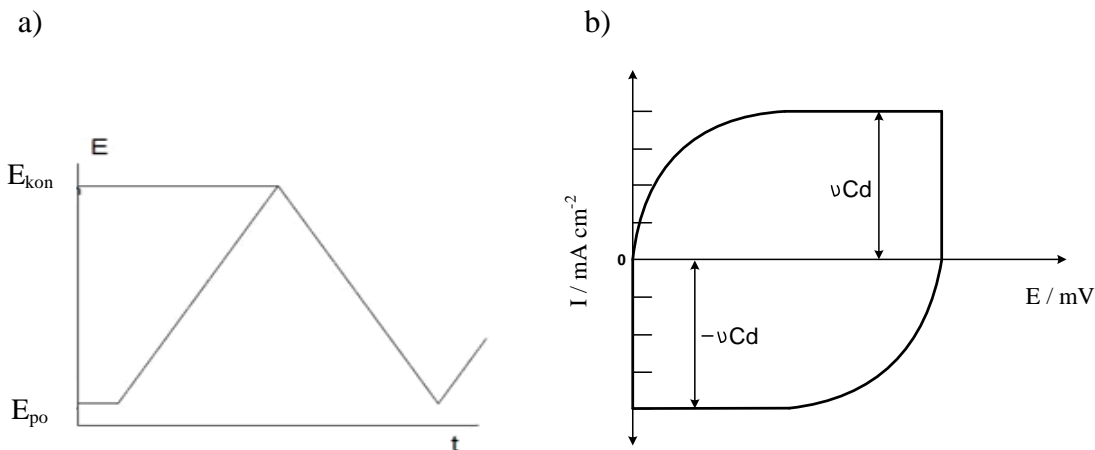


Slika 2.5. Shema modela distribucije iona za različita vremena punjenja: lijevo, dugo punjenje; desno, kratko punjenje [9].

2.3. METODOLOGIJA

2.3.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika mjerenja u kojima je signal pobude linearno promjenjiv potencijal, a signal odziva struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja smjer. Oblik i vremenska ovisnost amplitude signala pobude može biti različita. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag. Rezultat je ovakve linearne trokutaste pobude elektrokemijska reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja ($I-E$ krivulja). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa je ova tehnika pogodna za ispitivanje kako sporih tako i vrlo brzih elektrodnih reakcija. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji prikazani su na slikama 2.6 (a i b). [1,5,10]



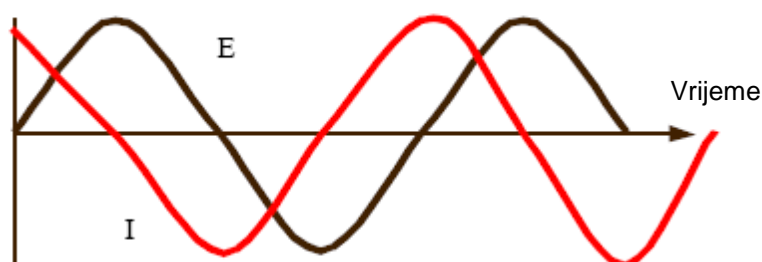
Slika 2.6. a) Signal pobude u cikličkoj voltametriji

b) Signal odziva elektrode koja se ponaša kao superkondenzator [11].

2.3.2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

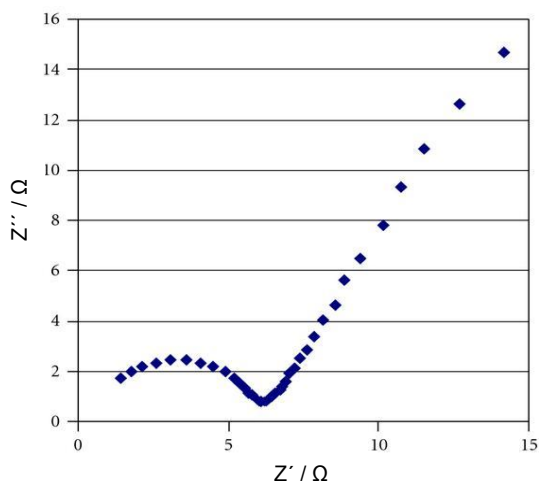
Impedancijska mjerenja koriste kao pobudu izmjenične signale male amplitude u širokom području frekvencija. Mnogi procesi koji se odvijaju na površinama mogu apsorbirati električnu energiju koja potječe od vremenskog pomaka i faznog kuta između pobude i odziva. U EIS mjerenjima sinusni ili kosinusni val izmjenične struje sa veličinom I i frekvencijom f se obično koristi kao ulaz. Izlaz se bilježi kao naponski odziv s veličinom $E(f)$ i faznim kutom $\varphi(f)$ u odnosu na struju. Omjer između napona $E(f)$ i struje $I(t)$ naziva se impedancija $Z(f)$, koja je kompleksna veličina sastavljena od realne komponente – u fazi (Z_r) i imaginarne komponente – izvan faze (Z_{im}).

$$Z(f) = Z_r(f) + i Z_{im}(f) \quad (5)$$

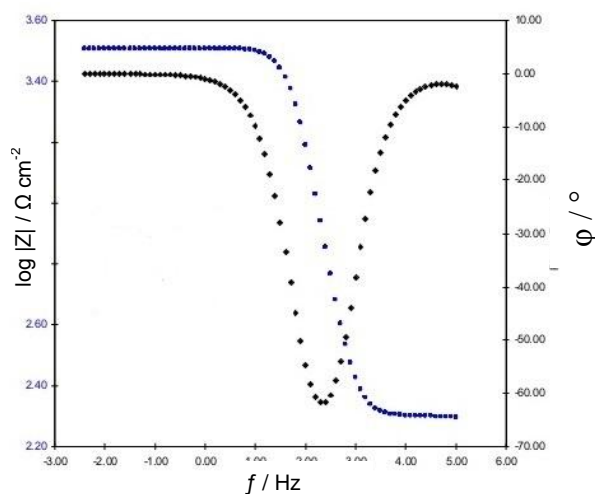


Slika 2.7. AC val za narinuti potencijal, E , i rezultirajuću struju, I [7].

Podaci dobiveni EIS metodom mogu se prikazati u različitim oblicima. Najčešći su Nyquistov i Bodeov prikaz. Nyquistov impedancijski spektar je grafički prikaz rezultata impedancije u kompleksnoj ravnini i predstavlja ovisnost imaginarne komponente impedancije (Z'') na y-osi u odnosu na realnu komponentu impedancije (Z') na x-osi za svaku pobudnu frekvenciju (ω). Nyquistov dijagram prikazan je na slici 2.8. Bodeov dijagram je drugi način prikazivanja impedancijskog spektra koji prikazuje ovisnost logaritma impedancije $|Z|$, i faznog kuta φ , o logaritmu frekvencije, f . Na slici 2.9 prikazan je Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. [7]



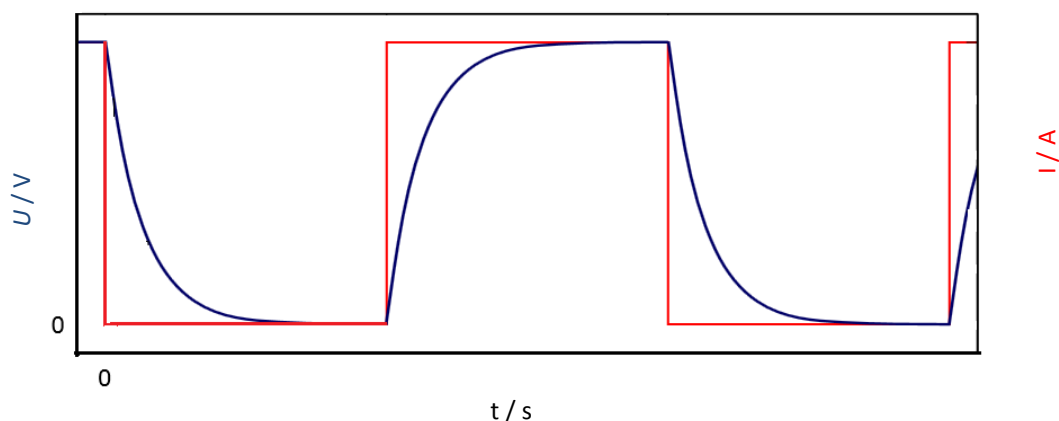
Slika 2.8. Nyquistov dijagram EDLC-a [12].



Slika 2.9. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav [13].

2.3.3. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora

Metoda punjenja i pražnjenja osniva se na principu kronopotenciometrijske elektrokemijske metode, a koja se koristi za istraživanje strukture elektrokemijskog dvosloja. Kod kronopotenciometrije, signal pobude je konstantni strujni puls, a odziv je promjena potencijala, E , s vremenom, t (slika 2.10). [10]



Slika 2.10. Signal pobude i odziva za punjenje i pražnjenje superkondenzatora [14].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3. 1. OPĆENITE NAPOMENE

U ovom radu testirana su dva superkondenzatora od kojih je jedan komercijalni superkondenzator, a drugi superkondenzator koji je sastavljen u laboratoriju (sastavljeni superkondenzator).

Sastavljeni superkondenzator izrađen je od elektrodnog materijala kojeg čini:

w (aktivni ugljik, AC) = 60 %

w(acetilensko crnilo, CB) = 20 %

w(poliviniliden florid, PVDF) = 20 %

Sloj elektrodnog materijala nanesen je na strujni kolektor od aluminijske folije (proizvođača Gelon Lib Group) debljine, $d = 18 \mu\text{m}$, te prekrivene tankim slojem ugljika debljine, $d = 1 \mu\text{m}$ s obje strane folije. Kao separator korišten je filter papir od staklastih vlakana debljine, $d = 250 \mu\text{m}$, a kao elektrolit korištena je otopina $0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{NPF}_6$ (tetrabutilamonijev heksafluorofosfat) u acetonitrilu. Površina svake od elektroda je bila 2 cm^2 , dok je ukupna masa elektrodnog materijala na svakoj elektrodi iznosila $3,027 \text{ mg/cm}^2$. Radni napon sastavljenog superkondenzatora bio je 2,5 V. Da bi sastavljeni superkondenzator imao što manji otpor odnosno što bolji kontakt između elektrode i elektrodnog materijala, umetnut je u kućište za stezanje (slika 3.2) te zategnut silom od 5 Nm uz pomoć momentnog ključa.

Komercijalni superkondenzator nabavljen je od proizvođača PowerStor[®] a njegove nazivne karakteristike su prikazane u tablici 3.1.

Tablica 3.1. Prikaz karakteristika komercijalnog PowerStor[®] superkondenzatora.

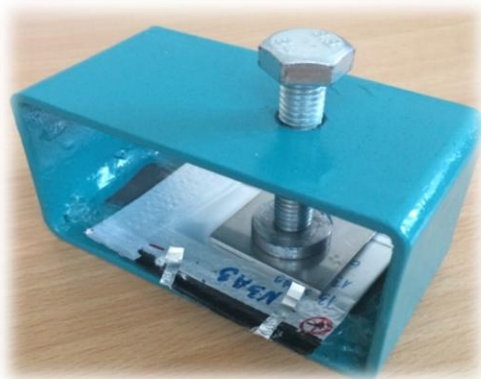
Kapacitet	6 F
Radni napon	2.7 V
Ekvivalentni serijski otpor	0.1 Ω
Tolerancija kapaciteta	-10% do +30% (20°C)
Temperaturni opseg	-25°C do 70°C

3.2. PROCEDURA TESTIRANJA

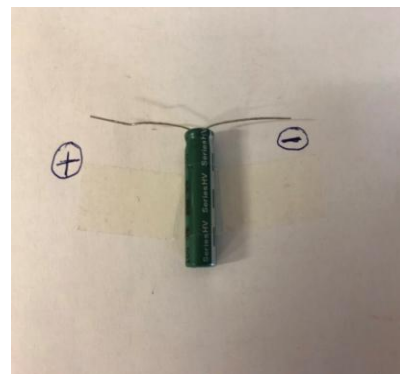
Superkondenzatori su testirani na potenciostatu Biologic SP-200 prikazanom na slici 3.1, a testirani superkondenzatori prikazani su na slikama 3.2 i 3.3.



Slika 3.1. Biologic SP-200 potenciostat



Slika 3.2. Sastavljeni superkondenzator u kućištu za stezanje



Slika 3.3. Komercijalni superkondenzator PowerStor®

3.2.1. Sastavljeni superkondenzator

3.2.1.1. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja

Superkondenzator je najprije ispražnjen do 1,25 V strujom $I = 5 \text{ mA}$ te je držan na istom naponu 1 sat. Kondenzator je zatim punjen do 2,5 V strujama $I = 50 \mu\text{A}$, $500 \mu\text{A}$, 1 mA , 2 mA , 5 mA , 10 mA , 20 mA i ponovno s $500 \mu\text{A}$. Nakon punjenja sniman je napon na otvorenom krugu u trajanju od sat vremena.

3.2.1.2. Kapacitet u ovisnosti o vremenu držanja na nominalnom naponu

Sastavljeni superkondenzator punjen je do 2,5 V strujom jakosti $I = 5 \text{ mA}$ te je držan na 2,5 V. Zatim je sniman metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije uz konstantni potencijal (PEIS) tijekom prvih sat vremena svakih 5 minuta, a idućih 5 sati snimanje je provedeno svakih 30 minuta. PEIS metoda snimana je na potencijalu od 2,5 V, uz amplitudu, $A = \pm 5 \text{ mV}$ u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz. Kapacitet je izračunat iz vrijednosti imaginarne impedancije, Z_{im} pri najnižoj frekvenciji od 10 mHz (jednadžba 6).

$$C = \frac{1}{2\pi fZ''} \quad (6)$$

3.2.1.3. Krivulje punjenja i pražnjenja kod raznih struja

Najprije je superkondenzator pražnjen do 1,25 V strujom jakosti $I = 5 \text{ mA}$ te je držan na istom naponu 1 sat. Kondenzator je zatim punjen do 2,5 V i pražnjen do 1,25 V strujama jakosti $I = 50 \mu\text{A}$, $500 \mu\text{A}$, 1 mA , 2 mA , 5 mA , 10 mA , 20 mA i ponovno s $500 \mu\text{A}$. Na svakoj struji napravljena su tri ciklusa punjenja i pražnjenja.

3.2.2. Komercijalni superkondenzator

3.2.2.1. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja

Najprije je superkondenzator pražnjen do 1,35 V strujom jakosti $I = 10$ mA te je napon držan na toj vrijednosti 1 sat. Zatim je strujama jakosti $I = \{20, 50, 100, 200, 500$ i ponovo 20 mA} komercijalni superkondenzator je punjen do 2,7 V. Nakon punjenja prvo je sniman napon na otvorenom krugu svakih 0,02 s prvih 10 sekundi, a zatim je sniman napon u otvorenom krugu svaku sekundu sljedećih 35 minuta.

3.2.2.2. Kapacitet u ovisnosti o vremenu držanja na potencijalu otvorenog kruga

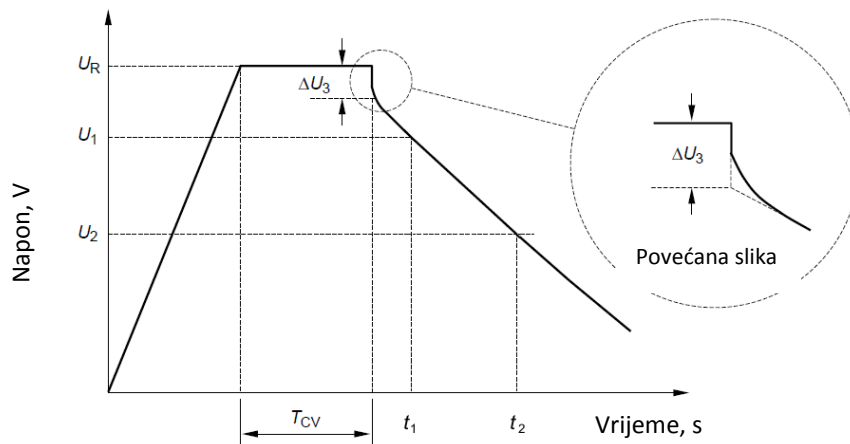
Komercijalni superkondenzator je prvo punjen strujom $I = 100$ mA na napon od 2,7 V te je držan na istoj vrijednosti napona tijekom sat vremena. Nakon isteka vremena od 1 h, kroz kondenzator ne teče električna struja, odnosno kondenzator je na potencijalu otvorenog kruga. Potom je snimljena elektrokemijska impedancijska spektroskopija na otvorenom strujnom krugu. Da bi to bilo moguće EIS metoda se morala provesti strujnom pobudom pri čemu je praćen napon. Takav način snimanja impedancije naziva se galvanostatska elektrokemijska impedancijska spektroskopija, odnosno GEIS. Vrijednost struje morala je biti 0 jer se samo tako neće prisilno mijenjati napon kondenzatora koji se nalazi na potencijalu otvorenog kruga, odnosno na vrijednosti 2,7 V. GEIS metoda snimljena je na struji jakosti $I_s = 0$ mA uz strujnu pobudu tj. amplitudu od $I_A = \pm 10$ mA tijekom prvih sat vremena svakih 5 minuta, a idućih 20 sati snimanje je provedeno svakih 30 minuta. Područje frekvencija u kojem je snimana impedancija je od 200 kHz do 50 mHz. Kapacitet komercijalnog superkondenzatora izračunat je pomoću MatLab programa na principu jednadžbe (7).

3.2.2.3. Krivulje punjenja i pražnjenja kod raznih struja

Prije početka testiranja, superkondenzator je ispražnjen do 1,35 V strujom $I = 10$ mA, te držan na istom naponu 1 sat. Strujama jakosti $I = 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200$ i 500 mA kondenzator je najprije punjen do 2,7 V, a zatim je pražnjen na 1,35 V. Sa svakom strujom ciklus punjenja i pražnjenja je napravljen tri puta.

3.2.3. Određivanje parametara iz metode punjenja i pražnjenja superkondenzatora

Superkondenzator se priključi na potenciostat i programira se ciklus mjerenja prema slici 3.4.



Slika 3.4. Mjerenje kapaciteta i unutarnjeg otpora [7].

3.2.3.1. Mjerenje kapaciteta

Superkondenzator se najprije puni do nominalnog napona U_R , a struja punjenja određuje se prema nominalnom serijskom otporu i radnom naponu tako da se kondenzator puni s 95% efikasnošću: $I_c = U_R / 38R_N$. Zatim se kondenzator puni konstantnim naponom U_R u trajanju od $T_{CV} = 300$ s. Kondenzator se nakon toga prazni do vrijednosti napona $U = 0.5U_R$. Struja pražnjenja određuje se prema nominalnom serijskom otporu i radnom naponu tako da se kondenzator puni s 95% efikasnošću: $I_d = U_R / 40R_N$. Obzirom da je kapacitet mjera količine električnog naboja kojeg kondenzator može pohraniti pri određenom naponu i određen je izrazom $C = q / U$, a $q = I t$, kapacitet je izračunat prema jednadžbi (7) gdje je $U_1 = 0.9 U_R$ i $U_2 = 0.7 U_R$:

$$C = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \quad (7)$$

3.2.3.2. Izračunavanje unutarnjeg otpora

Unutarnji otpor se izračunava prema izrazu (8) gdje je ΔU_3 propad napona u trenutku početka pražnjenja. [7]

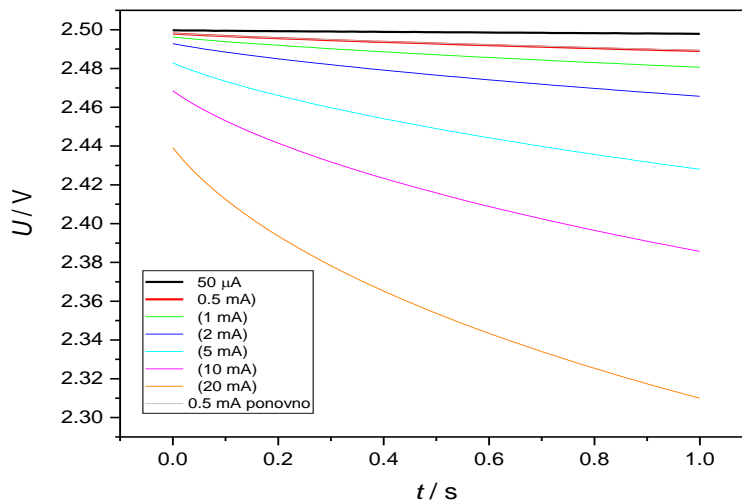
$$R = \frac{\Delta U_3}{I_d} \quad (8)$$

4. REZULTATI

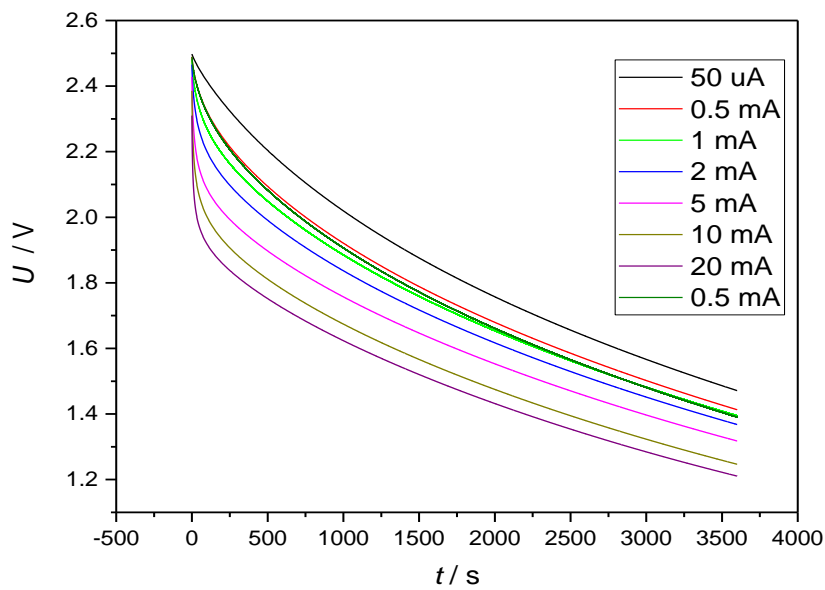
4.1. SASTAVLJENI SUPERKONDENZATOR

4.1.1. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja

Ovisnost napona o struji punjenja na otvorenom krugu za prvu sekundu je prikazan na slici 4.1 a za sljedećih sat vremena na slici 4.2. Napon sastavljenog superkondenzatora opada na otvorenom strujnom krugu, a njegov pad je proporcionalan struji punjenja. Drugim riječima, što je manja struja kojom se puni kondenzator, pad napona će biti sporiji.



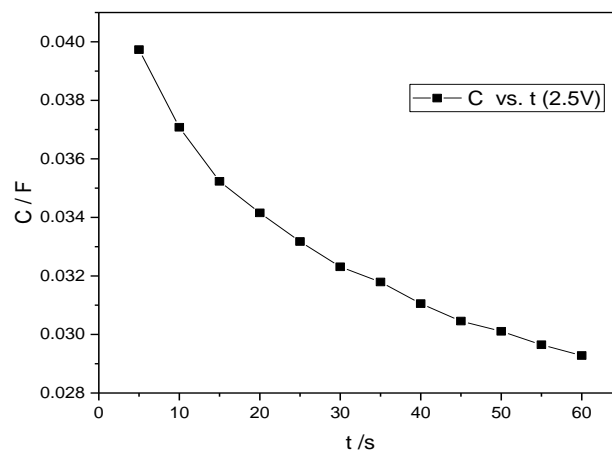
Slika 4.1. Napon u ovisnosti o vremenu na otvorenom krugu u prvoj sekundi nakon punjenja



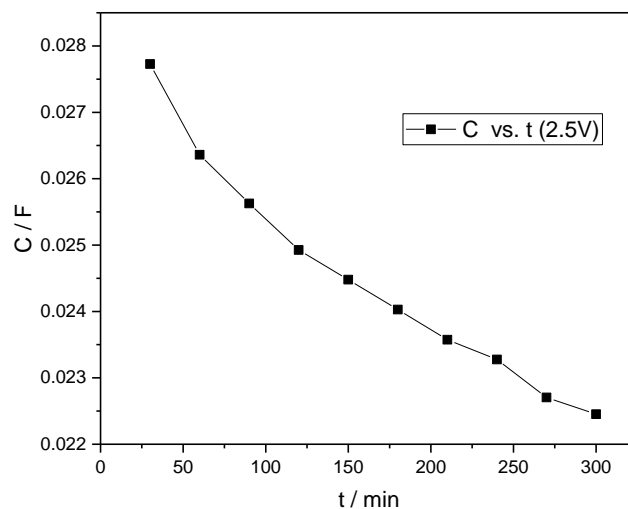
Slika 4.2. Napon u ovisnosti o vremenu na otvorenom krugu tijekom jednog sata nakon punjenja

4.1.2. Kapacitet u ovisnosti o vremenu držanja na nominalnom naponu

Promjena kapaciteta superkondenzatora o vremenu držanja na nominalnom naponu tijekom prvih sat vremena prikazana je na slici 4.3 a promjena kapaciteta u idućih 5 sati je prikazana na slici 4.4. Kapacitet superkondenzatora se smanjuje s vremenom.



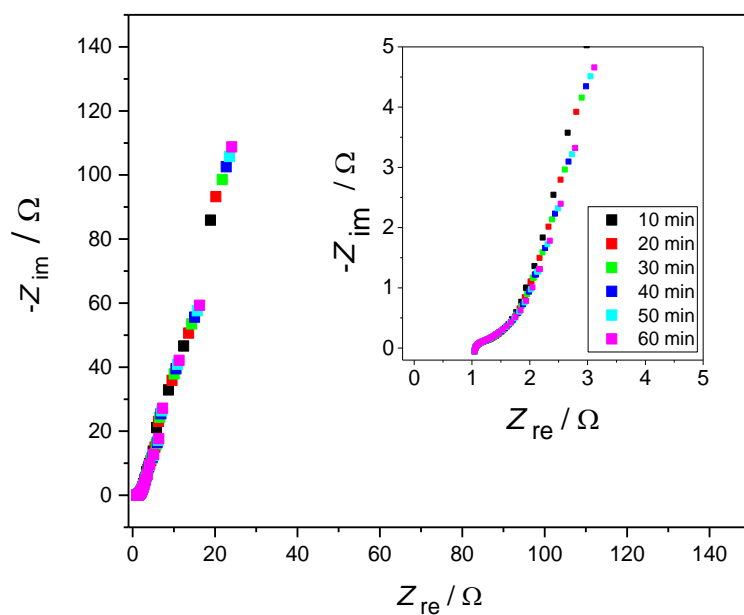
Slika 4.3. Ovisnost kapaciteta superkondenzatora o vremenu držanja superkondenzatora na naponu od 2.5 V unutar prvih sat vremena od punjenja.



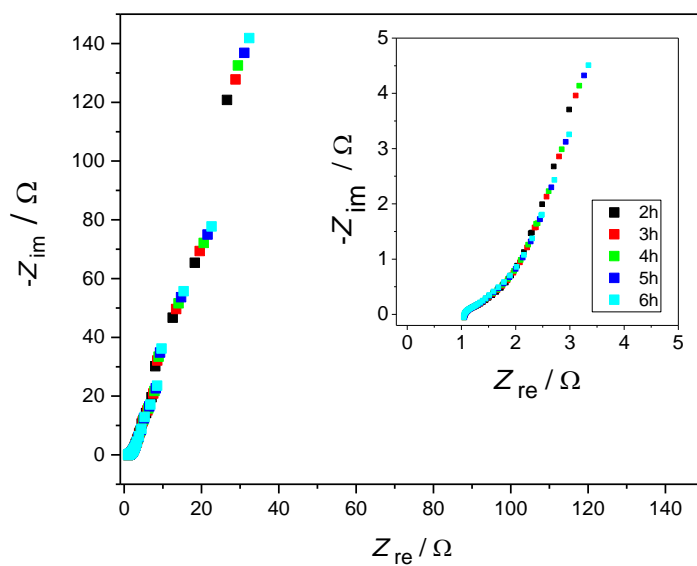
Slika 4.4. Ovisnost kapaciteta superkondenzatora o vremenu držanja superkondenzatora na naponu od 2.5 V idućih 5 sati.

4.1.3. Nyquistovi dijagrami

Na slici 4.5 prikazan je Nyquistov dijagram sastavljenog superkondenzatora za prvih sat vremena s različitim vremenom držanja sastavljenog superkondenzatora na 2,5 V, a na slici 4.6 Nyquistov dijagram za preostalih 6 sati. Imaginarna komponenta impedancije sastavljenog superkondenzatora raste s vremenom držanja kondenzatora na nominalnom naponu. Drugim riječima, što je držanje na određenom naponu dugotrajnije, impedancija kondenzatora je veća.



Slika 4.5. Nyquistov dijagram sastavljenog superkondenzatora snimljen tijekom 1 sata držanja kondenzatora na naponu od 2,5 V

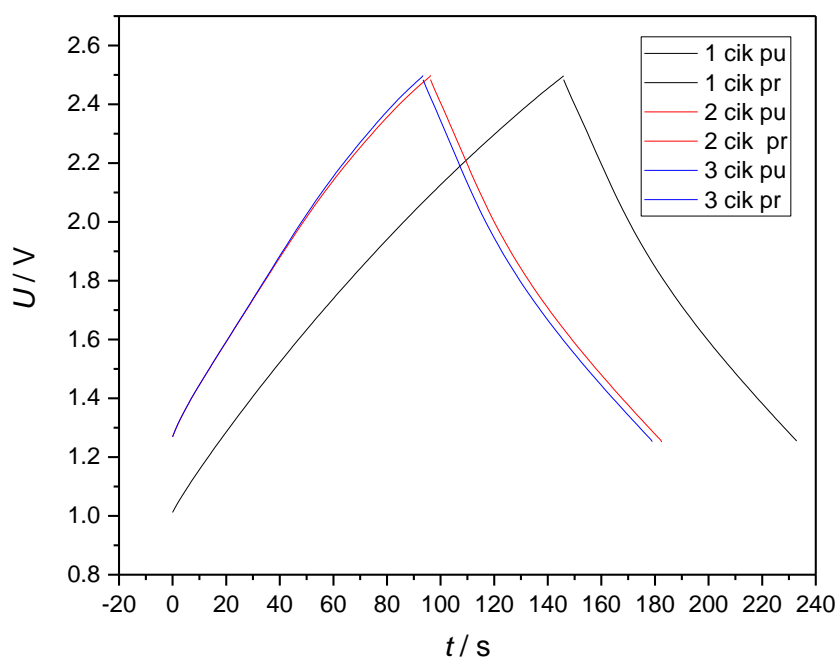


Slika 4.6. Nyquistov dijagram sastavljenog superkondenzatora snimljen tijekom 6 sati držanja kondenzatora na naponu od 2,5 V

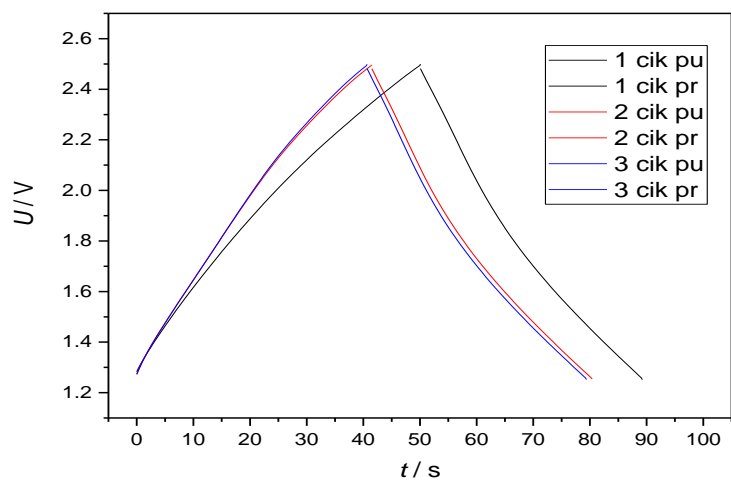
4.1.4. Krivulje punjenja i pražnjenja kod raznih struja

Na slici 4.7 prikazana su tri uzastopna ciklusa punjenja i pražnjenja konstantnom strujom od 0,5 mA. Punjenje/pražnjenje se odvijalo u području napona od 1,25 – 2,50 V. Punjenje superkondenzatora rezultira porastom napona za koji se vidi da odstupa od linearnosti što ukazuje na postojanje diferencijalnog kapaciteta tj. da kapacitet superkondenzatora ovisi o primijenjenom naponu. Vrijeme potrebno za punjenje/pražnjenje a sukladno tome i integralni kapacitet opada s brojem ciklusa. Najveći pad je između prvog i drugog ciklusa.

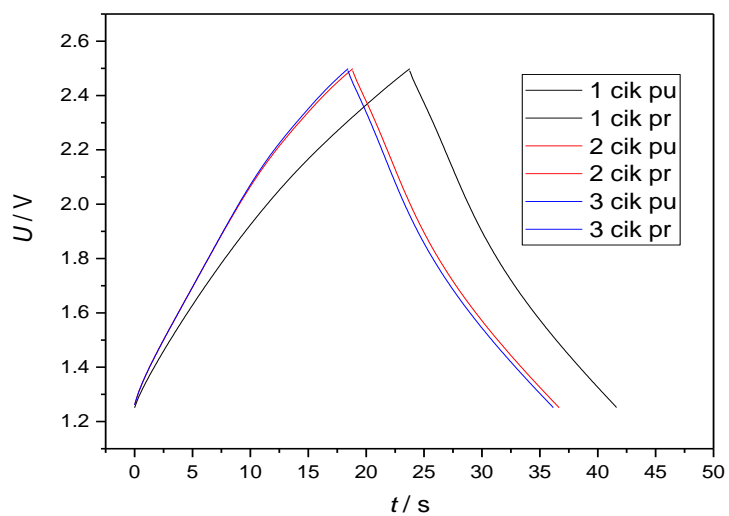
Na slikama 4.8-4.12 prikazane su krivulje punjenja/pražnjenja kod ostalih korištenih struja (1-20 mA).



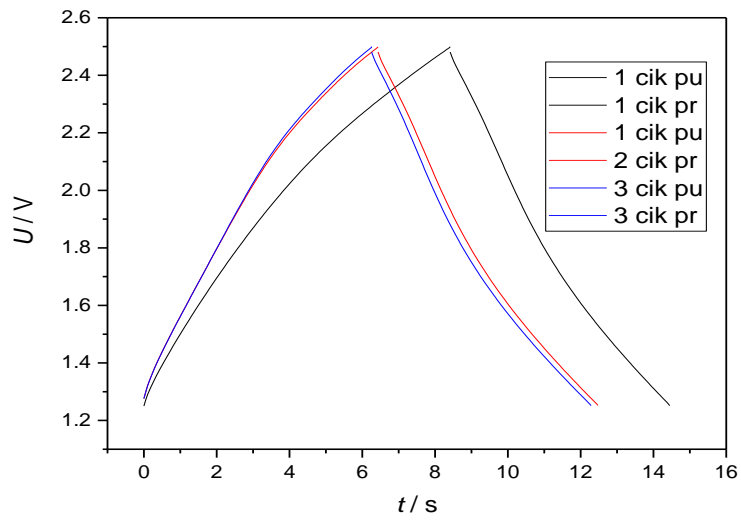
Slika 4.7. Punjenje do 2.5 V i pražnjenje sastavljenog superkondenzatora do 1.25 V strujom od 0.5 mA



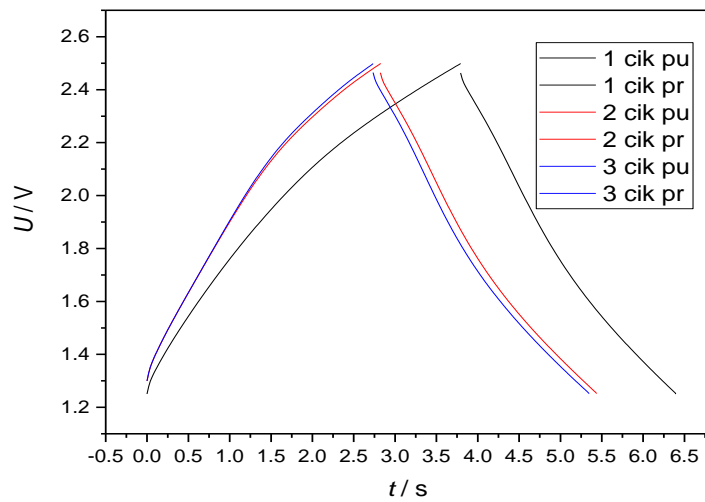
Slika 4.8. Punjenje do 2.5 V i pražnjenje sastavljenog superkondenzatora do 1.25 V strujom od 1 mA



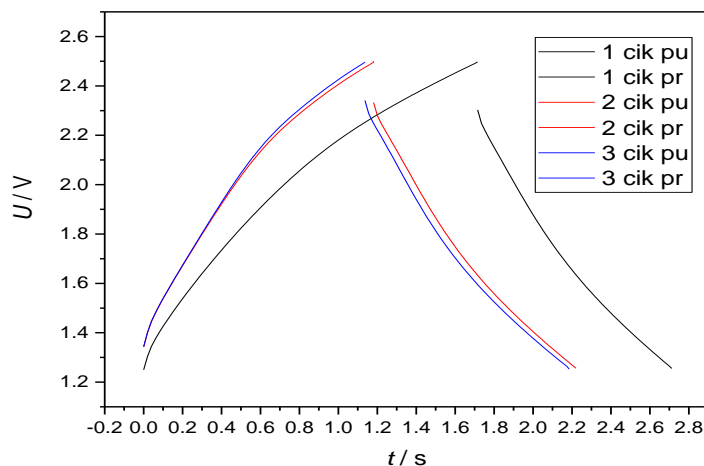
Slika 4.9. Punjenje do 2.5 V i pražnjenje sastavljenog superkondenzatora do 1.25 V strujom od 2 mA



Slika 4.10. Punjenje do 2.5 V i pražnjenje sastavljenog superkondenzatora do 1.25 V strujom od 5 mA



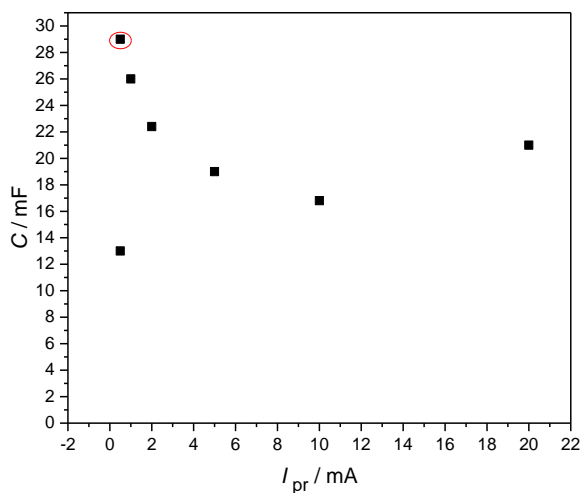
Slika 4.11. Punjenje do 2.5 V i pražnjenje sastavljenog superkondenzatora do 1.25 V strujom od 10 mA



Slika 4.12. Punjenje do 2.5 V i pražnjenje sastavljenog superkondenzatora do 1.25 V strujom od 20 mA

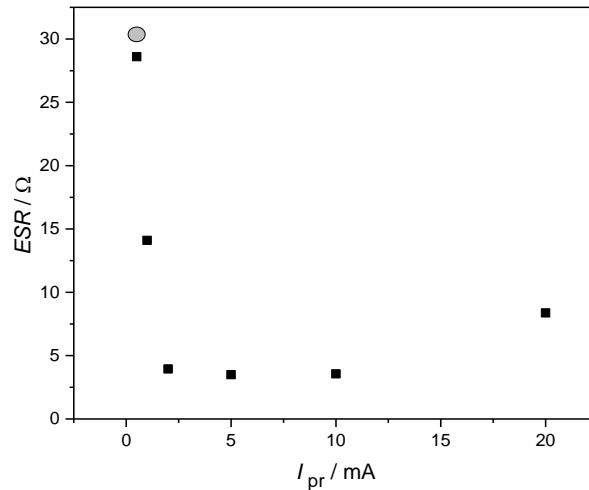
4.1.5. Kapacitet i unutarnji otpor

Ovisnost kapaciteta superkondenzatora o struji pražnjenja dana je na slici 4.13. Kako je vidljivo na slici 4.13 raspoloživi kapacitet nema staln vrijednost već on najprije ima rastući trend, potom padajući pa ponovno rastući.



Slika 4.13. Promjena kapaciteta sastavljenog superkondenzatora u ovisnosti o struji pražnjenja.

Ovisnost unutarnjeg otpora o struji pražnjenja prikazana je na slici 4.14. Osim kod niskih struja pražnjenja kad su određene relativno visoke vrijednosti, unutarnji otpor je približno konstantan.

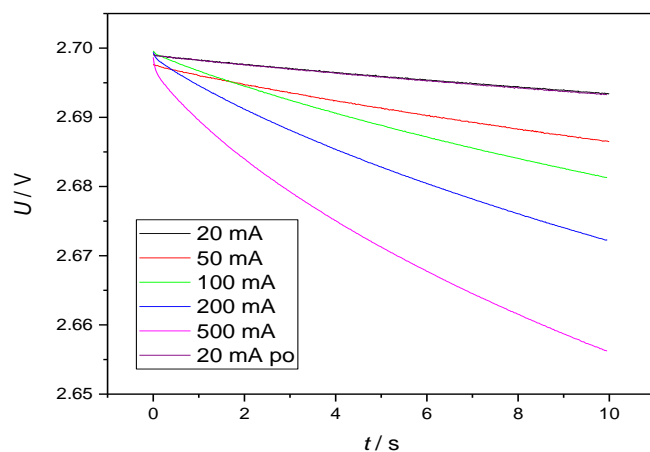


Slika 4.14. Promjena unutarnjeg otpora sastavljenog superkondenzatora u ovisnosti o struji pražnjenja

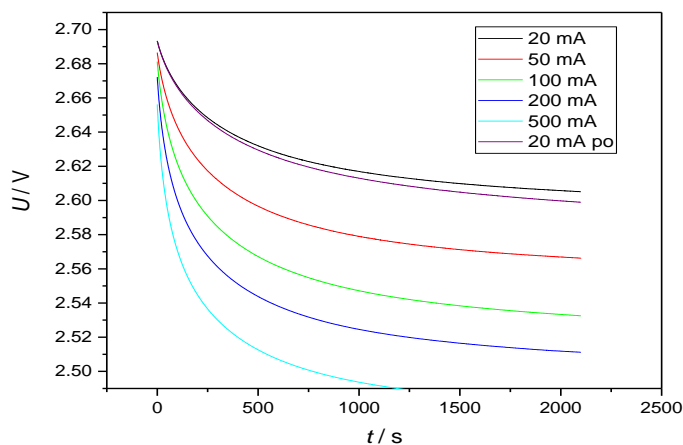
4.2. KOMERCIJALNI SUPERKONDENZATOR

4.2.1. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja

Na slici 4.15 prikazana je ovisnost napona na otvorenom krugu za prvih 10 s, a na slici 4.16 nastavak kroz 35 min trajanja eksperimenta. Napon komercijalnog superkondenzatora opada s vremenom, a pad napona je to veći što je veća struja punjenja ali nije toliko izražen kao kod sastavljenog superkondenzatora



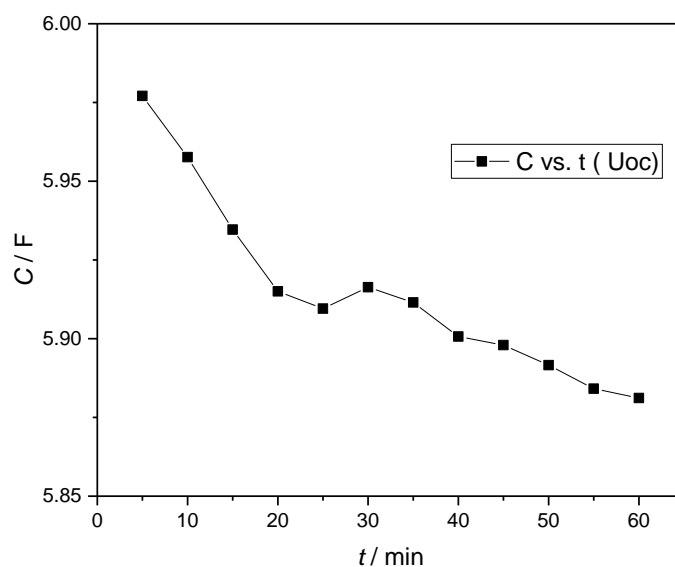
Slika 4.15. Ovisnost napona na otvorenom krugu u vremenu prvih 10 s.,



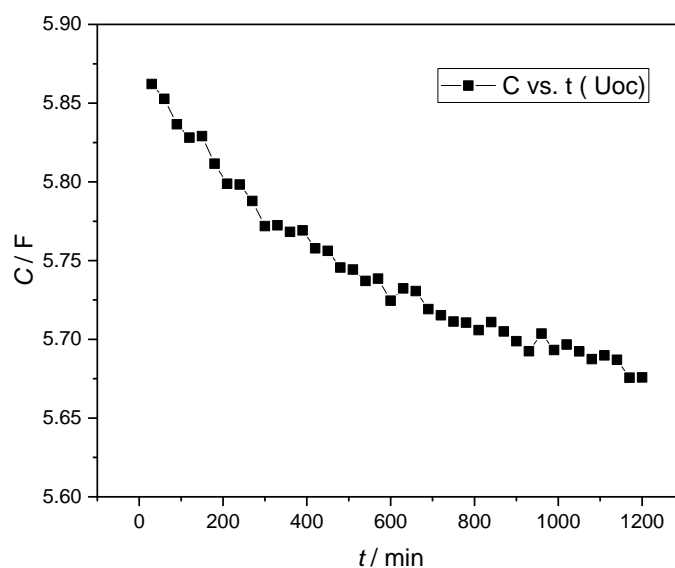
Slika 4.16. Ovisnost napona na otvorenom krugu kroz 35 min

4.2.2. Kapacitet u ovisnosti o vremenu držanja na nominalnom naponu

Ovisnost kapaciteta o vremenu držanja komercijalnog superkondenzatora na nominalnom naponu za prvih sat vremena je prikazan na slici 4.17 a za preostalih 20 sati na slici 4.18. Kapacitet superkondenzatora se smanjuje s vremenom. Pad kapaciteta komercijalnog superkondenzatora je značajno manji od pada kapaciteta sastavljenog superkondenzatora s vremenom (slike 4.3 i 4.4).



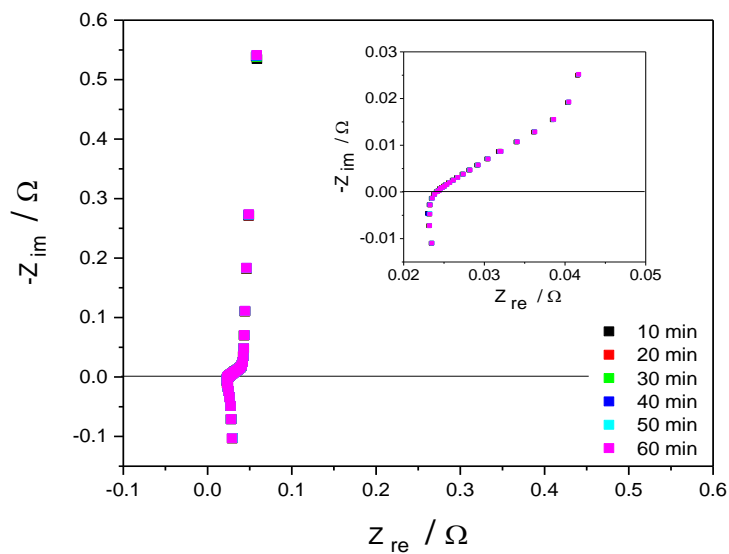
Slika 4.17. Ovisnost kapaciteta superkondenzatora o vremenu držanja na naponu od 2.7 V unutar prvih sat vremena.



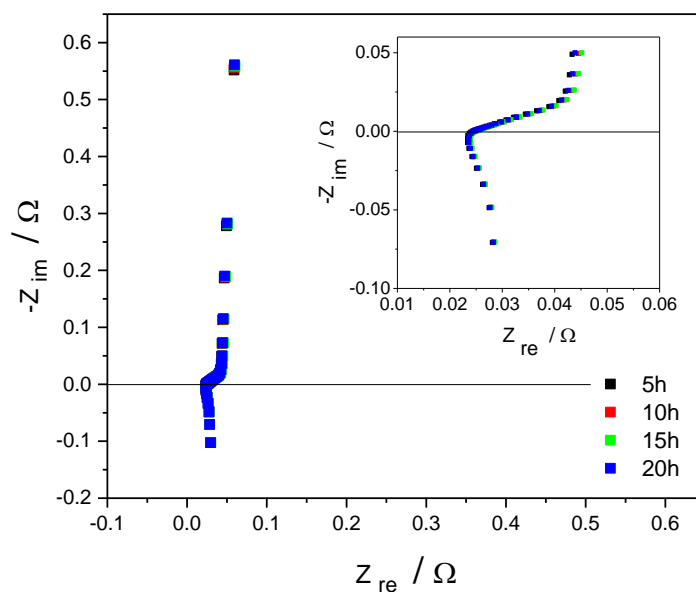
Slika 4.18. Ovisnost kapaciteta superkondenzatora o vremenu držanja superkondenzatora na naponu od 2.7 V sljedećih 20 sati.

4.2.4. Nyquistovi dijagrami

Na slikama 4.19 i 4.20 prikazani su Nyquistovi dijagrami za komercijalni superkondenzator snimljeni u prvih sat vremena, odnosno preostalih 6 sati. Imaginarna komponenta impedancije komercijalnog superkondenzatora raste s vremenom držanja na nominalnom naponu ali postiže znatno manje vrijednosti od impedancije sastavljenog superkondenzatora.



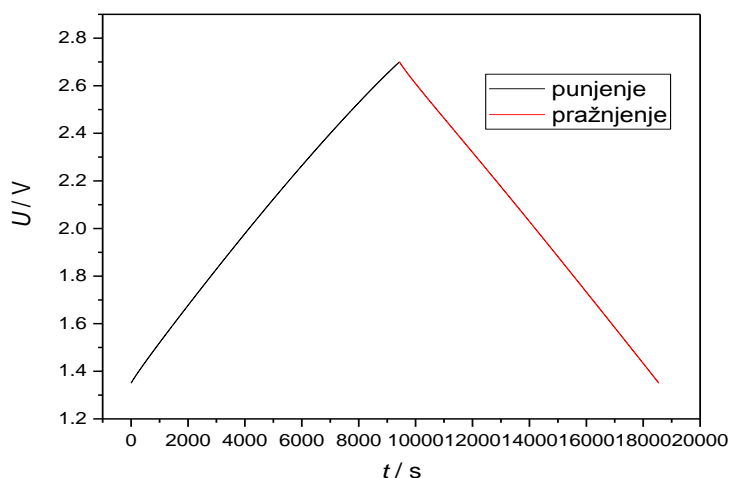
Slika 4.19. Nyquistov dijagram komercijalnog superkondenzatora snimljen tijekom 1 sata držanja kondenzatora na naponu od 2.7 V



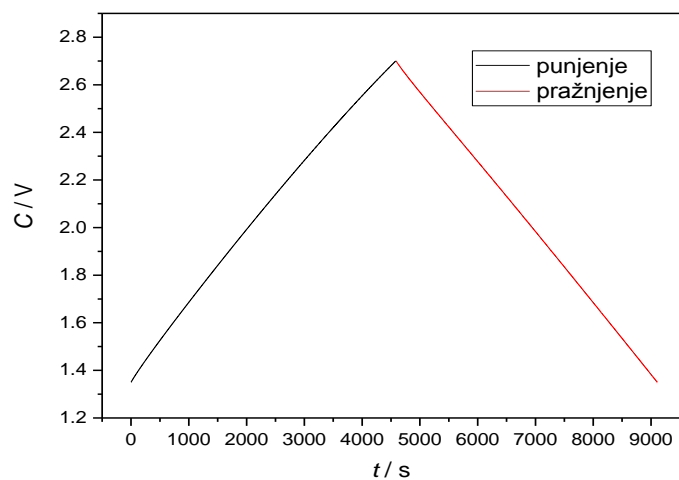
Slika 4.20. Nyquistov dijagram komercijalnog superkondenzatora snimljen tijekom 20 sati držanja kondenzatora na naponu od 2.7 V

4.2.3. Krivulje punjenja i pražnjenja kod raznih struja

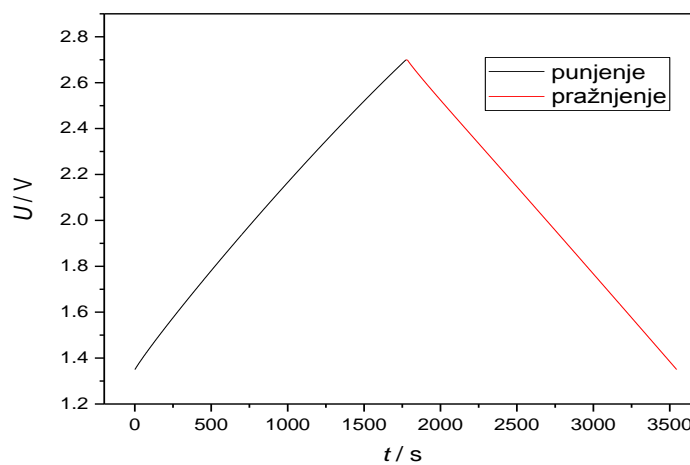
Na slici 4.21 prikazan jedan ciklus punjenja i pražnjenja konstantnom strujom od 1 mA. Punjenje/pražnjenje se odvijalo u području napona od 1,35 – 2,70 V. Punjenje superkondenzatora rezultira gotovo linearnim porastom napona. Na slikama 4.22-4.29 prikazane su krivulje punjenja/pražnjenja kod ostalih korištenih struja (1-500 mA).



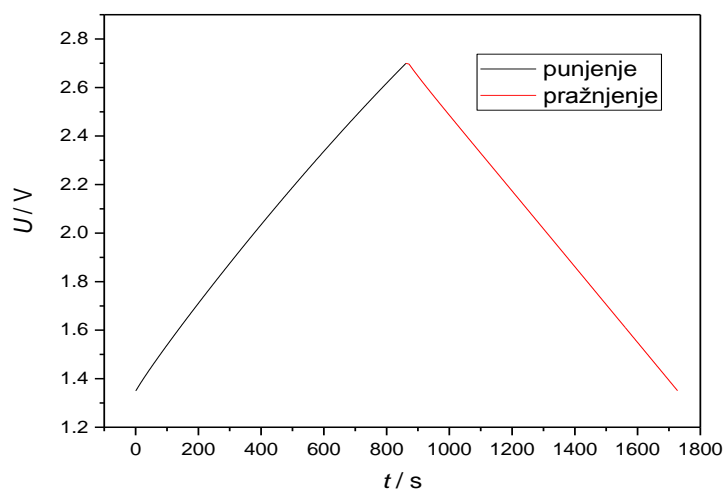
Slika 4.21. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 1 mA



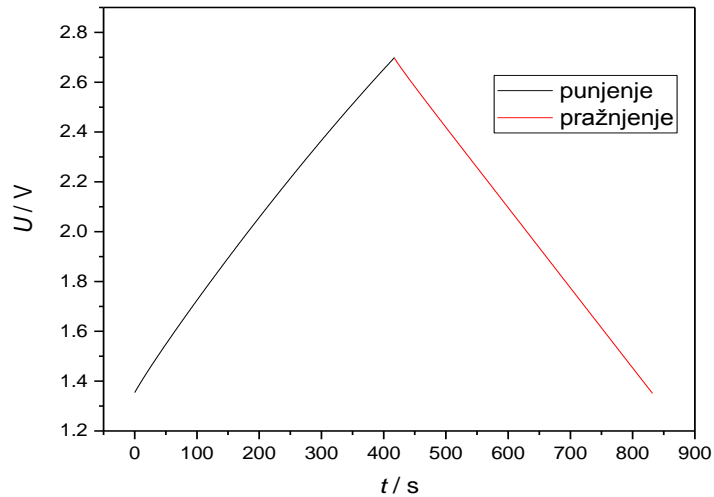
Slika 4.22. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 2 mA



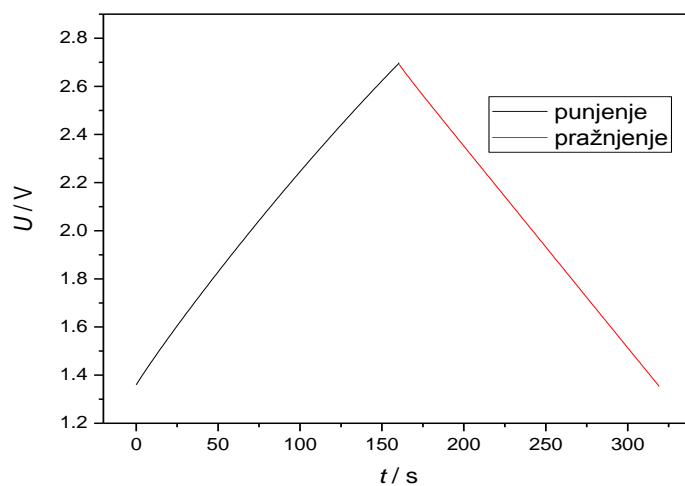
Slika 4.23. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 5 mA



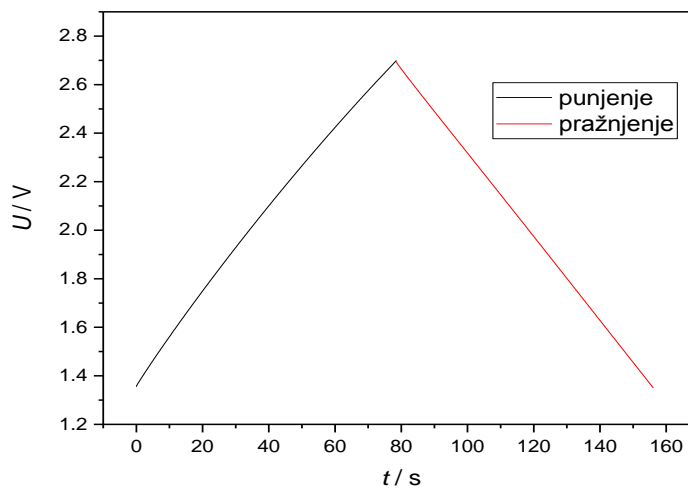
Slika 4.24. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 10 mA



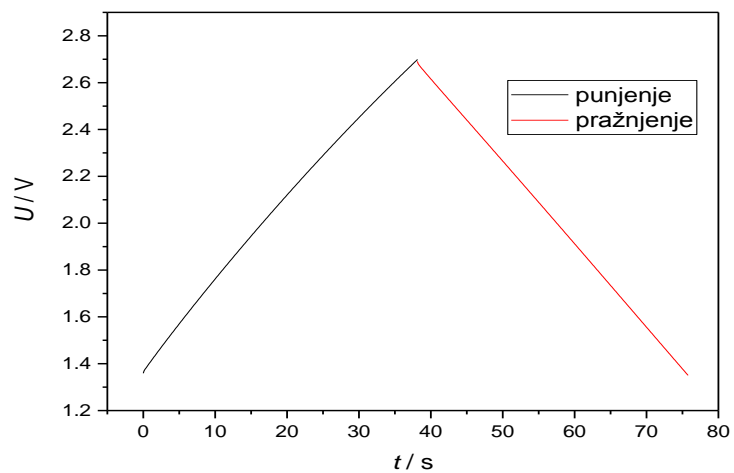
Slika 4.25. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 20 mA



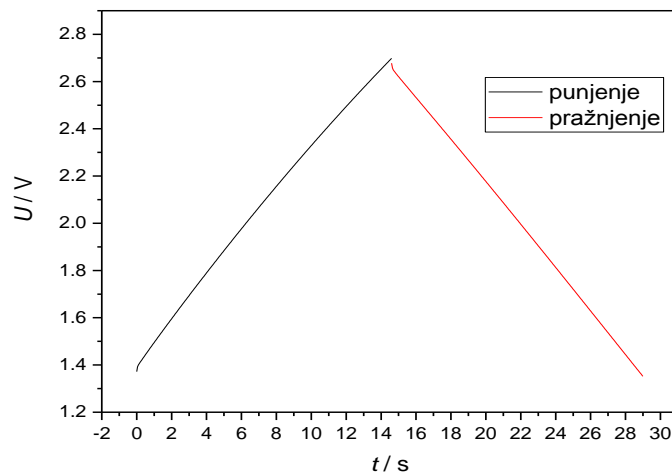
Slika 4.26. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 50 mA



Slika 4.27. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 100 mA



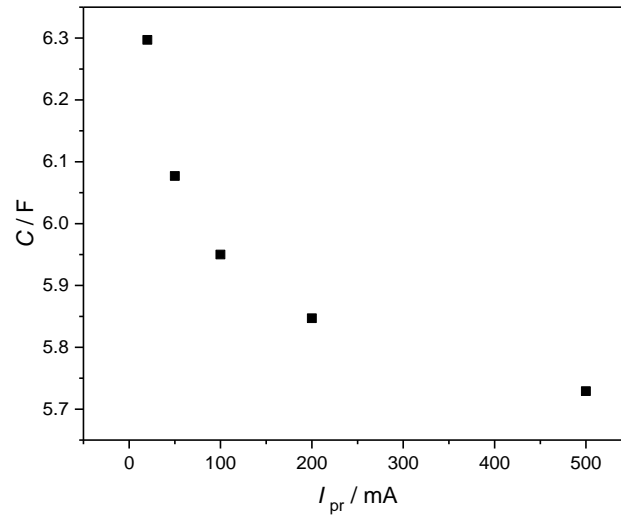
Slika 4.28. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 200 mA



Slika 4.29. Punjenje do 2.7 V i pražnjenje komercijalnog superkondenzatora do 1.35 V strujom od 500 mA

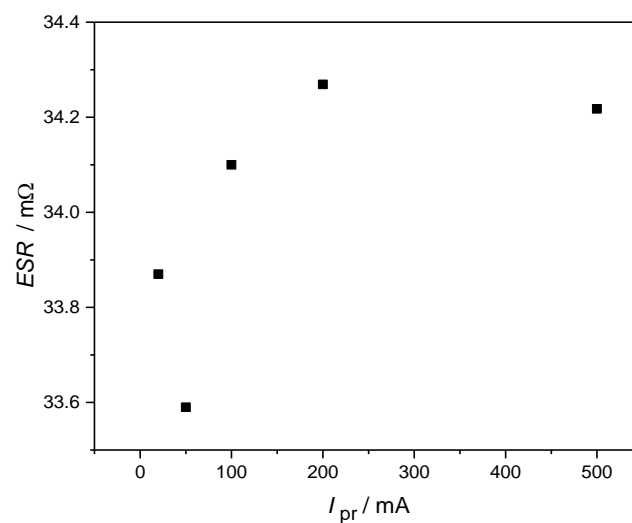
4.2.5. Kapacitet i unutarnji otpor

Promjena kapaciteta sa strujom pražnjenja za komercijalni superkondenzator prikazana je na slici 4.30. Kapacitet komercijalnog superkondenzatora opada kako se povećava struja pražnjenja ali uz veći pad napona od sastavljenog superkondenzatora.



Slika 4.30. Promjena kapaciteta komercijalnog superkondenzatora sa strujom pražnjenja.

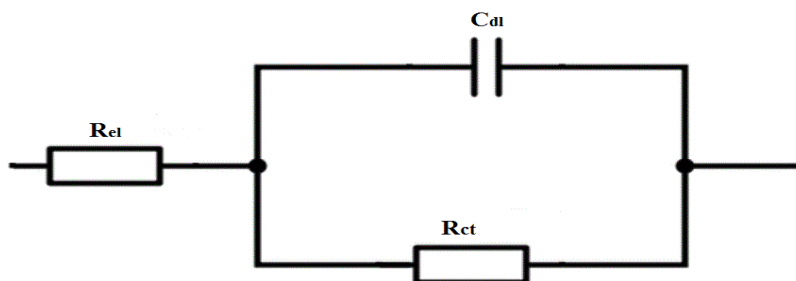
Na slici 4.31 prikazana je promjena unutarnjeg otpora u ovisnosti o struji pražnjenja za komercijalni superkondenzator. Promjena unutarnjeg otpora komercijalnog superkondenzatora u ovisnosti o struji pražnjenja je znatno manja nego za sastavljeni superkondenzator.



Slika 4.31. Promjena unutarnjeg otpora komercijalnog superkondenzatora u ovisnosti o struji pražnjenja.

5. RASPRAVA

Samopražnjenje (eng. self-discharge) je pojava gubitka napona pretvornika energije u stanju njegovog mirovanja. Samopražnjenje je neželjena pojava kod svih pretvornika energije, a posebno kod galvanskih članaka i superkondenzatora jer je direktna posljedica gubitka napona smanjenje skladištene energije. Posebno je taj efekt izražen kod superkondenzatora kod kojih, paralelno s uobičajenim uzrocima samopražnjenja kao što su paralelne elektrokemijske reakcije te postojanje nečistoća u elektrolitu i na površini elektroda, dolazi do preraspodjele ili redistribucije naboja unutar poroznog elektrodnog sloja. Do preraspodjele naboja dolazi uslijed različite dostupnosti aktivnih mjesta na površini elektroda uslijed njihove poroznosti i različitih dimenzija iona koji se nalaze u elektrolitu. Za razliku od glatkih elektroda koje se mogu prikazati jednostavnim Randlesovim električnim krugom (slika 5.1), porozne elektrode se najčešće modeliraju transmisijskim linijama (slika 5.2) kod kojeg dolazi do raspodjele otpora duž pora elektrode. Budući da su unutarnje pore teže dostupne ionima iz elektrolita od same površine elektrode, potrebno je više vremena da bi se elektroda ravnomjerno nabila po cijeloj svojoj dubini.

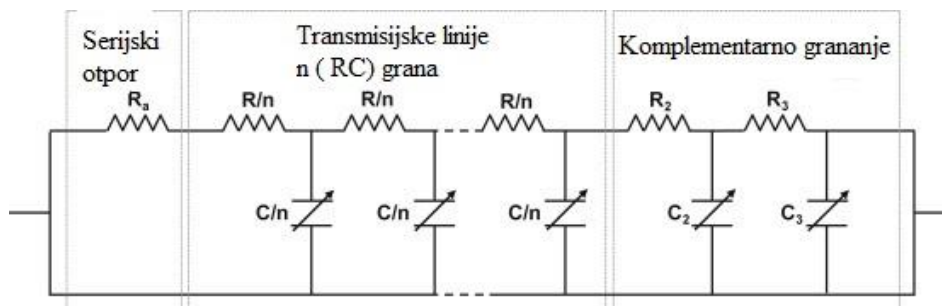


Slika 5.1. Jednostavan Randlesov električni krug [15].

R_{el} – Otpor elektrolita

R_{ct} – Otpor prijenosu naboja

C_{dl} – Kapacitet glatke elektrode



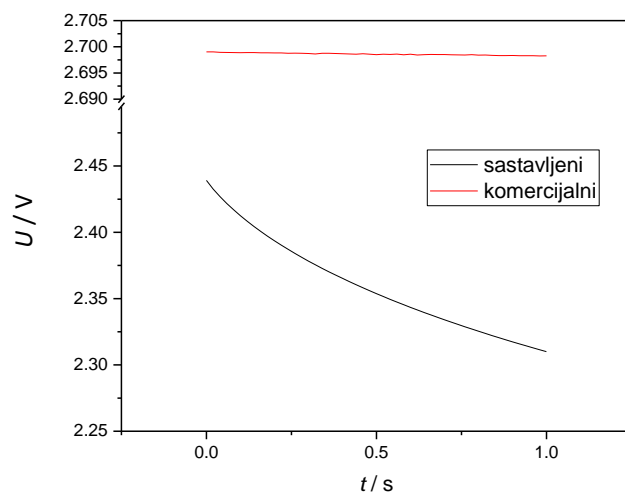
Slika 5.2. Prikaz transmisijskih linija [16].

U ovom radu istraživana je pojava samopražnjenja i efekt redistribucije naboja te pojave koje su s tim efektima u vezi. Testirana su i uspoređena dva superkondenzatora, jedan komercijalni i suprekondenzator od aktivnog ugljika sklopljen u laboratoriju. Superkondenzatori su testirani metodom cikličke voltometrije, metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije te metodom punjenja i pražnjenja.

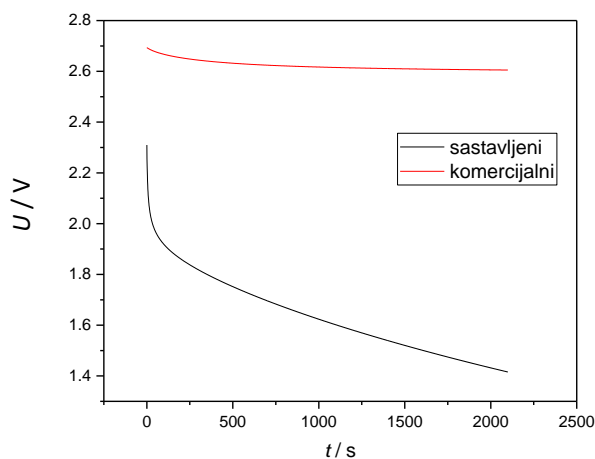
Da bi se odredila brzina samopražnjenja praćena je ovisnost napona otvorenog kruga s vremenom za oba superkondenzatora. Superkondenzatori su napunjeni na nominalni napon (2,5 kod sklopljenog i 2,7 kod komercijalnog superkondenzatora) različitim strujama. Rezultati su dani na slikama 4.1 i 4.2 za sastavljeni superkondenzator te 4.15 i 4.16 za komercijalni superkondenzator. Iz rezultata se vidi da je gubitak napona na otvorenom krugu brz i da slijedi naizgled eksponencijalnu ovisnost. Također, gubitak napona značajno ovisi o struji punjenja. U svim slučajevima važi da što je veća struja punjenja to je gubitak napona brži. Uvidom u grafove 4.2 i 4.16 primjećuje se da se krivulje ovisnosti napona o vremenu razdvajaju na samom početku stajanja superkondenzatora na otvorenom krugu a da nakon otprilike 1000 s sve krivulje poprimaju isti nagib.

Navedeni rezultati dokazuju da su za samopražnjenje superkondenzatora odgovorna najmanje dva procesa, jedan koji se odvija u relativno kratkom vremenu unutar 1000 s i drugi koji se vjerojatno odvija tijekom cijelog procesa stajanja superkondenzatora na otvorenom krugu a postaje očit tek na duljim vremenima kad se smanji utjecaj prvog procesa. Budući da prvi proces ovisi o struji punjenja superkondenzatora on se može pripisati redistribuciji naboja unutar porodne elektrode. Naime, manja struja punjenja omogućava više vremena za ravnomjernu raspodjelu naboja tijekom punjenja pa je efekt redistribucije na otvorenom krugu manji. Kod viših struja punjenja ne stigne se sav naboj raspodijeliti unutar pora pa se redistribucija nastavlja na otvorenom krugu. Nakon određenog vremena, što u našem slučaju iznosi oko 1000 s, izgleda da redistribucija nije više dominantan efekt već je daljnji pad napona zapravo posljedica uobičajenom „curenju“ naboja uslijed postojanja mikro kontakata

kroz separator između dvije elektrode ili uslijed postojanja neželjenih elektrokemijskih reakcija. Stabilnost napona komercijalnog superkondenzatora i eksponencijalni pad napona kod sastavljenog superkondenzatora unutar 1 sekunde prikazani su na slici 5.3a. U dužem vremenskom periodu napon komercijalnog superkondenzatora blago se smanjuje, a napon sastavljenog superkondenzatora ima strmi eksponencijalni pad kao na slici 5.3b.



Slika 5.3a. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja sastavljenog i komercijalnog superkondenzatora na struji od 20 mA unutar 1 s.



Slika 5.3b. Utjecaj struje punjenja na redistribuciju naboja sastavljenog i komercijalnog superkondenzatora na struji od 20 mA unutar 2400 s.

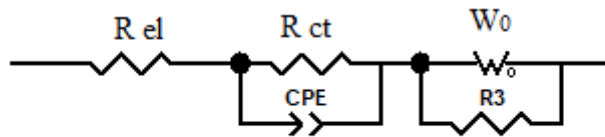
Iz gornjih rezultata može se zaključiti da ukoliko se želi smanjiti samopražnjenje superkondenzatora onda bi se trebalo omogućiti njegovo punjenje sa što manjim strujama ili ga držati na nominalnom naponu određeno vrijeme.

Da bi se odredilo kako se mijenjaju električna svojstva superkondenzatora na potencijalu otvorenog kruga određivana je promjena kapaciteta superkondenzatora s vremenom. Kapacitet je određivan kako je opisano u eksperimentalnom dijelu prema jednadžbi 6. Rezultati su prikazani na slikama 4.3 i 4.4 za sastavljeni superkondenzator te 4.17 i 4.18 za komercijalni superkondenzator. U oba slučaja kapaciteti opadaju s vremenom i to u prvih 6 sati za sastavljeni superkondenzator s 0,040 F na 0,022 F. Pad kapaciteta kod komercijalnog superkondenzatora je znatno manji te je u prvih 21 sat vidljiv pad s 5,98 F na 5,675 F.

Opadanje kapaciteta kondenzatora potvrđuje negativan utjecaj redistribucije i to ne samo na napon već i na kapacitet. Smanjenje obje veličine s vremenom rezultiraju ukupnim padom skladištene energije. Smanjenje kapaciteta ne izgleda logično sa stajališta redistribucije. Štoviše, moglo bi se očekivati da se stajanjem superkondenzatora na otvorenom krugu kapacitet povećava budući da se za istu količinu naboja napon smanjuje (jednadžba 1). Međutim, najvjerojatnije je da jedan dio naboja koji difundira unutar pora elektrode za vrijeme stajanja na otvorenom krugu postaje čvrsto vezan uz elektrodu i na taj način postaje nedostupan za punjenje/praznjenje barem u vremenskoj skali u kojoj je proveden eksperiment određivanja kapaciteta.

Pad kapaciteta kao i pad napona puno je veći kod sastavljenog superkondenzatora što ukazuje na drugačiju raspodjelu veličina pora unutar ugljikove elektrode.

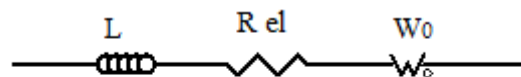
Superkondenzatori su testirani elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u širokom području frekvencija na nominalnom dc naponu od 2,5 V za sastavljeni superkondenzator i 2,7 V za komercijalni superkondenzator kroz duže vrijeme držanja. Impedancijski spektri su prikazani pomoću Nyquistovih dijagrama (slike: 4.5 i 4.6 te 4.19 i 4.20). Svi spektri pokazuju kvalitativno slične karakteristike. Uz paralelnu kombinaciju otpora i kapaciteta koja se daje naslutiti kod visokih frekvencija, kod niskih frekvencija superkondenzatori pokazuju izraženi kapacitivni odziv. Električni model koji bi odgovarao ovakvom odzivu prikazan je na slici 5.4 za sastavljeni i na slici 5.5 za komercijalni superkondenzator. Podaci koji karakteriziraju oba modela superkondenzatora prikazani su u tablicama 5.1 i 5.2.



Slika 5.4. Električni model sastavljenog superkondenzatora

Tablica 5.1. Prikaz vrijednosti pojedinih elemenata za sastavljeni superkondenzator

element	vrijednost
R el	1,047 Ω
R ct	0,0975 Ω
CPE - T	0,00043 S s ^p
CPE - P	0,9613
W0 - R	1,798 Ω
W0 - T	0,0392 s
W0 - P	0,417
Chi - faktor	0,00087

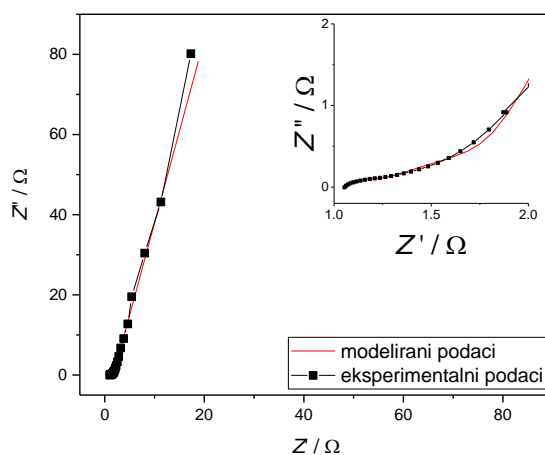


Slika 5.5. Električni model komercijalnog superkondenzatora

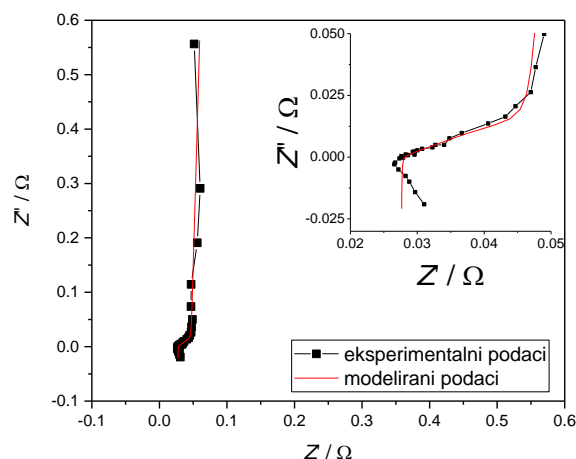
Tablica 5.2. Prikaz vrijednosti pojedinih elemenata za komercijalni superkondenzator

element	vrijednost
L	3,687 *10 ⁻⁸ H
R el	0,000158 Ω
W0 - R	0,0571 Ω
W0 - T	0,312 s
W0 - P	0,493
Chi - faktor	0,00550

Na slici 5.4 prikazan je električni model sastavljenog superkondenzatora kojeg karakteriziraju otpori, kapacitet i Warburgove transmisijske linije. Otpor elektrolita, R_{el} , ovisi isključivo o veličini i naboju iona u elektrolitu te ukazuje na sposobnost difuzije iona iz otopine elektrolita do površine elektrodnog materijala. Otpor prijenosu naboja, R_{ct} , označava otpor prijenosu elektrona između elektrodnog materijala i strujnog kolektora na koji je nanesen elektrodni materijal. R_3 je otpor za kompenzaciju neidealnosti pri niskim frekvencijama i snimanjem odziva na visokom dc potencijalu (2,5 V). Također, može biti i posljedica nepoželjnih elektrokemijskih reakcija na površini elektrode uzrokovane prisutnim nečistoćama. CPE (eng. constant phase element) označava kapacitet superkondenzatora čije su elektrode načinjene od poroznog materijala zbog čega površina njihovih elektroda nije glatka što uzrokuje neravnomjernu raspodjelu naboja na elektrodama. Warburgove transmisijske linije, W_o , označava ostale R-C krugove duž pora elektrode koji se slikovito mogu prikazati kao na slici 5.2. Slika 5.5 prikazuje nešto jednostavniji električni model za komercijalni, u odnosu na sastavljeni, superkondenzator koji se uz otpor elektrolita i Warburgovih transmisijskih linija sastoji još i od induktiviteta, L . Električni induktivitet je fizikalna veličina koja opisuje svojstvo električnog vodiča, a u ovom slučaju prisutna je zbog utjecaja električnih kablova instrumenta. Nyquistovi dijagrami za oba superkondenzatora s podacima dobivenim eksperimentalno i modeliranjem prikazani su na slici 5.6 i 5.7.



Slika 5.6. Nyquistovi dijagrami sastavljenog superkondenzatora dobiveni eksperimentalno i modeliranjem. Spektar je snimljen na dc-potencijalu 2,5V u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz.



Slika 5.7. Nyquistovi dijagrami komercijalnog superkondenzatora dobiveni eksperimentalno i modeliranjem. Spektar je snimljen na dc-potencijalu 2,7 V u području frekvencija od 200 kHz do 50 mHz.

Prikazani Nyquistovi dijagrami pokazuju podatke dobivene u skladu s njihovim električnim modelima. Prema tome, blagi rast impedancije kod sastavljenog superkondenzatora ukazuje na prisutnost Rct-CPE kruga, dok je kod komercijalnog rast impedancije brži i isključuje se Rct-CPE krug. Također, dio Nyquistovog dijagrama koji odgovara negativnoj impedanciji kod komercijalnog superkondenzatora ukazuje na prisutnost električnog induktiviteta. Iz dobivenih dijagrama vidljiva su mala odstupanja eksperimentalno dobivenih podataka od modela u oba slučaja no odstupanja kod komercijalnog superkondenzatora su izraženija zbog nemogućnosti dovoljno dugog držanja kondenzatora na naponu od 2.7 V pri različitim frekvencijama da bi se odredila srednja vrijednost dobivenih podataka. Veće odstupanje eksperimentalnih podataka od modela kod komercijalnog u odnosu na sastavljeni superkondenzator može se iščitati i iz Chi-faktora u tablici 5.1 i 5.2, koji označava kvalitetu dobivenog fita. Impedancija komercijalnog superkondenzatora daje znatno brži odziv u usporedbi s impedancijom sastavljenog superkondenzatora, te je zbog toga i impedancija pri nižim frekvencijama komercijalnog kondenzatora strmija. Sporiji rast impedancije sastavljenog superkondenzatora pri nižim frekvencijama može se pripisati neželjenim reakcijama, a očituju se kao posljedica prisutnosti nečistoća te se takav električni krug modelira s kompenzacijskim otporom, $R3$.

Testirana su i dc svojstva superkondenzatora punjenjem i pražnjenjem konstantnom strujom različitih iznosa (slike: 4.7 - 4.12 i 4.21 – 4.29). Rezultati su dani kao ovisnost napona o vremenu. Sve krivulje pokazuju tipičan kapacitivni odziv kao linearni porast/pad napona. Odstupanje od linearnosti je veće za sastavljeni superkondenzator, a očituje se u promjeni napona krivulje posebno prilikom pražnjenja. To ukazuje da superkondenzatori pokazuju diferencijalni kapacitet tj. promjenu kapaciteta s naponom. Iz grafičkih prikaza vidljivo je da se ciklusi punjenja/pražnjenja ubrzavaju povećanjem struje kao što je i očekivano jer je povećanjem struje punjenja superkondenzatoru omogućen primitak veće količine električnog naboja u kraćem vremenu. Također, pri pražnjenju na većoj struji superkondenzator može brže predati uskladišteni naboj i prije se isprazniti.

Iz dc krivulja punjenja i pražnjenja određeni su kapaciteti i unutarnji otpori, a njihove ovisnosti kod različitih struja dane su na slikama 4.17 i 4.18 te 4.30 i 4.31. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da kapacitet superkondenzatora eksponencijalno opada pri povećanju struje pražnjenja jer se na taj način omogućuje njegovo brže pražnjenje. Unutarnji otpor oba superkondenzatora približno je stalan s povećanjem struje pražnjenja. Veća odstupanja unutarnjeg otpora vidljiva su kod sastavljenog superkondenzatora zbog ručnog određivanja unutarnjeg otpora kako je objašnjeno u eksperimentalnom dijelu prema jednadžbi 7.

6. ZAKLJUČAK

Iz eksperimentalno dobivenih podataka vidljivo je da su svojstva komercijalnog PowerStor® superkondenzatora znatno bolja u usporedbi sa sastavljenim superkondenzatorom. Kvaliteta komercijalnog u odnosu na sastavljeni superkondenzator očituje se iz većeg i vremenski stabilnijeg kapaciteta, sporijeg pada napona na otvorenom krugu, manjom impedancijskom komponentom, linearnijem procesu punjenja i pražnjenja te znatno manjom promjenom unutarnjeg otpora u ovisnosti o struji pražnjenja. Navedena svojstva rezultat su preciznijeg procesa proizvodnje što znatno smanjuje prisutnost nečistoća u komercijalnom superkondenzatoru.

Također, eksperimenti jasno pokazuju da većina pada napona nije uzrokovana samopražnjenjem. Samopražnjenje je karakteristika onih procesa gdje nosioci naboja utječu na sporedne reakcije i ne sudjeluju u procesu pražnjenja superkondenzatora. Drugim riječima, samopražnjenje je u maloj mjeri uzrok padu napona kod EDLC-a. Promatrani pad napona je uglavnom posljedica redistribucije nosioca naboja koji sudjeluju u procesu pražnjenja superkondenzatora u određenom vremenskom intervalu.

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da ukoliko se želi smanjiti pad napona superkondenzatora, trebalo bi se omogućiti njegovo punjenje u dužem vremenskom periodu tj. držanjem na nominalnom naponu određeno vrijeme ili sporije punjenje manjom jakosti struje.

7. LITERATURA

1. M. Bjelobradić, P. Vukić, Upotreba grafena i vodljivog polimera za pripremu aktivnih elektrodnih materijala kod superkondenzatora, Zagreb, 2015., str. 2-7., 27-29.
2. N. Šešelj, Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/ugljikove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima, Diplomski rad, Zagreb, 2013., str. 4-8., 66.
3. <http://www.graphenea.com/pages/graphene-supercapacitors#.VcRBnLUp6So> (srpanj 2018.)
4. <https://www.fer.hr/download/forum/Superkondenzatori.pdf> (srpanj 2018.)
5. D. Sačer, M. Kraljić Roković, Materials based on reduced graphene oxides for supercapacitor devices, 5th RSEE-SEE, Book of abstracts., str. 236.
6. M. Kaus, J. Kowal, U. Sauer, Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7516-7523
7. J. Katić, H. Čurković. Ž Petrović, M. K. Roković, Praktikum iz kemijsko-tehnoloških vježbi, FKIT, Zagreb 2008.
8. J.R. Miller, P. Simon, Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation, *The Electrochemical Society Interface* (svibanj 2008.)
9. J. Y. Oh, J. J. Yoo, Y. I. Kim, Y. K. Yoon, H. N. Yoon, J. H. Kim, S. B. Park , *Electrochimica Acta*, 116 (2014) 118-128
10. M. Kraljić Roković, Alternativni oblici energije, predavanja , FKIT, Sveučilište u Zagrebu
11. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, *electrochemical methods: Fundamentals and applicatziions*, 2nd ed. Wiley, 2001, New York
12. Nyquistov dijagram EDLC-a (srpanj 2018)
https://www.researchgate.net/figure/Nyquist-plot-from-impedance-testing-of-EDLC-CNT-GF-F-capacitor-between-100kHz-and_fig3_215796329
13. Bodeov dijagram (srpanj 2018)
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915006606>
14. Signal pobude i odziva za punjenje i pražnjenje superkondenzatora (svibanj 2018)
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Capacitor_Square_wave_charge-discharge.svg
15. Randlesov električni krug (kolovoz 2018)
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-the-Randles-circuit-showing-the-electrolyte-resistance-R-s-charge_fig3_275967283

16. Transmisijske linije (kolovoz 2018.)

https://www.researchgate.net/figure/a-Semi-infinite-transmission-line-depicting-diffusion-process-b-Complex-plane-and_fig3_268813121

17. Shema superkondenzatora, shema procesa punjenja i pražnjenja superkondenzatora (lipanj 2018.)

http://www.wikiwand.com/en/Double-layer_capacitance

8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu OŠ Brezovica pohađao sam u Zagrebu. 2011. godine upisao sam Prirodoslovnu školu Vladimira Preloga, smjer gimnazija, u Zagrebu. Nakon položene državne mature 2015. godine upisao sam preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu odradio sam u Bio-Verdura d.o.o. Tijekom školovanja sudjelovao sam na brojnim međunarodnim i europskim natjecanjima u sklopu hrvatske karate reprezentacije.