

Superkondenzatori pripremljeni od aktivnog ugljika dobivenog iz kokosove ljuske

Pehar, Ines

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:200406>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ines Pehar

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ines Pehar

SUPERKONDENZATORI PRIPRAVLJENI OD AKTIVNOG
UGLJIKA DOBIVENOG IZ KOKOSOVE LJUSKE

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

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

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić

Zagreb, 2023.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na vodstvu, pomoći i strpljenju tijekom pisanja ovog diplomskog rada. Hvala Vedranu Petriću i Grguru Mihalinecu na njihovoj asistenciji i potpori u svakom trenutku izrade rada. Hvala dr. sc. Denisu Sačeru na pomoći i strpljivom objašnjavanju pri FTIR, DLS i TGA mjerenjima.

Hvala svim kolegama na prijateljstvu i susretljivosti tijekom zadnjih pet godina, bez njih bi ovaj put bio mnogo teži. I naravno, najveća hvala mojoj obitelji i prijateljima na bezuvjetnoj potpori svih ovih godina, što su neprestano vjerovali u mene i gurali me naprijed kad ja sama nisam mogla.

SAŽETAK

U današnjem svijetu gdje održivost korištenja energije postaje jedno od važnijih pitanja, sve više se skreće pozornost na korištenje obnovljivih izvora energije. Kako bi se što više iskoristio potencijal takvih izvora, ključno je usavršiti koncept skladištenja energije u spremnicima kao što su baterije, gorive ćelije i superkondenzatori. U ovom radu istražena je mogućnost korištenja različitih vrsta aktivnog ugljika kao materijala za izradu elektroda superkondenzatora. Ispitani su aktivni ugljik dobiven iz kokosove ljuske CS i Norit DLC SUPER 30 (OVIA INOVACIJE). Za oba materijala je dobivena raspodjela veličina čestica metodom dinamičkog raspršenja svjetlosti DLS, krivulje termičke stabilnosti termogravimetrijskom analizom te FTIR spektri. Od oba materijala su zatim izrađene elektrode te su sastavljena dva superkondenzatora i ispitani elektrokemijskim analitičkim metodama. Provedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija EIS u rasponu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz i kao rezultat su dobiveni Nyquistovi prikazi. Zatim je provedena ciklička voltometrija u rasponu potencijala od 0 do 2 V brzinom promjene potencijala od 20 mV/s. Također je provedeno galvanostatsko punjenje/pražnjenje GCD u 30 ciklusa u dvo- i troelektrodnom sustavu pri struji od 20 mA, nakon čega su se ponovila mjerenja EIS i cikličke voltometrije da se zabilježe promjene u kapacitetima i otporima u sustavu.

Iz Nyquistovih prikaza moglo se zaključiti da ponašanje kondenzatora nije idealno, a vidljiv je veći unutarnji otpor CS elektroda u odnosu na Norit, te je u oba slučaja došlo do porasta unutarnjeg otpora nakon provedenih 30 ciklusa punjenja i pražnjenja. Iz oblika cikličkog voltamograma dalo se zaključiti da CS pokazuje bolje kapacitivne karakteristike na osnovu gotovo konstantnih vrijednosti struje prije i poslije 30 ciklusa. Iz krivulja punjenja i pražnjenja izračunati su specifični kapaciteti te se također vidi veći pad kapaciteta i niže vrijednosti kod Norita u odnosu na CS. Također su izračunati unutarnji otpori na osnovi pada napona te su pokazali puno veće vrijednosti kod CS što se može objasniti lošijim kontaktom između aktivnog materijala i strujnog kolektora.

Ključne riječi: superkondenzator, aktivni ugljik, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ciklička voltometrija, galvanostatsko punjenje/pražnjenje.

ABSTRACT

In today's world, where the sustainable use of energy use is becoming one of the most important issues, more and more attention is being drawn to the use of renewable energy sources. In order to make the most of their potential, it's crucial to perfect the concept of energy storage in devices such as batteries, fuel cells and supercapacitors. In this paper, the possibility of using different types of activated carbons as materials for supercapacitor electrodes was investigated. Activated carbon obtained from coconut shell CS and Norit DLC SUPER 30 were the two materials tested. For both materials, the particle size distribution was obtained using the DLS dynamic light scattering method, the thermal stability curve was obtained using thermogravimetric analysis, as well as the FTIR spectra. Electrodes were made from different materials, then two supercapacitors were assembled and tested using electrochemical analytical methods. Electrochemical impedance spectroscopy, EIS was performed in the frequency range from 10 mHz to 100 kHz and as a result Nyquist plots were obtained. Cyclic voltammetry was performed in the potential range from 0 to 2 V with a potential change rate of 20 mV/s. A 30-cycle galvanostatic charge/discharge, GCD, was also performed in a two- and three-electrode system at a constant current of 20 mA, after which EIS and cyclic voltammetry measurements were repeated to record changes in system capacitances and resistances.

From Nyquist plots it was concluded that the behavior of the capacitor is not ideal, the internal resistance of CS electrodes seemed higher compared to Norit, and in both cases the internal resistance increased after 30 charging and discharging cycles. From the shape of the cyclic voltammogram, it was concluded that CS shows better capacitive characteristics based on almost constant current values before and after 30 cycles. Specific capacities were calculated from the charge/discharge curves, with a bigger drop in capacity and lower values found for Norit compared to CS. Internal resistances were also calculated based on the voltage drop and showed much higher values for CS, which can be explained by poorer contact between the active material and the current collector.

Key words: supercapacitor, active carbon, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKE OSNOVE.....	2
2.1. Spremnici energije.....	3
2.2. Superkondenzatori.....	5
2.2.1. Princip rada superkondenzatora	6
2.3. Podjela superkondenzatora.....	7
2.3.1. EDLC superkondenzatori	8
2.3.2. Pseudokondenzatori	10
2.4. Aktivni materijali superkondenzatora	11
2.5. Metode karakterizacije materijala	12
2.5.1. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti	12
2.5.2. Termogravimetrijska analiza TGA.....	14
2.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	16
2.6. Elektrokemijske metode ispitivanja superkondenzatora	17
2.6.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija	17
2.6.2. Ciklička voltometrija (CV).....	20
2.6.3. Metoda galvanostatskog punjenja/pražnjenja kondenzatora (GCD).....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	23
3.1. Plan rada	23
3.2. Karakterizacija materijala.....	23
3.3. Izrada superkondenzatora.....	24
3.3.1. Sastavljanje superkondenzatorske ćelije	27
3.4. Uvjeti mjerenja.....	28
4. REZULTATI.....	30

4.1. Rezultati karakterizacije materijala	30
4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja	34
5. RASPRAVA.....	43
6. ZAKLJUČAK	46
7. POPIS SIMBOLA	48
8. LITERATURA.....	51
9. ŽIVOTOPIS	55

1. UVOD

U današnjem svijetu energija je ključan faktor o kojemu ovisi život kakav poznajemo. Međutim, istovremeno se crpe mnogi izvori fosilnih goriva, raste sveopća svijest o zaštiti okoliša, a i geopolitička situacija je potaknula mnoge zemlje o učinkovitom i održivom sustavu korištenja energije. Taj sustav prvenstveno uključuje pronalazak načina kako pretvarati Zemljine obnovljive izvore energije u korisnu energiju, neovisno o godišnjim dobima i vremenskim prilikama. Velike količine energije koje se generiraju ne mogu se iskoristiti ukoliko se nemaju kako 'uskладиštiti' i ponovno koristiti. Zbog toga se sve više investicija usmjerava ka razvoju spremnika energije, prvenstveno elektrokemijskih spremnika energije, baterija, gorivih ćelija i superkondenzatora.

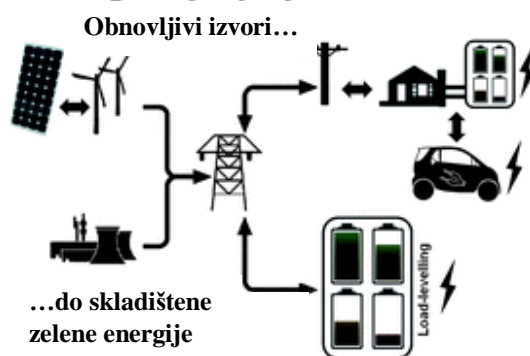
Superkondenzatori kao spremnici energije imaju veliki potencijal zbog visoke snage koje mogu isporučiti, dok još uvijek nisu na visokoj razini isporuke energije. Zato se velika pozornost usmjerava na razvijanje različitih aktivnih materijala elektroda, elektrolita te kombiniranje s galvanskih člancima.

Ovaj rad je usmjeren na ispitivanje aktivnih materijala kako bi se dobio uvid u to koje su karakteristike istih ključne za optimalan rad superkondenzatora. Ispitivani materijali su dva tipa aktivnog ugljika različitog porijekla. Materijali su prvo okarakterizirani metodama dinamičkog raspršenja svjetlosti, termogravimetrijskom analizom te FTIR analizom. Iz rezultata ovih analiza dobiju se informacije pomoću kojih je moguće objasniti neka ponašanja elektroda u superkondenzatora. Od materijala su izrađene elektrode te su konstruirani superkondenzatori koji su ispitivani elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, cikličkom voltametrijom i galvanostatskim punjenjem i pražnjenjem. Elektrokemijskim metodama moguće je interpretirati rad superkondenzatora i važne karakteristike kao što su specifični kapacitet i unutarnji otpor. Na kraju je iz svih rezultata moguće pronaći zaključak koja svojstva materijala najznačajnije utječu na rad superkondenzatora.

2. TEORIJSKE OSNOVE

Energija je uvijek bila osnovna potreba čovječanstva, a u modernom svijetu ta potreba strmoglavo raste. Tijekom zadnjih 250 godina ogroman razvoj čovječanstva temeljio se na iskorištavanju fosilnih goriva (ugljen, nafta, prirodni plin) kao primarnih izvora energije zbog vrlo visoke gustoće energije koju skladište te njihove pristupačnosti. Međutim, takav globalni obrazac opskrbe i korištenja energije je postao neodrživ.¹ Izrazito napeta geopolitička situacija u današnjem svijetu, nestabilna cijena i pristup nafti, iscrpljivanje izvora fosilnih goriva, globalno zatopljenje i zagađenje okoliša važniji su više nego ikad u povijesti.²

Zbog svega navedenog, nametnula se potreba za učinkovitim korištenjem energije i potraga za obnovljivim i čistim izvorima energije koji mogu zamijeniti fosilna goriva kako bi se omogućio održivi razvoj našeg gospodarstva i napredak društva. Postoje alternative, obnovljivi izvori energije kao što su vjetar i sunčeva energija, međutim takvi izvori ne mogu neprekidno proizvoditi energiju, budući da se proizvodnja električne energije iz navedenih izvora ovisi o godišnjim dobima, mjesecima, danima, satima itd. Potrebno je provoditi iscrpna istraživanja financirana iz javnih i privatnih institucija za postizanje i razvoj tehnoloških unaprjeđenja kako bi se tehnologije iskorištavanja ovih obnovljivih izvora energije dovele do komercijalne zrelosti. Stoga, kako bi obnovljivi izvori postali potpuno pouzdani kao primarni izvori energije, presudno je ovladati metodama njezinog skladištenja. U suštini, energija iz ovih obnovljivih izvora mora se pohraniti u trenucima kada je proizvodnja u suvišku, a moći osloboditi kad proizvodnje nema ili je smanjena.² Važnost sustava za pohranu energije odavno je prepoznata zbog svoje sposobnosti da odvoji opskrbu energijom od potražnje za energijom, što je važno svojstvo koje nudi dragocjenu fleksibilnost u izboru goriva i primarnih izvora energije.³ Ovaj međukorak prema raznolikoj, čistoj i učinkovitoj upotrebi energije, slikovito prikazano na slici 1, izazvalo je interes diljem svijeta i sve je veći predmet istraživanja.⁴



Slika 1. Mogućnosti primjene zelene energije pomoću skladištenja energije

2.1. Spremnici energije

Skladištenje energije datira još iz davnih vremena i prilično je jednostavno i prirodno.⁴ Stare civilizacije pohranjivale su toplinsku energiju u vodi i stijenama za kasniju upotrebu, dok su se zamašnjaci, skladišteći kinetičku energiju, koristili u izradi keramike tisućama godina. Napredniji oblici skladištenja energije nisu se pojavljivali sve do pojave prve industrijske revolucije.³ Revolucija sustava za pohranu energije dovela je do nove generacije osobne elektronike, električnih vozila/hibridnih električnih vozila i stacionarnih sustava pohrane. Kemijska energija pohranjena u akumulatorima daje električnu energiju za pokretanje automobila, upravljanje baterijskim svjetiljkama i drugim prijenosnim ručnim uređajima, pokretanje implantabilne medicinske opreme kao što su srčani stimulatori, zatim pogon motora u električnim vozilima, upravljanje sustavima oružja i opskrba napajanjem telefona, računala i drugih široko korištenih prijenosnih uređaja.³ S brзом primjenom naprednih sustava pohrane energije, njihova upotreba postaje sve šira, ne samo u normalnim, već i u ekstremnim uvjetima.⁵

Skladištenje električne energije može se postići učinkovito ali u početku se mora prevesti u drugi oblik energije koja se može pohraniti i prevesti natrag kada je to potrebno.⁶ Shodno tomu, razvijaju se različiti sustavi za pohranjivanje energije s ciljem pravilnog korištenja različitih izvora energije.³ Trenutno su dostupni sustavi pohrane energije za različite primjene i klasificirani su u četiri kategorije: mehanički, kemijski, električni i elektrokemijski kao što je prikazano na slici 2. Pohrana mehaničke energije u hidroelektranama trenutno je dominantna metoda skladištenja energije. Međutim, sustavi za pohranu elektrokemijske energije u obliku elektrokemijskih kondenzatora i baterija pokazali su veliki potencijal u napajanju prijenosne elektronike i električnih vozila zbog prednosti kao što su visoka učinkovitost, dugi životni vijek,

potencijal za primjenu upotrebom različitih kemikalija temeljenim na jeftinim, održivim materijalima koji se mogu reciklirati, te niskim troškovima održavanja.⁷



Slika 2. Skladištenje različitih vrsta energije

Najveća skupina tehnologija za stacionarne primjene vjerojatno su tehnologije elektrokemijskog skladištenja pomoću kojih se električna energija može učinkovito skladištiti u obliku kemijske energije i reverzibilno oslobađati prema potrebi. Brojne tehnologije elektrokemijskih spremnika energije razvijene su za različite primjene tijekom prošlog stoljeća.⁸ Skladištenje/oslobađanje energije ostvaruje se pomoću prijenosa elektrona ili iona. Baterije i superkondenzatori dvije su vrste tipičnih elektrokemijskih uređaja za skladištenje energije, a oba pohranjuju električnu energiju elektrokemijskim procesima.³

Klasični galvanski članak pohranjuje električnu energiju u obliku kemijske energije u svoje dvije elektrode, anodu i katodu. Pri pražnjenju članka izlazni signal je električna struja I_p pri naponu V_p za vrijeme Δt_p . Baterija se sastoji od jednog ili više galvanskih članaka koji su spojeni u seriju kako bi dobili zadovoljavajući napon, i paralelno da da bi dobili zadovoljavajuću struju, a time i željenu električnu snagu, $P_d = I_d V_d$.⁹

Galvanski članci mogu isporučiti visoku gustoću energije, ali elektrokemijski kondenzatori, uključujući superkondenzatore i pseudokondenzatore, dobro su poznati po svojoj visokoj gustoći snage. Superkondenzatori skladište naboj adsorpcijom iona elektrolita na površini

elektrode bez odvijanja redoks reakcije, pružajući brz odziv na promjene potencijala. Pseudokondenzatori podliježu redoks reakciji, dostižući gustoću energije blisku galvanskom članku.¹⁰ Bez obzira radi li se o galvanskim člancima ili superkondenzatorima, veći specifični kapaciteti, kraće vrijeme punjenja, brži performansi i duži radni vijek potrebni su kako bi se zadovoljili sve veći zahtjevi za spremnicima električne energije.¹⁰

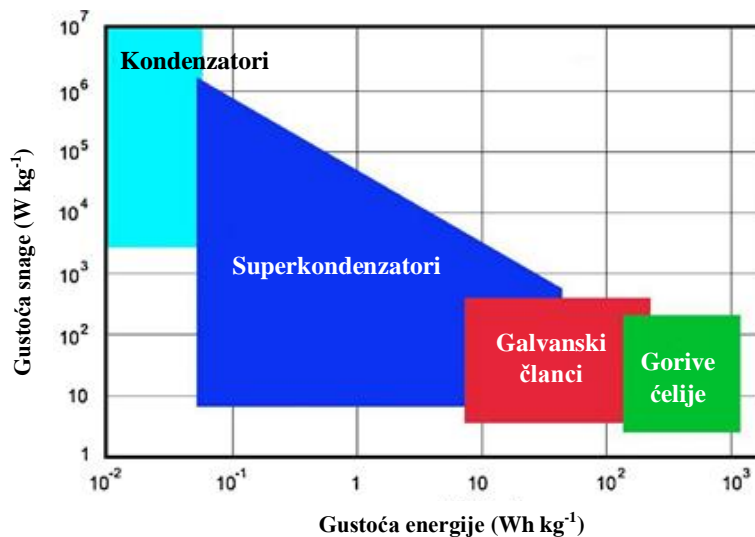
2.2. Superkondenzatori

Superkondenzatori privlače značajan interes istraživanja i razvoja kao uređaji za pohranu energije koji mogu pridonijeti brzom rastu elektronike niske snage (npr. nosivi, prijenosni elektronički uređaji) i neke velike snage za npr. vojne primjene. Karakteristike superkondenzatora mogu se procijeniti pomoću elektrokemijskih svojstava određenih kombinacijom materijala elektrode i elektrolita. Isto tako, kapaciteti skladištenja naboja kod superkondenzatora mogu značajno ovisiti o odabiru tih materijala.¹¹ U principu, to su elektrokemijski kondenzatori s neuobičajeno visokom gustoćom energije u usporedbi s pločastim i elektrolitskim kondenzatorima. Temelje se na strukturi koja sadrži električni dvosloj (anoda – aktivni materijal – separator – elektrolit – aktivni materijal – katoda).¹² Superkondenzatori su ekološki prihvatljivi, sigurni, i mogu raditi u širokom temperaturnom rasponu s gotovo beskonačno dugim vijekom trajanja. Stoga pokazuju potencijalnu primjenu u komunikacijskim uređajima, transportu, elektronici i zrakoplovstvu.³

Otkriće površinskog skladištenja električnog naboja proizašlo je iz fenomena povezanih s trljanjem jantara tijekom davnih vremena. Sredinom 18. stoljeća taj takozvani 'statički elektricitet' počeo se razumijevati istraživanjem na području fizike te su se počeli razvijati 'električni strojevi'.¹³ Razvoj superkondenzatora započeo je 50-ih godina 20. stoljeća. Prvi eksperimenti započeli su između 50-ih i 70-ih godina prošlog stoljeća, a provele su ih američke tvrtke General Electric (GE) i Standard Oil of Ohio (SOHIO). Ovi prvi elektrokemijski superkondenzatori dosegli su kapacitet od oko 1 F. Godine 1982. Pinnacle Research Institute (PRI) razvio je prvi električni dvoslojni kondenzator (engl. *Electric Double Layer Capacitor*, EDLC) za vojne potrebe. Deset godina nakon toga, 1992. godine, Maxwell Laboratories predstavlja komercijalnom tržištu široku paletu EDLC-a pod nazivom "BoostCap" s nominalnim kapacitetom od 1 kF.¹⁴

Njihova glavna prednost je izuzetno velika struja (u usporedbi s galvanskim člancima) s kojom mogu raditi. Zahvaljujući ovom karakterističnom svojstvu, superkondenzatori popunjavaju

prazan prostor na Ragoneovom grafu koji se nalazi između galvanskih članaka i uobičajenih kondenzatora (slika 3).¹⁴ Najpogodniji su za korištenje u uvjetima koja zahtijevaju primjene s kratkim ciklusom opterećenja i visokom pouzdanošću, primjerice viličari, teretne dizalice i električna vozila. Sa svojim jedinstvenim kvalitetama, kada se koriste u kombinaciji s gorivim člancima, mogu poslužiti kao privremeni uređaji za pohranu energije pružajući veliku sposobnost pohranjivanja energije od kočenja kod automobila.¹³



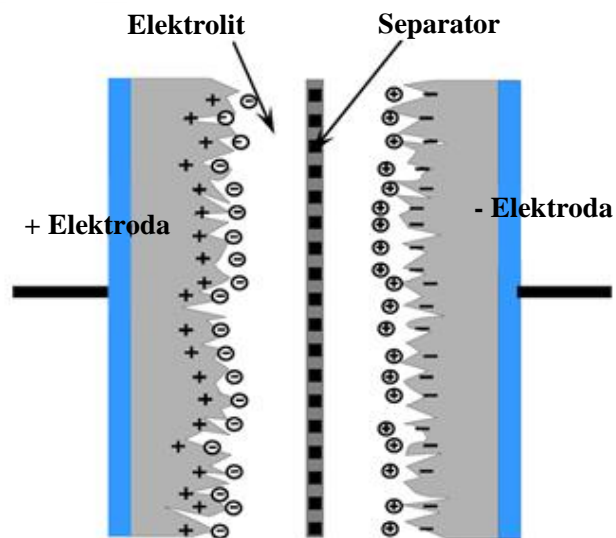
Slika 3. Ragoneov dijagram: Gustoća snage kao funkcija gustoće energije za različite uređaje skladištenja energije¹⁴

Zbog svoje sposobnosti razvijanja velike snage, superkondenzatori mogu premostiti kratko vrijeme između nestanka struje i pokretanja pomoćnih generatora energije. Iako je gustoća energije superkondenzatora veća od one konvencionalnih kondenzatora; znatno je niža od galvanskih članaka ili gorivih ćelija. Elektrokemijska svojstva materijala elektrode snažno ovise o čimbenicima kao što su površina, električna vodljivost, vlaženje elektrode i otopina elektrolita.¹³

2.2.1. Princip rada superkondenzatora

Superkondenzator se sastoji od dvije elektrode, elektrolita i separatora koji izolira dvije elektrode (slika 4).¹³ Elektrode mogu biti identične kod simetričnih ćelija ili različite kod asimetričnih ćelija. Separator je natopljen elektrolitom i sprječava električni kontakt između elektroda. Materijal separatora treba biti propustan za ione kako bi omogućio prijenos iona elektrolita, dok u isto vrijeme treba imati visok električni otpor, visoku ionsku vodljivost i malu debljinu kako bi se postigla najbolja izvedba. Obično se polimerni ili papirnati separatori koriste

zajedno s organskim elektrolitima, dok se separatori od keramičkih ili staklenih vlakana obično koriste u kombinaciji s vodenim elektrolitima. Potencijal razlaganja elektrolita na elektrodama ograničava napon koji ćelija može doseći, dok će ekvivalentni serijski otpor (engl. *Equivalent Series Resistance*, ESR) ćelije snažno ovisiti o vodljivosti elektrolita. Vodeni elektroliti obično imaju napon razlaganja od oko 1 V, što je znatno niže od onog koji se može postići s organskim elektrolitima (oko 3 V), ali je vodljivost vodenih elektrolita veća od vodljivosti organskih elektrolita, što je poželjno za uređaje velike snage. Vodeni elektroliti također imaju važne prednosti kao što su niska cijena i sigurnost rukovanja.¹⁵



Slika 4. Građa superkondenzatora¹⁶

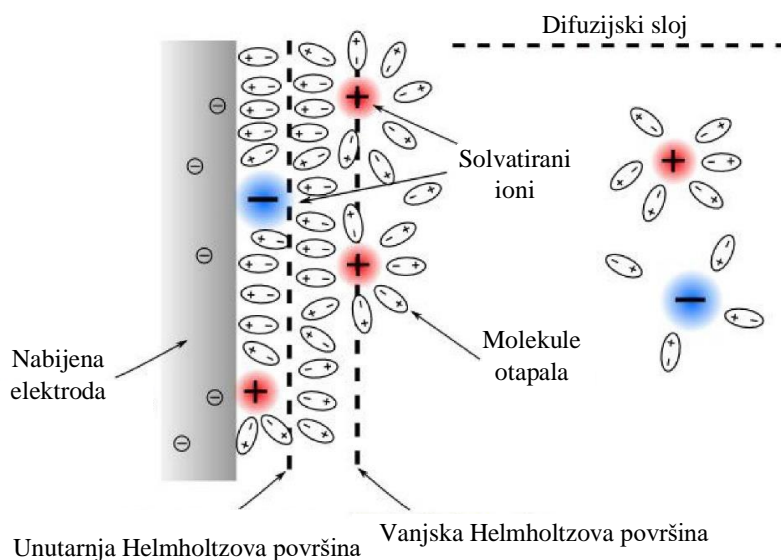
2.3. Podjela superkondenzatora

Općenito, postoje dva mehanizma pohranjivanja naboja kod superkondenzatora:

- a) superkondenzatori temeljeni na elektrokemijskom dvosloju kod kojih se elektrostatsko pohranjivanje naboja postiže razdvajanjem naboja na površini elektrode kondenzatora u kontaktu s elektrolitom, EDLC
- b) Faradayski proces pohranjivanja naboja na površini elektrode što se postiže kod pseudokondenzatora.¹⁷

2.3.1. EDLC superkondenzatori

Princip EDLC superkondenzatora temelji se na elektrostatskoj interakciji koja je zaslužna za skladištenje energije između površine elektroda i elektrolita. Električni dvosloj (engl. *Electric Double Layer* EDL) odnosi se na dva nabijena sloja formirana na sučelju elektroda – elektrolit. Najraniji model EDL-a obično se pripisuje Helmholtzu i stoga se EDL također naziva Helmholtzov dvosloj (slika 5).¹⁷ Kapacitivnost dvosloja proizlazi iz sposobnosti elektrostatskog pohranjivanja naboja na elektrodama kondenzatora koji je ovisan o potencijalu, a ioni su u elektrolitu pod utjecajem električnog polja. Stoga se stvara područje osiromašenog naboja, u koje difundiraju ioni iz mase elektrolita. Stoga je superkondenzator potpuno elektrostatski i nema elektrokemijske reakcije.¹⁸ Dvosloj, u kombinaciji s povećanjem specifične površine i smanjenjem udaljenosti između elektroda, omogućuje EDLC-ima postizanje veće gustoće energije.¹³



Slika 5. Prikaz Helmholtzovog sloja

Tijekom procesa punjenja, negativna elektroda privlači pozitivno nabijene katione, dok se anioni nakupljaju u porama pozitivne elektrode (slika 6a). Važno je napomenuti da se svaka elektroda može tretirati kao jedan kondenzator kapaciteta (C_1) ili (C_2) s vrijednošću koja je proporcionalna dodirnoj površini elektroda/elektrolit s i permitivnosti elektrolita ϵ , a obrnuto proporcionalna udaljenosti između elektroda odnosno debljina dvosloja, d .

$$C_{dl} = \varepsilon \cdot \frac{S}{d} \quad (1)$$

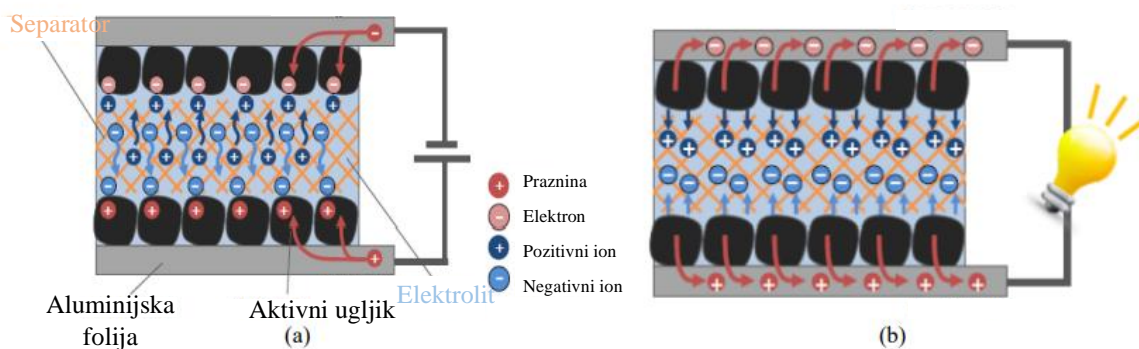
Ukupni kapacitet kontrolira elektroda s najmanjom vrijednošću prema jednadžbi:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (2)$$

Povećanje napona kondenzatora U uzrokuje značajno povećanje snage P i energije E zbog sljedećih ovisnosti (gdje R_S označava ESR):

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

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



Slika 6. Dva stanja superkondenzatora: (a) napunjen i (b) prazan

Ključ za postizanje iznimno visokog kapaciteta je velika površina elektroda i mala debljina Helmholtzova sloja. EDLC superkondenzatori imaju dug životni vijek u milijunima ciklusa. Kao materijal za izradu elektroda za EDLC superkondenzatore, aktivni ugljen se naširoko koristi zbog njegove velike specifične površine.¹⁴

Općenito, što je veća specifična površina ugljika, to je veća sposobnost akumulacije naboja na površini elektrode. Poznato je da mikropore (promjera manjeg od 2 nm) imaju bitnu adsorpcijsku ulogu za stvaranje električnog dvosloja. Međutim, mikropore moraju biti elektrokemijski pristupačne za ione, stoga je prisutnost mezopora (promjera od 2-50 nm) neophodna za učinkovito širenje naboja do mase materijala elektrode. Prema tome, dostupnost i mogućnost vlaženja pora, s dimenzijama prilagođenim veličini solvatiranih aniona i kationa koji se moraju transportirati iz elektrolitičke otopine, presudna je za visoku učinkovitost kondenzatora.¹⁹

2.3.2. Pseudokondenzatori

Osim toga, električna energija se može pohraniti pretvaranjem u dostupnu kemijsku energiju, provodeći faradejsku oksidaciju i redukciju elektrokemijski aktivnih reagensa, te reverzibilno oslobađanje energije na zahtjev. Tipični primjeri faradayskih sustava uključuju pseudokondenzatore i galvanske članke.⁷

Pseudokondenzatori građeni od vodljivih elektroda na bazi polimera ili metalnih oksida, a ponekad i na funkcionaliziranom poroznom ugljiku, kombiniraju elektrostatske i pseudokapacitivne mehanizme pohranjivanja naboja. Ovi materijali mogu držati puno veće specifične vrijednosti kapacitivnosti u usporedbi s EDLC-ima, s mehanizmom za pohranu naboja koji se oslanja na brze redoks reakcije koje se odvijaju na površini, ali ne i u masi elektrode kao kod galvanskog članka. Međutim, isto kao i kod galvanskog članka, redoks reakcije mogu dovesti do mehaničkih promjena zbog kojih elektrode bubre i skupljaju se, što dovodi do slabe mehaničke stabilnosti. Posljedično, manji životni vijek i manji broj ciklusa punjenja i pražnjenja glavni je nedostatak pseudokondenzatora. Konačno, hibridni kondenzatori sastoje se od EDLC elektrode i pseudokapacitivne elektrode ili elektrode galvanskog članka, kombinirajući svojstva oba sustava i dovodeći do odgovarajućih karakteristika.¹⁵

2.4. Aktivni materijali superkondenzatora

Ugljikovi materijali u svojim različitim oblicima najčešće se koriste kao za izradu elektroda u proizvodnji superkondenzatora. Pokazuju dobru kemijsku stabilnost i visoku vodljivost što je vrlo važno za njihovu primjenu kao aktivnih elektrodnim materijala za superkondenzatore, posebno s obzirom na njihovu nisku cijenu i lako dostupnih materijala visoke čistoće.²⁰ Kapacitet već spomenutog električnog dvosloja uvelike ovisi o dostupnoj površini i raspodjeli veličine pora za apsorpciju iona elektrolita, stoga velika specifična površina ugljikovih materijala rezultira visokom sposobnošću akumulacije naboja na granici elektrode i elektrolita, te je prema jednadžbi (1) proporcionalna kapacitetu superkondenzatora. Primjeri ugljikovih materijala koji se koriste kao materijali za elektrode su aktivni ugljen, ugljikovi aerogelovi, ugljikove nanocijevi, grafen itd.¹³ Aktivni ugljen je uobičajeni izraz koji se koristi za opisivanje materijala na bazi ugljika koji sadrži dobro razvijenu unutarnju strukturu pora.²¹ Aktivni ugljen može se proizvesti iz različitih izvora sirovog ugljika poput lignita, treseta, ugljena te iz biomase kao što je drvo, piljevina, bagasa i kokosova ljuska. Međutim, obilna količina kokosove ljuske kao otpadnog proizvoda iz industrije kokosovog ulja i sušenog kokosa čini proizvodnju aktivnog ugljena iz te sirovine je prvenstveno ekološki održivo ali i financijski isplativo jer korištenjem ugljena, drva i žitarica kao sirovine za aktivni ugljen od proizvođača zahtijeva dodatnu količinu novca za nabavu. Nadalje, aktivni ugljen iz ljuske kokosovog oraha ima prednost u odnosu na ugljen napravljen od drugih materijala zbog svoje visoke gustoće, visoke čistoće te je praktički bez prašine, tvrdi su i otporniji na habanje.²² Sama izrada aktivnog ugljika može biti:

- a) fizikalna aktivacija koja uključuje obradu prekursora ugljika na visokoj temperaturi (700-1200 °C) u prisutnosti oksidirajućih plinova poput pare, CO₂ i zraka, i
- b) kemijska aktivacija koja se provodi na nižoj temperaturi (400-700 °C) korištenjem aktivacijskih sredstava kao što su natrijev hidroksid, kalijev hidroksid, cink klorid i fosforna kiselina.

Porozna struktura aktivnog ugljika dobivena procesom aktivacije sadrži široku raspodjelu veličine pora koja se sastoji od mikropora (50 nm). Odnos između specifičnog kapaciteta i specifične površine ispitivan je više puta i različiti zaključci su doneseni što pokazuje da nisu sve pore učinkovite tijekom akumulacije naboja. Stoga, iako je specifična površina u EDLC-u važan parametar kada je u pitanju izvedba, neki drugi aspekti također se razmatraju u

ugljkovim materijalima koji u velikoj mjeri utječu na elektrokemijsku izvedbu kao što je raspodjela veličine pora. Dodatno, prekomjerna aktivacija rezultira velikim volumenom pora, što zauzvrat dovodi do nedostataka poput niske vodljivosti i gustoće materijala, što će dovesti do niske gustoće energije i gubitka snage.¹³

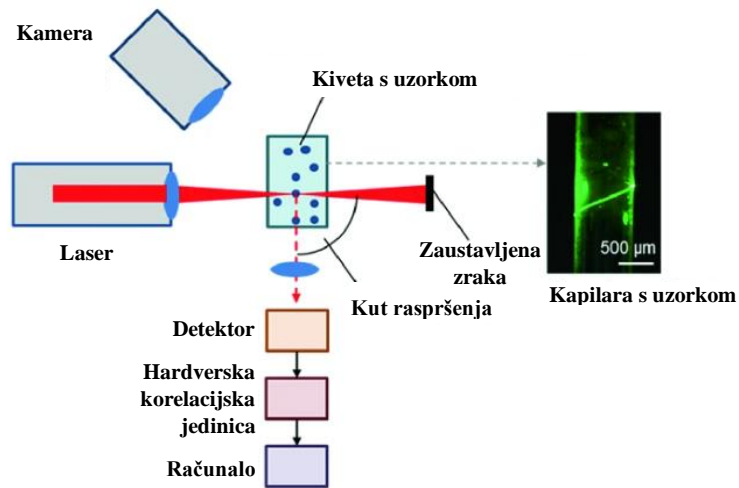
2.5. Metode karakterizacije materijala

2.5.1. Metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti

Dinamičko raspršenje svjetlosti (engl. *Dynamic Light Scattering*, DLS) je metoda koja se koristi za određivanje raspodjele veličine malih čestica u suspenziji ili polimera u otopini.²³ Koeficijent difuzije koji se može dobiti kao rezultat ove analize, a time i hidrodinamički polumjer izračunat iz njega, ovise o veličini i obliku čestica prema relaciji:

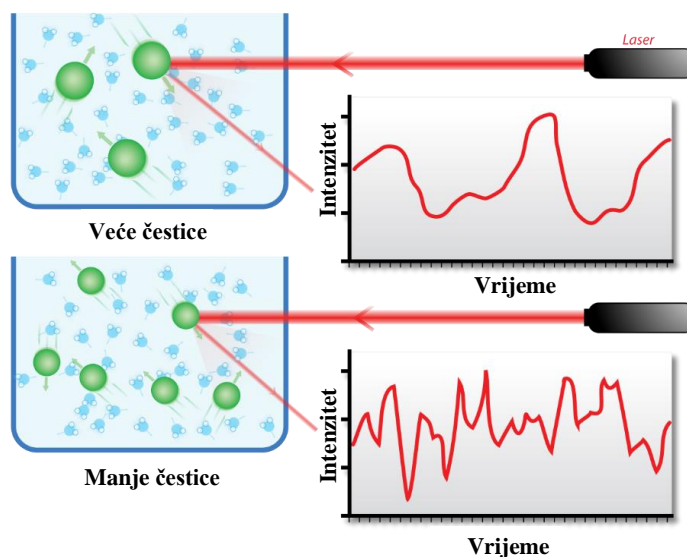
$$D_h = \frac{k_b T}{3\pi\eta D_t} \quad (5)$$

gdje je D_h hidrodinamički promjer, D_t difuzijski koeficijent, k_B Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura i η dinamička viskoznost.^{24,25} Raspršivanjem svjetlosti na malim česticama može se mjeriti njihova geometrijska struktura i stanje gibanja.²⁶ Fluktuacije elastičnog laserskog raspršenja svjetlosti zbog pojedinačnog Brownovog gibanja čestice u otapalu mogu se koristiti za određivanje raspodjele veličine čestica u stvarnom vremenu.²⁷ Prema teoriji raspršenja svjetlosti, kada svjetlost udari na materiju, električno polje svjetlosti inducira oscilirajuću polarizaciju elektrona u molekulama. Stoga molekule osiguravaju sekundarni izvor svjetlosti i naknadno raspršuju svjetlost. Pomaci frekvencije, kutna raspodjela, polarizacija i intenzitet raspršene svjetlosti određeni su veličinom, oblikom i molekularnim interakcijama u raspršenom materijalu.²⁸



Slika 7. Shema uređaja za raspršivanje svjetlosti

DLS koristi neinvazivno vidljivo lasersko svjetlo koje je fokusirano na otopinu uzorka, suspenziju, emulziju ili aerosol unutar spremnika uzorka, obično kivete ili kapilare. Osim toga, potrebno je još nekoliko općih komponenti za tipičan DLS uređaj, kao što je prikazano na slici 7.²⁷



Slika 8. Hipotetsko dinamičko raspršenje svjetlosti dva uzorka: veće čestice (gore) i manje čestice (dolje)

Varijacije u signalu prikazanog na slici 8 nastaju zbog nasumičnog Brownovog gibanja čestica. Signal se može interpretirati u smislu autokorelacijske funkcije. Dolazni podaci obrađuju se u

stvarnom vremenu s uređajem za digitalnu obradu signala poznatim kao korelator, a funkcija autokorelacije $G(\tau)$ kao funkcija vremena zadržavanja, τ , se izražava preko:

$$G(\tau) = \frac{I(t_0) \times I(t_0 + \tau)}{I(t_\infty)^2} \quad (6)$$

Gdje je I intenzitet, t vrijeme, a τ vrijeme zadržavanja.

DLS je visoko prilagodljiva analitička metoda koja se primjenjuje u različitim područjima znanosti, kao i u industrijskim procesima kontrole kvalitete.²⁷

2.5.2. Termogravimetrijska analiza TGA

Termogravimetrijska analiza (TGA) ili termogravimetrija (TG) je metoda u kojoj se masa uzorka mjeri kao funkcija temperature ili vremena dok je uzorak podvrgnut postupnoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi. Rasponi temperatura su tipično od sobne do 1000 °C ili više. Plin koji struji preko uzorka stvara atmosferu koja može biti inertna, poput dušika, argona ili helija, zatim oksidirajući poput zraka ili kisika, ili reducirajući (8-10% vodika u dušiku).²⁹

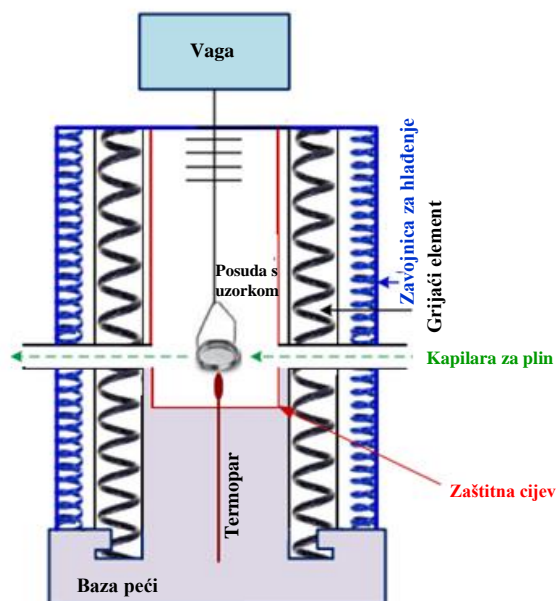
U termogravimetrijskoj analizi, uzorak se neprestano važe tijekom zagrijavanja, jer mnoge krute tvari podliježu reakcijama koje razvijaju plinovite nusprodukte. Ti se plinoviti nusproizvodi kontinuirano uklanjaju jer se preko uzorka propušta atmosfera inertnog plina te se bilježe promjene u preostaloj masi uzorka. Obično se koriste tri izvedbe TGA:

- Dinamička TGA - Temperatura nastavlja rasti tijekom vremena dok se masa bilježi. To omogućuje istovremenu identifikaciju količine uklonjenog plina i temperature na kojoj se to događa.
- Statička TGA - Temperatura se održava konstantnom dok se masa mjeri. To se može koristiti za dobivanje više informacija o razgradnji koja se događa na određenoj temperaturi ili za istraživanje sposobnosti materijala da izdrži zadanu temperaturu.
- Kvizistatička TGA - Uzorak se zagrijava u više temperaturnih intervala i drži u tim intervalima neko vrijeme, često dok se masa ne stabilizira. Ovo je idealno za istraživanje tvari

za koje je poznato da se razgrađuju na različite načine pri različitim temperaturama i bolje karakteriziranje načina na koji se razgrađuju.³⁰

Termogravimetrijska analiza provodi se na instrumentu koji se naziva termogravimetrijski analizator, prikazan na slici 9. Sastoji se od precizne vage s posudicom za uzorke unutar peći koja je programirana kontrolu za linearno povećanje temperature s vremenom. Temperatura se općenito povećava konstantnom brzinom (ili za neke primjene temperatura se kontrolira radi konstantnog gubitka mase) kako bi došlo do toplinske reakcije.³¹

Uzorak se može staviti s donje strane (kao na slici 9), s gornje strane ili sa strane. Termopar u blizini posudice prati temperaturu uzorka. Zaštitna cijev izolira i grijaće elemente i zavojnice za hlađenje od posudice s uzorkom. Plin za pročišćavanje prolazi preko uzorka, pri protoku od 20-200 mL/min.³²



Slika 9. Shema termogravimetrijskog analizatora

Podaci iz termogravimetrijske analize često su prikazani grafičkim prikazom koji predstavlja masu kao funkciju temperature (dinamička TGA) ili vremena na danoj temperaturi (statička TGA). Kvazistatička TGA daje višestruke grafičke prikaze mase i vremena za različite temperature. Derivacija promjene mase s temperaturom često se iscrtava na istom prikazu kako bi se olakšalo prepoznavanje točkica u kojima se događaju različite promjene mase, što je

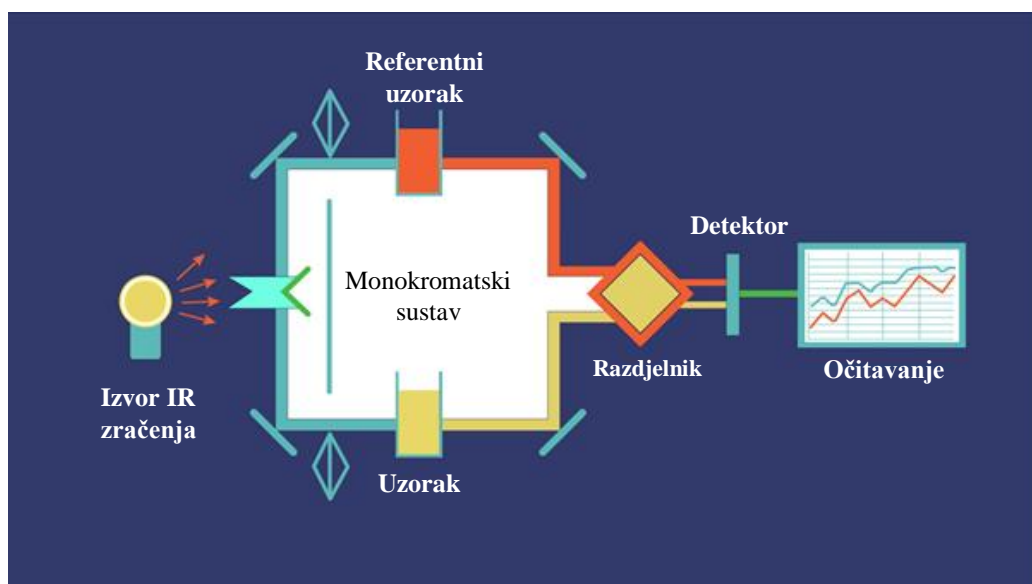
posebno korisno u slučajevima kada se više reakcija razgradnje odvijaju u neposrednoj blizini jedna drugoj.³¹

2.5.3. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (engl. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR) je metoda koja se koristi za dobivanje infracrvenog spektra apsorpcije ili emisije određenog uzorka. FTIR spektrometar istovremeno prikuplja podatke visoke razlučivosti u širokom spektralnom rasponu.

Princip ove analitičke metode temelji se na selektivnom apsorpiranju zračenja određenih valnih duljina različitih vrsta kovalentnih veza kod molekula, što mijenja energiju vibracije u vezi. Vrsta vibracije (istezanje ili savijanje veze) izazvana infracrvenim zračenjem ovisi o atomima u vezi. Budući da različite veze i funkcionalne skupine apsorbiraju različite valne duljine, signal odziva je različit za različite molekule. Spektar se bilježi na grafičkom prikazu s valnim brojem (cm^{-1}) zabilježenim na X-osi, a transmitacijom zabilježenom na Y-osi. Valni broj je recipročna vrijednost valne duljine i proporcionalan je energiji vibracije molekularnih veza. Očitavanje spektra je u stvari određivanje koja funkcionalna skupina i veza odgovara kojem vrhu.³³

FTIR instrument je spektrometar (slika 10), koji se sastoji od izvora zračenja, razdjelnika snopa, dva zrcala, lasera i detektora. Zraka ide od izvora do razdjelnika snopa koji snop dijeli na dva dijela. Jedan dio se prenosi na pokretno zrcalo, a drugi se reflektira na nepokretno zrcalo. Pokretno zrcalo kreće se naprijed-natrag konstantnom brzinom, kontroliranom reakcijom kalibracijskog lasera. Dvije se zrake reflektiraju od zrcala i rekombiniraju natrag na razdjelniku zrake, generirajući interferencijski uzorak, koji se prenosi kroz odjeljak za uzorak do detektora. Taj se signal zatim podvrgava funkciji Fourierove transformacije za generiranje spektra.³⁴



Slika 10. Shematski prikaz interferometra

Iako postoje brojna poznata ograničenja FTIR-a, kao što je njegova relativna netolerancija na vodu i njegova osjetljivost na fizikalna svojstva matrice za analizu, on je ipak iznimno popularan i često se koristi u raznim industrijama poput prehrambene, kemijske, farmaceutske, te u kliničkim okruženjima.³⁴

2.6. Elektrokemijske metode ispitivanja superkondenzatora

2.6.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je metoda koja se često koristi za istraživanje mehanizama elektrokemijskih reakcija, mjerenje dielektričnih svojstava materijala, istraživanje svojstava poroznih elektroda, istraživanje pasivnih površina te se često koristi za procjenu stanja superkondenzatora nakon nekoliko ciklusa punjenja i pražnjenja.³⁵ Budući da se pomoću nje ispituju signali u vrlo širokom rasponu frekvencije, od 1 mHz do veće od 1 MHz, većina procesa, od najsporijih do najbržih, može se okarakterizirati jednim mjerenjem koristeći komercijalno dostupne elektrokemijske uređaje potenciostate, i zbog toga nudi mnoge prednosti. Također, mogućnost odabira različitih stacionarnih stanja znači da se može karakterizirati ponašanje sustava u različitim radnim točkama, na primjer za superkondenzator u različitim stanjima napunjenosti (engl. *State of Charge*, SoC).^{36,37}

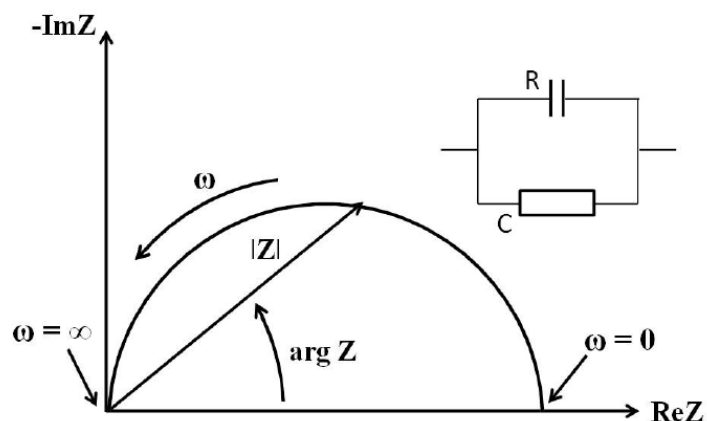
Općenito, u strujnom krugu koji se sastoji samo od idealnog otpornika, električni otpor R ovisi o samo dvije veličine, struji (I) i potencijalu (E) i definiran je Ohmovim zakonom:

$$R = \frac{E}{I} \quad (7)$$

Gdje je potencijal dan u voltima (V), struja u amperima (A) a otpor u ohmima (Ω).³⁸ Takav idealni otpornik mora pokazivati tri svojstva: (1) slijedi Ohmov zakon pri bilo kojoj vrijednosti struje i napona; (2) vrijednost otpora ne ovisi o frekvenciji; (3) izmjenična struja (engl. *alternating current*, AC) i napon su u fazi jedno s drugim. Međutim, u realnom slučaju kad su u strujnom krugu prisutni i drugi elementi, izmjenična struja i napon nisu u fazi, stoga otpor protjecanju struje, nazvan impedancija Z ovisi o frekvenciji (f) i o faznom kutu (θ) i definira se kao odnos između ulaznog napona i odziva struje za tu frekvenciju.

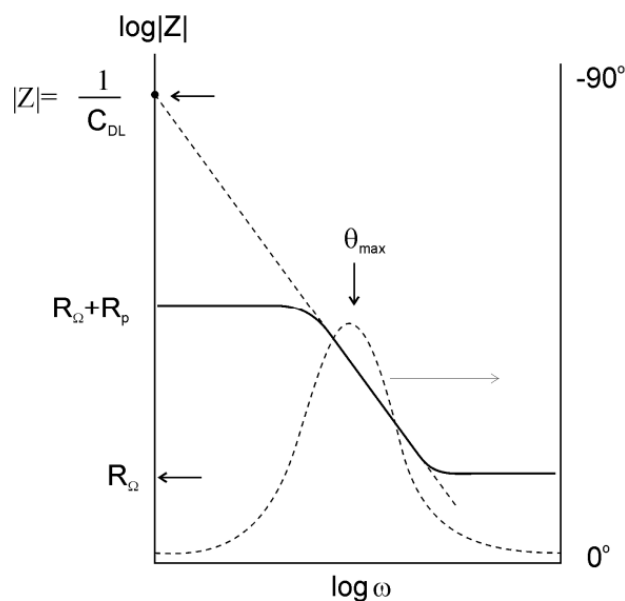
$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} \quad (8)$$

Gdje su E_0 i I_0 i maksimalni napon i struja, $\omega = 2\pi f$ je kutna frekvencija, a θ je razlika u fazi između napona i struje.³⁹ Iako je prisutna samo u sustavima izmjenične struje, impedancija djeluje na sličan način kao otpor protoku struje ili kretanju elektrona. Stoga je impedancija ukupan elektronski otpor unutar kruga i često se prikazuje kompleksnim brojem koji uzima u obzir doprinose otpornika, kondenzatora i zavojnica. Rezultati mjerenja EIS se obično prikazuju u Nyquistovom ili Bodeovom dijagramu. Nyquistov dijagram (slika 11) prikazuje ovisnost realne (Z_{re}) i imaginarne (Z_{im}) komponente impedancije pri određenoj frekvenciji. Pri višim frekvencijama obično dolazi do formiranja karakterističnog polukruga prikazanog na slici i pokazatelj je unutarnjeg otpora u sustavu. Pri nižim frekvencijama realna komponenta impedancije gotovo ne postoji, a imaginarna je ovisna o kapacitetu.⁴⁰ Kod superkondenzatora u idealnom slučaju postoji samo kapacitivna komponenta impedancije, međutim zbog faradejskih reakcija ili neke druge prepreke prolasku elektrona kroz elektrodni materijal do strujnog kolektora, može doći do formiranja polukruga.



Slika 11. Nyquistov prikaz vektora impedancije Z

Pomoću Bodeovog prikaza (slika 12) prati se ovisnost impedancije i faznog kuta kao funkcija frekvencije. Na njemu se može vidjeti da je pri visokim i niskim frekvencijama impedancija neovisna o frekvenciji i može se približno odrediti iz unutarnjeg te omskog otpora.

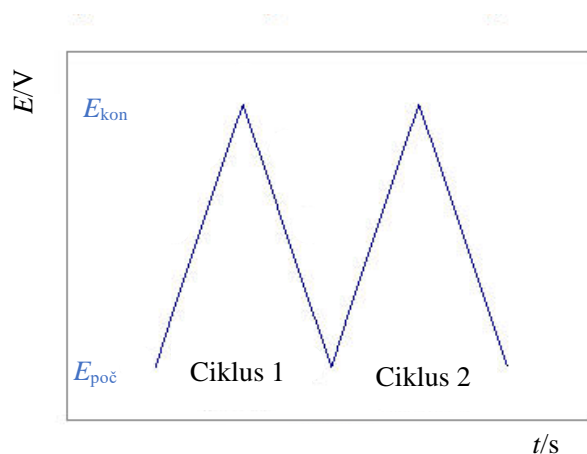


Slika 12. Bodeov prikaz za jednostavnog elektrokemijskog sustava

Pomoću AC tehnika, kao što je elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), proučava se odziv sustava na sinusoidnu promjenu struje ili potencijala kao funkcija frekvencije, koja se mijenja tijekom nekoliko dekada. Pregled širokog raspona frekvencija omogućava uvid u sve procese koji se odvijaju na elektrodi: prijenos naboja i prijenos tvari.³⁷

2.6.2. Ciklička voltametrija (CV)

Ciklička voltametrija jedna je od najčešće korištenih metoda elektrokemijske karakterizacije. U cikličkoj voltametriji, električni potencijal na elektrodama se linearno mijenja s vremenom konstantnom brzinom unutar određenog raspona tijekom trokutastih ciklusa (slika 11). Primjenom vanjskog električnog polja na superkondenzator, solvatirani ioni elektrolita sa suprotnim nabojem adsorbiraju se na površinu elektrode zbog elektrostatskih sila i tvore dvostruki električni sloj. Kada površinski potencijal elektrode varira u rasponu potencijala, snimljeni strujni profil može se koristiti u svrhu analiziranja faradejskih reakcija na površini elektrode, kapacitivne procese, kinetiku kemijskih reakcija u otopini i različite fizikalne pojave vezane za prijenos iona. Struja je linearno ovisna o koncentraciji elektroaktivne tvari, a područje obuhvaćeno krivuljama cikličke voltametrije može se koristiti za određivanje kapaciteta superkondenzatora.⁴¹

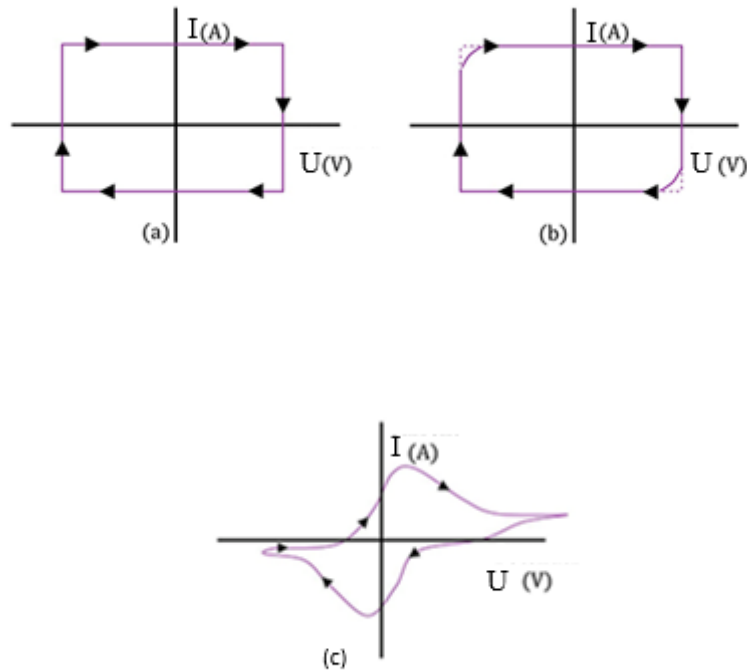


Slika 13. Promjena potencijala u ovisnosti o vremenu, signal pobude cikličke voltametrije

Kao i druge vrste voltametrije, ciklička voltametrija koristi sustav od tri elektrode koji se sastoji od radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode.⁴² Potencijal radne elektrode mjeri se u odnosu na referentnu elektrodu koja održava konstantan potencijal, a rezultirajući primijenjeni potencijal proizvodi signal pobude kao što je onaj na slici 13.

Ciklički voltamogram dobiva se mjerenjem struje na radnoj elektrodi tijekom promjene potencijala.⁴³ X-os predstavlja signal pobude sustava, u ovom slučaju primijenjeni potencijal (E), dok je y-os odziv, ovdje rezultirajuća struja (I) koja je prošla sustavom.⁴⁴ Na slici 14 su prikazani ciklički voltamogrami u četiri različita slučaja. Na slici a) je idealan slučaj kad je voltamogram pravokutnog oblika te je u području promjene potencijala struja konstantna zbog nepostojanja otpora. Slika b) prikazuje realni superkondenzatora gdje su kutovi pravokutnika

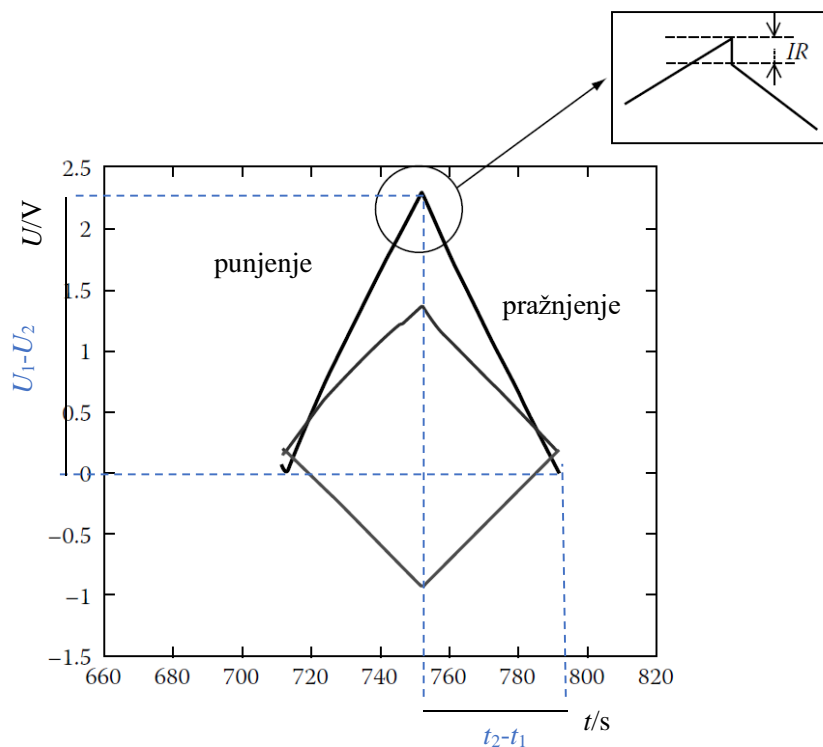
zaobljeni što je uzrokovano ESR-om. Slučaj c) pokazuje sustav u kojemu je prisutna faradejska reakcija, primjerice pseudokondenzator ili galvanski članak. Slika 12 prikazuje ciklički voltamogram na kojemu su vidljive vršna katodna struja, i_{pc} i vršna anodna struja, i_{pa} koje su rezultat promjene potencijala od $E_{poč}$ do E_{kon} .



Slika 14. Primjeri cikličkih voltamograma za različite sustave

2.6.3. Metoda galvanostatskog punjenja/pražnjenja kondenzatora (GCD)

Kao vrlo korisna metoda karakterizacije superkondenzatora koristi se metoda galvanostatskog punjenja i pražnjenja (engl. *galvanostatic charge and discharge*, GCD). Konstantnom strujom se superkondenzatori pune i prazne u određenom intervalu potencijala od $E_{poč}$ do E_{kon} kroz veliki broj ciklusa, što simulira njihovu upotrebu kroz životni vijek. Mjerenja se mogu provoditi u dvoelektrodnom, ali i u troelektrodnom sustavu. Radna elektroda je podvrgnuta konstantnoj struji I , a potencijal u odnosu na vrijeme bilježi se između minimalne i maksimalne vrijednosti. Primarno znanje koje proizlazi iz ovih rezultata su kapacitet elektrode i unutarnji otpor.⁴⁵



Slika 15. Prikaz odziva dobivenog metodom galvanostatskog punjenja i pražnjenja

Kapacitet, odnosno mjera količine pohranjenog električnog naboja pri određenom naboju može se odrediti iz grafičkog prikaza (slika 15), koristeći izraz:

$$C = \frac{Q}{U} = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \quad (9)$$

Gdje je I konstanta struja pražnjenja, U_1 i U_2 su naponi na elektrodi u vremenu t_1 i t_2 .

Unutarnji otpor kondenzatora se također može izračunati iz poznate konstantne struje I te pada napona, ΔU , u trenutku početka pražnjenja prikazanim na slici 15 koristeći izraz⁴⁶:

$$R = \frac{\Delta U}{I} \quad (10)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Glavna svrha ovog rada bila je usporediti elektrokemijska svojstva dva različita aktivna ugljika za primjenu kao aktivnih elektroda u superkondenzatorima. Elektrokemijskim metodama testirani su konstruirani kondenzatori s elektrodama od aktivnog ugljika dobivenog od kokosove ljuske. Kao materijal za elektrode testiran je također i Norit aktivni ugljik kao materijal poznatih svojstava te koji je standardno korišten u laboratoriju za izradu elektroda kako bismo mogli usporediti izvedbe dvije vrste superkondenzatora. Materijali su analizirani FTIR metodom da bi se vidjele kvalitativne razlike između njih, zatim je određena raspodjela veličine čestica metodom DLS. Termička stabilnost materijala analizirana je termogravimetrijskom analizom.

3.1. Plan rada

Dvije vrste aktivnog ugljika korištene kao aktivni materijali u superkondenzatoru je prvo bilo potrebno okarakterizirati kako bi se odredila njihova kemijska i morfološka svojstva te razlike između materijala. Karakterizacijom materijala DSL analizom utvrđena je raspodjela veličine čestica. Termogravimetrijskom analizom utvrđuje se termička stabilnost oba materijala te FTIR analiza za analizu kemijskog sastava površine ovih materijala.

Za izradu superkondenzatora bilo je potrebno izraditi elektrode. Elektrode su načinjene od strujnog kolektora sto je u ovom slučaju bila aluminijska folija, te na nju nanesene paste od aktivnog materijala. Takve osušene elektrode se izrezuju u kružne oblike koje odgovaraju obliku ćelije superkondenzatora. Za jednu superkondenzatorsku ćeliju su potrebne dvije elektrode, između kojih je separator natopljen elektrolitom. Na vrh se stavi uteg i poklopac te se tako složena superkondenzatorska ćelija spaja u dvo- i troelektrodne sustave te se ispituje elektrokemijskim metodama.

3.2. Karakterizacija materijala

Aktivni ugljik je crni praškasti materijal male gustoće i velike specifične površine. U ovom radu korištene su dvije vrste ugljika; aktivni ugljik od kokosove ljuske (engl. *coconut shell*, CS), OVIA INOVACIJE, Hrvatska, i Norit DLC Super 30, Acros Organics, SAD, materijal

standardno korišten u laboratoriju za izradu elektroda superkondenzatora. Kao što je već navedeno, materijali su analizirani trima metodama: DLS analiza, termogravimetrijska analiza te FTIR analiza.

DLS analitička je metoda analize raspodjele veličine čestica u disperziji temeljena na raspršenju laserskih zraka. Stoga je za karakterizaciju veličine čestica za obje vrste aktivnog ugljika bilo potrebno čestice zadovoljavajuće dispergirati u vodi. Pripravio se uzorak masene koncentracije 0,5 mg/mL za optimalnu disperziju. Izvagano je 15 mg svakog uzorka aktivnog ugljika na analitičkoj vagi (Kern ABS-N) te je dodano 30 mL vode. Zbog veličine i poroznosti čestica u početku suspenzija nije bila prikladna za analizu jer su sitne čestice sklone stvaranju aglomerata koje je bilo potrebno razbiti. Za tu svrhu korišten je ultrazvuk unutar homogenizatora (XO-1000D Ultrasonic Cell Crusher). Ultrazvučni valovi su se primjenjivali tri puta po 18 sekundi. Nakon toga provedena je analiza u ZetaSizer Ultra analizatoru pri 25 °C te je ponovljena tri puta da bi detektirali sve prisutne veličine čestica. Dobivena je brojčana i volumna raspodjela čestica za oba materijala.

FTIR spektri za oba materijala dobiveni su koristeći PerkinElmer UATR Two spektrometar u području valnih duljina od 400 do 4000 cm^{-1} uz razlučivost od 1 cm^{-1} provodeći analizu pri sobnoj temperaturi.

Termogravimetrijska analiza provedena je da bi se dobila krivulja gubitka mase za uzorke aktivnog ugljena. Analiza je provedena na TGA Q500 analizatoru ispitujući uzorke od 7 mg. Krivulja je zabilježena je u rasponu temperature od 25 – 700 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min u inertnoj atmosferi N_2 protoka 40 mL/min.

3.3. Izrada superkondenzatora

Sljedeći korak bio je izrada elektroda za ćelije superkondenzatora. Elektrode su načinjene od strujnog kolektora, što je u ovom slučaju bila aluminijska folija sa slojem ugljika, te na njih naneseni aktivni materijal u obliku paste.

Za pripremu paste pomiješan je aktivni ugljik s crnim punilom Super C45, Timical, Švicarska i vezivom poli(vinilidenfluorid) PVDF HSV900, Arkema, Francuska u zadanom omjeru. U tablici 1 su prikazani omjeri za pripremu smjesa s dva tipa aktivnog ugljika:

Tablica 1. Omjeri komponenata smjese ugljikove paste

	Aktivni ugljik Norit	Aktivni ugljik CS	Punilo Super C45	Vezivo PVDF
Smjesa 1 Omjer / %	80	-	10	10
Smjesa 2 Omjer / %	-	80	10	10

Ukupna masa svake smjese bila je 6000 mg, a komponente su se vagale na analitičkoj vagi preciznosti 0,01 mg. Izvagane praškaste komponente stavljene su u porculansku zdjelicu te je dodano otapalo N-metil pirolidon, NMP, ChemSolute, Nizozemska volumena 22,5 mL. Kako bi se osigurala dobra homogenost smjese dodane su kuglice za poboljšavanje miješanja te se zdjelica postavila centrirano ispod miješalice da bi se izbjeglo udaranje u stjenke. Zdjelica se pokrila parafilmom kako bi se izbjeglo isparavanje otapala tijekom miješanja.



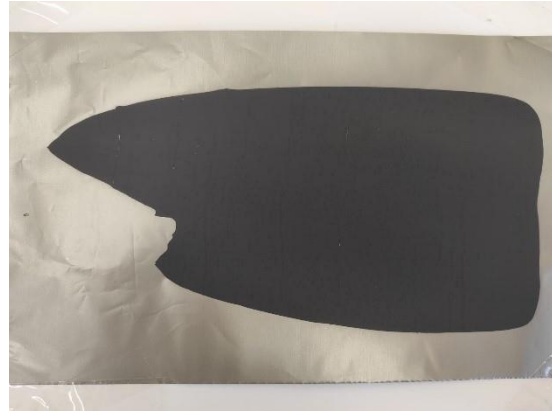
Slika 16. Homogenizirana pasta aktivnog ugljika

Nakon miješanja dobivena je gusta crna pasta prikazana na slici 16. Takva pasta spremna je za nanošenje na aluminijsku foliju. Folija je postavljena na Gelon „doctor blade“ stroj koji osigurava precizno nanošenje premaza odgovarajuće debljine prikazan na Slici 17. Plastičnom žlicom na početak folije stavila se mala količina paste te se pokretnim nožem za nanašanje premaza ravnomjerno rasporedila po površini folije. Nož se može podesiti na traženu debljinu premaza, a u slučaju elektroda za superkondenzatore tražena debljina aktivnog materijala bila

je 100 μm . Debljina aluminijske folije je 20 μm , a iz iskustva je poznato da se tijekom sušenja izgubi oko 50 % debljine materijala. S obzirom na to debljina noža je podešena na 220 μm te je pasta ravnomjerno nanescna na foliju. Folija je pažljivo prenesena u vakuum sušilicu na 60 $^{\circ}\text{C}$ i -0,8 bar vakuuma na minimalno 12 sati.

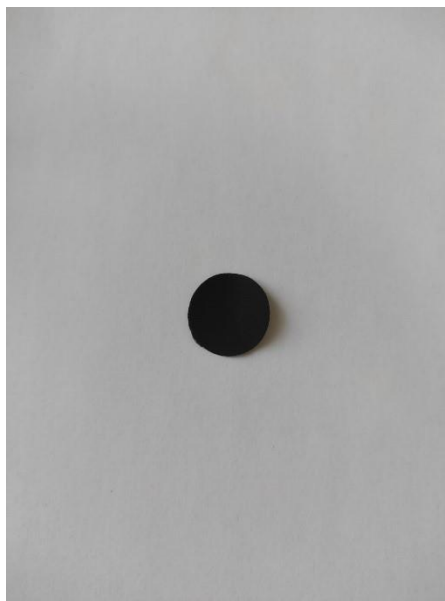


Slika 17. Uređaj za nanošenje premaza



Slika 18. Osušeni premaz aktivnog materijala

Osušene folije (slika 18) potrebno je bilo izrezati u obliku ćelije superkondenzatora. Radi se o ćelijama kružnog oblika promjera 16 mm, te se za rezanje koristio kalup zadanog promjera. Na foliju je postavljen papir kako bi zaštitio od pucanja sloja materijala, zatim kalup te udaranjem čekića dobile su se elektrode kružnog oblika (slika 19). Potrebno je bilo izrezati po dvije elektrode za svaki materijal.



Slika 19. Izrezana elektroda

Dobivene elektrode vagane su na vagi preciznosti 0,01 mg, zapisane redom izvagane mase prikazane u tablici 2, te elektrode istim redoslijedom stavljene u Petrijevu zdjelicu. Poznata je masa same aluminijske folije bez aktivnog materijala, te se kasnije ta masa oduzme od ukupne mase elektrode kod izračuna uzimajući u obzir samo masa aktivnog materijala.

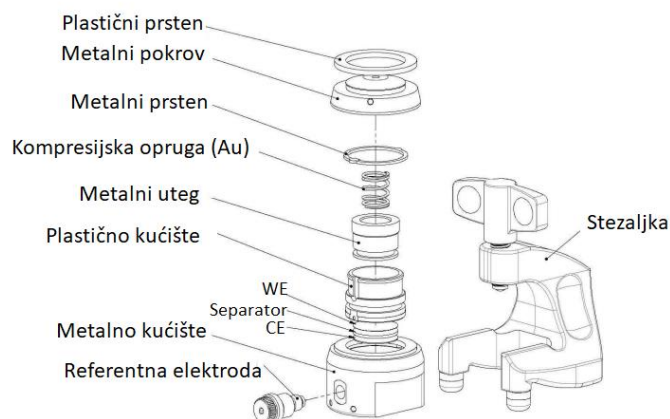
Tablica 2. Mase elektroda prije slaganja u superkondenzatorske ćelije

	Al folija	Norit	CS
Masa anode, mg	11,7	26,01	20,07
Masa katode, mg	11,7	26,65	20,23

Osim elektroda potrebno je bilo pripremiti i elektrolit. Korišten je organski elektrolit, sol tetraetilamonijev tetrafluorborat (TEABF₄, Acros Organics, SAD), otapalu acetonitrilu (ACN, Fischer, SAD), koncentracije 1 M.

3.3.1. Sastavljanje superkondenzatorske ćelije

Prije sastavljanja ćelije, elektrode i separator od staklenih vlakana (GF 16 x 1.55 mm, EL-CELL®) bilo je potrebno osušiti u vakuum sušilu u trajanju 1 sat kako bi se uklonila sva vlaga. Nakon toga, superkondenzatorske ćelije su se mogle početi sastavljati. Za sastavljanje superkondenzatora koristila se EL-CELL® ćelija ECC-Ref troelektrodnog sustava (slika 20). Kao pseudo-referentna elektroda koristila se platinska elektroda već ugrađena u ECC-Ref ćeliju.



Slika 20. Shematski prikaz ćelije za ispitivanje

U ćeliju se najprije umetne baza za elektrode te se platinska elektroda u obliku iglice umeće u rupicu na za to predviđenom mjestu sa strane. Od dvije elektrode istog materijala, lakše izvagana se pažljivo, bez uništavanja materijala, pincetom prenese do ćelije i stavi na dno okrenuta aktivnim materijalom prema gore. Na nju se položi separator, pipetom se odmjeri 400 μl elektrolita te se isti natopi elektrolitom. Na separator se zatim prenese teža elektroda okrenuta aktivnim materijalom prema dolje. Na takav složeni sustav stavi se uteg, polietilenski prsten, opruga, te se na nju pritisne poklopcem od ćelije. Poklopac se treba stabilno namjestiti te zategnuti pazeći da se svaki put za svako mjerenje zateže približno jednakom silom. Ovakav kondenzator, s elektrodama jedne vrste materijala spreman je za testiranje elektrokemijskim metodama. Postupak se ponavlja s elektrodama s drugom vrstom aktivnog materijala. Sa strana ćelije nalaze se utori predviđeni za spajanje radne i protuelektrode.

3.4. Uvjeti mjerenja

Elektrokemijske metode ispitivanja bile su ciklička voltometrija, punjenje/praznjenje konstantnom strujom te elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Superkondenzator je spojen na potenciostat SP-200 u troelektrodnom sustavu. Radna, gornja elektroda spoji se na pozitivan pol, a donja, protuelektroda, na negativan. Platinska elektroda služila je kao referentna elektroda u mjerenjima u troelektrodnom sustavu.

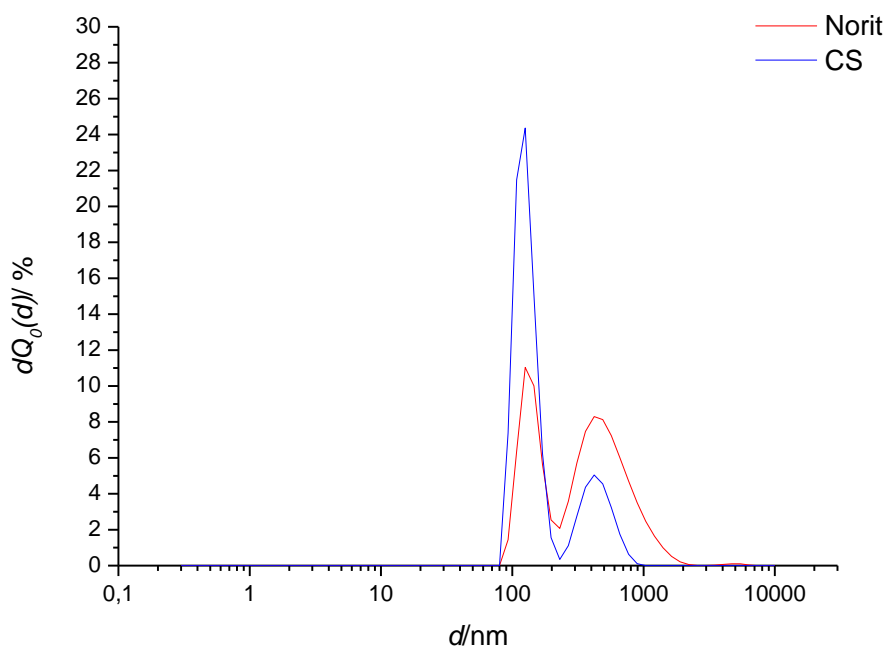
Za oba materijala na početku je provedena elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Mjerenje se provodilo pri potencijalu od 0 V u rasponu frekvencija od 10 mHz do 100 kHz. Ciklička voltometrija u dvoelektrodnom sustavu provedena je u tri ciklusa za oba materijala brzinom promjene potencijala 20 mVs^{-1} unutar raspona potencijala od 0 V do 2 V. Nakon toga

uređaj se punio i praznio u 30 ciklusa uz konstantnu struju od 20 mA. Punjenje/praznjenje se provodilo mjerenje u dvo- i troelektrodnom sustavu. Nakon punjenja/praznjenja, opet se provela EIS te ciklička voltometrija u tri ciklusa u istim uvjetima.

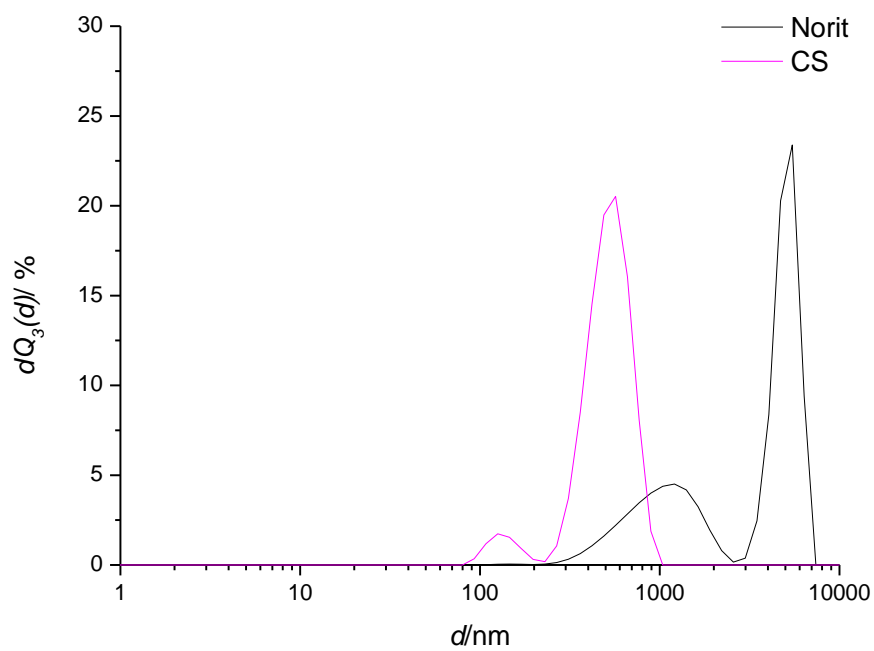
4. REZULTATI

4.1. Rezultati karakterizacije materijala

DSL analizom određena je brojčana kao i volumna raspodjela čestica za oba materijala. Na slici 21 prikazana je brojčana raspodjela čestica aktivnog ugljika iz kokosove ljuske i Norita, a pomoću slike 22 možemo usporediti njihove volumne raspodjele.

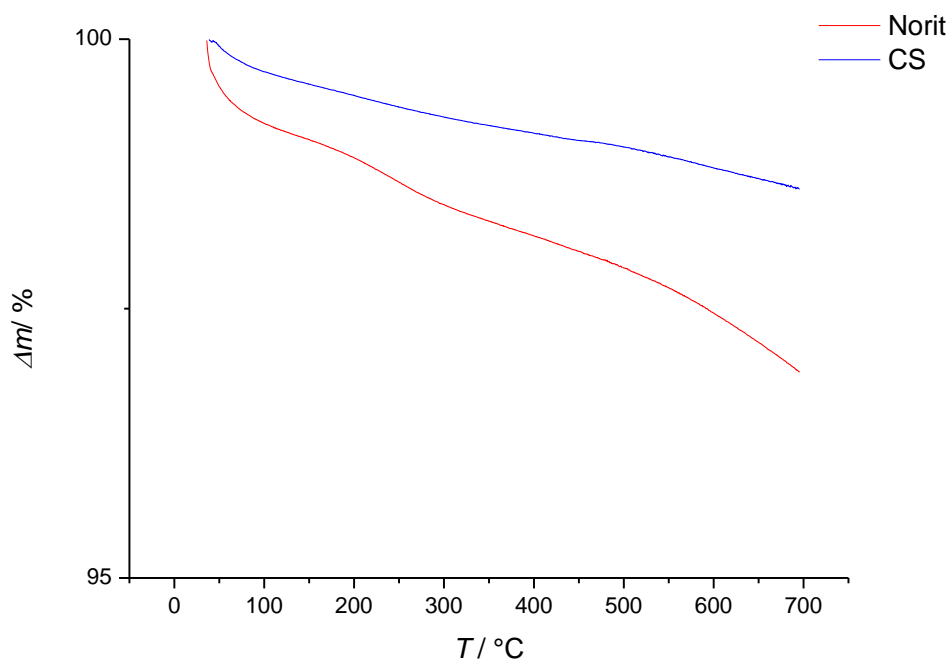


Slika 21. Usporedba brojčane raspodjele oba materijala



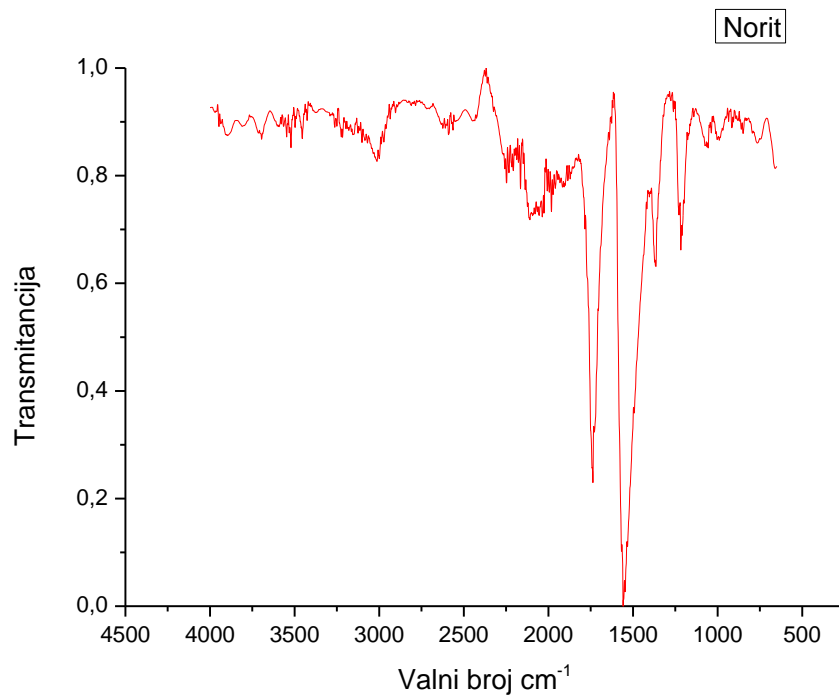
Slika 22. Usporedba volumne raspodjele oba materijala

TGA analizom dobivene su krivulje smanjenja mase na y-osi povećanjem temperature (x-os). Na slici 23 vidimo različitu temperaturnu ovisnost za dva materijala.

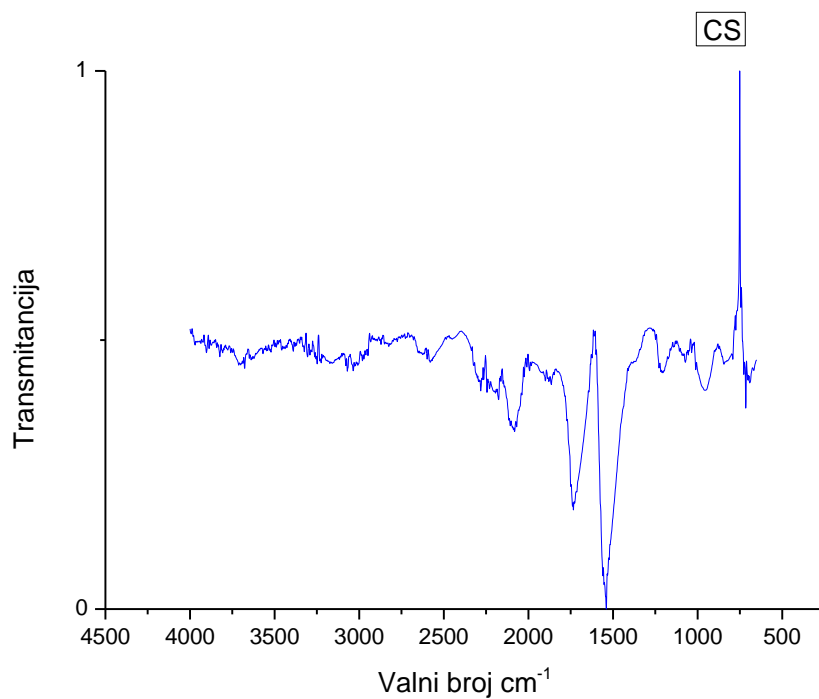


Slika 23. Termogravimetrijska analiza oba materijala

FTIR analiza provedena je za oba materijala području valnih duljina od 400 do 4000 cm^{-1} . Na slikama 24 i 25 mogu se vidjeti rezultati za Norit te za aktivni ugljik kokosove ljuske te iz prikaza očitati pikove povezane sa specifičnim funkcionalnim skupinama prisutnih u materijalu.



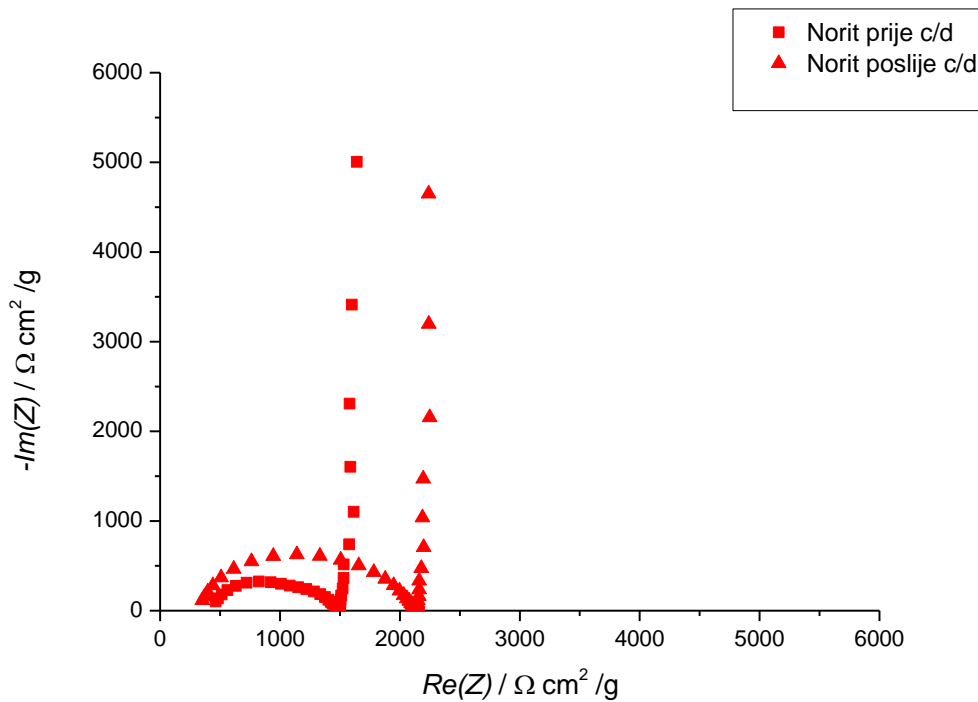
Slika 24. FTIR spektar Norit



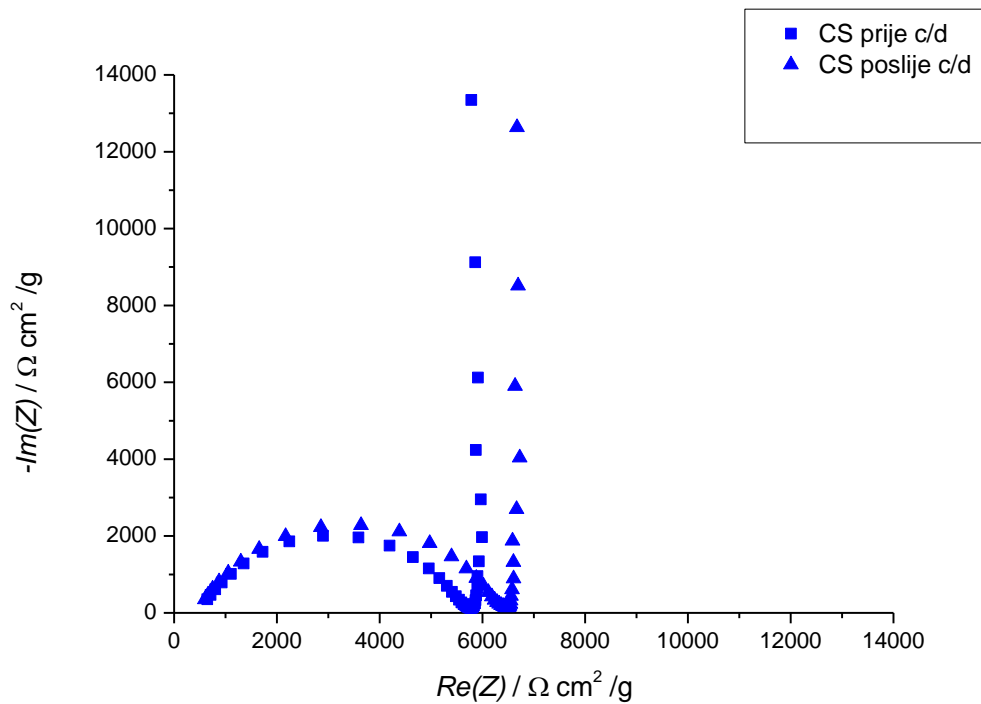
Slika 25. FTIR spektar CS

4.2. Rezultati elektrokemijskih ispitivanja

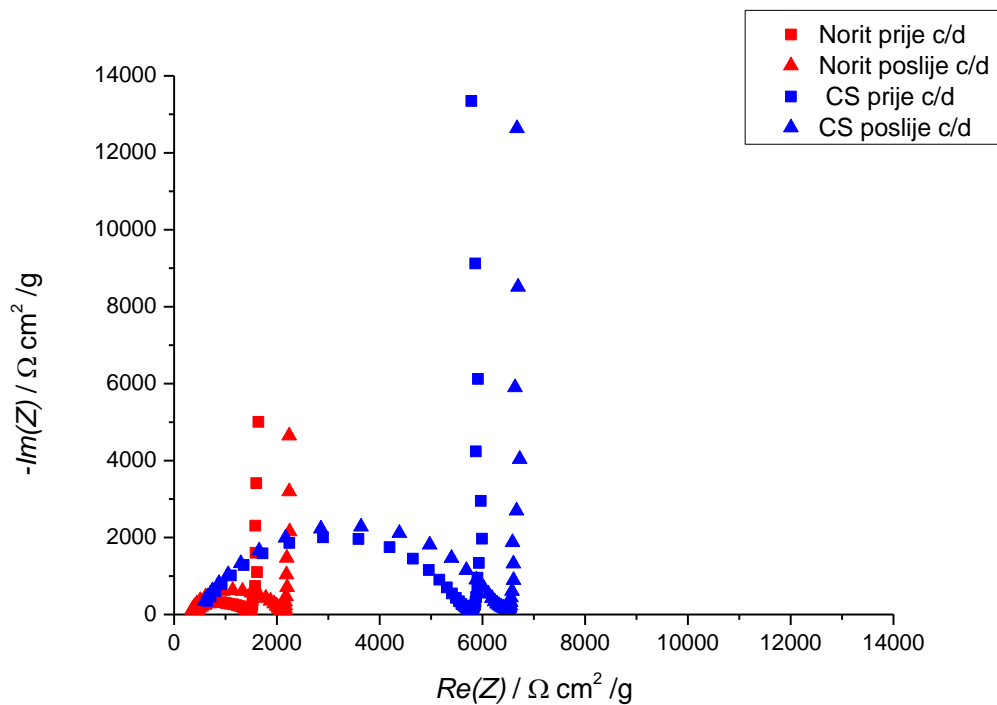
EIS se provodila na svakoj ćeliji, prvo na početku, zatim ponovljena nakon cikličke voltametrije i 30 ciklusa punjenja/pražnjenja. Mjerenja prije i poslije uspoređena su na slikama 26 za Norit i 27 za aktivni ugljik iz kokosove ljuske. Na slici 28 na istom dijagramu prikazana su oba materijala i prije i nakon ciklusa punjenja/pražnjenja.



Slika 26. EIS Norit materijala u području frekvencija od 10 mHz do 100 kHz prije i poslije 30 ciklusa pražnjenja/punjenja

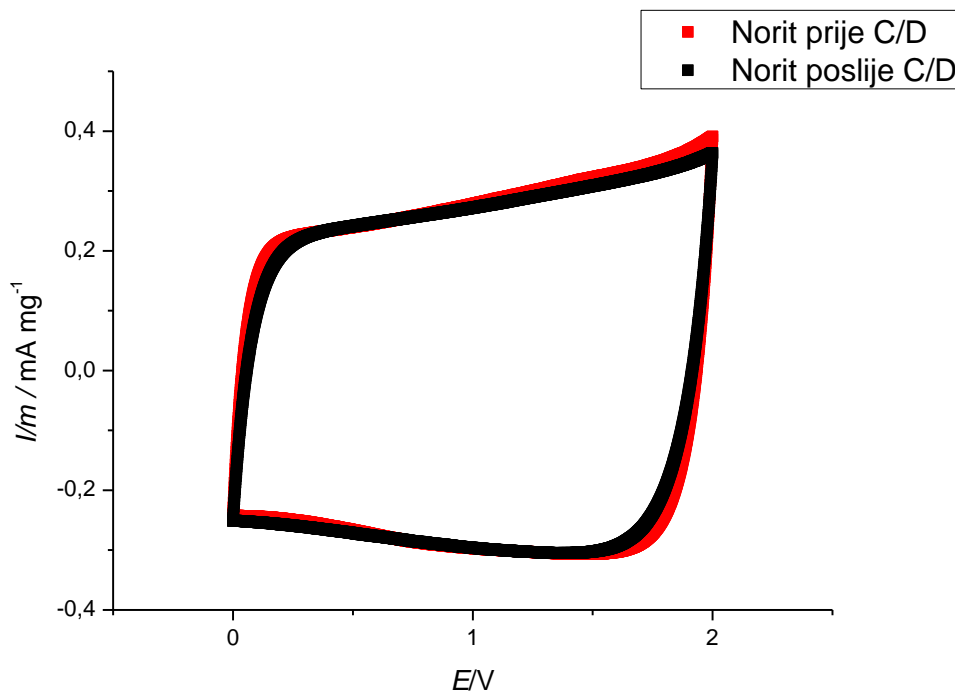


Slika 27. EIS CS materijala u području frekvencija od 10 mHz do 100 kHz prije i poslije 30 ciklusa pražnjenja/punjenja

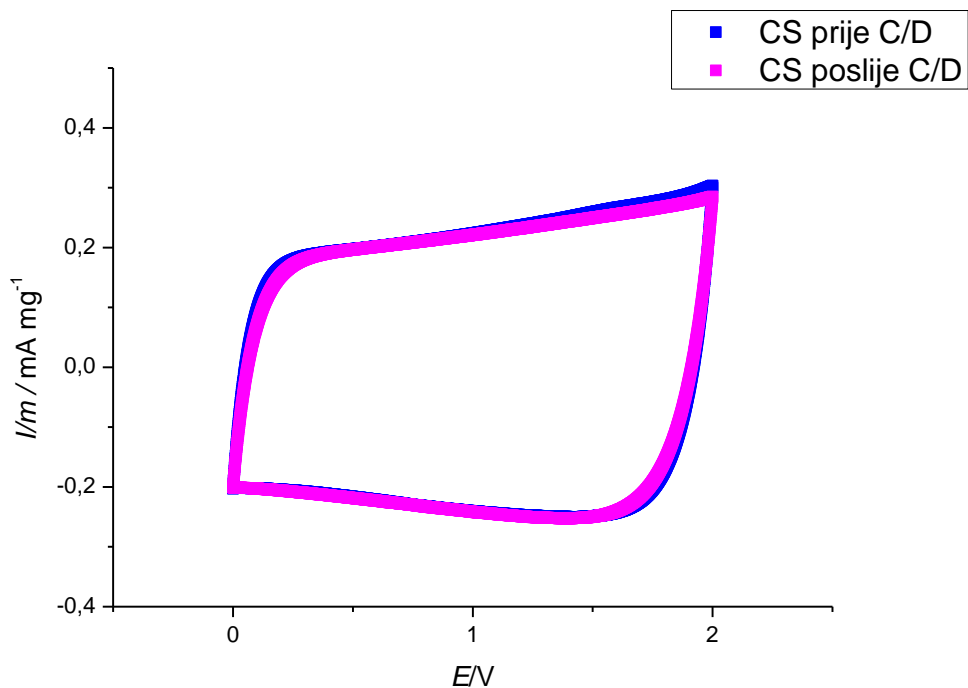


Slika 28. usporedba EIS oba materijala u području frekvencija od 10 mHz do 100 kHz prije i poslije 30 ciklusa pražnjenja/punjenja

Ciklička voltametrija je također provedena prije i poslije ciklusa punjenja/pražnjenja. Na slici 29 prikazani su ciklusi CV za Norit prije i poslije. Na slici 30 isto je prikazano za aktivni ugljik kokosove ljuske. Na slici 31 uspoređeni su ciklusi CV za dva materijala.



Slika 29. CV Norit materijala u rasponu potencijala od 0 do 2 V uz brzinu promjene potencijala 20 mV/s prije i poslije 30 ciklusa pražnjenja/punjenja

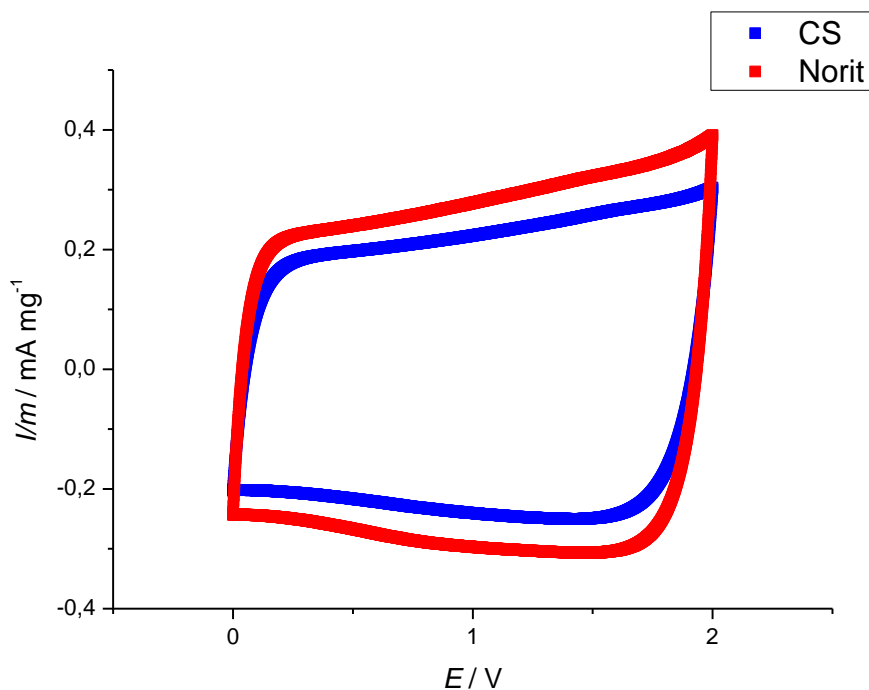


Slika 30. CV CS materijala u rasponu potencijala od 0 do 2 V uz brzinu promjene potencijala 20 mV/s prije i poslije 30 ciklusa pražnjenja/punjenja

Iz grafičkog prikaza cikličke voltametrije određeni su specifični kapaciteti za oba materijala prije i poslije 30 ciklusa GCD i prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Specifični kapaciteti dobiveni cikličkom voltametrijom za oba materijala

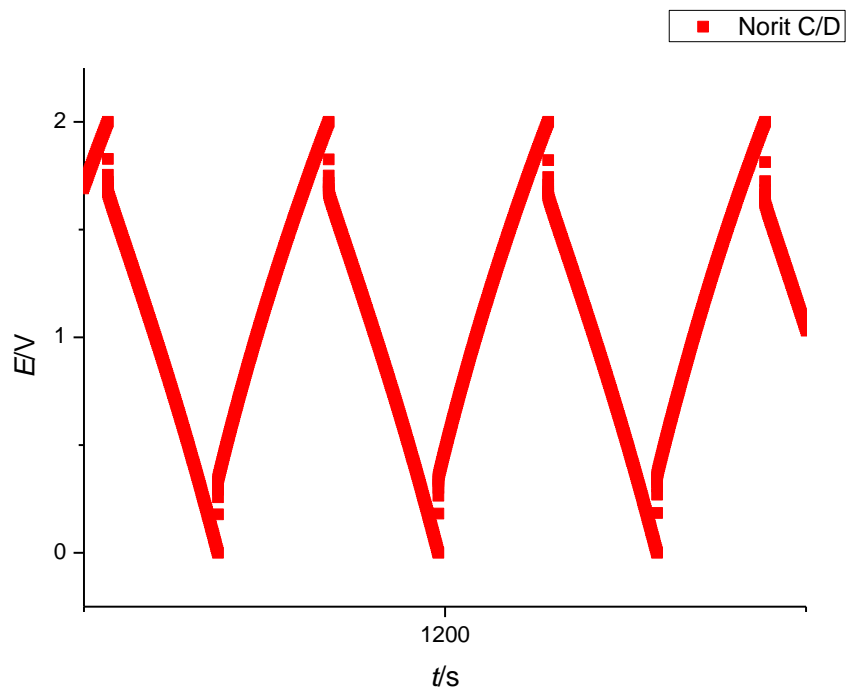
	Norit prije GCD	Norit poslije GCD	CS prije GCD	CS poslije GCD
$C_s, F/g$	19,5	18,5	15,0	14,5



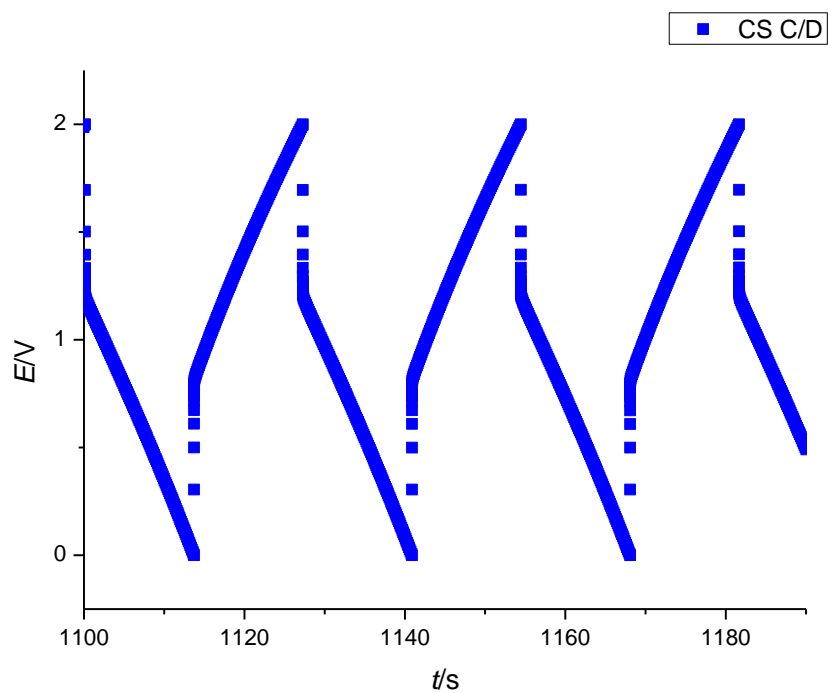
Slika 31. usporedba CV oba materijala u rasponu potencijala od 0 do 2 V uz brzinu promjene potencijala 20 mV/s prije i poslije 30 ciklusa pražnjenja/punjenja

Punjenje/pražnjenje konstantnom strujom provelo se na svakoj ćeliji u 30 ciklusa. Metoda je rađena u dvo- i troelektrodnom sustavu. Na slici 32 prikazani su ciklusi u dvoelektrodnom sustavu za Norit, a na slici 33 isto za aktivni ugljik kokosove ljuske.

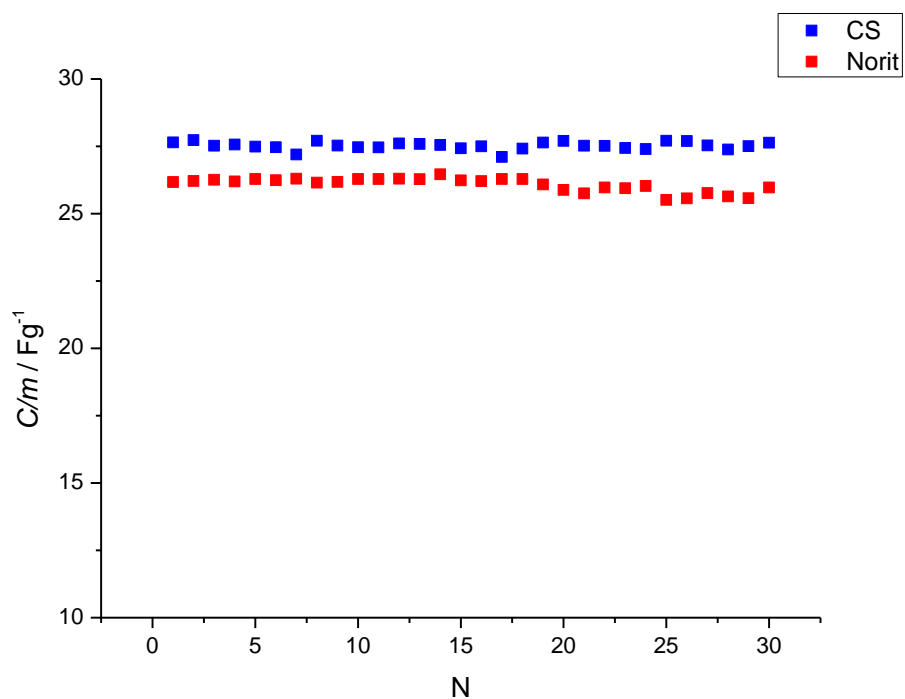
Koristeći izraz (9) gdje je konstantna struja $I = 20 \text{ mA}$ a vrijeme i napon određeni su u svakom ciklusu u linearnom dijelu krivulje pražnjenja, izračunat je kapacitet za svaki od 30 ciklusa te se u prikazu na slici 34 može pratiti promjena specifičnog kapaciteta koristeći mase iz tablice 2 u ovisnosti o broju ciklusa za oba materijala. Isto je ponovljeno u troelektrodnom sustavu gdje su na slikama 35 i 36 prikazani ciklusi punjenja i pražnjenja prikazujući promjenu potencijala na radnoj i protuelektrodi. Na slici 37 na isti način kao gore opisano izračunati su kapaciteti radne i protuelektrode kod obje ćelije.



Slika 32. Tri ciklusa punjenja/pražnjenja strujom od 20 mA za materijal Norit u dvoelektrodnom sustavu



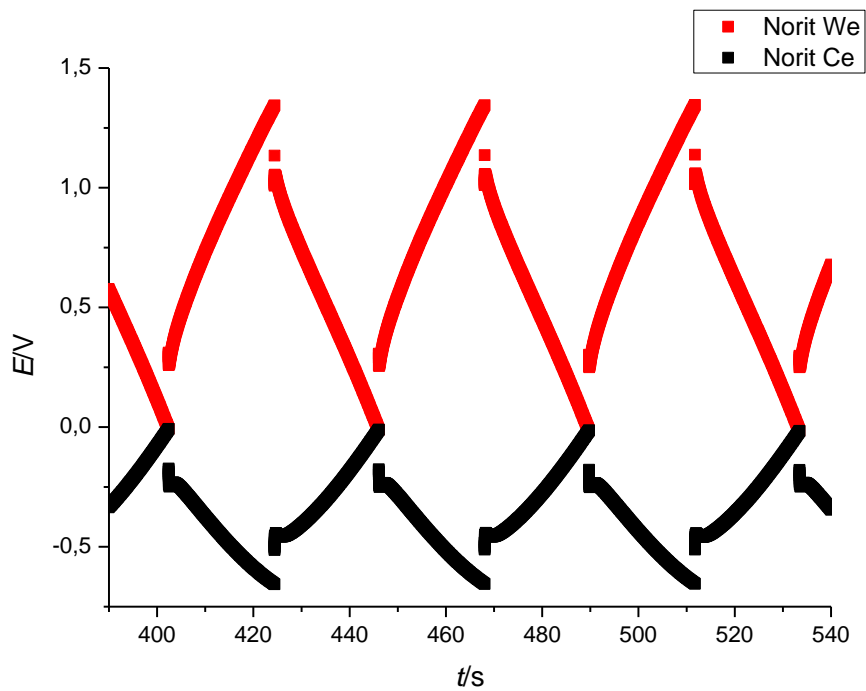
Slika 33. Tri ciklusa punjenja/pražnjenja strujom od 20 mA za za materijal CS u dvoelektrodnom sustavu



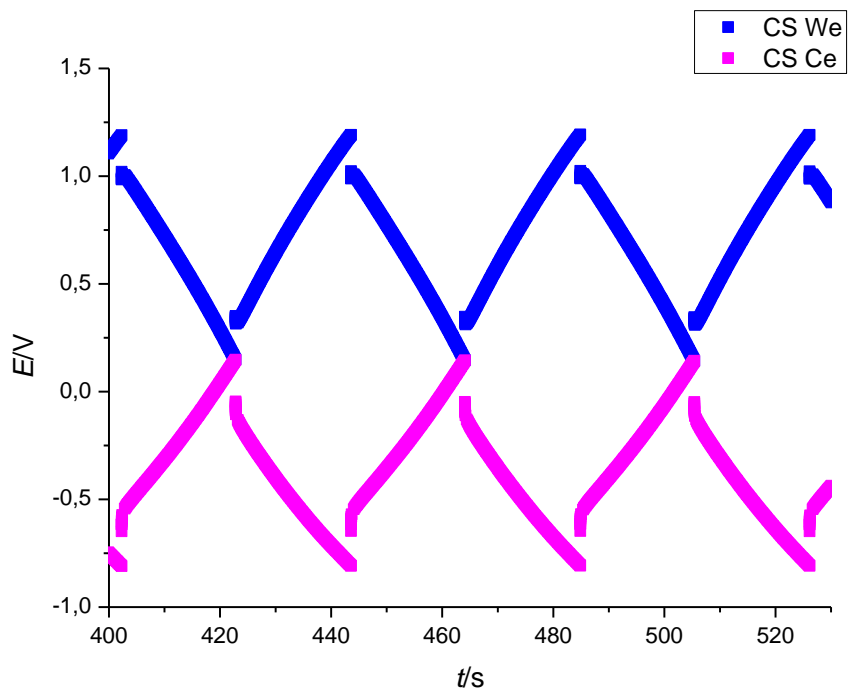
Slika 34. Izračunati specifični kapaciteti prema masi u tablici 2 u ovisnosti u broju ciklusa za oba materijala (dvoelektrodni sustav)

Tablica 4. Unutarnji otpori određeni iz grafičkih prikaza 32 – 33 za oba materijala

	1. ciklus	30. ciklus
Unutarnji otpor, Ω Norit	13,5	21
Unutarnji otpor, Ω CS	39	37,5



Slika 35. Tri ciklusa punjenja/pražnjenja strujom od 20 mA za za materijal Norit u troelektrodom sustavu

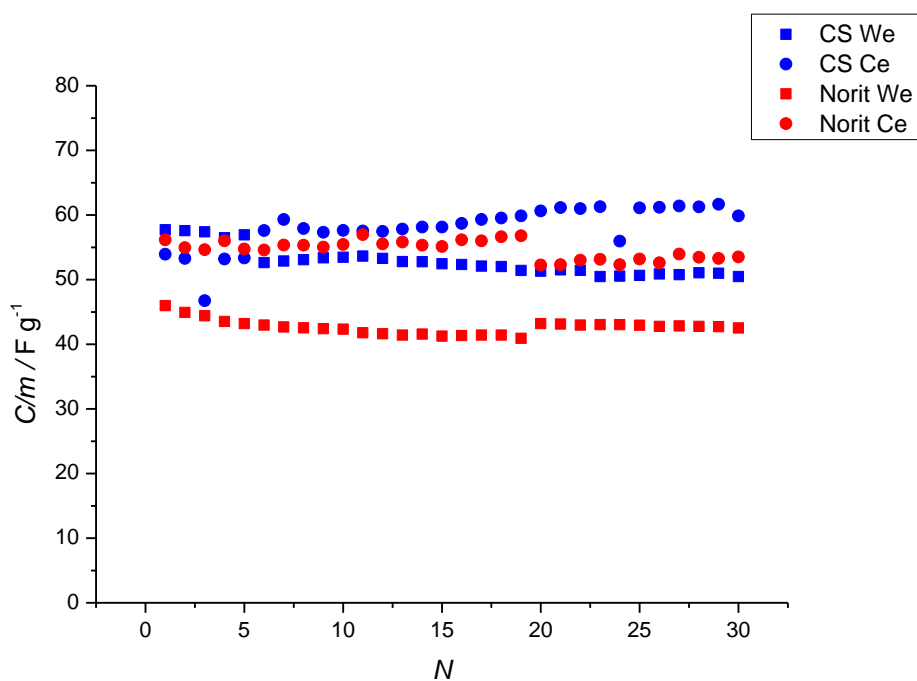


Slika 36. Tri ciklusa punjenja/pražnjenja strujom od 20 mA za materijal CS u troelektrodom sustavu

Iz prikaza ciklusa punjenja i pražnjenja može se izračunati unutarnji otpor R koristeći izraz (10) gdje je pad napona ΔU određen iz grafičkog prikaza na slikama 35 i 36 iz prelaska iz punjenja u pražnjenje, a struja I konstantna struja od 20 mA. Izračunati su otpori za prvi i zadnji ciklus i prikazani u tablici 4.

Tablica 5. Unutarnji otpori određeni iz grafičkih prikaza 35 – 36 oba materijala za radnu (We) i protuelektrodu (Ce)

	We, 1. ciklus	We, 30. ciklus	Ce, 1. ciklus	Ce, 30 ciklus
Unutarnji otpor, Ω Norit	15,5	14	11,5	11,5
Unutarnji otpor, Ω CS	9	6,5	12,5	8



Slika 37. Izračunati specifični kapaciteti prema masi u tablici 2 u ovisnosti u broju ciklusa za oba materijala (troelektrodni sustav)

5. RASPRAVA

Svrha provođenja ovih eksperimenata bila je testirati superkondenzatore s elektrodama načinjenim od različitih materijala. Kapacitet i unutarnji otpor superkondenzatora su se mogli pratiti i odrediti elektrokemijskim metodama ispitivanja. Zaključke zašto se svojstva dva superkondenzatora međusobno razlikuju možemo naći u strukturi samog materijala, što se da iščitati iz rezultata metoda karakterizacije. Obje vrste aktivnog ugljika su crni prašci male gustoće i velike poroznosti. Da bi ustvrdili osnovne fizičke i kemijske razlike između materijala provedene su metode karakterizacije prašaka.

Raspodjela veličine čestica je dobivena DLS analizom. Rezultati su dobiveni kao brojčana i kao volumna raspodjela. Brojčana raspodjela govori koliki je postotak broja čestica određenog promjera zastupljenih u uzorku, dok volumna govori o postotku volumena koji čestice određenog promjera zauzimaju u prostoru. Iz grafičkog prikaza brojčane raspodjele na slici 21 vidi se da se najveći broj CS čestica nalazi između 300 i 400 nm, a manji broj 600 – 700 nm. Norit ima ravnomjerniju bimodalnu raspodjelu s česticama u intervalima od 350 do 400 nm te 700 – 800 nm. Na slici 22 je prikazana volumna raspodjela. Razlika između volumne i brojčane raspodjele se objašnjava time da veće čestice zauzimaju veći dio ukupnog volumena, bez obzira na njihovu malu brojčanu zastupljenost. Iz oba prikaza zaključak je da CS materijal sadrži čestice manjeg promjera u odnosu na Norit, dok se iz velikog volumnog udjela velikih čestica kod Norita može zaključiti da dolazi i do pojave aglomerata.

Slika 23 prikazuje temperaturno ovisne krivulje gubitka mase oba materijala izloženih temperaturama do 700 °C. U predjelu od 25 do 100 °C Norit krivulja ima veliki nagib u odnosu na CS krivulju. To se da objasniti isparavanjem prisutne vode u materijalu koje uzrokuje gubitak mase. U CS materijalu taj pad nije tako izražen pa se može zaključiti da taj materijal sadrži manje vezane vode. Na temperaturama iznad 100 °C Norit krivulja i dalje ima veći nagib u odnosu na CS, tako da je na 700 °C ukupna masa smanjena na oko 97 %, a CS na 99 %. Ovi brojevi pokazuju da su oba materijala prilično stabilna i ne gube puno na masi na visokim temperaturama, međutim ipak se CS pokazao kao termički stabilniji materijal.

Na FTIR spektru za Norit i CS (slika 24 i 25) vide se karakteristični apsorpcijski vrhovi koje povezujemo s funkcionalnim skupinama prisutnim u materijalima. Kod oba materijala vidljiva su podudaranja na vrhu 1738 cm^{-1} koji označava vibracije C=O veze i na izraženom vrhu pri

1550 cm^{-1} što upućuje na istezanje C=C veze. Pri 3011 cm^{-1} kod Norita je vrh karakterističan za rastezne vibracije -OH skupine koji se ne može naći kod CS što može objasniti prisustvo vode spomenuto kod TGA. Vidljiv je i slabije izraženi vrh pri 2107 cm^{-1} koji označava vibracije rastezanja alkilne C≡C skupine.

Sekvenca elektrokemijskog testiranja povezana je s učinkom koje pojedinačne metode imaju na karakteristike superkondenzatora, kapacitet i unutarnji otpor. Iz tog razloga prvo je odrađena EIS kao neinvazivna tehnika, potom CV. Nakon toga provedeno je GCD u 30 ciklusa što simulira upotrebu superkondenzatora i može potencijalno dovesti do trošenja elektroda. Nakon toga ponovljena su mjerenja EIS i CV kako bi se uvidjelo do kakvih je promjena došlo uslijed punjenja i pražnjenja u smislu smanjenja kapaciteta i povećanja otpora.

Na slikama 26 i 27 prikazani su Nyquistovi prikazi EIS za Norit i CS prije i poslije GCD. Pri visokim frekvencijama vidi se formacija polukruga, koji u slučaju superkondenzatora upućuje na neidealnost. S obzirom da je ugljik nereaktivan materijal, neidealnost zbog faradejske reakcije se može isključiti, a takav odziv se može pripisati prijelazu elektrona s aktivnog materijala na strujni kolektor. Na slici 28 uspoređena su oba materijala na Nyquistovom prikazu i na temelju veličine polukruga vidljivo je da CS ima značajno veći unutarnji otpor u usporedbi s Noritom, što može značiti lošiji kontakt paste aktivnog materijala s aluminijskom podlogom kod CS. Pri nižim frekvencijama u oba slučaja promjena imaginarne, kapacitivne komponente značajnija je od realne, a uspoređujući mjerenja prije i poslije GCD može se vidjeti blagi pad kapacitivne komponente impedancije nakon 30 ciklusa kod oba materijala.

Ciklička voltometrija također je provedena prije i poslije GCD za oba materijala da bismo usporedili promjenu kapaciteta kod oba superkondenzatora. Na slici 29 prikazan je ciklički voltamogram za Norit iz kojeg se može pratiti nagli porast struje zatim manje izražen rast u području promjene potencijala od 0,3 V do 1,9 V. Ciklički voltamogram za CS prikazan na slici 30 pokazuje slično ponašanje, s gotovo konstantom strujom u sličnom području potencijala kao Norit. Iz oblika voltamograma može se zaključiti da oba superkondenzatora pokazuju kapacitivno ponašanje i visoku reverzibilnost. Pad specifičnog kapaciteta nakon 30 ciklusa je vidljiv u oba superkondenzatora, međutim kod Norita je pad nešto izražajniiji, a izračunati specifični kapaciteti u tablici 3 to i potvrđuju. Na slici 31 uspoređeni su voltamogrami za oba materijala gdje se vidi da je vrijednost struje veća kod Norita, dok je oblik voltamograma kod CS pravilniji što upućuje na viši stupanj reverzibilnosti.

Proces punjenja i pražnjenja konstantom strujom proveden je kod oba superkondenzatora u 30 ciklusa u dvo- i troelektrodnom sustavu te je grafički prikazano kao promjena potencijala u ovisnosti u vremenu na slikama 32 – 33 za dvoelektrodni te 35 – 36 za troelektrodni sustav. Kod oba materijala na prijelazima iz punjenja u pražnjenje vidi se nagli pad napona što je posljedica unutarnjeg otpora sustava. Grafički je određen pad napona te su izračunati otpori za prvi i zadnji ciklus, prikazani u tablicama 4 i 5. U dvoelektrodnom sustavu (tablica 4) vidi se velika razlika unutarnjih otpora za Norit i CS, s većim vrijednostima otpora za CS što je također zaključeno iz Nyquistovog dijagrama. U tablici 5 za troelektrodni sustav kod CS se vidi smanjenje unutarnjeg otpora dok otpori izračunati za Norit pokazuju približno konstantne vrijednosti za obje elektrode. Kod oba materijala, međutim, vrijednost unutarnjeg otpora je veća kod radne elektrode u odnosu na protuelektrodu.

Specifični kapaciteti su također izračunati iz linearnih dijelova krivulja pražnjenja pomoću jednadžbe (9) te prikazani na slici 34. Iz nje se vidi da su specifični kapaciteti za CS prilično konstantni dok se za Norit primijeti blagi pad što je pokazano i metodom CV u tablici 3. U troelektrodnom prikazu mogu se pratiti obje elektrode, radna (W_e) i protuelektroda (C_e). Specifični kapaciteti izračunati su za obje elektrode na isti način te su prikazani na slici 37. U slučaju elektroda od CS kapaciteti W_e i C_e se razlikuju, ali manje u odnosu na elektrode izrađene od Norita, kao što je slučaj i s unutarnjim otporom. Uzrok različitih vrijednosti kapaciteta između W_e i C_e je veličina iona elektrolita koje se ugrađuju u pojedine elektrode tijekom punjenja; u katodu (W_e) se ugrađuju negativni ioni koji imaju veći radijus te ih se manji broj može ugraditi u pore aktivnog materijala za razliku od kationa koji se ugrađuju u anodu (C_e) što objašnjava veće vrijednosti kapaciteta za C_e kod oba materijala. Uspoređujući s kapacitetima izračunatim iz CV prikazanim u tablici 3 dobivene su nešto više vrijednosti što je povezano s brzinom promjene potencijala u CV.

6. ZAKLJUČAK

Aktivni ugljik od kokosove ljuske kao i Norit aktivni ugljik pokazali su se kao uspješni elektrodni materijali za izradu superkondenzatora. Karakterizacija materijala metodom DLS pokazala je da CS aktivni ugljik ima manju veličinu čestica u usporedbi s Noritom. Visoka zastupljenost velikih čestica na prikazu volumne raspodjele čestica kod Norita upućuje na sklonost stvaranju aglomerata. Rezultati TGA pokazali su da su oba materijala termički stabilna, s gubitkom od 1 % kod CS te 3 % mase kod Norita pri temperaturi od 700 °C. FTIR spektri pokazali su vrhove tipičnih funkcionalnih skupina koje se mogu pronaći u aktiviranim ugljicima, C=O veza pri 1738 cm^{-1} i istežanje C=C skupine pri 1550 cm^{-1} kod oba materijala, te manje izražene vibracije rastežanje alkilne skupine pri 2100 cm^{-1} . Prisustvo -OH skupine koje pokazuje slabi vrh pri 3011 cm^{-1} kod Norita upućuje na prisustvo vode može se povezati s naglim padom mase u početku zagrijavanja kod TGA.

Punjenje i pražnjenje superkondenzatora u 30 ciklusa otkrilo je promjene kapaciteta i unutarnjeg otpora u ispitivanim superkondenzatorima te je metodama EIS i CV uspoređeno stanje prije i poslije. EIS metodom dobiveni Nyquistovi prikazi s karakterističnim polukrugom pri visokim frekvencijama pokazali su neidealno ponašanje superkondenzatora koje je uzrokovano otporu prijenosa elektroda s elektrodnog materijala na strujni kolektor. Također je vidljivo da je polukrug veći kod CS u usporedbi s Noritom što znači veći unutarnji otpor kod CS. Isto je dokazano kod GCD metode izračunom otpora iz grafičkog prikaza pada napona kod dvoelektrodnog sustava. Prikaz troelektrodnog sustava i izračunati otpori kod CS pokazuju smanjenje unutarnjeg otpora od prvog do zadnjeg ciklusa što se može objasniti aktivacijom materijala i potpunim kvašenjem pora elektrolitom u početku korištenja superkondenzatora, dok otpori izračunati za Norit pokazuju približno konstantne vrijednosti za obje elektrode. Kod oba materijala, međutim, vrijednost unutarnjeg otpora je veća kod radne elektrode u odnosu na protuelektrodu što se može povezati s otporom prolaska iona kroz elektrodni materijal koji je povezan s njihovom veličinom. U Nyquistovom prikazu pri nižim frekvencijama dolazi do male promjene imaginarnog komponente impedancije nakon 30 ciklusa što upućuje na blagi pad kapaciteta. Metodom CV isto je dokazano da se nakon 30 ciklusa smanji kapacitet, što se odredilo iz cikličkog voltamograma. Kapaciteti su također izračunati iz krivulje pražnjenja kod GCD te se vidi stabilniji specifični kapacitet kod CS tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja u odnosu na Norit. U troelektrodnom sustavu je primijećen sličan trend, uz dodatak da su

kapaciteti u oba materijala viši kod protuelektrode zbog ugrađivanja kationa, iona s manjim radijusom, u pore anode koja služi kao protuelektroda, što je direktno povezanom s kapacitetom elektrode. Metode karakterizacije nam daju uvid u neke razlike između ova dva materijala, i s tim na umu možemo dovesti zaključke o njihovom ponašanju kao elektrodni materijali. Na osnovu provedenih eksperimenata može se zaključiti da su oba materijala prikladna za izradu superkondenzatora. CS pokazuje nešto bolju izvedbu po pitanju specifičnog kapaciteta elektroda, dok je Norit aktivni materijal koji pruža bolji kontakt s aluminijskim strujnim kolektorom što uzrokuje manji unutarnji otpor sustava.

7. POPIS SIMBOLA

CS – ugljik od kokosove ljuske, engl. *coconut shell*

FTIR – Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

I_p – električna struja pražnjenja, A

V_p – napon pri pražnjenju, V

Δt_p – vrijeme pražnjenja, s

P_d – snaga galvanskog članka, W

EDLC – električni dvoslojni kondenzator, engl. *Electric Double Layer Capacitor*

ESR - ekvivalentni serijski otpor, engl. *Equivalent Series Resistance*

EDL - električni dvosloj, engl. *Electric Double Layer*

C – kapacitet kondenzatora, F

C_{dl} – kapacitet dvosloja, F

s – dodirna površina elektroda/elektrolit, m^2

ε – permitivnost elektrolita

d – debljina dvosloja, mm

U – napon kondenzatora, V

P – snaga kondenzatora, W

E – energija kondenzatora, J

R_s – serijski otpor, Ω

DLS – dinamičko raspršenje svjetlosti, engl. *Dynamic light scattering*

D_h - hidrodinamički promjer, mm

D_t - difuzijski koeficijent

k_B - Boltzmannova konstanta, J/K

T - termodinamička temperatura, K

η - dinamička viskoznost, Pa s

$G(\tau)$ - funkcija vremena zadržavanja

τ – vrijeme zadržavanja, s

I – intenzitet laserske zrake

t – vrijeme, s

TGA – termogravimetrijska analiza

TG – termogravimetrija

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

SoC – stanje napunjenosti, engl. *State of charge*

R – električni otpor, Ω

I – električna struja, A

E – električni potencijal, V

f – frekvencija, Hz

ω – kutna frekvencija, Hz

θ – razlika u fazi

Z_{re} – realna komponenta impedancije, Ω

Z_{im} – imaginarna komponenta impedancije, Ω

i_{pc} - vršna katodna struja, A

i_{pa} - vršna anodna struja, A

$E_{poč}$ – početni potencijal, V

E_{kon} – konačni potencijal, V

GCD – galvanostatsko punjenje i pražnjenje, engl. *Galvanostatic charge/discharge*

Q – naboj, C

U_1 – napon kondenzatora u vremenu t_1 , V

U_2 - napon kondenzatora u vremenu t_2 , V

ΔU – pad napona, V

$dQ_0(d)$ – funkcija gustoće brojčane raspodjele, %

$dQ_3(d)$ – funkcija gustoće volumne raspodjele, %

d – promjer čestice, nm

Δm – gubitak mase, %

T – temperatura u peći, $^{\circ}\text{C}$

I/m – gustoća struje, mA/mg

C_s - specifični kapacitet, F/g

We – radna elektroda, engl. *working electrode*

Ce – protuelektroda, engl. *counter electrode*

8. LITERATURA

1. Poizot, P., & Dolhem, F. (2011). Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy & Environmental Science*, 4(6), 2003-2019.
2. Kousksou, T., Bruel, P., Jamil, A., El Rhafiki, T., & Zeraouli, Y. (2014). Energy storage: Applications and challenges. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 120, 59-80.
3. McLarnon, F. R., & Cairns, E. J. (1989). Energy storage. *Annual review of energy*, 14(1), 241-271.
4. Liu, C., Li, F., Ma, L. P., & Cheng, H. M. (2010). Advanced materials for energy storage. *Advanced materials*, 22(8), E28-E62.
5. Chen, M., Zhang, Y., Xing, G., Chou, S. L., & Tang, Y. (2021). Electrochemical energy storage devices working in extreme conditions. *Energy & Environmental Science*, 14(6), 3323-3351.
6. Ibrahim, H., Ilinca, A., & Perron, J. (2008). Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(5), 1221-1250.
7. Liu, J., Wang, J., Xu, C., Jiang, H., Li, C., Zhang, L., ... & Shen, Z. X. (2018). Advanced energy storage devices: basic principles, analytical methods, and rational materials design. *Advanced science*, 5(1), 1700322.
8. Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C., Lu, X., Choi, D., Lemmon, J. P., & Liu, J. (2011). Electrochemical energy storage for green grid. *Chemical reviews*, 111(5), 3577-3613.
9. Goodenough, J. B. (2014). Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 14-18.
10. Mai, L., Tian, X., Xu, X., Chang, L., & Xu, L. (2014). Nanowire electrodes for electrochemical energy storage devices. *Chemical reviews*, 114(23), 11828-11862.
11. Raza, W., Ali, F., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., Yang, J., ... & Kwon, E. E. (2018). Recent advancements in supercapacitor technology. *Nano Energy*, 52, 441-473.
12. Drábek, P., Streit, L., & Los, M. (2010, September). The energy storage system with supercapacitor. In *Proceedings of 14th International Power Electronics and Motion Control Conference EPE-PEMC 2010* (pp. T9-39). IEEE.
13. Iro, Z. S., Subramani, C., & Dash, S. S. (2016). A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(12), 10628-10643.
14. Libich, J., Máca, J., Vondrák, J., Čech, O., & Sedlaříková, M. (2018). Supercapacitors: Properties and applications. *Journal of Energy Storage*, 17, 224-227.

15. González, A., Goikolea, E., Barrena, J. A., & Mysyk, R. (2016). Review on supercapacitors: Technologies and materials. *Renewable and sustainable energy reviews*, 58, 1189-1206.
16. <https://eepower.com/technical-articles/super-and-ultracapacitors-thousands-of-farads-thanks-to-double-layer-technology/#> pristup 29.10.2022.
17. Frackowiak, E. (2007). Carbon materials for supercapacitor application. *Physical chemistry chemical physics*, 9(15), 1774-1785.
18. Sahin, M. E., Blaabjerg, F., & Sangwongwanich, A. (2020). A review on supercapacitor materials and developments. *Turkish Journal of Materials*, 5(2), 10-24.
19. Zhang, S., & Pan, N. (2015). Supercapacitors performance evaluation. *Advanced Energy Materials*, 5(6), 1401401.
20. Faraji, S., & Ani, F. N. (2015). The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 823-834.
21. Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
22. Gratiuto, M. K. B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R. A., Sirinuntawittaya, N. B., & Dutta, A. (2008). Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. *Bioresource technology*, 99(11), 4887-4895.
23. Berne, B.J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*. Courier Dover Publications (2000) ISBN 0-486-41155-9
24. Stetefeld, J., McKenna, S. A., & Patel, T. R. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical reviews*, 8(4), 409-427.
25. <https://www.horiba.com/gbr/scientific/technologies/dynamic-light-scattering-dls-particle-size-distribution-analysis/dynamic-light-scattering-dls-particle-size-distribution-analysis/> pristup 24.11.2022.
26. Goldberg, W. I. (1999). Dynamic light scattering. *American Journal of Physics*, 67(12), 1152-1160.
27. Falke, S., & Betzel, C. (2019). Dynamic light scattering (DLS). In *Radiation in Bioanalysis* (pp. 173-193). Springer, Cham.
28. Sartor, M. (2003). *Dynamic light scattering*. University of California: San Diego, CA, USA, 2-21.

29. Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.
30. [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA)) Pristup 26.11.2022
31. Coats, A. W., & Redfern, J. P. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *Analyst*, 88(1053), 906-924.
32. Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.
33. <https://www.sigmaaldrich.com/CH/de/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy> Pristup 26.11.2022.
34. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/ir-spectroscopy-and-ftir-spectroscopy-how-an-ftir-spectrometer-works-and-ftir-analysis-363938> Pristup 26.11.2022.
35. Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9), 1376-1388.
36. Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): Principles, Construction, and Biosensing Applications*. *Sensors (Basel)*. 2021 Oct 1;21(19):6578. doi: 10.3390/s21196578. PMID: 34640898; PMCID: PMC8512860.
37. What is Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)? (Electrochemistry Basics Series) - BioLogic pristup 23.12.2022.
38. *Electrochemical Impedance Spectroscopy - Engineering LibreTexts* pristup 23.12.2022.
39. Azzarello, Elisa & Masi, Elisa & Mancuso, Stefano. (2012). *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. 10.1007/978-3-642-29119-7_9.
40. Taberna, P. L., Portet, C., & Simon, P. (2006). Electrode surface treatment and electrochemical impedance spectroscopy study on carbon/carbon supercapacitors. *Applied Physics A*, 82(4), 639-646.
41. Aderyani, S., Flouda, P., Shah, S. A., Green, M. J., Lutkenhaus, J. L., & Ardebili, H. (2021). Simulation of cyclic voltammetry in structural supercapacitors with pseudocapacitance behavior. *Electrochimica Acta*, 390, 138822.
42. *Cyclic Voltammetry Basic Principles, Theory & Setup | Ossila* pristup 23.12.2022.
43. *Cyclic Voltammetry - Chemistry LibreTexts* pristup 23.12.2022.

44. Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 95(2), 197-206.

45. Fauvarque, Jean & Simon, P.. (2009). *Principles of Electrochemistry and Electrochemical Methods*. 7-16. 10.1201/9781420055405-c1.

46. Sačer D., (2018). *Sinteza grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida te njihova površinska modifikacija za primjenu u superkondenzatorima*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

