

Priprava elektrokemijskog superkondenzatora temeljenog na električnom dvosloju i određivanje njegovih svojstava

Božurić, Marko

Master's thesis / Diplomski rad

2015

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:472155>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-17**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilišni diplomski studij

Marko Božurić

Priprava elektrokemijskog superkondenzatora temeljenog na električnom
dvosloju i određivanje njegovih svojstava

D I P L O M S K I R A D

Voditelj rada: Dr. sc. Zoran Mandić, izv. prof.

Članovi ispitnog povjerenstva:

Dr. sc. Zoran Mandić, izv. prof.

Dr. sc. Davor Antonić

Dr. sc. Stjepan Milardović, izv. prof.

Zagreb, srpanj 2015.

Zahvaljujem se svome mentoru, prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na stručnom vođenju rada, korisnim savjetima i uputama, konstruktivnim diskusijama, ugodnom druženju te praktičnom iskustvu koje sam stekao kroz rad u laboratoriju.

Zahvaljujem dr. sc. Davoru Antoniću na izradi različitih programa u Matlabu i pomoći oko realizacije grafičkih prikaza podataka.

Zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić na angažmanu oko korištenih kemikalija te ispitivanja metodama cikličke voltametrije i elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Zahvaljujem dipl. ing. chem. Denisu Sačeru na tehničkoj pomoći tijekom eksperimentalnog dijela rada te korisnim savjetima koji su mi pomogli.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Marijani Kraljić-Roković na korisnim savjetima te srdačnoj pomoći prilikom laboratorijskog rada

Zahvaljujem svojim roditeljima na iznimnoj potpori i velikom razumijevanju koje su mi pružali tijekom čitavog školovanja i studiranja. Ovaj rad predstavlja ujedno i njihovo postignuće.

Svrha ovoga rada je bila pripremiti ugljikovu elektrodu te sastaviti superkondenzator temeljen na električnom dvosloju i ispitati njegova svojstva metodom cikličke voltametrije a zatim ispitati svojstva komercijalnog superkondenzatora *Eaton PowerStor® HB Series HB0830-2R5605-R* prema zadanoj normi HRN EN 62576 te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Elektroadni materijal pripremljen na bazi aktivnog ugljika Norit® DLC Super 30 u formi paste sa dodatkom vodljivog ugljičnog crnila Timcal® Super C45 te dodatkom polivinilidenfluorid (PVDF) i organskog otapala N-metil-2-pirolidon (NMP). Smjesa je nanosena na Al radnu elektrodu. Pripremljene su četiri radne elektrolitne otopine; dvije sa polarnim neprotičnim organskim otapalima etilen karbonatom i propilen karbonatom u smjesi volumnog sastava 50:50 gdje je u jednoj korišten elektrolit LiPF_6 a u drugoj LiBF_4 množinske koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a dvije otopine sa čistim otapalima koja nisu međusobno u smjesi a sastoje se od istih elektrolita sa istom koncentracijom. Sastavljen je superkondenzator u reakcijskoj posudi s pomoću navedenih kemikalija te su metodom cikličke voltametrije ispitana njegova svojstva u različitim područjima potencijala. Nakon toga ispitana su svojstva komercijalnog superkondenzatora prema zadanoj normi za ispitivanje električnih dvoslojnih kondenzatora za uporabu u hibridnim električnim vozilima HRN EN 62576. Tom analizom dobivene su 3 grupe podataka: 1. kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage, 2. svojstva zadržavanja napona, 3. energetska učinkovitost. Dodatno je napravljena analiza metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) kojom su dobiveni podaci o omskom otporu, kapacitetu te induktivitetu. Sve navedene analize komercijalnog superkondenzatora su napravljene pri 3 različite temperature; 0°C , 25°C , 60°C .

Ključne riječi: superkondenzator, aktivni ugljik, ciklička voltametrija, ispitna norma, EIS

ABSTRACT

The purpose of this graduate work was to prepare a carbon electrode along with its electroactive material and to put together a double-layer supercapacitor and to analyze its characteristics with cyclic voltammetry. Then analysis was also done on a commercial supercapacitor (*Eaton PowerStor[®] HB Series HB0830-2R5605-R*) according to the given standard HRN EN 62576 and additionally using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) method. The prepared electrode material was prepared as a paste consisting of the activated carbon Norit[®] DLC Super 30, conductive carbon black Timcal[®] Super C45, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and organic solvent N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). The paste was put on the Al working electrode. Four electrolyte solutions were made; two of them with polar aprotic organic solvents ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC) with composition 50:50 by volume. One solution used LiPF₆ as the electrolyte while in the second one the electrolyte was LiBF₄ both with molar concentration of 0,1 mol dm⁻³ and the other two solutions have been made out of same solvents which have not been mixed up together and the same electrolytes with the same concentrations. A supercapacitor was constructed in a vessel reactor and its characteristics have been analyzed with cyclic voltammetry in different potential ranges. After that characteristics of commercial supercapacitor were measured according to the standard for testing the electrical double-layer capacitors for use in hybrid electric vehicles HRN EN 62576. As a result of testings, three groups of data were obtained: 1. capacity, internal resistance and maximum power density, 2. voltage maintenance characteristics, 3. energy efficiency. Additionally testings were carried out using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) resulting in Nyquist and Bode plots from which ohmic resistances, capacities and inductivities were calculated. All testings of commercial supercapacitor were done at three different temperatures; 0°C, 25°C, 60°C.

Key words: supercapacitor, activated carbon, cyclic voltammetry, testing standard, EIS

SADRŽAJ

| | |
|--|-----------|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 3 |
| 2.1 Elektrokemijski izvori struje | 3 |
| 2.2 Kondenzator | 4 |
| 2.3 Superkondenzator | 5 |
| 2.3.1 Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori..... | 7 |
| 2.3.2 Pseudo-superkondenzatori..... | 8 |
| 2.3.3 Hibridni elektrokemijski kondenzatori..... | 9 |
| 2.4 Elektrodni materijali | 9 |
| 2.4.1 Elektrode za dvoslojne superkondenzatore..... | 10 |
| 2.4.2 Elektrode za pseudo-superkondenzatore..... | 15 |
| 2.4.2 Elektrode za hibridne elektrokemijske kondenzatore..... | 17 |
| 2.5 Elektroliti | 18 |
| 2.5.1 Organski elektroliti..... | 18 |
| 2.5.2 Vodeni elektroliti..... | 19 |
| 2.5.3 Ionske kapljevine..... | 19 |
| 2.6 Separator | 22 |
| 2.7 Metode ispitivanja | 22 |
| 2.7.1 Ciklička voltometrija..... | 22 |
| 2.7.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija..... | 27 |
| 2.7.3 Kronopotencimetrija..... | 33 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 36 |
| 3.1 Kemikalije | 36 |
| 3.2 Aparatura | 37 |
| 3.3 Priprema elektroda od aktivnog ugljika | 38 |
| 3.4 Ispitivanje pripremljenih elektroda od aktivnog ugljika | 38 |
| 3.5 Ispitivanje komercijalnog superkondenzatora | 40 |
| 3.5.1 Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage..... | 42 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 3.5.2 | <i>Energetska učinkovitost</i> | 44 |
| 3.5.3 | <i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)</i> | 46 |
| 4. | REZULTATI | 48 |
| 4.1 | <i>Testiranje elektroda od aktivnog ugljika</i> | 48 |
| 4.2 | <i>Komercijalni superkondenzator</i> | 52 |
| 4.2.1 | <i>Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage</i> | 52 |
| 4.2.2 | <i>Energetska učinkovitost</i> | 57 |
| 4.2.3. | <i>Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)</i> | 61 |
| 5. | RASPRAVA | 64 |
| 5.1 | <i>Priprava i testiranje elektroda od aktivnog ugljika</i> | 64 |
| 5.2 | <i>Testiranje komercijalnog superkondenzatora</i> | 67 |
| 6. | ZAKLJUČAK | 70 |
| 7. | SIMBOLI | 71 |
| 8. | LITERATURA | 73 |

1. UVOD

Obnovljivi izvori energije predstavljaju važan čimbenik ukupne potrošnje energije u svijetu. Njihov razvoj i primjena postaju danas sve veći zahvaljujući ponajviše rastućoj ekološkoj osviještenosti stanovništva svijeta ali ima i svoje gospodarsko-ekonomske razloge. Najvažniji su svakako velike mogućnosti održivog gospodarskog rasta i razvoja te izgradnja naprednijih energetske sustava.

U tom smislu kao jedno od vrlo važnih područja istraživanja i ulaganja jest i jedno od područja elektrokemije - pretvorba i pohrana električne energije. Glavni elementi ovog područja su generatori, elektromotori, solarne ćelije, žarulje, elektrolizeri, baterije, kondenzatori i otpornici. Poseban naglasak treba staviti na uređaje za pohranu električne energije (baterije i kondenzatore) jer njihov razvoj uvjetuje mogućnosti daljnjeg razvoja i primjene obnovljivih izvora energije.

Kondenzatori su elektroničke komponente koje služe za skladištenje električnog naboja pri određenom naponu. Dva glavna čimbenika uvjetuju kapacitet kondenzatora a to su elektroaktivna površina i udaljenost između elektroda. Povećanjem elektroaktivne površine elektroda i smanjenjem njihove međusobne udaljenosti kapacitet raste. Istraživanja u tom smjeru su tijekom 60-tih godina 20. stoljeća dovela do razvoja elektrokemijskih kondenzatora tzv. superkondenzatora.

Superkondenzatori predstavljaju vrlo aktivno područje istraživanja zbog svojih velikih potencijalnih mogućnosti kao i zbog jedinstvenih svojstava koje posjeduju. Danas dostupni komercijalni superkondenzatori posjeduju kapacitete od čak 6000 farada pa iako je njihova upotreba još uvijek relativno ograničena, ona ima niz područja primjene čije mogućnosti će s vremenom zasigurno samo rasti. Neka od područja primjene su potrošačka elektronika, elektronika za stabilizaciju napona, pomoćni izvori energije, hibridna i električna vozila, vjetroturbine i fotonaponski sustavi, rasvjeta, tramvaji, vlakovi, radni strojevi i alati. U bližoj budućnosti možemo očekivati porast u mogućnostima primjene i razvoja superkondenzatora. Do kraja desetljeća moguće je da će tržište superkondenzatora dostići i nadmašiti tržište

sveprisutnih Li-ionskih baterija. Glavni razlog tome je puno brži tempo razvoja u području superkondenzatora nego u području baterija. Naime, superkondenzatori posjeduju neka jedinstvena svojstva koja predstavljaju prednost nad baterijama (*kinetika*) a imaju veći prostor za daljnji napredak i inovacije. Zbog toga je nužno pridodati veću važnost ovom području istraživanja kroz veća ulaganja u istraživačke mogućnosti.

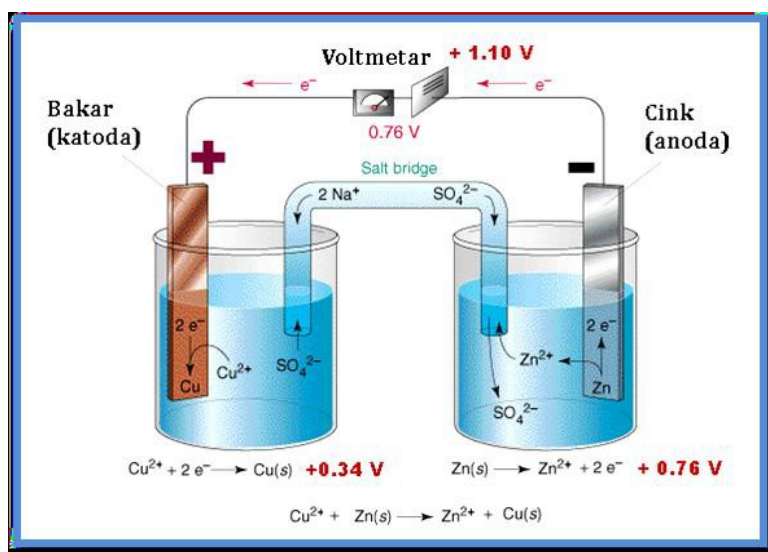
Ciljevi ovog rada su bili:

- a) priprema aktivnog elektrodnog materijala u formi paste
- b) sastavljanje ekvivalentnog superkondenzatora u reakcijskoj posudi
- c) ispitivanje kapacitivnih svojstava metodom cikličke voltametrije
- d) ispitivanje komercijalnog superkondenzatora *Eaton PowerStor[®] HB Series **HB0830-2R5605-R*** prema normi HRN EN 62576 pri tri različite temperature: 0°C, 25°C, 60°C

2. OPĆI DIO

2.1 Elektrokemijski izvori električne energije

Elektrokemijski izvori struje su uređaji koji služe za dobivanje električne struje iz kemijske energije. Pretvorba se temelji na elektrokemijskim faradejskim reakcijama u elektrokemijskom članku na granici faza elektroda/elektrolit [1]. Redoks reakcije u elektrokemijskom članku se odvijaju zasebno na svakoj od elektroda pa govorimo o polureakcijama; redukcija se odvija na katodi a oksidacija na anodi. Klasični primjer elektrokemijskog članka jest članak koji se sastoji od bakrene katode uronjene u otopinu Cu^{2+} iona te cinkove anode uronjene u otopinu Zn^{2+} iona (slika 2.1)



Slika 2.1 Jednostavan elektrokemijski izvor struje sastavljen od Cu katode, Zn anode, otopina elektrolita te elektrolitskog mosta

U tom sustavu, bakar ima pozitivniji redoks potencijal od cinka pa dolazi do redukcije bakrovih iona i oksidacije cinka pri čemu se cinkova elektroda otapa.

Elektrokemijski izvori struje se mogu podijeliti na galvanske članke, gorivne članke i elektrokemijske kondenzatore (superkondenzatore). Galvanski članci i gorivni članci se temelje na pretvorbi kemijske energije u električnu energiju putem redoks reakcija. Razlika

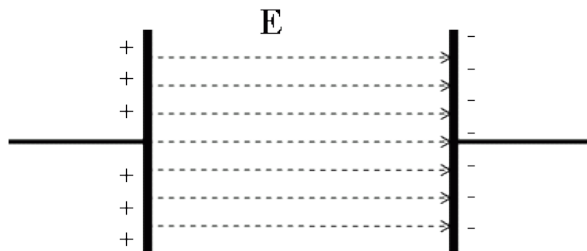
između gorivnog članka i galvanskog članka je u smještaju aktivnog materijala. Kod galvanskih članaka je elektroaktivni materijal smješten unutar samoga članka dok se kod gorivnog članka elektroaktivni materijal kontinuirano dovodi izvana.

2.2 Kondenzator

Za razliku od galvanskih članaka, kondenzatori pohranjuju električnu energiju elektrostatski putem nefaradejskih procesa nabijanja i izbijanja elektrode. Kondenzatori se sastoje od dvije vodljive elektrode međusobno odvojene izolacijskim dielektričnim materijalom. Osnovne vrste kondenzatora su:

- elektrostatski
- elektrolitski
- elektrokemijski (tzv. superkondenzator)

Klasična vrsta električnog kondenzatora jest elektrostatski pločasti kondenzator (slika 2.2).



Slika 2.2 *Elektrostatski pločasti kondenzator sa dvije suprotno nabijene elektrode i električnim poljem jakosti E/Vm^{-1} koje djeluje kroz dielektrik u smjeru od pozitivne prema negativnoj elektrodi*

Kada na kondenzator primijenimo razliku potencijala iz izvora električne struje dolazi do efekta razdvajanja naboja. Pritom se na jednoj elektrodi akumulira pozitivni naboj, a na drugoj negativni naboj. Čestice dielektrika se pod utjecajem vanjskog električnog polja ponašaju tako da se njihovi dipoli usklade sa smjerom vanjskog električnog polja. Time je ukupni električni dipolni moment jednak sumi svih tih pojedinačnih dipola [2]. Na taj način se

u kondenzatoru pohranjuje energija. Kapacitet kondenzatora C , se dakle može definirati kao omjer spremljenog naboja (Q / C) i primijenjene razlike potencijala odnosno napona (U / V):

$$C = Q / U \quad (2.1)$$

Mjerna jedinica kapaciteta je farad (F) a definirana je navedenim omjerom kao kulon po voltu (C/V). Tipične vrijednosti kapaciteta se kreću od 10^{-12} F do 10^{-3} F [3]. Kapacitet kondenzatora je proporcionalan površini elektroda, A i obrnuto proporcionalan udaljenosti između elektroda, d a ovisi i o umnošku apsolutne permitivnosti vakuuma, ϵ_0 i relativne permitivnosti dielektrika u kondenzatoru, ϵ_r :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d \quad (2.2)$$

Najvažnija svojstva kondenzatora su njegova energija (ξ / J) i snaga (P / W). Energija pohranjena u kondenzatoru je proporcionalna kapacitetu:

$$\xi = (CU_0^2)/2 \quad (2.3)$$

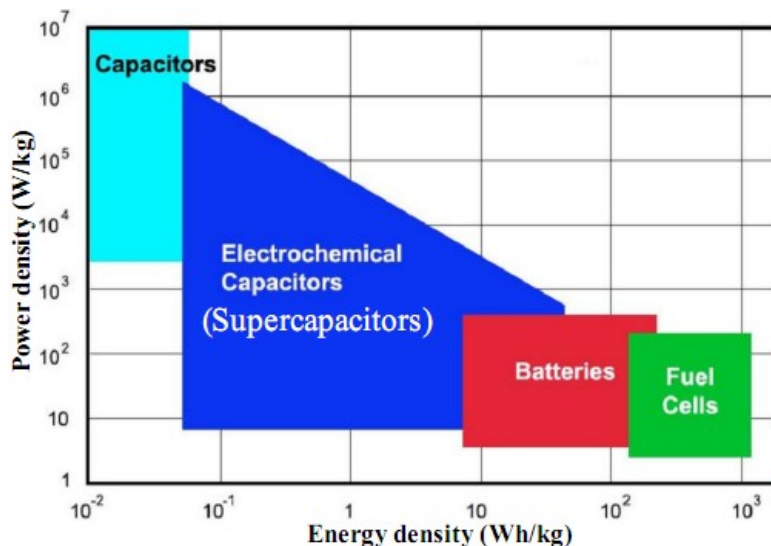
gdje je U_0^2 - radni napon kondenzatora

Dok je snaga omjer energije i vremena:

$$P = \xi / t \quad (2.4)$$

2.3 Superkondenzator

Elektrokemijski kondenzatori često nazivani i superkondenzatori su privukli pozornost istraživača diljem svijeta zbog svojih jedinstvenih svojstava i vrlo raznovrsnih mogućnosti primjene. U odnosu na sekundarne baterije imaju više gustoće snage ($>500 \text{ W kg}^{-1}$), izvrsnu reverzibilnost i veliki broj radnih ciklusa ($>10^6$) [4]. Neka svojstva elektrokemijskih kondenzatora mogu se usporediti sa uređajima za pohranu električne energije u Ragoneovom dijagramu prikazujući njihove odgovarajuće gustoće energije i gustoće snage (slika 2.3).



Slika 2.3 Usporedba različitih elektrokemijskih izvora električne energije prema specifičnoj gustoći snage i specifičnoj gustoći energije

S obzirom da skladište naboj fizikalnim putem kondenzatori se odlikuju velikom gustoćom snage u usporedbi sa galvanjskim i gorivnim člancima ali imaju nisku gustoću energije. S druge strane galvanjski i gorivni članci imaju velike gustoće energije ali niske gustoće snage zbog svoje spore reakcijske kinetike. Elektrokemijski kondenzatori premošćuju prazninu između kondenzatora i baterija/gorivnih članaka. Oni nude mogućnost zadržavanja visokih gustoća energije baterija bez utjecaja na visoke gustoće snage kondenzatora [5]. U tablici 2.1 dana je usporedba svojstava elektrokemijskih kondenzatora (superkondenzatora) sa elektrostatskim kondenzatorima te galvanjskim člancima (baterijama).

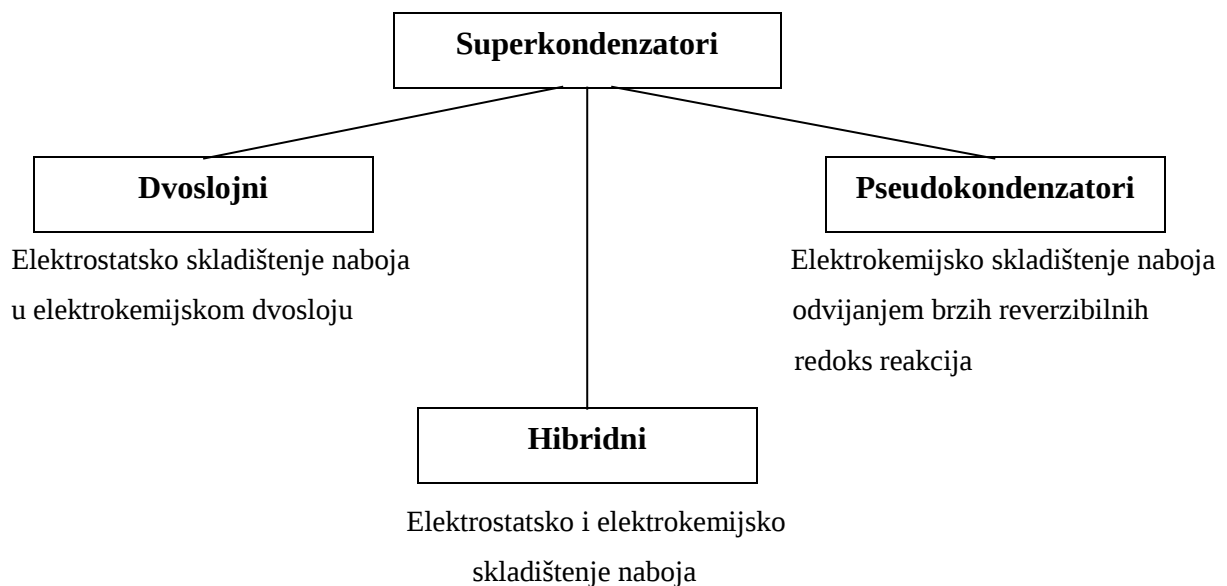
Tablica 2.1 Usporedba karakteristika elektrokemijskih kondenzatora (superkondenzatora) sa elektrostatskim kondenzatorima te galvanjskim člancima (baterijama)

| Parametar | Baterije | Kondenzatori | Superkondenzatori |
|-------------------------------------|---------------------------------|--|--|
| Dostava snage | Konstantan potencijal u vremenu | Linearno ili eksponencijalno promjenjiv potencijal | Linearno ili eksponencijalno promjenjiv potencijal |
| Vrijeme ciklusa pražnjenja/punjenja | 1 do 10 h | 10^{-12} do 10^{-3} s | 10^{-3} do 10 s |
| Gustoća energije | 8 do 600 Wh/kg | 0,01 do 0,05 Wh/kg | 1 do 5 Wh/kg |
| Gustoća snage | 100 do 3000 W/kg | > 5000 W/kg | > 4000 W/kg |
| Radni napon | 1,2 do 4,2 V | 6 do 800 V | 2,3 do 2,75 V |
| Životni vijek | 150 do 1500 ciklusa | > 100 000 ciklusa | > 100 000 ciklusa |
| Radna temperatura | -20 do +65°C | -20 do +100°C | -40 do +85°C |

Elektrokemijski kondenzatori se mogu podijeliti na tri vrste:

- Dvoslojni superkondenzatori (EDLC, *engl. electrochemical double-layer capacitors*) skladište naboj fizikalnim putem u elektrokemijskom dvosloju na međufaznoj granici elektroda/elektrolit. Zbog toga je proces visoko reverzibilan a broj radnih ciklusa je praktički beskonačan.
- Pseudokondenzatori skladište energiju ne samo putem elektrokemijskog dvosloja kao što je to slučaj kod dvoslojnih kondenzatora već i putem brzih površinskih redoks reakcija kao i mogućom interkalacijom iona unutar elektrode [5].
- Treća vrsta elektrokemijskih kondenzatora predstavlja kombinaciju dvoslojnih i pseudokondenzatora te se nazivaju hibridni elektrokemijski kondenzatori.

Tri osnovne vrste superkondenzatora prikazane su na slici 2.4

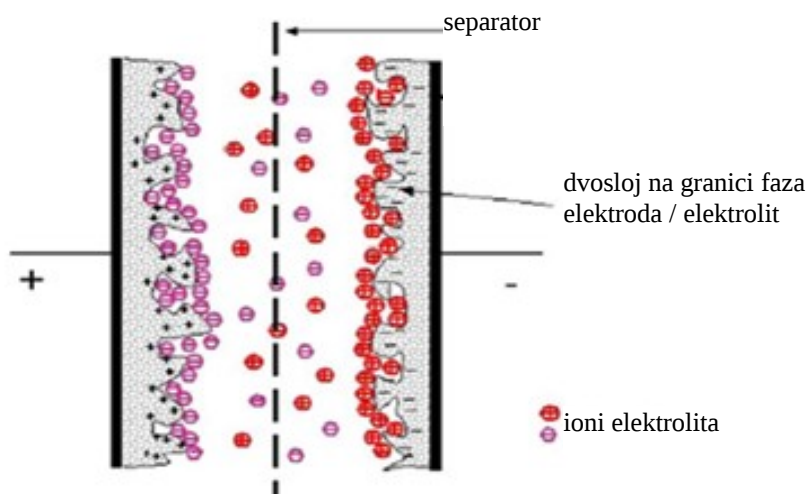


Slika 2.4 Vrste superkondenzatora te osnovni principi na kojima skladište naboj

2.3.1 Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori

Kod elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora razdvajanje naboja (koje se kod elektrostatskih kondenzatora odvija na elektrodama) se odvija na granici faza elektroda/elektrolit posebno između metalnih elektroda i koloidnih ionskih otopina čime nastaje elektrokemijski dvosloj.

Akumulacijom naboja Δq suprotnog predznaka od elektrode, u elektrokemijskom dvosloju se odvija sve dok to omogućuje razlika potencijala unutar dvosloja ΔU . Rezultat toga je kapacitet jednak $C = \Delta q / \Delta U$ koji zovemo kapacitet dvosloja [6]. Na elektrodama se ne odvijaju redoks reakcije pa je punjenje ili pražnjenje superkondenzatora brzo, što omogućuje veliku snagu. Takav način pohrane energije ne oštećuje elektrode, stoga je broj ciklusa punjenja i pražnjenja veći nego kod galvanskog članka. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator se sastoji od dvije elektrode između kojih se nalaze separator i elektrolit. Takav superkondenzator prvi put je patentiran 1957. godine. Elektrode su bile od ugljika velike specifične površine nanesenog na metalne vodiče struje, a elektrolit je bila otopina sumporne kiseline. Danas se kao materijal za elektrode koriste aktivirani i modificirani ugljik, ugljična tkanja, vlakna i nanocijevi. Glavne odlike tih materijala su električna vodljivost, elektrokemijska stabilnost i poroznost. U superkondenzatoru se mogu koristiti polimerni elektroliti, vodene otopine elektrolita i organski elektroliti. Radni napon superkondenzatora je ograničen izborom elektrolita, jer se pri većim naponima elektrolit razlaže. Za vodene otopine elektrolita, termodinamički napon razlaganja iznosi 1,23 V, a za organske elektrolite napon može ići i preko 3 V [7]. Dvoslojni superkondenzator je shematski prikazan na slici 2.5



Slika 2.5 Elektrokemijski dvoslojni kondenzator (EDLC)

2.3.2 Pseudo-superkondenzator

Drukčiji mehanizam skladištenja naboja je prisutan kod pseudo-superkondenzatora. Kod njih se naboj skladišti elektrokemijski odvijanjem brzih reverzibilnih redoks reakcija na površini elektroda sa elektrokemijskim dvoslojem. Pseudokapacitet je povezan sa prijenosom naboja

između elektrolita i elektrode a naboj dolazi od desolvatiranih i adsorbiranih iona gdje sudjeluje samo jedan elektron po jedinici naboja. Ovaj faradejski prijenos naboja dolazi od vrlo brzog slijeda odvijanja tri procesa:

- reverzibilnih redoks reakcija
- elektrosorpcije
- interkalacije

Adsorbirani ioni kemijski ne reagiraju sa atomima elektrode (ne nastaju nikakve kemijske veze) jer se odvija jedino prijenos naboja [8]. Također ne dolazi do promjene faze elektrodnog materijala. Kao elektrodni materijali koriste se mnogi oksidi prijelaznih metala poput RuO_2 , IrO_2 , Fe_3O_4 , MnO_2 ili sulfidi kao TiS_2 i njihove kombinacije koje imaju svojstvo odvijanja velikog broja faradejskih reakcija prijenosa elektrona s niskim električnim otporom [9]. Druga vrsta materijala s visokom količinom pseudokapaciteta su elektronski vodljivi polimeri. Upotreba nekih elektronski vodljivih polimera kao elektroda u superkondenzatorima se temelji na visokoj reverzibilnosti reakcija dopiranja i dedopiranja i visokim vrijednostima vodljivosti takvih polimera. Nedostatak superkondenzatora temeljenih na oksidima i sulfidima prijelaznih metala jest njihova visoka cijena dok je nedostatak onih temeljenih na elektronski vodljivim polimerima njihova nedovoljna stabilnost [10].

2.3.3 Hibridni elektrokemijski kondenzatori

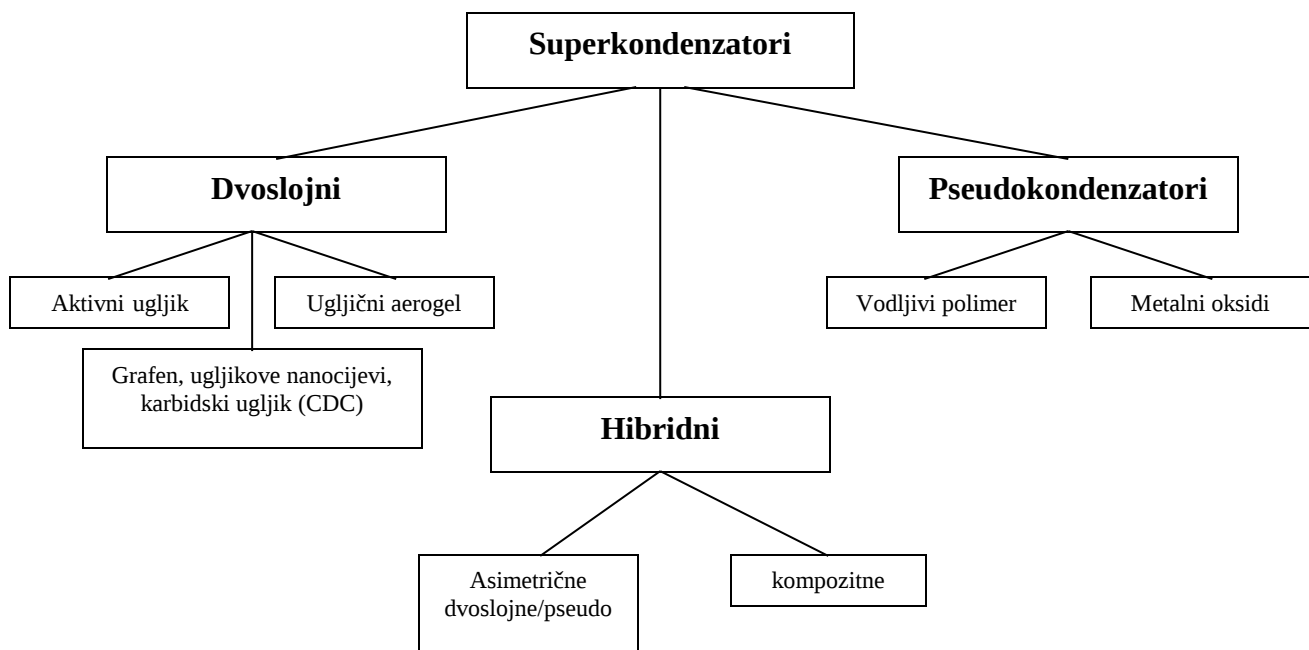
Svi komercijalni hibridni superkondenzatori su asimetrični. Oni kombiniraju jednu pseudokapacitivnu elektrodu i jednu dvoslojnu elektrodu. U takvim sustavima faradejska pseudokapacitivna elektroda sa svojim višim kapacitetom omogućava visoku gustoću energije dok nefaradejska EDLC elektroda omogućava visoku gustoću snage. Prednost hibridnih superkondenzatora u usporedbi sa simetričnim dvoslojnim superkondenzatorima jest njihova viša vrijednost specifičnog kapaciteta kao i viši radni napon i posljedično viša specifična energija [10].

2.4 Elektrodni materijali

Svojstva superkondenzatora najviše ovise o svojstvima korištenih aktivnih komponenti. Upotreba određenog elektrodnog materijala i tipa elektrolita definira princip skladištenja

naboja te termička i električna svojstva superkondenzatora. Elektrode superkondenzatora se općenito sastoje od tankog sloja nanesenog na metalnu podlogu. Elektrode moraju imati dobru vodljivost, visoku temperaturnu stabilnost, dugoročnu kemijsku stabilnost, visoku korozivnu otpornost, veliku aktivnu površinu po jedinici volumena i mase, ekološku prihvatljivost i nisku cijenu. Količina uskladištenog naboja u elektrokemijskom dvosloju kao i u pseudokapacitivnim materijalima po jedinici napona u superkondenzatoru je dominantno funkcija aktivne elektrodne površine. Zato su elektrode superkondenzatora obično napravljene od poroznog spužvastog materijala sa izrazito visokom specifičnom aktivnom površinom kao što je npr. aktivni ugljen. Dodatno, sposobnost elektrodnog materijala da daje faradejski prijenos naboja poboljšava ukupni kapacitet superkondenzatora.

Općenito vrijedi da što su manje pore elektroda, veći je kapacitet i gustoća energije. No smanjenjem pora raste ekvivalentni serijski otpor i pada gustoća snage. To je ujedno i glavni razlog zašto je ciklus nabijanja/izbijanja kod superkondenzatora puno dulji nego kod elektrostatskih kondenzatora. Klase elektrodnih materijala koje se koriste u tri vrste superkondenzatora su shematski prikazane na slici 6.



Slika 6. Vrste superkondenzatora sa grupama korištenih elektrodnih materijala

2.4.1 Elektrode za dvoslojne superkondenzatore

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori su elektrokemijski kondenzatori koji kao aktivni elektrodni materijal koriste ugljik i to u različitim strukturnim oblicima kao aktivni ugljik,

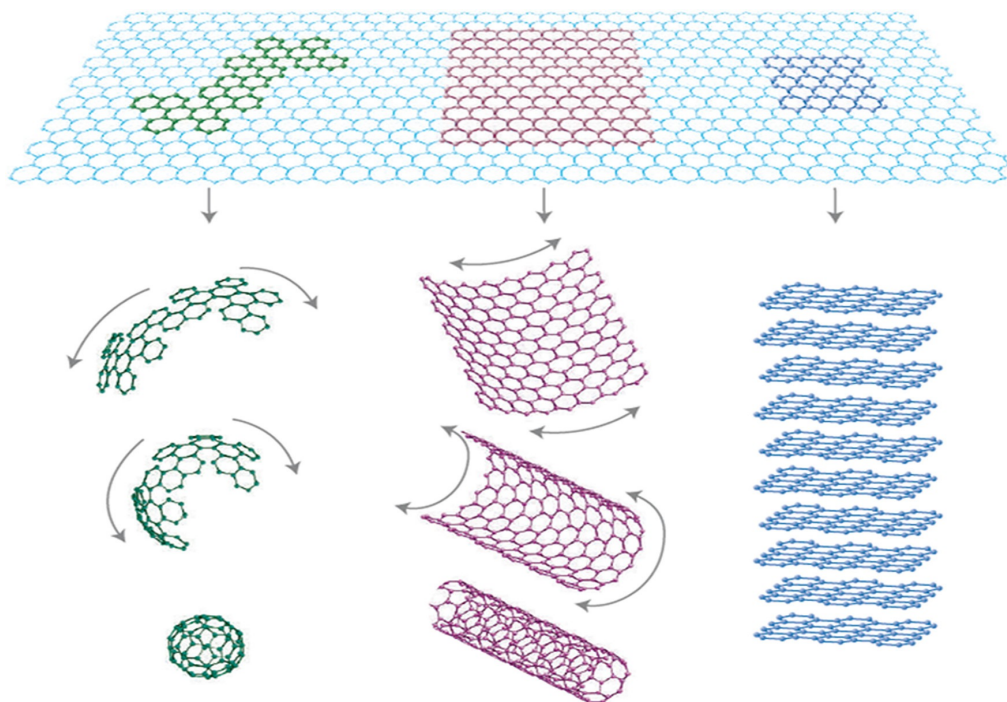
ugljična vlakna, karbidski ugljik (CDC), ugljični aerogel, grafen, grafan i ugljikove nanocijevi (CNT) [11]. Kapacitet dvosloja za ugljične materijale se kreće od 5 – 20 $\mu\text{F cm}^{-2}$ ovisno o elektrolitu. Kako bi se povećala količina naboja kojeg je moguće uskladištiti potrebno je povećati aktivnu površinu što se može postići upotrebom različitih ugljičnih prekursora ali i različitih metoda sinteze. U odnosu na ukupni porozni volumen za veći kapacitet važna je svakako i kontrola veličine pora kao i njihova distribucija u volumenu tvari. Važno je spomenuti da je za ugljične materijale važan i način na koji su dobiveni. Drugim riječima, nužno je dobro poznavanje međusobnog odnosa između metode sinteze, strukture materijala i njegovih svojstava kako bi se zadovoljili zahtjevi primjene.

Komercijalno najzastupljeniji i najčešće korišteni materijal je aktivni ugljik u dispergiranoj i vodljivoj formi. Takvi materijali se dobivaju postupkom aktivacije tj. predobrade postojećih ugljičnih tvari dobivenih termalnom karbonizacijom ugljena, drveta, ljuski kokosova oraha i polimera. Reagensi koji se najčešće koriste za postupak aktivacije su vrući dušik, vodik, ugljikov dioksid, protok pare pomoću kojih se postižu velika aktivna površina i poroznost [12]. Većina ugljičnih materijala za elektrokemijske kondenzatore posjeduje površinske kisikove skupine npr. karboksilne, fenolne, laktonske, aldehidne ili eterske ovisno o izvoru ugljika i metodi predobrade (aktivacije). Alkalnim tretiranjem sa vodenom otopinom NaOH ili KOH može se osim unosa kisikovih funkcionalnih skupina na površinu, povećati i aktivna površina. Unosom površinskih kisikovih funkcionalnih skupina se može povećati hidrofilnost površine u vodenim otopinama i potaknuti redoks procese koji doprinose pseudokapacitetu [13]. Eksperimentalno je utvrđeno da stabilnost aktivnog ugljika raste sa porastom kisikovih skupina na anodi dok pada na katodi [14]. Također, nađeno je da stabilnost i vodljivost aktivnog ugljika pada sa porastom aktivne površine što je razumljivo jer materijal porastom aktivne površine postaje sve porozniji što posljedično znači da vrijednost kapaciteta povećana unosom kisikovih skupina, može biti anulirana povećanjem unutarnjeg otpora [15]. Aktivni ugljici imaju široku distribuciju veličina pora od mikropora (<2 nm), mezopora (2-50 nm) te makropora (>50 nm) gdje većina površine se odnosi upravo na mikropore. Pore ove veličine su slabo ili uopće nisu pristupačne ionima elektrolita (posebno organskim) i zato nisu u mogućnosti stvoriti elektrokemijski dvosloj. Za razliku od mikropora, mezopore doprinose većini kapaciteta dvoslojnih superkondenzatora. No nedavne studije pokazale su porast uskladištenog naboja u mikroporama veličine 0,5 do 2 nm sa smanjenjem veličine pora zbog bližeg položaja središta iona prema površini elektrode. Danas dostupne vrste aktivnih ugljika

se odlikuju velikom aktivnom površinom ali imaju nisku mezoporoznost i posljedično ograničeni kapacitet zbog slabe pristupačnosti pora ionima elektrolita. To pak znači ograničenu gustoću energije (4-5 Wh kg⁻¹) a zajedno sa slabom električnom vodljivošću i visok unutarnji otpor i nisku gustoću snage (1-2 Wh kg⁻¹) [11].

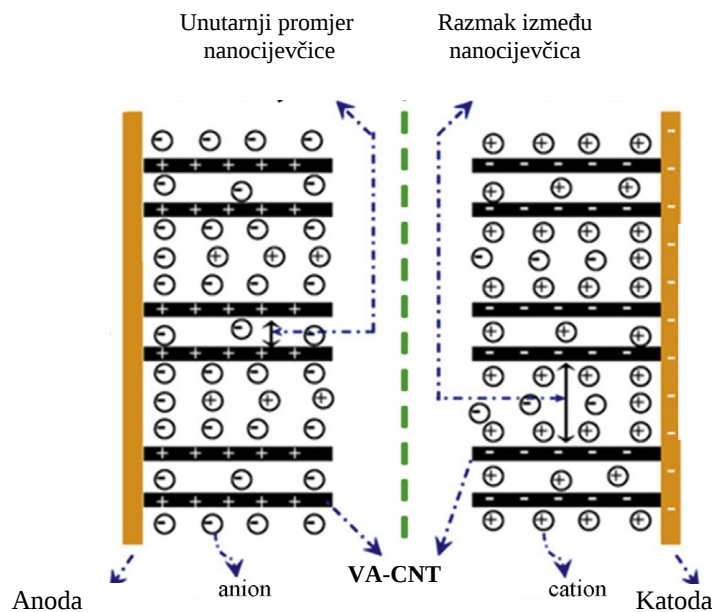
U usporedbi sa aktivnim ugljikom u praškastoj formi, aktivirana ugljična vlakna ne zahtijevaju dodatak nikakvog vezivnog sredstva. Posjeduju visoku električnu vodljivost 200 – 1000 S cm⁻¹, aktivnu površinu sličnu aktivnom ugljiku (1000-2000 m² g⁻¹) a dobivaju se od polimernih vlakana kao što su rajon i poliakrilonitril [16]. No cijena ovih materijala je visoka pa im je upotreba ograničena za samo vrlo specifične namjene.

Grafen i ugljikove nanocijevčice (CNT) zbog svoje velike aktivne površine, visoke mezoporoznosti i dobrih električnih svojstava su vrlo obećavajući kandidati za elektrodne materijale koji će zamijeniti aktivne ugljike. Grafen, jednoatomni sloj sp² hibridnom vezom povezanih atoma ugljika u 2D šesterokutnoj rešetki, može se promatrati kao osnovna strukturna jedinica ugljičnih materijala svih ostalih dimenzionalnosti kao što su 0D fulereni, 1D nanocijevčice, 3D grafit [17] kao što je prikazano na slici 2.7



Slika 2.7 Grafen se može shvatiti kao osnovni strukturni element drugih formi ugljika

Ugljikove nanocijevčice postoje u dva osnovna oblika kao jednostruke (SWNT) ili kao višestruke (MWNT) kod kojih su nanocijevčice postavljene koaksijalno jedna unutar druge. Ugljikove nanocijevčice se odlikuju svojstvima zbog kojih se sve više koriste kao elektrodni materijali za superkondenzatore npr. velika specifična aktivna površina (SWNT $>1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, MWNT $>430 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), izuzetna mehanička i električna svojstva (5000 S cm^{-1}). Specifični kapaciteti takvih superkondenzatora se kreću od 100 do čak 180 F g^{-1} , gustoće snage od 10 do 20 kW kg^{-1} dok su gustoće energije u rasponu od 1 do 10 Wh kg^{-1} . Gustoće snage su veće nego u slučaju elektrodnih materijala baziranih na aktivnom ugljiku ali su gustoće energije još uvijek niske. Za razliku od ovakvih nasumično usmjerenih nanocijevčica u elektrodnom sloju, pokazano je da vertikalno usmjerene ugljikove nanocijevčice (VA-CNT) na elektrodama superkondenzatora daju bolja svojstva. Glavni razlog tome je veća pristupačnost površine nanocijevčica ionima elektrolita ali i izravna povezanost svake od nanocijevčica sa svojom odgovarajućom elektrodom (slika 2.8) čime je poboljšana učinkovitost ciklusa punjenja i pražnjenja. Povrh toga, nevezani kraj nanocijevčica se može odgovarajućim metodama otvoriti kako bi unutarnja stijenka nanocijevčica postala dostupna ionima elektrolita [17].

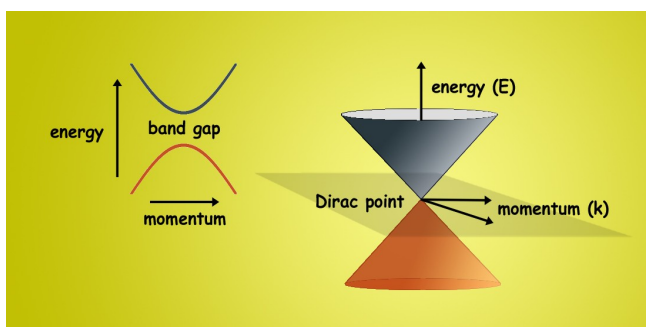


Slika 2.8 Shematski prikaz superkondenzatora sa vertikalno usmjerenim ugljikovim nanocijevčicama (VA-CNT) kao elektrodnim materijalom i tekućim ionskim elektrolitom

Svojstva superkondenzatora s VA-CNT su poboljšana u odnosu na nasumično usmjerene nanocijevčice; gustoća energije $>100 \text{ Wh kg}^{-1}$, gustoća snage $>300 \text{ kW kg}^{-1}$, specifični kapacitet $350 - 450 \text{ F g}^{-1}$ ovisno o metodi sinteze (npr. CVD) i korištenom elektrolitu. Superkondenzatori temeljeni na ugljikovim nanocijevčicama (CNT) ne posjeduju očekivana

dobra svojstva (npr. specifični kapacitet je manji od 500 F g^{-1}) zbog visokog električnog otpora na kontaktu između CNT elektrode i strujnog kolektora kao i zbog neučinkovite interakcije između nanocijevčica i elektrolita. Uostalom, vrlo je teško ako ne i nemoguće podići proizvodnju VA-CNT na industrijsko mjerilo kojim bi se omogućila komercijalizacija takvih superkondenzatora [18].

S druge strane grafen je vrlo atraktivan kandidat za potencijalne primjene u kojima su se ugljikove nanocijevčice pokazale nedovoljno prikladne. Grafen zbog svojih svojstava kao što su velika aktivna površina ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), enormna električna pokretljivost ($15\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kako elektrona tako i šupljina kao i iznimnih mehaničkih svojstava te 2D planarne geometrije se pokazao kao učinkovitiji elektrodni materijal u superkondenzatorima [19]. Jedno od svojstava koje omogućuje veliki potencijal primjene grafena u superkondenzatorima, jest visoka vrijednost dvoslojnog kapaciteta koja iznosi do 550 F g^{-1} i najviša je od svih elektroda baziranih na ugljiku. Jedan od glavnih razloga za iznimna svojstva grafena jest njegova jedinstvena elektronska struktura. Svaki C atom ima 2 elektrona u unutarnjim 1s orbitalama i 4 elektrona u vanjskim 2s i 2p orbitalama. U grafenu je svaki C atom planarno povezan s tri druga C atoma i time na svakom C atomu ostaje 1 slobodan π -elektron. Ovi π -elektroni se nalaze ispod i iznad ravnine grafena i vrlo su mobilni. Preklapanjem njihovih orbitala nastaje delokalizirani elektronski oblak koji stabilizira molekulu i odgovoran je za elektronsku vodljivost. No jedinstveno je to što je grafen poluvodič sa zabranjenom zonom između valentne i vodljive vrpce jednakoj nuli [20]. Naime, valentna i vodljiva vrpca svakog C atoma grafena se dodiruju u jednoj točki – Diracova točka. Pritom su nosioci naboja i elektroni i šupljine. U Diracovoj točki su nosioci naboja opisani Diracovom jednačicom umjesto Schrödingerovom jednačicom i zbog takvog ponašanja zovemo ih Diracovi fermioni. Oni se gibaju poput fotona – relativističkom brzinom (10^6 m/s) kao čestice bez mase. To objašnjava balistički mehanizam prijenosa naboja i visoku vodljivost kod grafena [21].



Slika 2.9 *Elektronske vrpce; valentna (crveno) i vodljiva (crno) u poluvodiču (lijevo) i u grafenu (desno). Elektronske vrpce grafena (tzv. Diracovi konusi) se na svakom C atomu dodiruju u Diracovoj točki*

Nove metode dobivanja grafena se razvijaju u sklopu dva osnovna pristupa sintezi grafena – 1. dobivanje eksfolijacijom grafita i 2. epitaksijalni rast sloja grafena na supstratu. Nedavno dostupne metode dobivanja grafen oksida eksfolijacijom grafita preko oksidacije u otopini, dobivanje metodom CVD na niklu te nove metode dobivanja pomoću CO₂ infracrvenog lasera [22] i redukcijom grafen oksida u DVD pisaču [23] omogućuju dobivanje većih količina grafena i manju cijenu što znači i šire mogućnosti primjene.

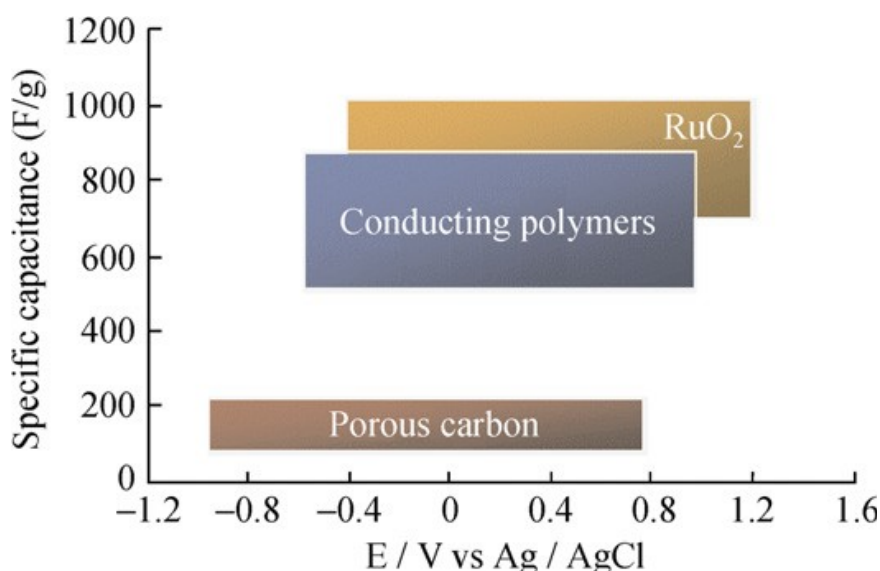
Nove metode omogućuju i dobivanje naprednih superkondenzatora s grafenom; visoke specifične gustoće energije (85,6 Wh kg⁻¹ pri 25°C) [24], visokim kapacitetom (276 F g⁻¹) i visokom gustoćom snage (20 W cm⁻³)[25], čime takvi superkondenzatori svojim performansama sve ozbiljnije konkuriraju Li-ionskim baterijama.

Ugljični aerogelovi se dobivaju sol-gel metodom npr. polikondenzacijom alkohola sa aldehidom. Pirolizom dobivenog produkta u inertnoj atmosferi se formira mezoporozna struktura aerogela sa visokom vodljivošću. No specifična površina je niska (400-900 m² g⁻¹) puno niža nego kod aktivnih ugljika. Unatoč tome što je zbog jednolike raspodjele pora i uređene unutarnje strukture gustoća snage visoka, zbog niskog kapaciteta je i gustoća energije niska pa je i upotreba ugljičnih aerogelova kao elektrodnih materijala prilično ograničena [16].

Karbidski ugljici (*carbide derived carbons* CDC) su skupina ugljičnih materijala dobivena od karbidskih prekursora transformiranih u čisti ugljik fizikalnim putem (npr. termička dekompozicija) ili kemijskim putem (npr. halogenacijom). Strukturno su to tvari od amorfno ugljika do grafita, nanocijevi i grafena. Halogenacijom karbida moguće je postići vrlo visok stupanj kontrole porozne strukture što ovisi prije svega o vrsti karbida i uvjetima sinteze. Veliki broj različitih poroznih struktura zajedno sa visokim stupnjem kontrole njihovih svojstava, rezultira velikim brojem raznih područja primjene npr. u superkondenzatorima [26]. Posebno se ističu karbidski ugljici visoko uređene strukture jer mogu postići vrlo visoke specifične kapacitete ($\approx 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Kao elektrodni materijali postižu 170 F g⁻¹ u organskom elektrolitu, 185 F g⁻¹ u ionskom te 200 F g⁻¹ u vodenom elektrolitu [27].

2.4.2 Elektrode za pseudokondenzatore

Oksidi i hidroksidi prijelaznih metala kao što su rutenij, kobalt, nikal, mangan koriste se u pseudokondenzatorima jer pokazuju svojstvo površinskih redoks reakcija. Prilikom odvijanja takvih redoks reakcija ne dolazi do promjene faze ili strukture tvari već se odvija jedino izmjena elektrona. Najpoznatiji predstavnik ove skupine materijala je rutenij(IV) oksid. On se koristi zbog svoje metalne vodljivosti i reverzibilnih redoks reakcija u vodenom mediju. RuO_2 daje relativno konstantnu vrijednost kapaciteta u rasponu potencijala većem od 1,4 V (slika 2.10) sa kapacitetom između 600 i 1000 F g^{-1} što ovisi o metodi pripreve i uvjetima mjerenja. Velika prednost RuO_2 jest vrlo velika stabilnost tj. veliki broj radnih ciklusa preko 10^5 u rasponu potencijala od 0,02 do 1,2 V ili do 1,4 V (vs. standardnoj vodikovoj elektrodi). Zanimljivo je da u svojoj hidratiziranoj formi RuO_2 pokazuje puno veći kapacitet nego u anhidridnoj. Jedina mana RuO_2 jest njegova visoka cijena što ograničava upotrebu takvih superkondenzatora na vojne i aeronautičke svrhe. Pristupačniji metalni oksidi poput Co_3O_4 , NiO i MnO_2 su u široj uporabi iako imaju manji kapacitet (od 20 do 200 F g^{-1}) i pokazuju slabiju vodljivost [12]. Istraživanja u ovom području se odvijaju u 3 smjera: (i) istraživanje novih metoda pripreve skupih ali vrlo kvalitetnih metalnih oksida kao što su RuO_2 i IrO_2 , (ii) priprava kompozita RuO_2 ili IrO_2 sa pristupačnijim metalnim tvarima koje pokazuju svojstvo pseudokapacitivnosti, (iii) istraživanja drugih oksida prijelaznih metala kao npr. MnO_2 , NiO , Fe_3O_4 , Co_3O_4 , V_2O_5 [28].



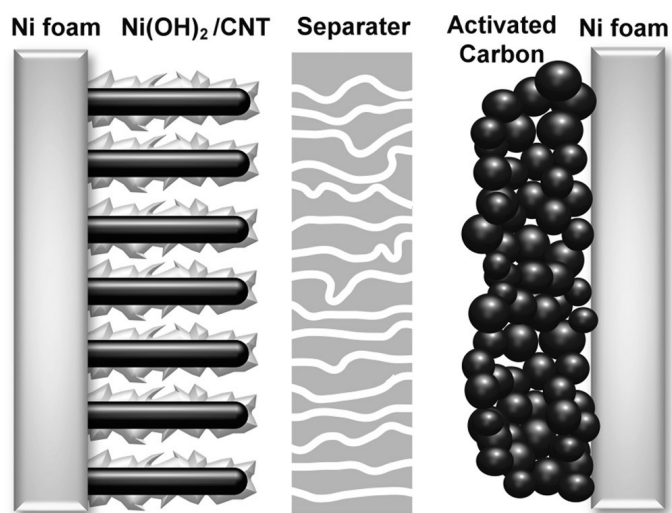
Slika 2.10 Usporedba raspona radnih potencijala (vs. z.k.e.) i specifičnog kapaciteta $C_s / \text{F g}^{-1}$ za nekoliko skupina elektrodnih materijala

Vodljivi polimeri su druga važna skupina materijala koji se koriste u pseudokondenzatorima. Glavni razlozi tome su njihova visoka električna vodljivost, pseudokapacitivno ponašanje te relativno niska cijena. Najčešće korišteni vodljivi polimeri su polianilin (PANI), polipirol (PPy) i poli[3,4-etilendioksitiofen] (PEDOT). Vodljivi polimeri pokazuju visok specifični kapacitet blizak RuO₂ (slika 2.10): 775 F g⁻¹ za PANI, 480 F g⁻¹ za PPy te 210 F g⁻¹ za PEDOT. No usprkos tome, svi vodljivi polimeri pokazuju lošu mehaničku stabilnost zbog ulaska i izlaska iona tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja [12].

2.4.3. Elektrode za hibridne superkondenzatore

Hibridni (asimetrični) superkondenzatori ne predstavljaju novu vrstu superkondenzatora već kao što njihov naziv sugerira radi se superkondenzatorima koji kombiniraju svojstva dvoslojnih superkondenzatora na jednoj elektrodi i svojstva pseudo-superkondenzatora na drugoj elektrodi. Zbog toga materijali koji se koriste za elektrode hibridnih superkondenzatora su isti kao i kod dvoslojnih odnosno pseudo-superkondenzatora. Razvoj elektroda za hibridne superkondenzatore potaknut je izazovima koji stoje pred dvoslojnim superkondenzatorima koji sve ozbiljnije konkuriraju Li-ionskim galvanskim člancima kao spremnicima električne energije.

Jedan od značajnih rezultata takvih istraživanja jest asimetrični superkondenzator sa Ni(OH)₂/CNT anodom i katodom od aktivnog ugljika (AC) na podlozi od niklene pjene (slika 2.11). Rezultati ovog istraživanja pokazuju da dobivena anoda ima izuzetno visok specifični kapacitet od 3300 F g⁻¹ sa površinskim kapacitetom od 16 F cm⁻² [29]. Dobiven je visok radni napon od 1,8 V kao i vrlo visoka gustoća energije od 50,6 Wh kg⁻¹ što iznosi oko 10 puta više od uobičajenih dvoslojnih superkondenzatora.



Slika 2.11 Shema asimetričnog superkondenzatora sa $\text{Ni(OH)}_2/\text{CNT}$ anodom i AC katodom na podlozi od niklene pjene. Anoda pokazuje rekordni specifični kapacitet od 3300 F g^{-1} [29]

Navedeni primjer predstavlja ujedno i glavni smjer u trenutnim istraživanjima usmjerenima prema kompozitnim elektrodnim materijalima dizajniranim za specifične namjene. Time se postižu vrlo visoke vrijednosti gustoće energije i gustoće snage te ostale performanse nužne za ispunjavanje sve većih zahtjeva za naprednijim sustavima skladištenja energije.

2.5 Elektroliti

Još jedan važan kriterij prema kojemu se klasificiraju superkondenzatori je korišteni elektrolit. Naime, radni napon elektrokemijskog kondenzatora je limitiran naponom razlaganja elektrolita i iznosi obično 1 do 3 V. No osim toga izbor elektrolita utječe i na temperaturni raspon, kapacitet i ukupni električni otpor. U superkondenzatorima elektrolit ima dvije važne uloge: prva je da predstavljaju električnu vezu između elektroda jer molekule elektrolita služe kao nosioci električnog naboja a druga je da ti nosioci električnog naboja stvaraju elektrokemijski dvosloj na elektrodama EDLC i donose ione za pseudokapacitivnost. Osnovni zahtjevi koje elektrolit mora zadovoljiti su kemijska inertnost prema ostalim komponentama s kojima je u kontaktu, operativna stabilnost tijekom velikog broja ciklusa te niska viskoznost kako bi imao svojstvo dobrog močenja visoko porozne strukture elektrodnog materijala [16]. Općenito, elektroliti se mogu podijeliti na organske i vodene.

2.5.1 Organski elektroliti

Organski elektroliti su obično otopine kvarternih amonijevih soli u organskim otapalima. Osnovna prednost organskih elektrolita jest viši radni napon. To je važno jer prema jednadžbi (2.3) kvadrat radnog napona snažno utječe na maksimalnu uskladištenu energiju. Radni napon organskih elektrolita može biti preko 2 V (obično je oko 2,3 V) no može biti do 2,7 V. Radni napon ćelije može biti ograničen sadržajem vode u otopini elektrolita. Tendencija je da se postupcima ekstremnog pročišćavanja posebnih elektrolita i zaštitnim antikorozivnim prevlakama na elektrodi povisi radni napon na 3,2 V. S druge strane organski elektroliti imaju značajno veći specifični električni otpor. U usporedbi sa koncentriranim vodenim elektrolitima otpor raste za najmanje faktor 20 a tipično za faktor 50. Viši otpor elektrolita utječe i na ekvivalentno distribuiran otpor poroznog sloja i posljedično smanjuje maksimalnu korisnu snagu što se može lako uočiti iz izraza (2.5):

$$P = U^2 / 4R \quad (2.5)$$

gdje je R - ukupni efektivni serijski otpor (ESR)

No dio snage koji se izgubi je kompenziran višim radnim naponom elektrokemijske ćelije sa organskim elektrolitom [30].

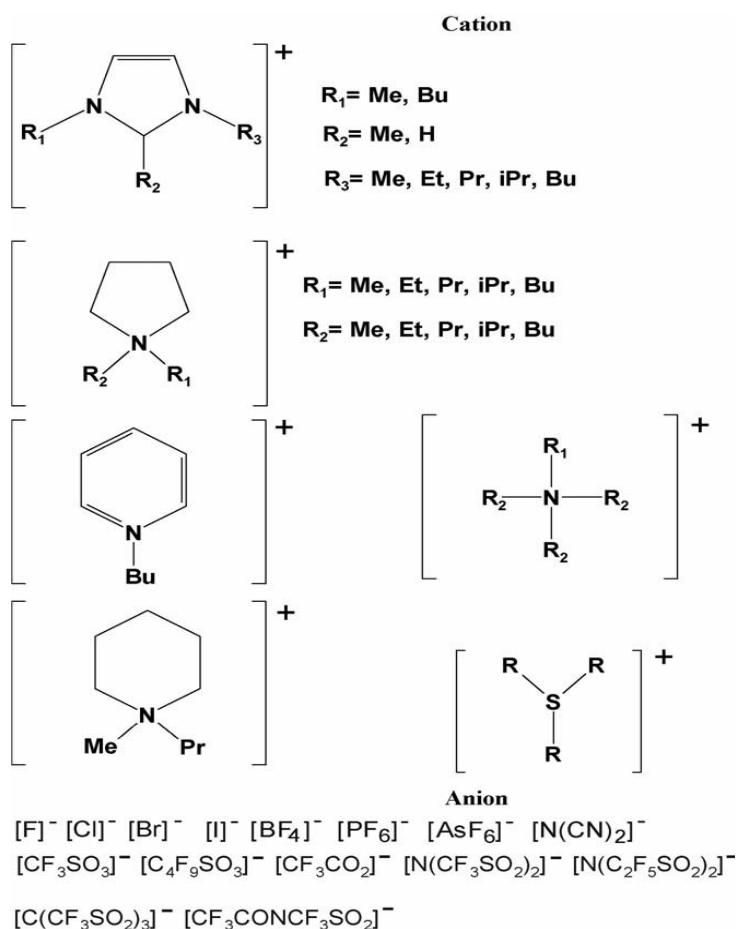
2.5.2 Vodeni elektroliti

Vodeni elektroliti su obično vodene otopine KOH ili H₂SO₄. Oni limitiraju radni napon superkondenzatora na oko 1 V i time značajno smanjuju dostupnu energiju u usporedbi sa organskim elektrolitima. No prednosti vodenih elektrolita su viša vodljivost (npr. 0,8 S cm⁻¹ za H₂SO₄) a i postupci pročišćavanja i sušenja tijekom proizvodnje su manje zahtjevni. Dodatno, cijena vodenih elektrolita je obično puno niža od odgovarajućih organskih elektrolita. Važno je naglasiti da superkondenzator mora biti razvijen ili za jednu ili za drugu vrstu elektrolita ne samo zbog svojstava materijala već i zbog toga što porozna struktura elektrode mora biti fino ugođena prema veličini i svojstvima korištenog elektrolita. Kako bi se izbjeglo trošenje elektrolita tijekom punjenja superkondenzatora, koncentracija elektrolita mora biti visoka. Ako je spremnik sa elektrolitom premalen u usporedbi s ogromnom

aktivnom površinom elektroda, svojstva su slabija. Ovaj problem je posebno važan kod organskih elektrolita gdje topljivost soli može biti niska [30].

2.5.3 Ionske kapljevine

Ionske kapljevine se često definiraju kao tvari koje su u potpunosti sastavljene od iona i pri temperaturi ispod 100°C su u tekućem stanju. No u užem smislu prikladniji termin je ionske kapljevine pri sobnoj temperaturi (engl. *room-temperature ionic liquids* - *RTIL*). Ionske kapljevine pri sobnoj temperaturi su obično kvarterne amonijeve soli, soli bazirane na aromatskim cikloaminima (piridinski, imidazolski) i zasićenim cikloaminima (piperidinski, pirolidinskim) te sulfonijske ili fosfonijske soli (slika 2.12). Kationi ovih soli se mogu kemijski modificirati dodatkom funkcionalnih skupina na ugljikove atome u prstenu. Općenito, ionske kapljevine se sastoje od velikih, asimetričnih iona. Kemijska konfiguracija iona, veličina iona te sterički faktori snažno definiraju kemijska i fizikalna svojstva ionskih kapljevina. Sveobuhvatan pregled najvažnijih svojstava značajnijih ionskih kapljevina dali su *Galiński i sur.* [31].



Slika 2.12 Najčešće korišteni kationi i anioni koji čine ionske kapljevine.

Gustoća ionskih kapljevine se kreće obično u rasponu od 1,2-1,5 g mL⁻¹ uz nekoliko iznimki. Viskoznost je mnogo veća u odnosu na vodu (η (H₂O) = 0,89 mPa·s pri 25°C) dok je za ionske kapljevine tipično 30-50 mPa·s no u nekim slučajevima i 500-600 mPa·s. Specifična vodljivost, σ , pri 25°C se kreće u širokom rasponu od 0,1-18 mS cm⁻¹. Ove vrijednosti su daleko niže u usporedbi sa konvencionalnim vodenim elektrolitima (npr. σ (KOH, w=29,4%) = 540 mS cm⁻¹, σ (H₂SO₄, w=30%) = 730 mS cm⁻¹) ali su prilično bliske vrijednostima za nevodene elektrolite [31]. Takva visoka viskoznost i niska vodljivost se lako mogu objasniti prisutnošću vrlo velikih i kompleksnih iona.

Jedinstvena svojstva ionskih kapljevine pobuđuju sve veći interes istraživača kao i sve veće mogućnosti primjena u raznim područjima. Iznimno veliki potencijal ionske kapljevine imaju u području organske kemijske industrije, analitičke kemije te farmaceutske industrije. Jedno od vrlo ambicioznih područja primjene su i elektrokemijski spremnici energije (galvanski članci i kondenzatori). Relativno dobra vodljivost, prihvatljivi dvoslojni kapacitet, velika termička stabilnost, nizak tlak pare, nezapaljivost te visok tzv. elektrokemijski prozor (raspon potencijala između potencijala redukcije i oksidacije u kojem elektrolit nije ni u reduciranom ni u oksidiranom obliku) su glavni razlozi tome. No svakako najvažniji je upravo elektrokemijska domena jer upravo ona određuje radni napon. Koliko je važan radni napon kondenzatora može se vidjeti iz jednadžbe (2.3); kvadrat radnog napona (U_o^2) snažno povećava gustoću energije (ξ) kod kondenzatora.

Smjerovi razvoja današnjih ionskih kapljevine koje se koriste kao elektroliti u superkondenzatorima su što širi temperaturni raspon u kojem su one u tekućem stanju, što niža viskoznost, što veća vodljivost, sve niži tlak pare, veći broj radnih ciklusa te sve viša termička i elektrokemijska stabilnost [32]. Upravo je elektrokemijska stabilnost odnosno što šira elektrokemijska domena glavni način povećanja kapaciteta superkondenzatora kroz istraživanja radnih elektrolita. Radni napon današnjih superkondenzatora sa ionskom kapljevinom kao elektrolitom je obično oko 4 V. U Tablici 2.2 dan je popis nekoliko najčešće korištenih ionskih kapljevine u elektrokemiji zajedno s nekim njihovim svojstvima. Vidljivo je da su već dostupne ionske kapljevine sa elektrokemijskim prozorom od čak 6 V (*MOI-TFB*, 1-metil-3-oktilimidazol tetrafluoroborat) a nedavna istraživanja koja su objavili *Romann i sur.*[33] pokazuju da se već razvijaju ionske kapljevine koje omogućuju radni

napone superkondenzatora do nevjerojatnih 10 V. Time superkondenzatori svakako dobivaju veliki zamah u svome razvoju.

Tablica 2.2 Svojstva nekih ionskih kapljevine koje se često koriste u elektrokemiji [34]

| Ionska kapljevine | Talište T/°C | Viskoznost (mm/s 25°C) | Vodljivost (mS/cm) | Elektrokemijski raspon (V) |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------------|----------------------------|
| EMI-BTI | -17 | 18 | 8,8 | 4,1 |
| EMI-TMS | -9 | 43 | 9,2 | 4,1 |
| BMP-BTI | -50 | 71 | 2,2 | 5,5 |
| HMI-HFP | -80 | 548 | 1 | 5,5 |
| EMI-DCA | -21 | 17 | 27 | 5,9 |
| MOI-TFB | -88 | 422 | 0,43 | 6 |

2.6 Separator

Uloga separatora je da fizički odvajaju elektrode kako ne bi došlo do izravnog kontakta i kratkog spoja. Separator mora zadovoljiti nekoliko važnih zahtjeva:

1. kemijska inertnost
2. velika ionska vodljivost
3. mora biti tanak kako bi otpor prijenosu tvari bio što manji
4. izrazita poroznost prema ionima elektrolita
5. mehanička stabilnost

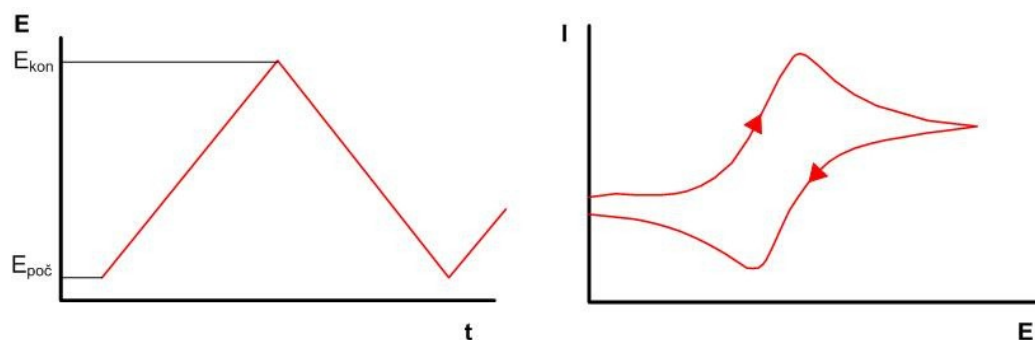
Materijali koji se koriste za separatore u organskim elektrolitima su načinjeni od polimernih tvari npr. poliakrilonitril, polipropen, celuloza. Materijali za separatore u vodenim elektrolitima su pak načinjeni od staklenih vlakana ili keramičkih vlakana [35].

2.7 Metode ispitivanja

2.7.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda, kojoj je signal pobude linearno promjenljivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni

princip metode je da se potencijal djelatne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{poč}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag. Rezultati ovakve linearne trokutaste pobude, elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja ($I-E$ krivulja). Signal odziva cikličke voltametrije za reverzibilnu reakciju redoks para koji se nalazi u otopini ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom (Slika 2.13a). Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički voltamogram (Slika 2.13b). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako vrlo brze tako i spore elektrodne reakcije [36].



Slika 2.13 Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji

U cikličkoj voltametriji vrijednost potencijala u vremenu primjene signala dana je izrazom:

$$E = E_{poč} - vt \quad (2.6)$$

gdje su: $E_{poč}$ – početni potencijal, [mV];
 t - vrijeme, [s];
 v - brzina promjene potencijala, [mV s⁻¹]

Modificirana jednadžba uzima u obzir kapacitivni efekt na granici faza elektroda/elektrolit i ohmski otpor otopine te glasi:

$$E = E_{poč} - vT + R(if + ic) \quad (2.7)$$

gdje su: R - otpor članka, [Ω]
 if - Faradayeva struja, [A]
 ic - kapacitivna struja, [A]

Strujni vrh vala dan je izrazom Randlesa i Ševčika [37]:

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad (2.8)$$

gdje je: n - broj elektrona

A - površina radne elektrode, (cm²)

D - difuzijski koeficijent elektroaktivne vrste, (cm² s⁻¹)

v – brzina promjene potencijala, (V s⁻¹)

Najjednostavnija elektrodna reakcija se odvija u dva stupnja:

1. difuzija reaktanata do elektrode,
2. prijenos naboja na površinu elektrode.

Ovisno o uvjetima pod kojima se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve koji međusobno utječu na oblik struja-potencijal (I - E) krivulje kao što su:

- adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode,
- kemijska reakcija koja slijedi ili predhodi prijenosu naboja,
- nastajanje nove faze na površini elektrode.

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine [37]:

1) Reverzibilan proces - prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačinom. U tom slučaju struja ovisi o dopremi reaktanta do površine elektrode.

2) Ireverzibilan proces - prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. Obzirom kako je izmjena naboja spora, struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku.

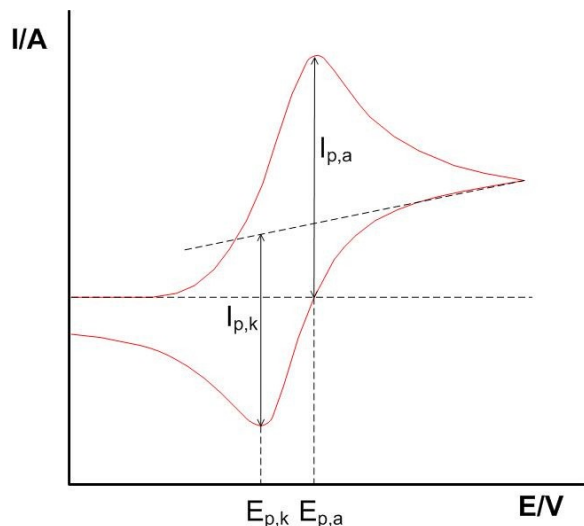
3) Kvazireverzibilan proces - kod procesa koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja.

Reverzibilni proces

Kod procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja. Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha.

$$E^\circ = (E_{p,a} - E_{p,k}) / 2 \quad (2.9)$$

Porastom pozitivnog potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Procesom oksidacije, iscrpljuje se reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom pada i postupno se smanjuje struja odziva. Kada je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Daljnjim sve negativnijim potencijalom elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, je razlika anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljnjim sve negativnijim potencijalom elektrode, struja redukcije kontinuirano pada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije pada na vrijednost osnovne struje [38].



Slika 2.14 Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrođni proces

Iz cikličkog voltamograma za reverzibilni proces se određuju prikazani parametri struje i napona:

- $E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ koji su jednaki $57/n$ [mV] pri 25°C i ne ovise o v

gdje je:

n – broj elektrona

v – brzina promjene potencijala [mV s^{-1}]

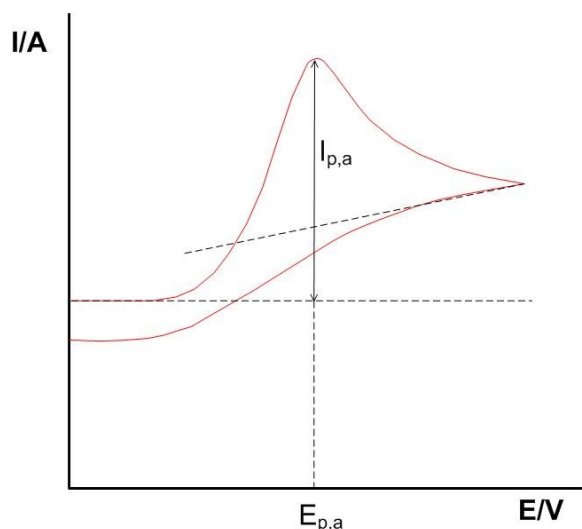
- $I_{p,k}$ i $I_{p,a}$ koji se određuju Randles-Ševčikovim izrazom (2.8)

Ireverzibilni procesi

Voltamogram ireverzibilne elektrođne reakcije u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrođni proces.



Konstanta brzine prijelaza elektrona (k°) gore navedene reakcije vrlo je malena. Stoga elektrođna reakcija oksidacije reaktanta (R) nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste. Kod potencijala kod kojeg započinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Uzima se u obzir da u elektrođnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks-sustava (R). Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (v) [38].



Slika 2.15 Ciklički voltamogram za ireverzibilni elektrodni proces

Iz cikličkog voltamograma za ireverzibilni proces su parametri struje i napona određeni kao:

- E_p ovisi o v i za proces oksidacije se pomiče za $(30/\alpha n_a)$ mV prema pozitivnijim vrijednostima za 10 puta veći v dok obratno vrijedi za proces redukcije

gdje je:

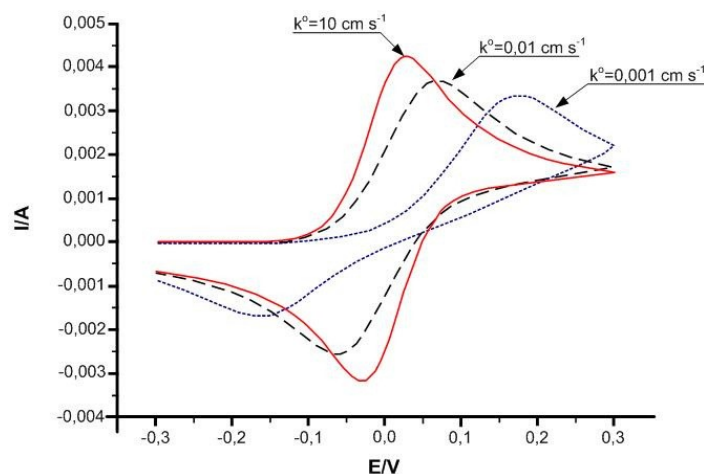
α - koeficijent prijelaza

$n_{a,k}$ - broj elektrona pri oksidaciji odnosno redukciji

- I_p se također određuje prema Randles-Ševčikovom izrazu (2.8)

Kvazireverzibilni procesi

Kod kvazireverzibilne reakcije oksidacije, struja voltametrijskog odziva ovisi o kinetici polaznog i povratnog procesa elektrodne reakcije. Visina i oblik strujnih vrhova ovise o koeficijentu prijelaza (α), standardnoj konstanti brzine elektrodne reakcije (k°), brzini promjene potencijala (v) i o difuzijskim koeficijentima oksidirane i reducirane vrste redoks sustava (D_o , D_R). Konstanta k° nam govori o brzini odvijanja reakcije - što je k° manji, izmjena naboja je sporija pa je pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak veći. Vrijednosti k° najčešće se kreću u rasponu od 10 cm s^{-1} do $10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ [38].



Slika 2.16 Ciklički voltamogrami za različite konstante brzine prijenosa elektrona (k°)

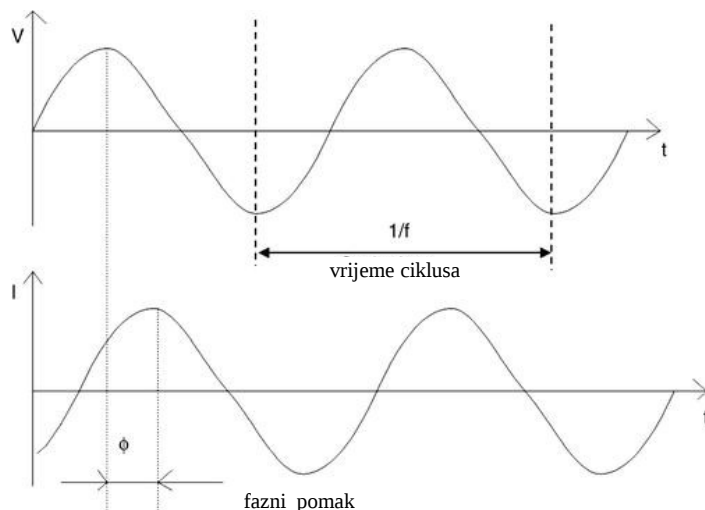
2.7.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatiranja te elektrokemijskih organskih sinteza. EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5 – 10 mV koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom. [39].

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je nedestruktivna elektrokemijska tehnika koja se zasniva na pobudi međufazne granice izmjeničnim naponom, a kao odziv se prati izmjenična komponenta struje. Naponski signal može pobuditi sustav u širokom opsegu frekvencija (1 mHz – 100 kHz) pa se ova tehnika može koristiti za proučavanje različitih elektrokemijskih procesa i za karakterizaciju različitih vodljivih i poluvodljivih materijala. Ako kod eksperimentalnog mjerenja pobuda ima oblik $E = E_m \sin(\omega t)$, gdje E_m označava amplitudu pobude, a ω kutnu frekvenciju ($\omega = 2\pi f$, gdje je f frekvencija izmjeničnog napona) tada će odziv imati oblik [39]:

$$I = I_m \sin(\omega t + \varphi) = I_m [\cos\varphi \sin(\omega t) + \sin\varphi \cos(\omega t)] \quad (2.10)$$

gdje je φ - fazni kut [°]



Slika 2.17 Signal pobude (gore) i signal odziva (dolje) u elektrokemijskoj impedancijskoj spektroskopiji

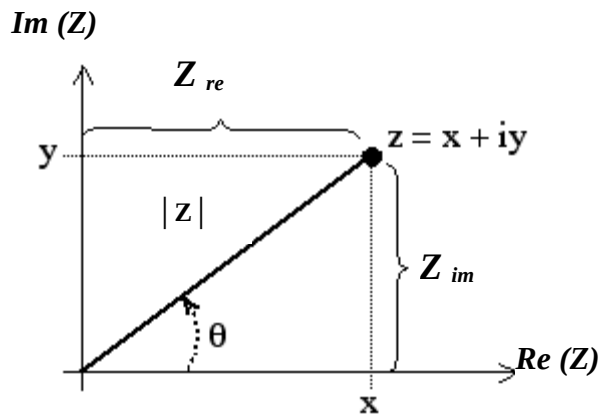
Impedancija je time za određenu frekvenciju ω dana izrazom

$$Z(\omega) = E(\omega) / I(\omega) \quad (2.11)$$

Odnos između E i I je potpuno određen omjerom amplituda E_m / I_m i faznim pomakom φ između struje i napona. Zbog toga se može definirati impedanciju Z kao vektor s modulom $|Z|$ prema izrazu $Z = E_m / I_m$ i faznim kutom φ . Impedanciju kao vektor možemo prikazati pomoću realne, Z_{re} i imaginarne, Z_{im} komponente koje se mogu napisati kao $Z_{re} = Z \cos\varphi$, i $Z_{im} = Z \sin\varphi$ i prikazati grafički prema slici 2.18. Daljnjim izvođenjem dobije se izraz za fazni kut φ :

$$\operatorname{tg} \varphi = Z_{im} / Z_{re} \quad \text{odnosno} \quad \varphi = \operatorname{arctg} (Z_{im} / Z_{re}) \quad (2.12)$$

Ovaj postupak se ponavlja preko širokog područja frekvencija od 100 kHz do 0,1 mHz. Rezultat je impedancijski spektar $Z(\omega)$ kao funkcija frekvencije ω .



Slika 2.18 Argandov dijagram sa prikazom modula $|Z|$, kompleksnih brojeva Z_{re} i Z_{im} te faznog kuta φ kompleksnog broja Z

$$Z(i\omega) = Z_{re} - i Z_{im} \quad (2.13)$$

To nam ukazuje da kompleksni impedancijski vektor može biti predstavljen planarno, gdje se prikazuje imaginarna komponenta $Im(Z) = Z_{im}$ u ovisnosti o realnoj komponenti $Re(Z) = Z_{re}$. Prema tome vrijedi da je:

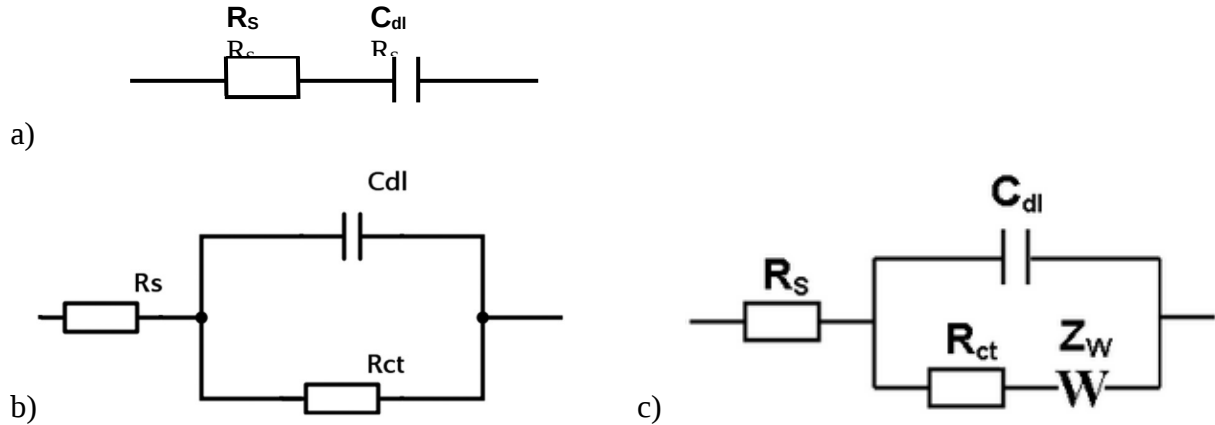
$$Z(i\omega) = Z (\cos\varphi - i \sin\varphi) = Z \exp(-i\varphi) \quad (2.14)$$

gdje je modul $|Z|$ izražen kao:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (2.15)$$

Velika prednost metode EIS je to što se međufazna granica može prikazati ekvivalentnim električnim krugom, u kojem su pojedine komponente (otpor, kapacitet, induktivitet) raspoređene u raznim kombinacijama (serijski ili paralelni spoj). Ovi krugovi mogu biti relativno jednostavni ili složeni, ovisno o stupnju kompleksnosti sustava kojeg proučavamo. Elementi kruga odražavaju različite fizičke karakteristike realnog elektrokemijskog sustava kojeg proučavamo. Npr. otporna komponenta može biti povezana s međufaznim prijelazom elektrona ili predstavlja brzinu prijenosa iona ili elektrona, dok kapacitivna komponenta odražava razdvajanje naboja na granici faza. Prijenos mase se također može opisati uz pomoć određenog elementa kruga koji ima posebnu frekvencijsku ovisnost. Ako pratimo kako se vrijednosti određenog elementa kruga mijenjaju s promjenom vrijednosti nekih parametara

(npr. elektrodni potencijal, pH otopine, sastav otopine, temperatura, debljina polimernog sloja) mogu se dobiti korisne informacije o procesu ili sustavu kojeg proučavamo. Osnovni ekvivalentni električni krugovi koji su od značaja u elektrokemijskim mjerenjima dani su na slici 2.19 [40].



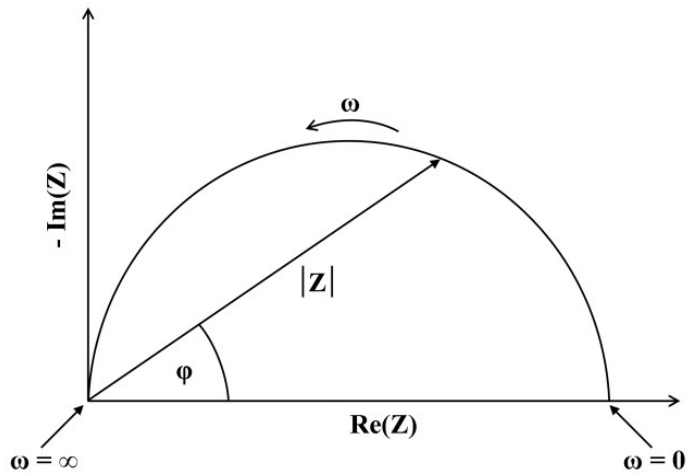
Slika 2.19 Prikaz ekvivalentnog električnog kruga za a) serijski spoj otpora elektrolita i kapaciteta električnog dvosloja, b) Randlesov električni krug $R(RC)$, c) Randlesov električni krug s Warburgovim elementom (W)

Rezultati dobiveni mjerenjem impedancije u širokom opsegu frekvencija mogu se prikazati na različite načine. Jedan od češćih načina je tzv. Nyquistov dijagram koji prikazuje odnos između realne komponente impedancije Z_{re} i imaginarne komponente Z_{im} . Prednost ovakvog prikaza impedancijskih podataka je u tome što se ovim prikazom lako mogu razlikovati elementi električnog kruga koje se nalaze u seriji i čiji su odzivi reprezentirani različitim vremenskim konstantama. Na ovaj način se također može odvojiti i utjecaj električnog otpora elektrolita na odziv sustava. Nedostatak ovakvog prikaza je što frekvencija pobude nije izravno prikazana na dijagramima.

U slučaju da se međufazna granica može prikazati serijskim spojem otpora elektrolita i električnog dvosloja (idealno polarizabilna elektroda, slika 2.19a, impedancija je dana izrazom:

$$Z(i\omega) = R_{el} - i / \omega C \quad (2.16)$$

Nyquistov dijagram za električni krug prikazan na slici 2.19b dan je na slici 2.20. u kojemu je kapacitetu električnog dvostrukog sloja paralelno pridružen otpor prijelazu naboja, R_{ct} .

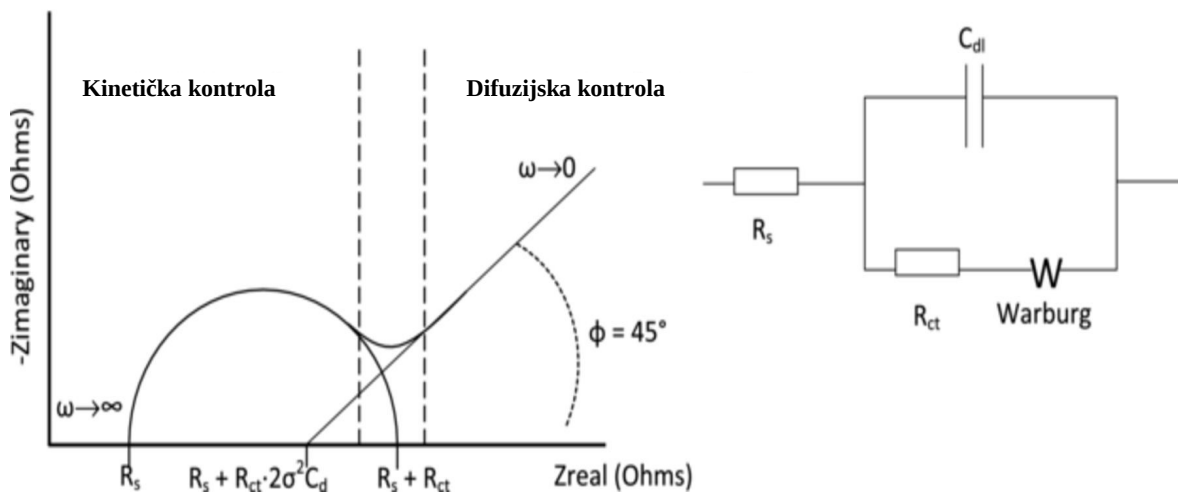


Slika 2.20 Nyquistov dijagram za Randlesov strujni krug na slici 2.19b

Vrlo često je prijelaz naboja u elektrokemijskim sustavima praćen difuzijom reaktanata i produkata do i od elektrode pa se taj proces može prikazati tzv. Warburgovom impedancijom čija je vrijednost u ovisnosti o frekvenciji [41]:

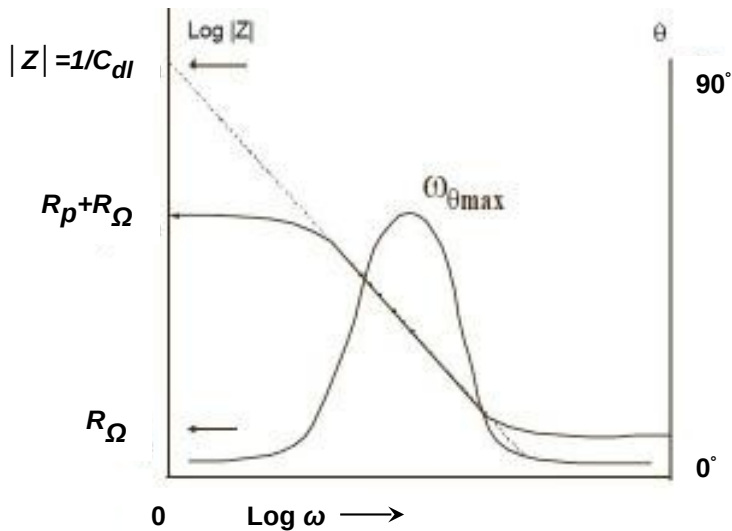
$$Z(i\omega) = \delta/\omega^{1/2} - i \delta/\omega^{1/2} \quad (2.17)$$

pri čemu se pomoću Warburgovog koeficijenta δ , može izračunati difuzijski koeficijent elektroaktivne tvari. Nyquistov dijagram za ovaj ekvivalentni krug prikazan je na slici 2.21



Slika 2.21 Nyquistov dijagram (lijevo) za Randlesov strujni krug sa Warburgovom impedancijom (desno)

Druga vrsta prikaza impedancijskih rezultata je Bodeov dijagram koji daje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije Z i faznog kuta φ o frekvenciji. Na slici 2.22 prikazan je Bodeov dijagram za ekvivalentni električni krug dan na slici 2.19b. Iz ovog prikaza vrlo jednostavno se mogu odrediti R_{ct} i R_{el} te C_{dl} .



Slika 2.22 Bodeov dijagram za ekvivalentni strujni krug na slici 2.19b daje ovisnost apsolutne vrijednosti impedancije Z i faznog kuta φ o frekvenciji ω

Kod jednostavnih sustava parametri ekvivalentnog električnog kruga se mogu direktno odrediti iz navedenih dijagrama. Međutim, kod kompliciranijih sustava potrebno je provesti matematičko usklađivanje eksperimentalnih podataka i modela a interpretacija tako dobivenih vrijednosti elemenata ekvivalentnog električnog kruga podrazumijeva dvije podjele. Prva raspodjela uključuje pojavu difuzije u homogenom materijalu kod kojeg su fizikalna svojstva posvuda jednaka. Drugi tip je predstavljen konstantno faznim elementom (CPE), a javlja se zbog raspodjele mikroskopskih svojstava materijala [41]. Impedancija konstantno faznog elementa dana je izrazom 2.15:

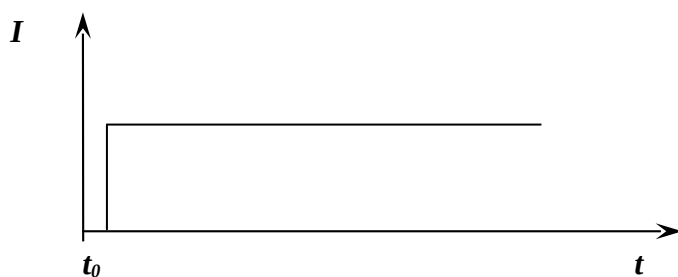
$$Z_{CPE} = [Q (i\omega)^n]^{-1} \quad (2.18)$$

gdje Q sadrži parametre koji ovise o vrsti procesa i osobinama elektrokemijskog sustava dok je $n = \varphi / 90^\circ$. Za slučaj kad je $n = 0$ CPE predstavlja otpor, za $n = 1$ kapacitet, za $n = 0,5$ difuziju a za $n = -1$ induktivitet.

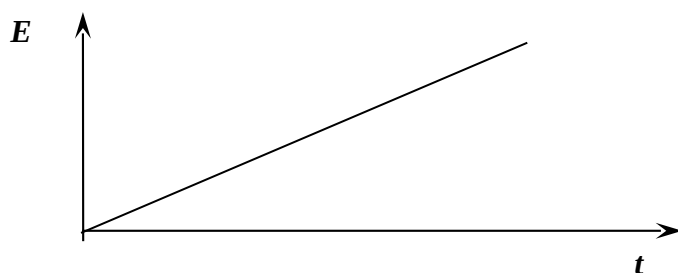
2.7.3 Kronopotencimetrija

Kronopotencimetrija je elektrokemijska metoda kojom se mjeri električni potencijal kao odziv na narinutu strujnu pobudu. U usporedbi sa drugim dinamičkim metodama kao što su elektrokemijska impedancijska spektroskopija, ciklička amperometrija i ciklička voltometrija ova metoda omogućuje povezivanje značajnih prijelaznih stanja sa izmjerenim električnim potencijalom. Promjene u električnom potencijalu indiciraju promjene u uvjetima transporta naboja. Dodatno, mjerna oprema je relativno jednostavna u usporedbi sa drugim metodama. U usporedbi sa potenciostatskim i amperometrijskim mjerenjima dobivaju se detaljnije informacije zbog mogućnosti analize dinamičnog odziva napona u vremenu. Kronopotencimetrija se koristi u elektrokemiji i inženjerstvu kao metoda istraživanja transportnih procesa i reakcija u otopinama elektrolita, na elektrodama i na membranama. Ako se metoda koristi na elektrodama možemo dobiti informacije o aktiviranim stanjima tvari i reakcijskim mehanizmima koji se odvijaju na elektrodi [42].

U kronopotencimetrijskim mjerenjima strujna pobuda (slika 2.23) sa konstantnom vrijednošću struje I je narinuta na elektrokemijsku ćeliju i prati se odziv potencijala E u vremenu t (slika 2.24).



Slika 2.23 Signal pobude - konstantna struja I u vremenu t

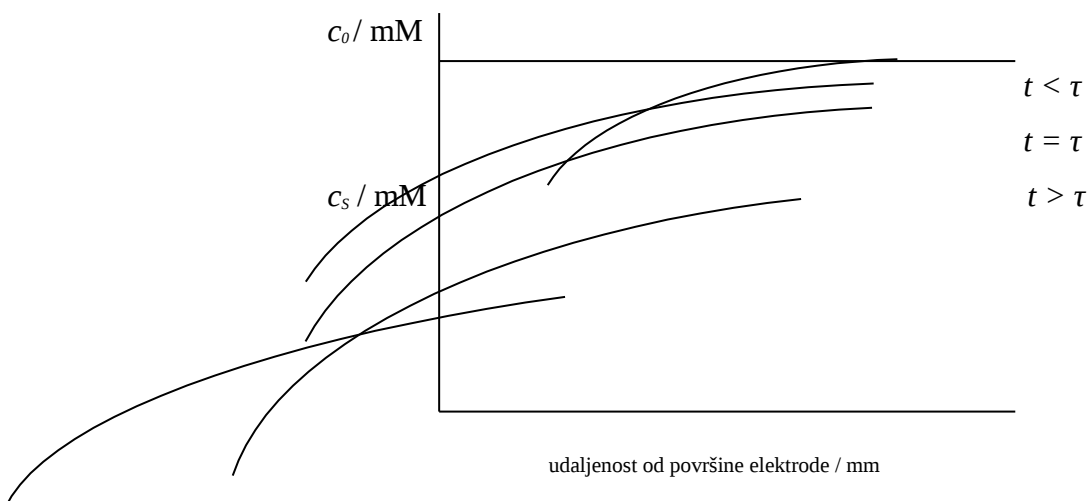


Slika 2.24 Signal odziva - potencijal E kao funkcija vremena t

Za iščitavanje signala odziva u kronopotencijometriji se koriste koncentracijski profili redoks vrsta kao funkcija vremena (slika 2.24). Npr. za reakciju prijenosa naboja $O + e^- \rightarrow R$ prije strujne pobude je koncentracija oksidiranog oblika O jednaka na elektrodi kao i u masi otopine. Početni potencijal je potencijal otvorenog kruga E_{oc} . Ako se narine reducirajuća struja (struja negativnog predznaka), oksidirani oblik O se reducira u reducirani oblik R na površini elektrode i koncentracija oblika O se smanjuje. Time nastaje koncentracijski gradijent oblika O između mase otopine i površine elektrode i čestice oblika O difundiraju niz gradijent prema površini elektrode. Pritom je potencijal opisan Nernstovim izrazom [43]:

$$E = E^\circ + (0,0591/n) \log C_{sO} / C_{sR} \quad (2.19)$$

gdje su C_{sO} i C_{sR} površinske koncentracije oksidiranog odnosno reduciranog oblika



Slika 2.25 Koncentracijski profili za oksidirani oblik O elektrodne reakcije $O + e^- \rightarrow R$ kao funkcija udaljenosti od površine elektrode sa koncentracijom u masi otopine c_0 / mM i koncentracijom na površini elektrode c_s / mM

Budući da koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika se mijenjaju u vremenu njih prati i promjena potencijala u vremenu što se može prikazati nagibom funkcijske zavisnosti potencijala prema vremenu. Kada koncentracija oblika O dostigne nulu, narinuta struja ne može više podržavati reakciju prijenosa elektrona pa se potencijal mijenja u redoks potencijal druge reakcije prijenosa elektrona. Ako pak nema drugog analita, druga reakcija prijenosa naboja će uključivati redukciju elektrolita i time dolazi do velike promjene potencijala. Vrijeme potrebno da koncentracija oblika O dostigne vrijednost nula opisana je veličinom τ . Iznos veličine τ ovisi o narinutoj struji i pada sa porastom struje. Odnos između struje i vremena τ kvantitativno je opisan Sandovom jednadžbom [43]:

$$j \tau^{1/2} = (nFAC_o \pi^{1/2} D^{1/2}) / 2 \quad (2.20)$$

gdje je A – površina elektrode, C – koncentracija tvari oksidiranog oblika u masi otopine, D - difuzijski koeficijent

Jedna značajna prednost kronopotencijometrije jest to što je Sandova jednadžba prikladna za planarne i sferične elektrode tj. τ je neovisan o obliku difuzije na površinu elektrode. To je u kontrastu sa sličnom Cottrellovom jednadžbom (2.18) koja također predstavlja elektrokemijski proces pod difuzijskom kontrolom ali samo za planarnu elektrodu pri konstantnom potencijalu [43]:

$$j t^{1/2} = (nFAC_o D^{1/2}) / \pi^{1/2} \quad (2.21)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

U *Tablici 3.* navedene su kemikalije korištene u ekperimentalnom radu, dok su u *Tablici 4.* navedena pripremljena otapala a u *Tablici 5.* otopine

Tablica 3.1 *Kemikalije korištene u eksperimentalnom radu*

| Kemikalija | Proizvođač | Zemlja proizvodnje |
|---------------------------------|--------------------|--------------------|
| Norit [®] DLC Super 30 | Norit | Nizozemska |
| Timcal [®] Super C45 | | |
| PVDF | Sigma Aldrich | SAD |
| NMP | Merck - Schuchardt | Njemačka |
| LiPF ₆ | Sigma Aldrich | SAD |
| LiBF ₄ | Sigma Aldrich | SAD |
| propilen karbonat (PC) | | |
| etilen karbonat (EC) | | |
| Na ₂ SO ₄ | Kemika | Hrvatska |

Iz navedenih kemikalija priređene su sljedeće otopine:

1. 0,1 M LiPF₆ u smjesi otapala PC/EC 50:50
2. 0,1 M LiBF₄ u smjesi otapala PC/EC 50:50
3. 0,1 M LiPF₆ u otapalu PC
4. 0,1 M LiBF₄ u otapalu EC
5. 0,1 M Na₂SO₄ u destiliranoj vodi

Svaka od navedenih otopina pripremljena je u volumenu od 50 mL.

3.2. Aparatura

Osnovni dijelovi aparature su:

- potenciostat: *MEP Instruments Metrohm Autolab PGSTAT 128N*

- potenciostat/galvanostat: *EG&G Princeton Applied Research, model 263A*
- potenciostat/galvanostat: *EG&G Princeton Applied Research model 273*
- program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (*EG&G Princeton Applied Research, model 398*)
- program za cikličku voltametriju (*EG&G Princeton Applied Research, model 270*)
- osobno računalo
- elektrokemijska ćelija

Eksperimentalni dio rada proveden je u dva dijela:

1. Ispitavanje elektrokemijskih svojstava elektroda od aktivnog ugljika koji je nanešen na aluminijsku podlogu metodom cikličke voltametrije (CV) u otopinama 1-5.
2. Ispitavanje elektrokemijskih svojstava komercijalnog superkondenzatora *Eaton PowerStor[®] HB Series HB0830-2R5605-R* prema normi HRN EN 62576 te mjerenjem metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Sva mjerenja u prvom dijelu rada na pripremljenim elektrodama provedena su na potenciostatu *Metrohm Autolab PGSTAT 128N* (slika 12) u troelektrodnom sustavu koji se sastojao od slijedećih komponenti:

1. Radne elektrode

- 2 Al elektrode, $A = 1 \text{ cm}^2$,

2. Protuelektroda

- Pt lim, $A = 1 \text{ cm}^2$

3. Referentna elektroda

- zasićena Ag/AgCl elektroda

Ispitivanja u drugom dijelu rada, na komercijalnom superkondenzatoru *Eaton PowerStor*[®] *HB Series HB0830-2R5605-R* (slika 13) su provedena u dvoelektrodnom sustavu na potenciostatu/galvanostatu *EG&G Princeton Applied Research model 273* (slika 14) i potenciostatu *EG&G Princeton Applied Research model 263A* (slika 15) te u računalnim programima:

- program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju (*EG&G Princeton Applied Research, model 398*)
- program za cikličku voltametriju (*EG&G Princeton Applied Research, model 270*)

3.3. Priprema elektroda od aktivnog ugljika

Elektrode od aktivnog ugljika su priređene pripravom paste koja se sastoji od smjese aktivnog ugljika *Norit*[®] *DLC Super 30*, vodljivog ugljika *Timcal*[®] *Super C45* i inertnog veziva *polivinilidenfluorida (PVDF)* u masenom omjeru 80:10:10. Izvagane su tvari u navedenom omjeru sa masama 240 mg, 30 mg i 30 mg. Ovoj smjesi dodano je 6 kapi organskog otapala *N-metil-2-pirolidona (NMP)*. Dobivena smjesa je dobro promiješana u tarioniku te je dobivena gusta masa u formi paste. Smjese su pomoću špatulice nanešene na dvije Al elektrode koje su prethodno očišćene redestiliranom vodom, odmašćene u etanolu i ispolirane prahom Al_2O_3 stupnja gradiranosti $d = 0,25 \mu\text{m}$. Jedna Al elektroda je služila za usporedbu. Elektroda sa pastom je ostavljena da se osuši 2 sata pod infracrvenom lampom.

3.4. Ispitivanje pripremljenih elektroda od aktivnog ugljika

Ispitivanje elektrokemijskih svojstava pripremljenih elektroda se provodilo u troelektrodnom sustavu metodom cikličke voltametrije na potenciostatu *Metrohm Autolab PGSTAT 128N* (slika 3.1).



Slika 3.1 Potenciostat Metrohm Autolab PGSTAT 128N

Ispitivanja su se sastojala od 4 cjeline:

- 1.** Otapalo PC , $\varphi = 100\%$, čista Al elektroda bez pripremljenog elektrodnog materijala
 - a)** Elektrolit LiBF_4
 - b)** Elektrolit LiPF_6

- 2.** Smjesa otapala PC, $\varphi = 50\%$ i EC, $\varphi = 50\%$, čista Al elektroda bez pripremljenog elektrodnog materijala
 - a)** Elektrolit LiBF_4
 - b)** Elektrolit LiPF_6

- 3.** Otapalo PC , $\varphi = 100\%$, Al elektroda sa pripremljenim elektrodnim materijalom
 - a)** Elektrolit LiBF_4
 - b)** Elektrolit LiPF_6

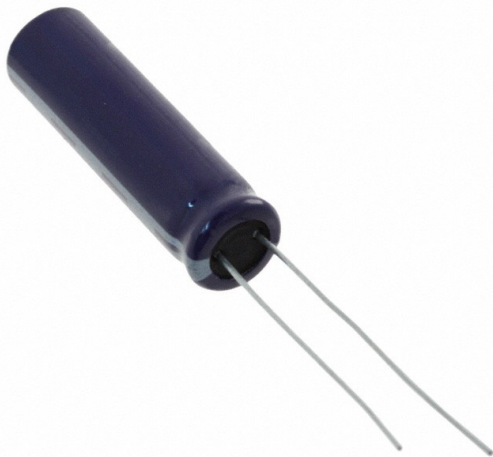
- 4.** Smjesa otapala PC, $\varphi = 50\%$ i EC, $\varphi = 50\%$, Al elektroda sa pripremljenim elektrodnim materijalom
 - a)** Elektrolit LiBF_4
 - b)** Elektrolit LiPF_6

Sva mjerenja provedena su pri početnom potencijalu od 0 V prema Ag/AgCl referentnoj elektrodi i pri brzini promjene potencijala od 50 mV s^{-1} . Granice potencijala su mijenjane samo na prvom ispitivanju kako bi se ustanovio raspon potencijala u kojem je moguć rad.

Granice potencijala su mijenjane od -1 V do 1 V pa sve do maksimalnog raspona od -2,5 V do 1,2 V. Zatim je svako mjerenje napravljeno 2 puta pri tom rasponu potencijala.

3.5 Ispitivanje komercijalnog superkondenzatora

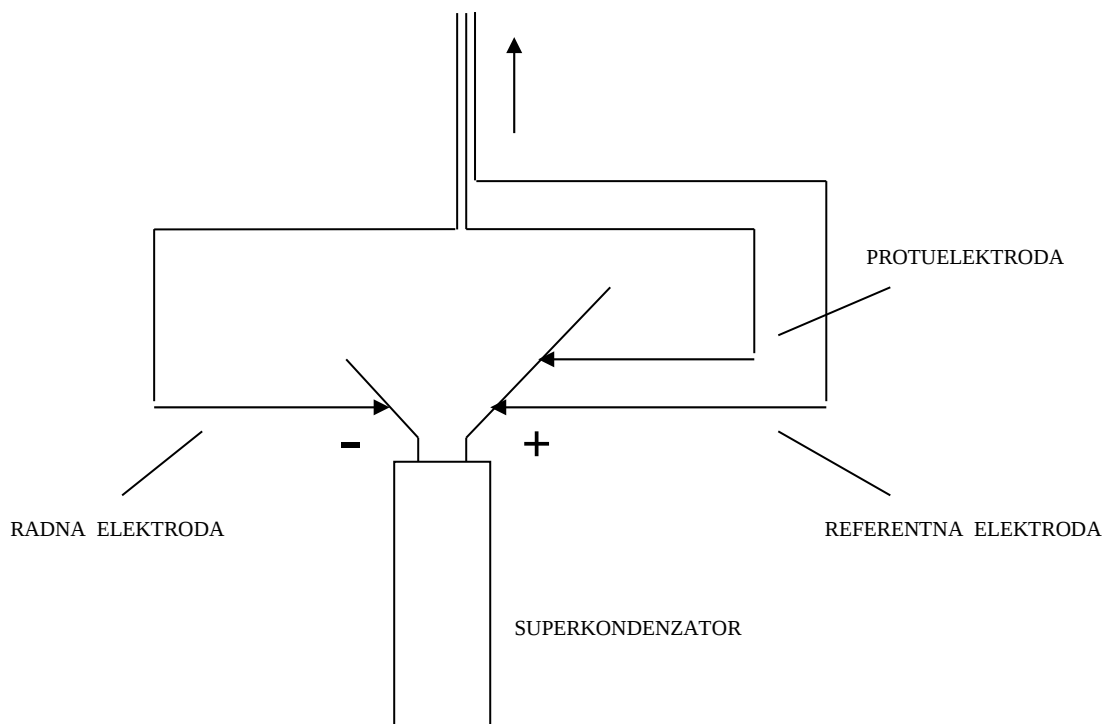
Drugi dio eksperimentalnog dijela rada odnosio se na ispitivanje elektrokemijskog ponašanja komercijalnog superkondenzatora *Eaton PowerStor® HB Series HB0830-2R5605-R* (slika 13) prema zadanoj normi HRN EN 62576 – "Električni dvoslojni kondenzatori za uporabu u hibridnim električnim vozilima – ispitne metode električnih značajki" pri tri različite temperature: 0°C, 25°C, 60°C. Mjerenje pri 0°C je provedeno tako da je superkondenzator spojen u dvoelektrodni sustav (slika 14) i stavljen u PE-LD vrećicu te zatim u ledenu kupelj koja je održavala zadanu temperaturu. Mjerenje pri 60°C je provedeno na isti način kao i pri 0°C samo što je korištena vruća kupelj u kojoj je temperatura održavana na 60°C ± 3,5°C pomoću termostata te magnetske mješalice.



Slika 3.2 Ispitivani komercijalni superkondenzator *Eaton PowerStor® HB Series HB0830-2R5605-R*

Tablica 3.2 Nominalni parametri ispitivanog komercijalnog superkondenzatora *Eaton PowerStor® HB Series HB0830-2R5605-R*

| | |
|----------------------------------|-----|
| Radni napon (U_R/V) | 2,5 |
| Kapacitet (C/F) | 6 |
| Unutarnji otpor (R_N/Ω) | 0,1 |



Slika 3.3 Shema dvoelektrodnog sustava sa ispitivanim komercijalnim superkondenzatorom

Na slici 3.4 prikazan je potencijostat/galvanostat korišten pri ispitivanju elektrokemijskih karakteristika prema zadanoj normi dok je na slici 3.5 prikazan galvanostat/potencijostat korišten za ispitivanje elektrokemijskih karakteristika metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)



Slika 3.4 Potencijostat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research model 273 korišten za ispitivanje komercijalnog superkondenzatora prema zadanoj normi HRN EN 62576



Slika 3.5 Potenciostat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research model 263A korišten za ispitivanje komercijalnog superkondenzatora metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Prema zadanoj normi ispitivanja su se provodila u dvije skupine mjerenja:

1. Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage
2. Energetska učinkovitost

Dodatno mjerenje koje nije zadano navedenom normom napravljeno je metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

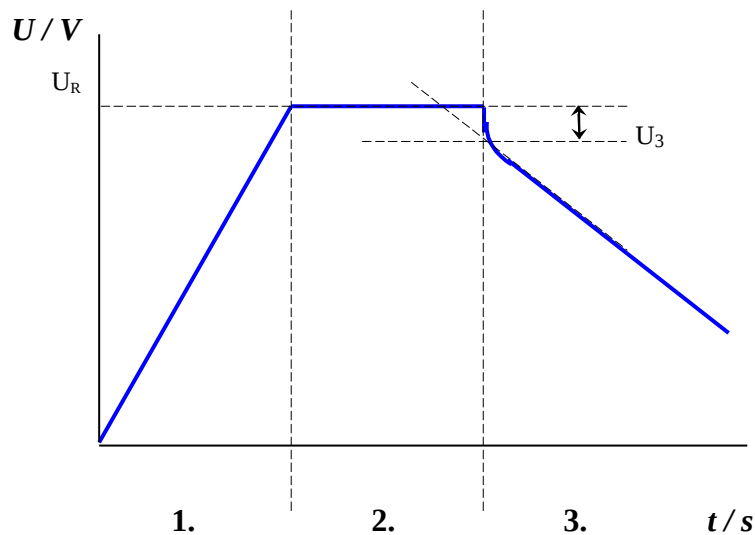
3.5.1 Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage

U skladu sa zadanom normom provedena je sljedeća mjerna procedura:

- superkondenzator je potpuno ispražnjen i ostavljen 2 sata do 6 sati na temperaturi od $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$
- superkondenzator je spojen u dvoelektrodni sustav na potenciostat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research model 273
- pokrenut je računalni program za cikličku voltometriju EG&G Princeton Applied Research, model 270 i odabran je mjerni postupak *Autoexecute* u kojem je postavljena sekvenca od tri kronopotenciometrijska mjerenja:

1. galvanostatsko punjenje –sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantna struja punjenja I_c jednaka $I_c = U_R / 38 R_N = 0,658 \text{ A}$
 - početni potencijal $U_0 = 0 \text{ V}$ konačni potencijal jednak nominalnom naponu $U_R = 2,5 \text{ V}$
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 50 \text{ s}$
2. potenciostatsko punjenje - sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantna struja punjenja I_c jednaka $I_c = U_R / 38 R_N = 0,658 \text{ A}$
 - konstantan potencijal jednak nominalnom naponu $U_R = 2,5 \text{ V}$
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 300 \text{ s}$
3. galvanostatsko pražnjenje - sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantna struja pražnjenja I_d jednaka $I_d = U_R / 38 R_N = 0,658 \text{ A}$
 - konačni potencijal jednak $0,5 U_R = 1,25 \text{ V}$
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 50 \text{ s}$

Grafički prikaz odnosa veličina u kronopotenciometrijskom mjerenju za jednu sekvencu od tri koraka dan je na slici 3.6



Slika 3.6 Napon-vrijeme karakteristika u kronopotenciometrijskom mjerenju za određivanje kapaciteta, unutarnjeg otpora i maksimalne gustoće snage. Brojevima 1, 2 i 3 dani su koraci koji se odvijaju prilikom mjerenja; 1 – galvanostatsko punjenje , 2 – potenciostatsko punjenje 3 – galvanostatsko pražnjenje

Ukupno je napravljeno šest mjerenja, svako od njih sa gore navedenom sekvencom od tri mjerenja. Svi parametri mjerenja su bili isti osim u trećem koraku (galvanostatsko pražnjenje). Od navedenih šest mjerenja u svakom sljedećem su se mijenjale struja pražnjenja i vrijeme pražnjenja i to na sljedeći način:

1. $I_d = 658 \text{ mA}$, $t = 50 \text{ s}$,
2. $I_d = 500 \text{ mA}$, $t = 50 \text{ s}$,
3. $I_d = 250 \text{ mA}$, $t = 100 \text{ s}$,
4. $I_d = 100 \text{ mA}$, $t = 200 \text{ s}$,
5. $I_d = 50 \text{ mA}$, $t = 400 \text{ s}$,
6. $I_d = 1000 \text{ mA}$, $t = 20 \text{ s}$

Navedeni postupci ponovljeni su kod ispitivanja pri temperaturama od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ te $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5.2 Energetska učinkovitost

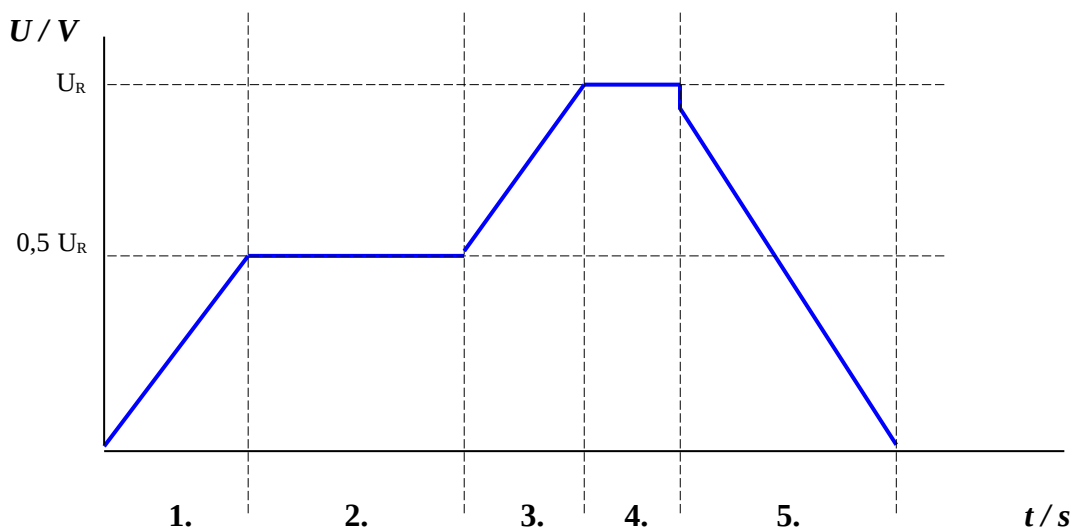
Prema zadanoj normi provedena je mjerna procedura:

- superkondenzator je potpuno ispražnjen i ostavljen 2 sata do 6 sati na temperaturi od $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
- superkondenzator je spojen u dvoelektrodni sustav na potenciostat/galvanostat *EG&G Princeton Applied Research model 273*
- pokrenut je računalni program za cikličku voltametriju *EG&G Princeton Applied Research, model 270* i odabran je mjerni postupak *Autoexecute* u kojem je postavljena sekvenca od pet kronopotenciometrijskih mjerenja:

1. galvanostatsko punjenje –sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantna struja punjenja I_c jednaka $I_c = U_R / 38 R_N = 0,658 \text{ A}$
 - početni potencijal $U_0 = 0 \text{ V}$ te konačni potencijal jednak $0,5 U_R = 1,25 \text{ V}$
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 50 \text{ s}$
2. potenciostatsko punjenje - sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantan potencijal jednak $0,5 U_R = 1,25 \text{ V}$
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 300 \text{ s}$

3. galvanostatsko punjenje –sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantna struja punjenja I_c jednaka $I_c = U_R / 38 R_N = 0,658 \text{ A}$
 - početni potencijal $0,5 U_R = 1,25 \text{ V}$ te konačni potencijal jednak $U_R = 2,5 \text{ V}$
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 50 \text{ s}$
4. potenciostatsko punjenje - sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantan potencijal jednak radnom naponu ($U_R = 2,5 \text{ V}$)
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 10 \text{ s}$
5. galvanostatsko pražnjenje - sa sljedećim parametrima koje zadajemo u izborniku:
 - konstantna struja pražnjenja I_d jednaka $I_d = U_R / 38 R_N = 0,658 \text{ A}$
 - konačni potencijal jednak 0 V
 - interval točaka mjerenja $<100 \text{ ms}$
 - vrijeme trajanja $t = 50 \text{ s}$

Grafički prikaz odnosa veličina u kronopotenciometrijskom mjerenju za jednu sekvencu od pet koraka dan je na slici 3.7



Slika 3.7 Napon-vrijeme karakteristika u kronopotenciometrijskom mjerenju za energetska učinkovitost. Brojevima 1, 2 i 3 dani su koraci koji se odvijaju prilikom mjerenja; 1 – galvanostatsko punjenje od 0 V do $0,5 U_R$, 2 – potenciostatsko punjenje pri $0,5 U_R$, 3 – galvanostatsko punjenje od $0,5 U_R$ do U_R , 4 – potenciostatsko punjenje pri U_R , 5 – galvanostatsko pražnjenje do 0 V

Ukupno je napravljeno šest mjerenja, svako od njih sa gore navedenom sekvencom od pet mjerenja. Svi parametri mjerenja su bili isti osim u trećem i petom koraku. Od navedenih šest mjerenja u svakom sljedećem su se mijenjale struja pražnjenja i to na sljedeći način:

- | | | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 1. $I_d = 1000 \text{ mA}$ | 2. $I_d = 658 \text{ mA}$, | 3. $I_d = 500 \text{ mA}$, |
| 4. $I_d = 250 \text{ mA}$, | 5. $I_d = 100 \text{ mA}$, | 6. $I_d = 50 \text{ mA}$, |

Vrijeme trajanja svakog koraka je podešeno individualno tako da potencijal stigne postići zadanu vrijednost.

Navedeni postupci ponovljeni su kod ispitivanja pri temperaturama od $0 \text{ }^\circ\text{C}$ te $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.5.3 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Mjerna procedura za impedancijska ispitivanja:

- superkondenzator je spojen u dvoelektrodni sustav na potenciostat/galvanostat *EG&G Princeton Applied Research model 263A*
- pokrenut je računalni program za elektrokemijsku impedancijsku spektroskopiju *EG&G Princeton Applied Research, model 398* i odabran je mjerni postupak *Sine Wave Impedance* u kojemu su zadani sljedeći parametri mjerenja:

Raspon frekvencija pobudnog izmjeničnog napona: $10 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$

Vrijeme kondicioniranja na istosmjernom (DC) naponu: 300 s

Na svakoj od tri temperature snimljeno je šest impedancijskih spektara kod sljedećih istosmjernih (DC) napona:

- | | | |
|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| 1. 0 V , | 2. $-0,5 \text{ V}$, | 3. -1 V , |
| 4. $-1,5 \text{ V}$, | 5. -2 V , | 6. $-2,5 \text{ V}$ |

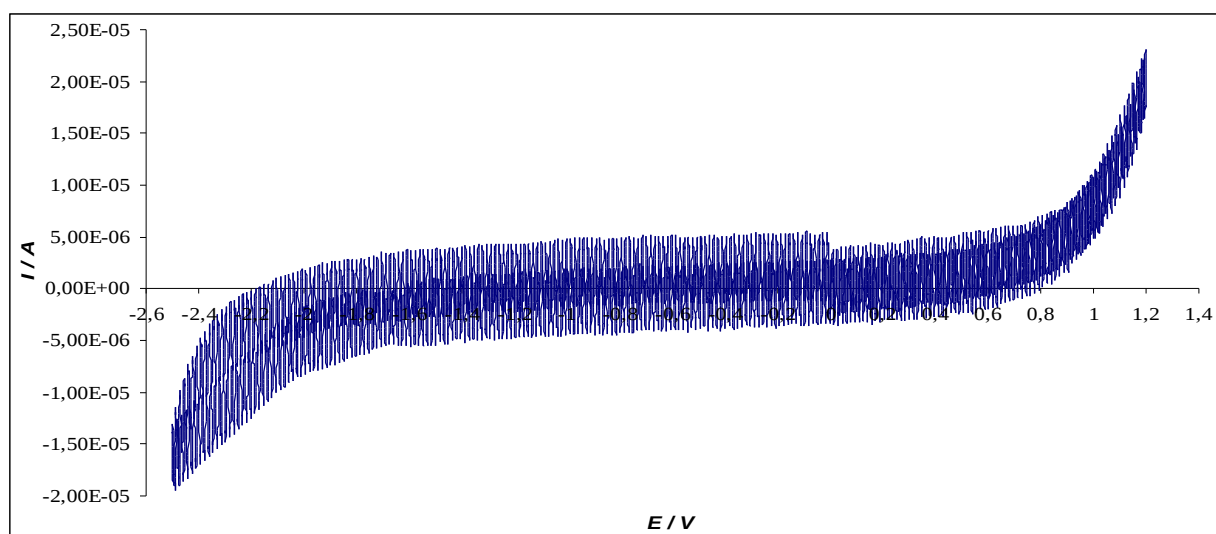
Prilikom svakog novog mjerenja istosmjerni napon je narinut katodnom polarizacijom metodom kronopotencijometrije.

Postupci navedeni pod **3.5.1**, **3.5.2** i **3.5.3** su ponovljeni na ispitivanom superkondenzatoru ali pri temperaturi od 0 °C u ledenoj kupelji te pri 60 °C u vrućoj kupelji.

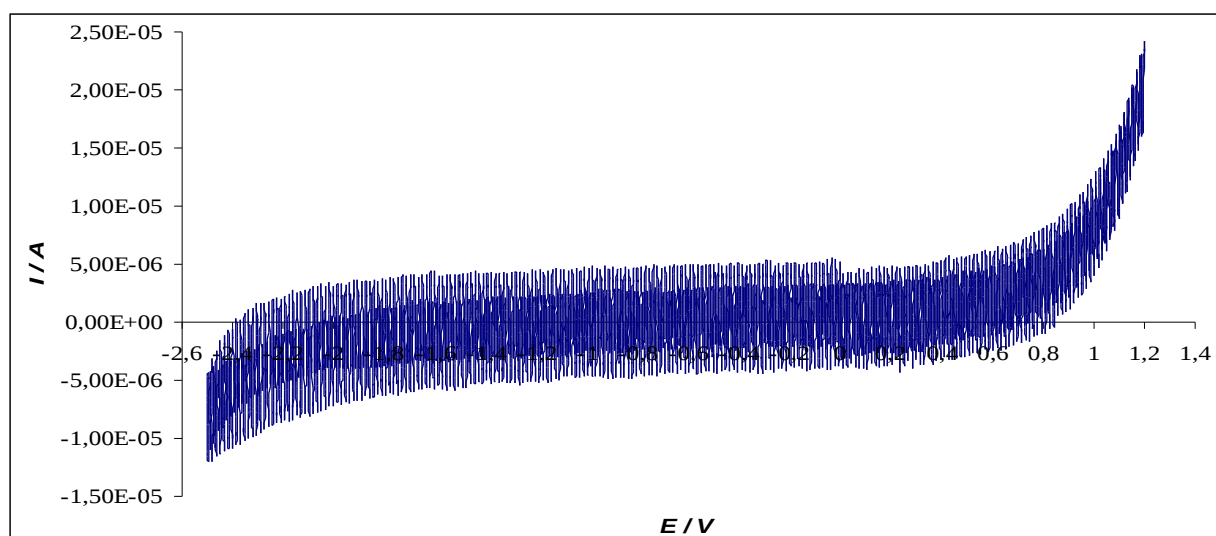
4. REZULTATI

4.1 Testiranje elektroda od aktivnog ugljika

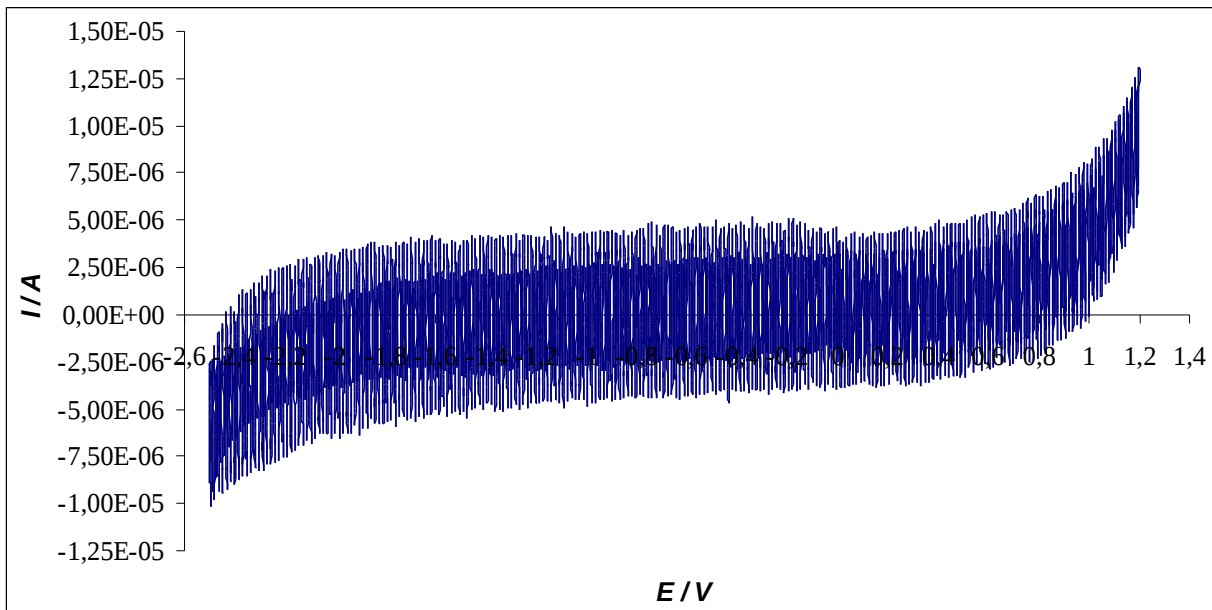
Elektrode od aktivnog ugljika pripravljene su na aluminijskoj podlozi kako je opisano u eksperimentalnom dijelu te su testirane u otopinama LiBF_4 i LiPF_6 u PC i EC. Ciklički voltamogrami aluminijska bez nanešenog aktivnog ugljika u ispitivanim elektrolitima dani su na slikama 4.1 – 4.4.



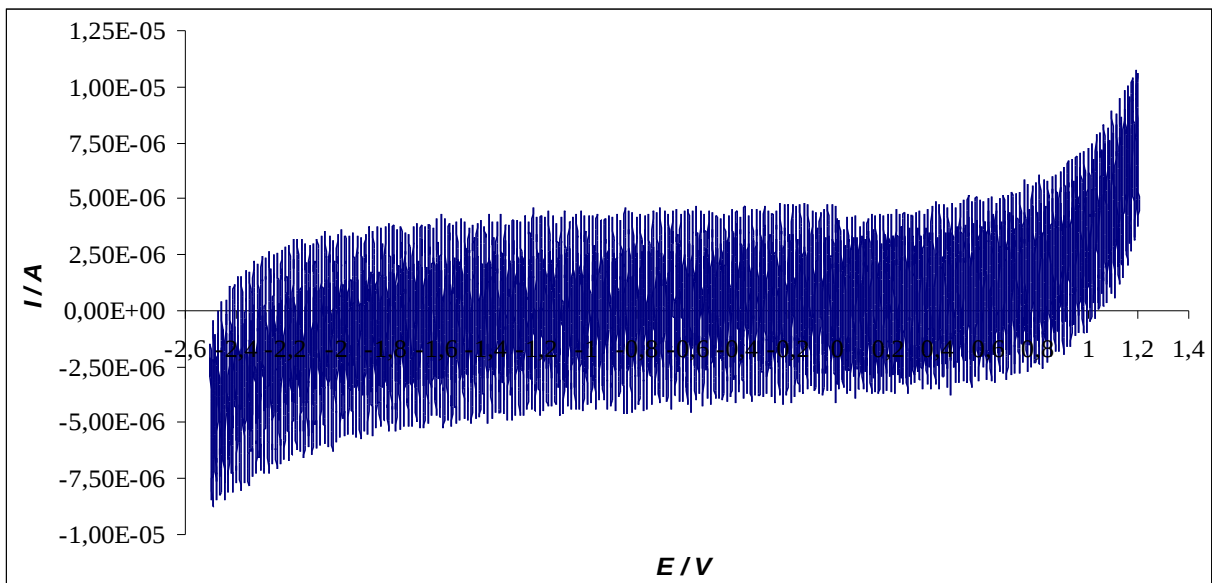
Slika 4.1. Ciklički voltamogram za Al elektrodu u 0,1 M otopini LiBF_4 u otapalu propilen karbonatu



Slika 4.2. Ciklički voltamogram za Al elektrodu u 0,1 M otopini LiBF_4 u smjesi otapala propilen karbonata i etilen karbonata pomiješanih u volumnom omjeru 50:50

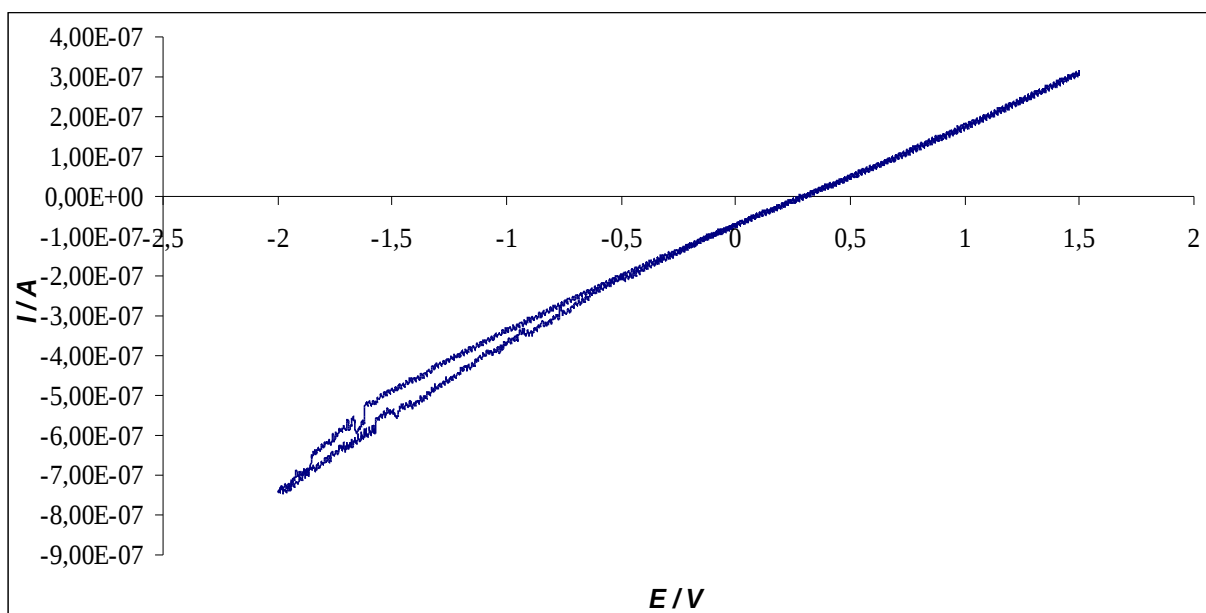


Slika 4.3. *Ciklički voltamogram za Al elektrodu u 0,1 M otopini LiPF₆ u otapalu propilen karbonatu*

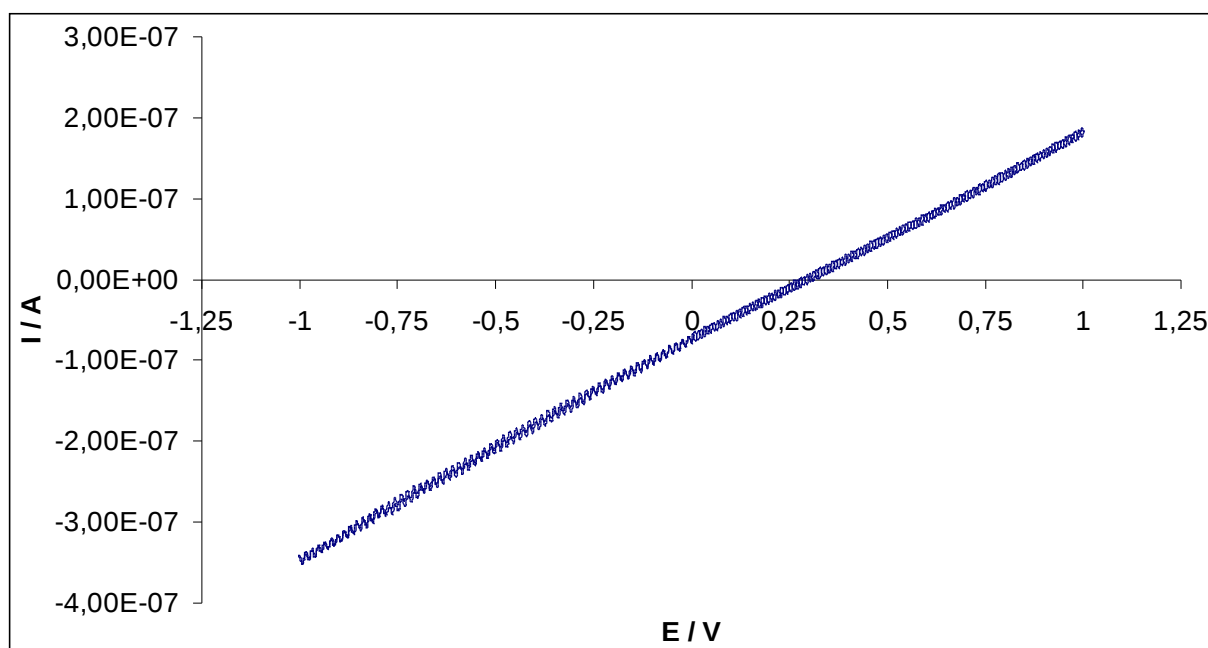


Slika 4.4. *Ciklički voltamogram za Al elektrodu u 0,1 M otopini LiPF₆ u smjesi otapala propilen karbonata i etilen karbonata koji su pomiješani u volumnom omjeru 50:50*

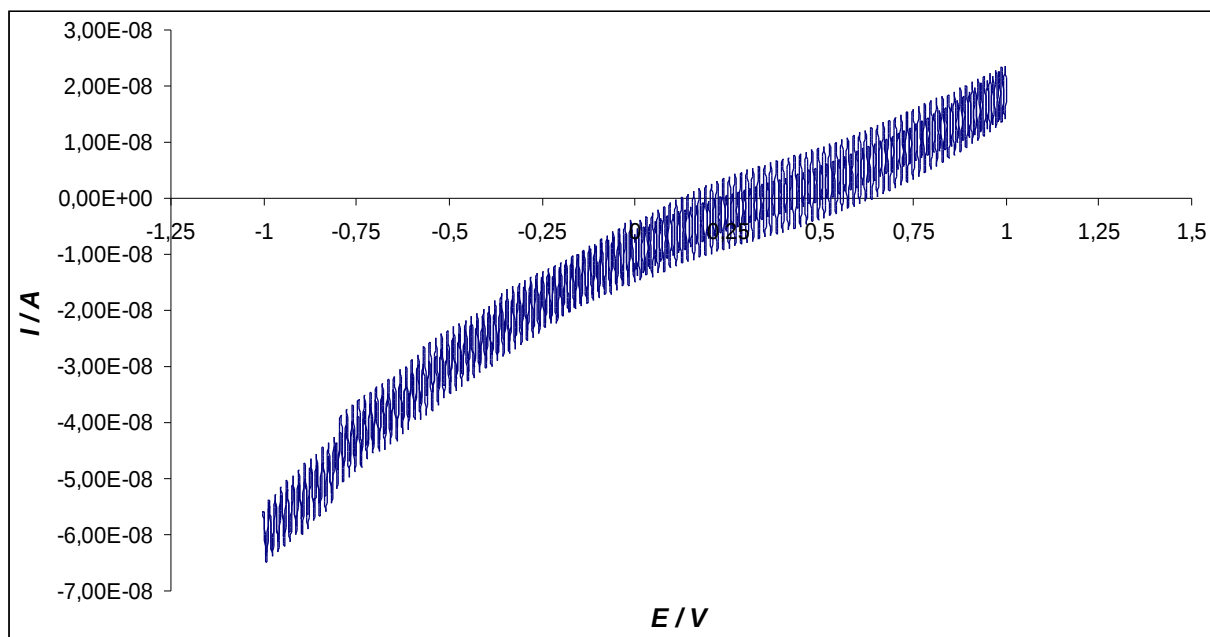
Ciklički voltamogrami za pripravljene elektrode sa kompozitom na temelju aktivnog ugljika dani su na slikama 4.5 – 4.8



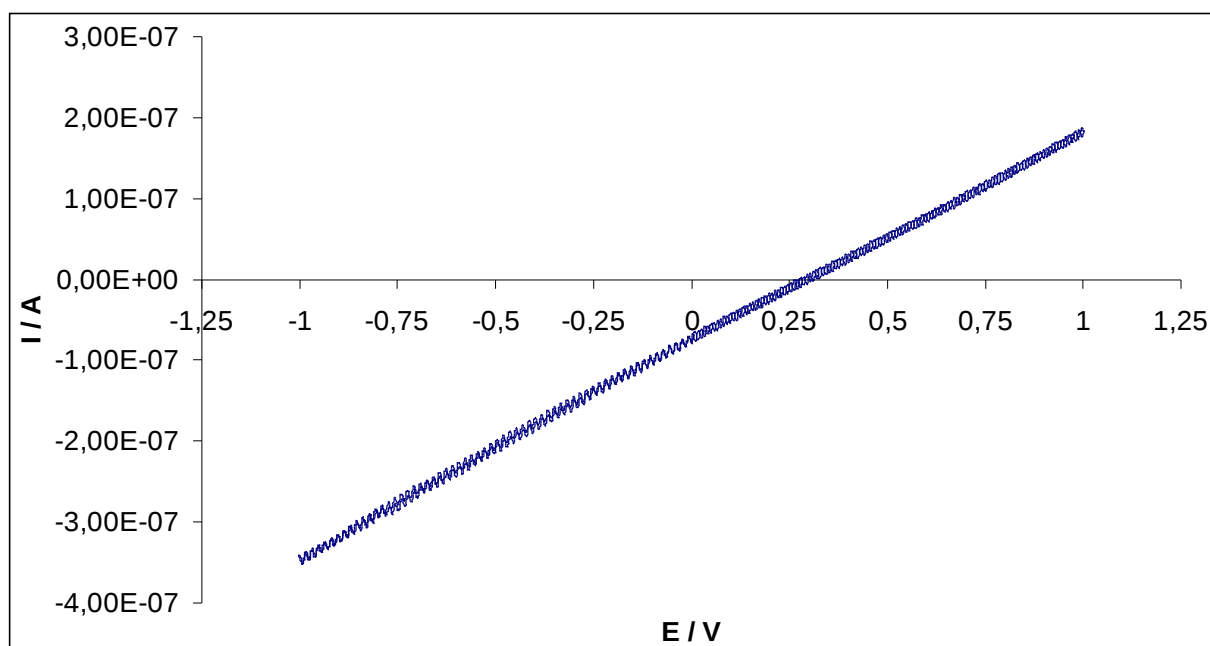
Slika 4.5 Ciklički voltamogram za elektrodu sa pripremljenim kompozitom u 0,1 M otopini LiBF_4 u otapalu propilen karbonatu



Slika 4.6 Ciklički voltamogram za elektrodu sa pripremljenim kompozitom u 0,1 M otopini LiBF_4 u smjesi otapala propilen karbonata i etilen karbonata koji su pomiješani u volumnom omjeru 50:50



Slika 4.7 Ciklički voltamogram za elektrodu sa pripremljenim kompozitom u 0,1 M otopini LiPF_6 u otapalu propilen karbonatu

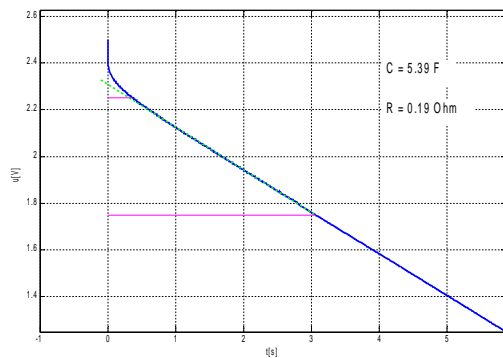


Slika 4.8 Ciklički voltamogram za elektrodu sa pripremljenim kompozitom u 0,1 M otopini LiPF_6 u smjesi otapala propilen karbonata i etilen karbonata koji su pomiješani u volumnom omjeru 50:50

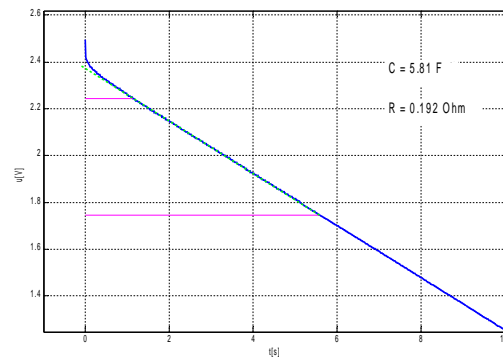
4.2 Komercijalni superkondenzator

4.2.1 Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage

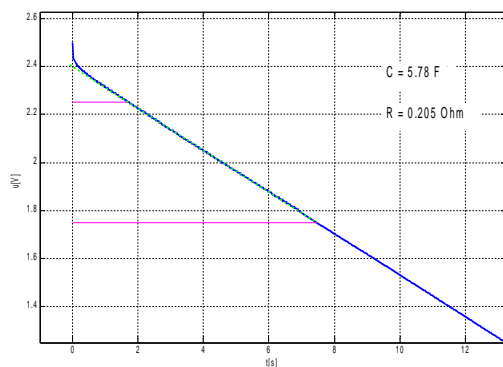
Rezultati određivanja kapaciteta, unutarnjeg otpora te maksimalne snage kako je objašnjeno u Eksperimentalnom dijelu dani su na slikama 4.9a-f za temperaturu od 25 °C, 4.10a-f za temperaturu od 0 °C i na slici 4.11a-f za temperaturu od 60 °C. Svi rezultati ispitivanja komercijalnog superkondenzatora obrađeni su u računalnom programu *Matlab* čime su dobiveni navedeni grafički prikazi podataka. Pri svakoj temperaturi napravljeno je šest mjerenja pri različitim strujama pražnjenja kako slijedi: a) 1000 mA, b) 658 mA, c) 500 mA, d) 250 mA, e) 100 mA, f) 50 mA.



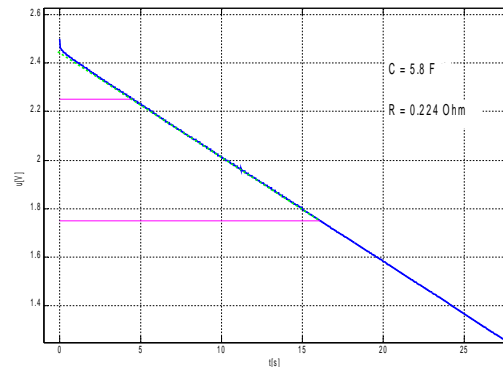
a)



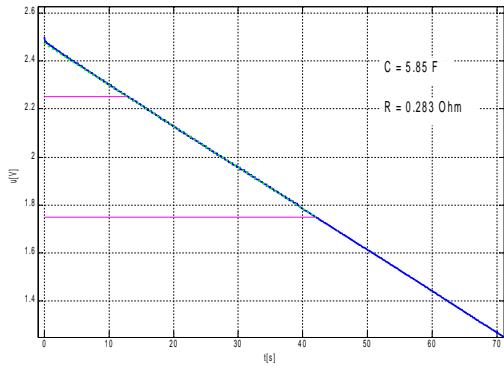
b)



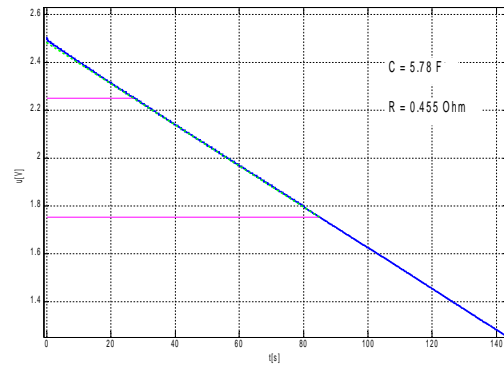
c)



d)

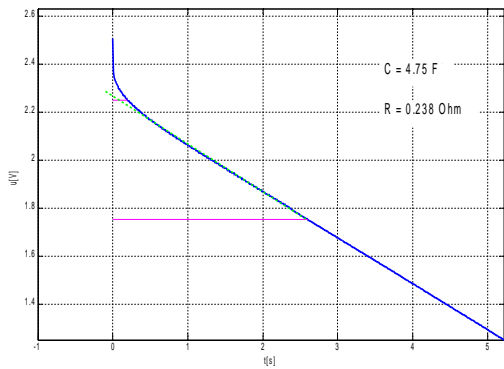


e)

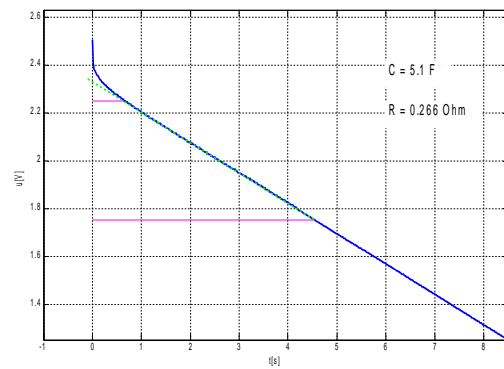


f)

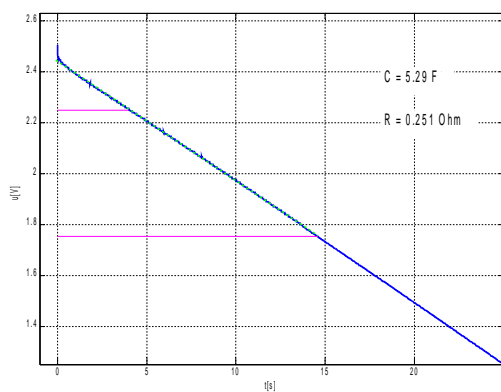
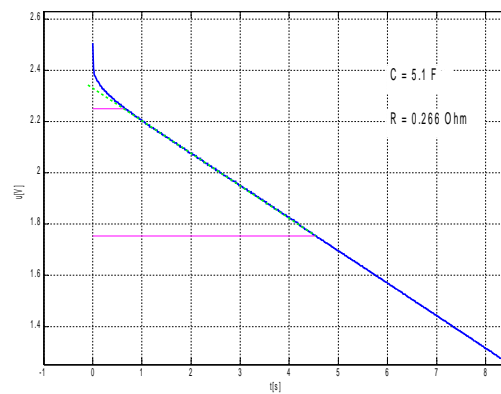
Slika 4.9a-f. Krivulje galvanostatskog pražnjenja pri šest različitim struja pražnjenja (I_d) pri temperaturi od 25 °C



a)

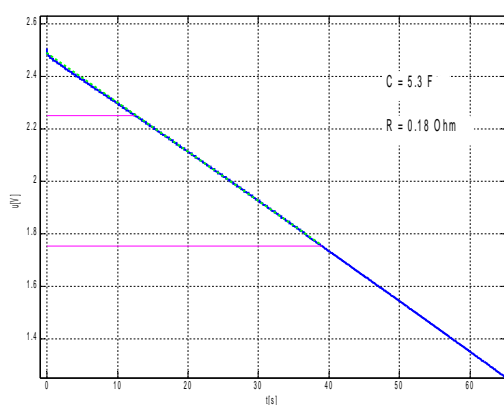


b)

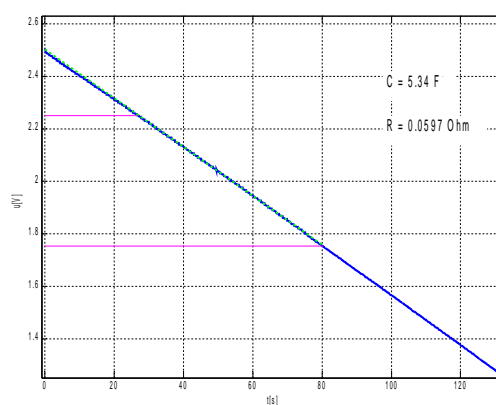


c)

d)

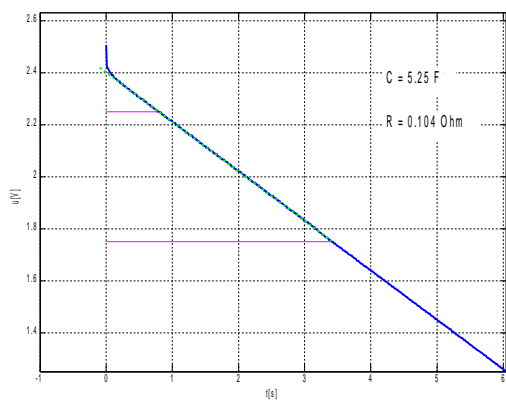


e)

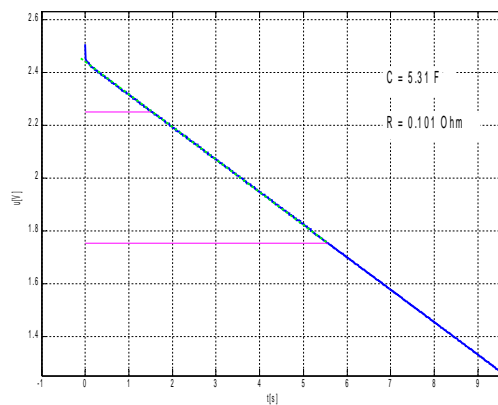


f)

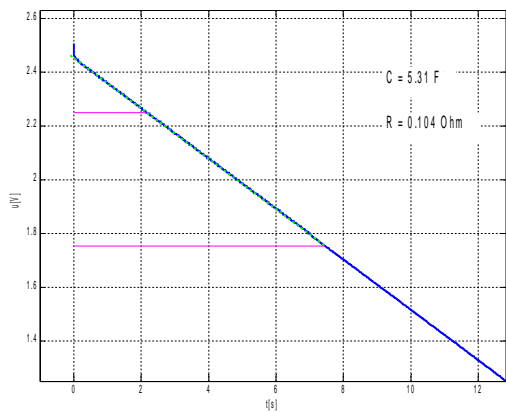
Slika 4.10a-f. Krivulje galvanostatskog pražnjenja pri šest različitim struja pražnjenja (I_d) pri temperaturi od $0 \text{ }^\circ\text{C}$



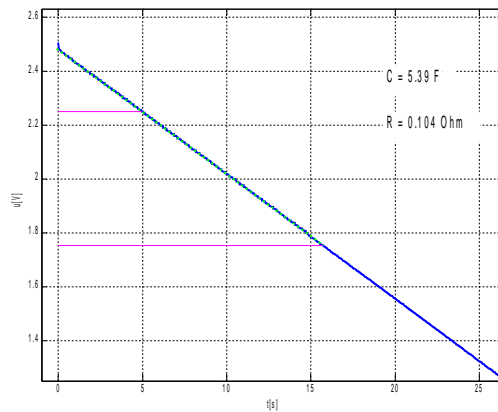
a)



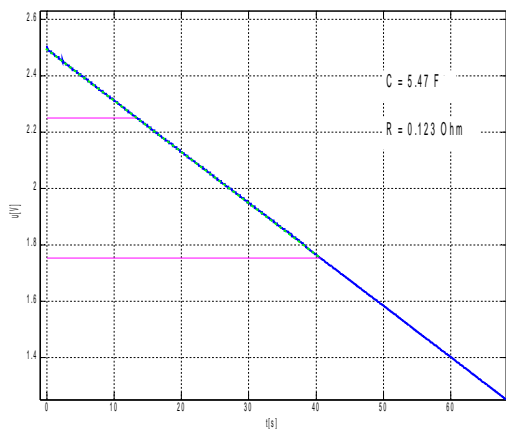
b)



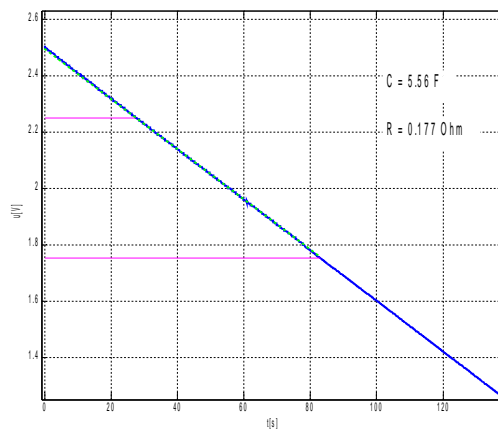
c)



d)



e)



f)

Slika 4.11a-f. Krivulje galvanostatskog pražnjenja pri šest različitih struja pražnjenja (I_d) pri temperaturi od 60 °C

Kapacitet se iz mjernih podataka računa prema sljedećoj formuli:

$$C = 2 W / (0,9 U_R)^2 - (0,7 U_R)^2 \quad (4.1)$$

gdje je W - ispražnjena energija u ciklusu pražnjenja od $0,9 U_R$ do $0,7 U_R$

Unutarnji otpor se računa kao:

$$R = \Delta U_3 / I_d \quad (4.2)$$

gdje je ΔU_3 - razlika potencijala između radnog potencijala (2,5 V) i potencijala na sjecištu linearne ovisnosti pražnjenja (zelene krivulje na slikama 4.3a-f, 4.4a-f i 4.5a-f) i ordinate u vremenu nula (početak pražnjenja)

Maksimalna gustoća snage se računa kao:

$$P_{dm} = 0,25 U_R^2 / RM \quad (4.3)$$

gdje je M – masa ili volumen superkondenzatora ($m = 2,4 \text{ g}$, $V = 1,533 \text{ cm}^3$)

Izračunati kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage za komercijalni superkondenzator sumirani su u tablicama 4.1.- 4.3.

Tablica 4.1. Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage izračunati za komercijalni superkondenzator pri 25 °C

| Parametar | 1000 mA | 658 mA | 500 mA | 250 mA | 100 mA | 50 mA |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Kapacitet C / F | 5,39 | 5,81 | 5,78 | 5,8 | 5,85 | 5,78 |
| Unutarnji otpor R / Ω | 0,19 | 0,192 | 0,205 | 0,224 | 0,283 | 0,455 |
| Maksimalna gustoća snage $P_{dm} / W g^{-1}$ | 3,426 | 3,390 | 3,176 | 2,906 | 1,920 | 1,431 |

Tablica 4.2. Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage izračunati za komercijalni superkondenzator pri 0 °C

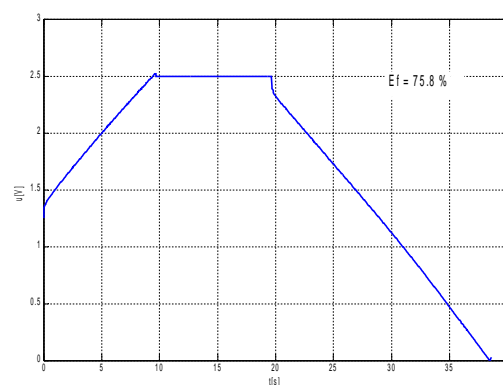
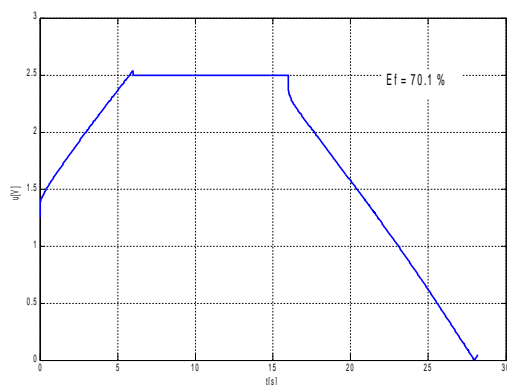
| Parametar | 1000 mA | 658 mA | 500 mA | 250 mA | 100 mA | 50 mA |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Kapacitet C / F | 4,75 | 5,1 | 5,16 | 5,29 | 5,3 | 5,34 |
| Unutarnji otpor R / Ω | 0,238 | 0,266 | 0,26 | 0,251 | 0,18 | 0,0597 |
| Maksimalna gustoća snage $P_{dm} / W g^{-1}$ | 2,735 | 2,447 | 2,504 | 2,593 | 3,617 | 10,905 |

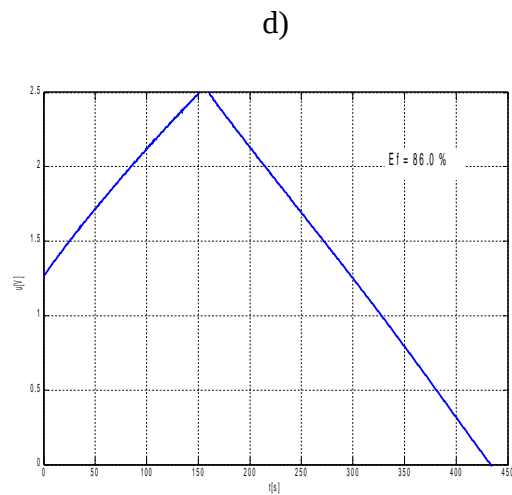
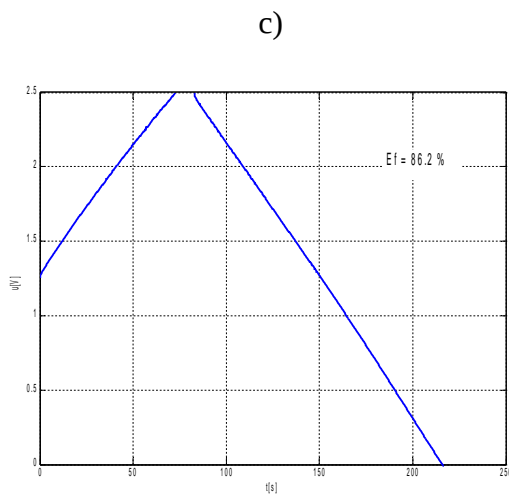
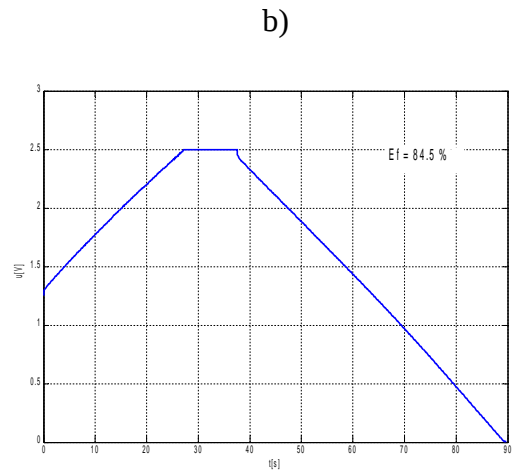
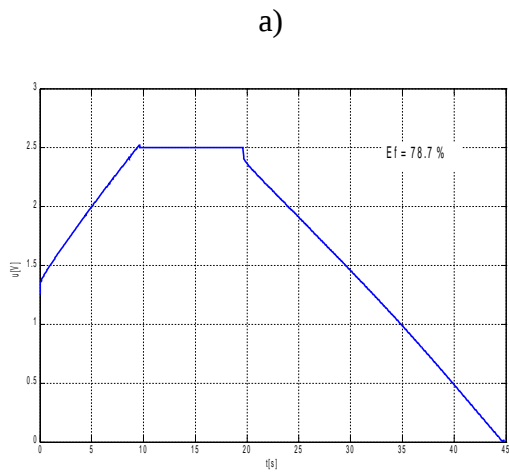
Tablica 4.3. Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage izračunati za komercijalni superkondenzator pri 60 °C

| Parametar | 1000 mA | 658 mA | 500 mA | 250 mA | 100 mA | 50 mA |
|--|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Kapacitet C / F | 5,25 | 5,31 | 5,31 | 5,39 | 5,47 | 5,56 |
| Unutarnji otpor R / Ω | 0,104 | 0,101 | 0,104 | 0,104 | 0,123 | 0,177 |
| Maksimalna gustoća snage $P_{dm} / W g^{-1}$ | 6,260 | 6,446 | 6,260 | 6,260 | 5,293 | 3,678 |

4.2.2 Energetska učinkovitost

Rezultati određivanja energetske učinkovitosti kako je objašnjeno u Eksperimentalnom dijelu dani su na slikama 4.12a-f za temperaturu od 25 °C, 4.13a-f za temperaturu od 0 °C i na slikama 4.14a-f za temperaturu od 60 °C.

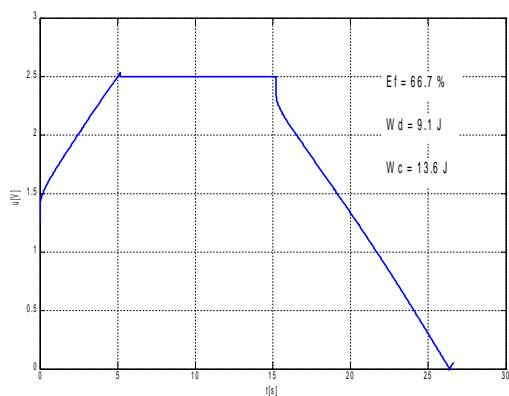




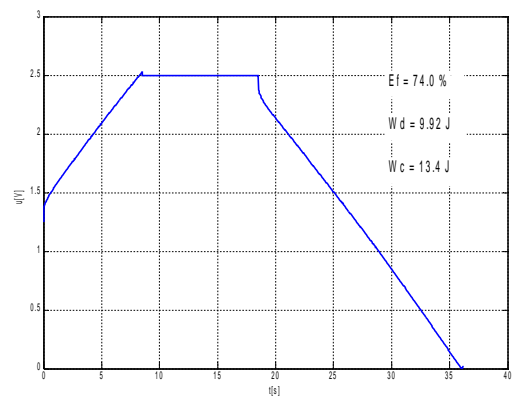
e)

f)

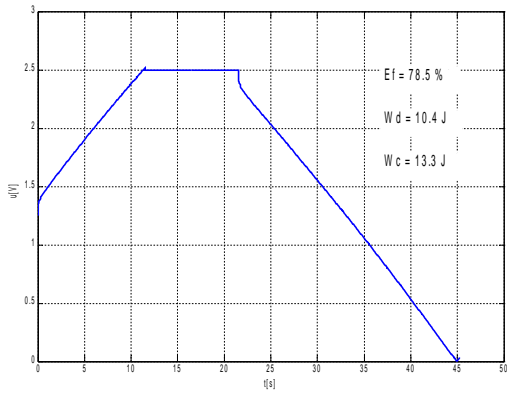
Slika 4.12a-f. Krivulje zadnja tri koraka ispitivanja energetske učinkovitosti pri šest različitim struja pražnjenja (I_d) pri temperaturi od $25\text{ }^\circ\text{C}$



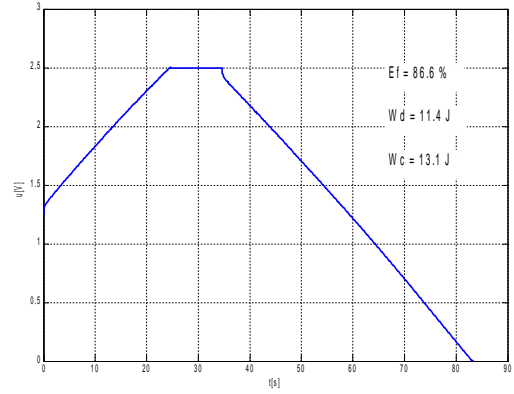
a)



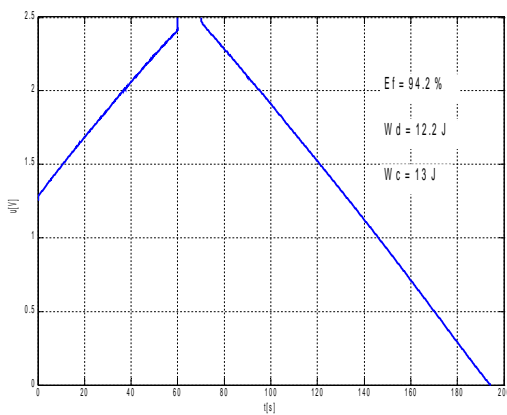
b)



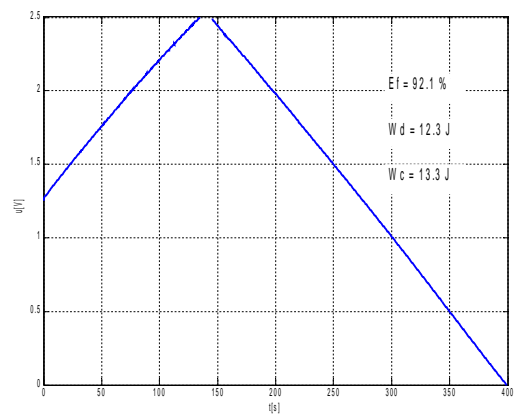
c)



d)

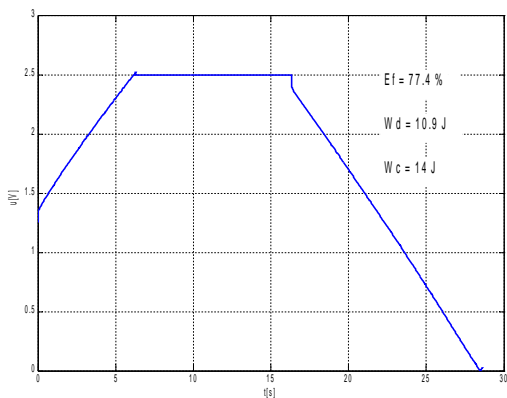


e)

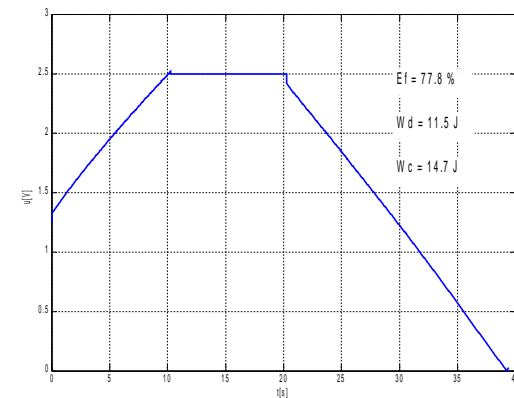


f)

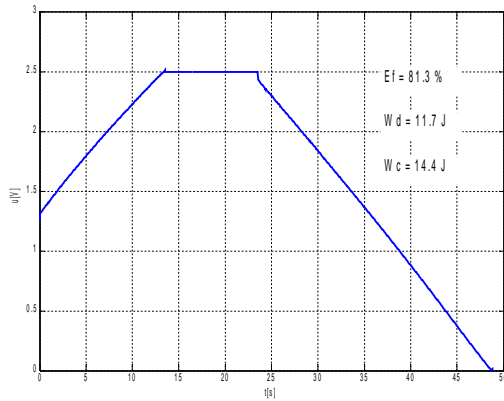
Slika 4.12a-f. Krivulje zadnja tri koraka ispitivanja energetske učinkovitosti pri šest različitim struja pražnjenja (I_d) pri temperaturi od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$



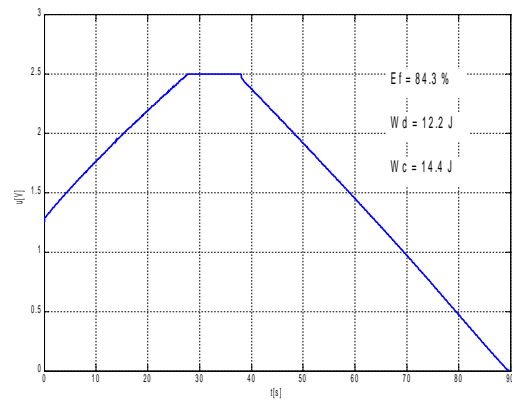
a)



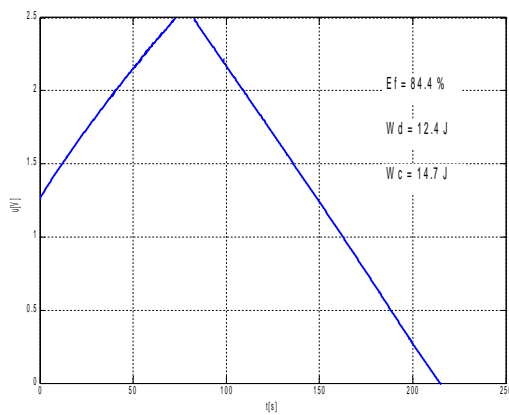
b)



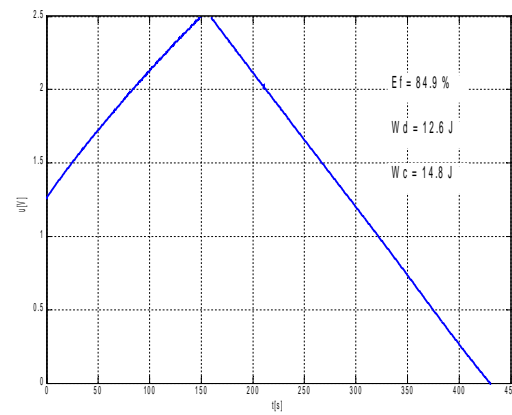
c)



d)



e)



f)

Slika 4.13a-f. Krivulje zadnja tri koraka ispitivanja energetske učinkovitosti pri šest različitim struja pražnjenja (I_d) pri temperaturi od $60\text{ }^\circ\text{C}$

Energetska učinkovitost se računa prema sljedećoj formuli:

$$E_f = W_d / W_c * 100\% \quad (4.4)$$

gdje su W_d – ispražnjena električna energija

W_c – napunjena električna energija

Izračunate vrijednosti energetske učinkovitosti za komercijalni superkondenzator sumirane su u tablicama 4.4.-4.6.

Tablica 4.4 Energetska učinkovitost izračunata za komercijalni superkondenzator pri 25 °C

| Parametar | 1000 mA | 658 mA | 500 mA | 250 mA | 100 mA | 50 mA |
|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Energetska učinkovitost % | 70,1 | 75,8 | 78,7 | 84,5 | 86,2 | 86,0 |

Tablica 4.5 Energetska učinkovitost izračunata za komercijalni superkondenzator pri 0 °C

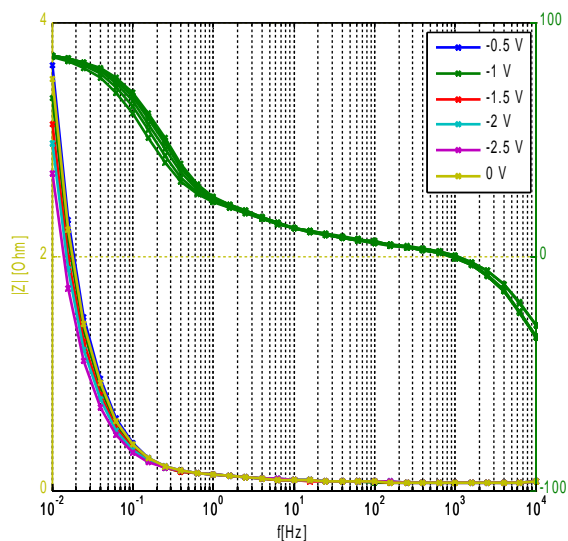
| Parametar | 1000 mA | 658 mA | 500 mA | 250 mA | 100 mA | 50 mA |
|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Energetska učinkovitost % | 66,7 | 74,0 | 78,5 | 86,6 | 94,2 | 92,1 |

Tablica 4.6 Energetska učinkovitost izračunata za komercijalni superkondenzator pri 60 °C

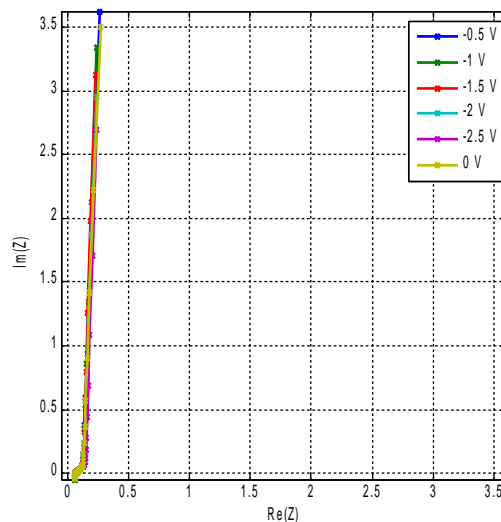
| Parametar | 1000 mA | 658 mA | 500 mA | 250 mA | 100 mA | 50 mA |
|---------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Energetska učinkovitost % | 77,4 | 77,8 | 81,3 | 84,3 | 84,4 | 84,9 |

4.2.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije dani sa Bodeovim i Nyquistovim dijagramima na slikama 4.8a-b za temperaturu od 25 °C, 4.9a-b za temperaturu od 0 °C i na slikama 4.10a-b za temperaturu od 60 °C.

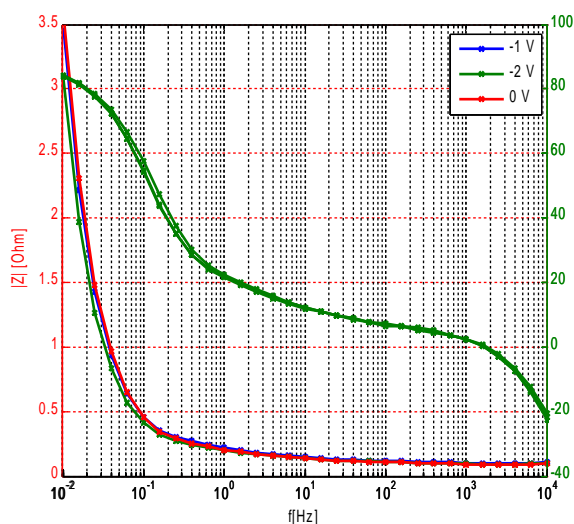


a)

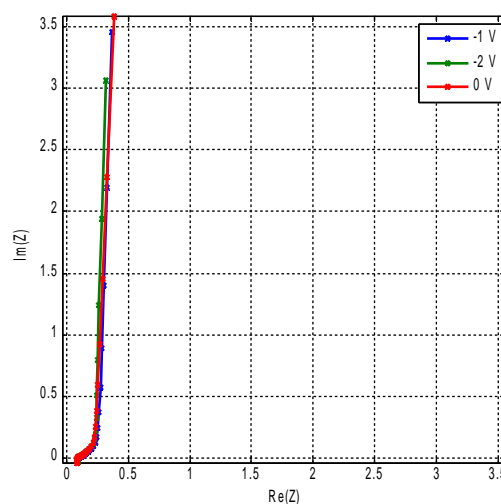


b)

Slika 4.14a-b Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) prikazani Bodeovim (lijevo) i Nyquistovim (desno) dijagramom pri 25 °C

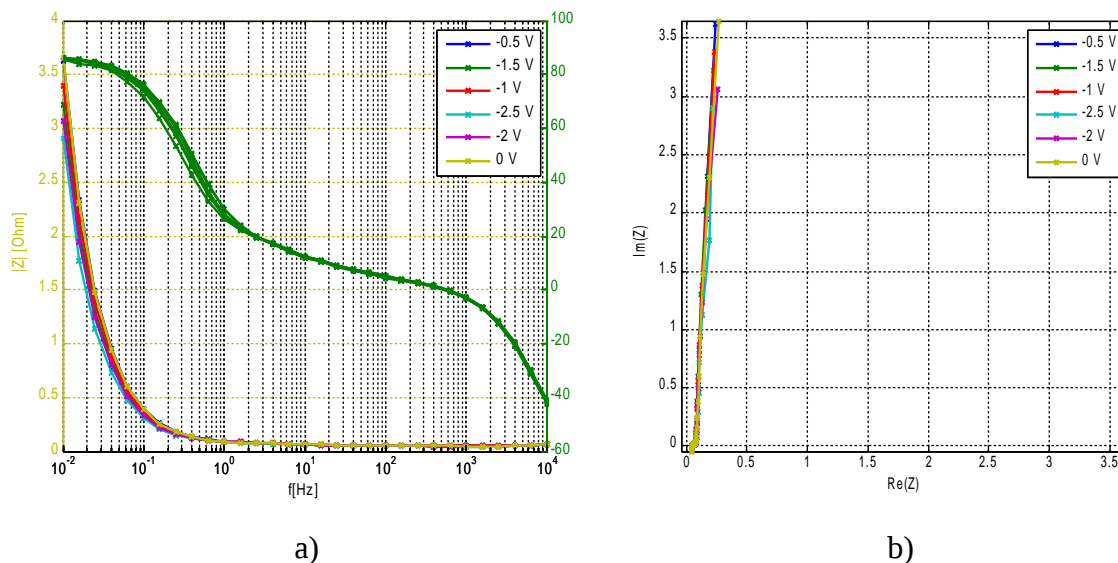


a)



b)

Slika 4.15a-b Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) prikazani Bodeovim (lijevo) i Nyquistovim (desno) dijagramom pri 0 °C



Slika 4.16a-b Rezultati ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS) prikazani Bodeovim (lijevo) i Nyquistovim (desno) dijagramom pri 60 °C

Iz dobivenih Nyquistovih i Bodeovih dijagrama su s pomoću računalnog programa *Matlab* dobiveni podaci o kapacitetu, unutarnjem otporu i induktivitetu koji su navedeni u sljedećim tablicama 4.7 – 4.9.

Tablica 4.7 Kapacitet, unutarnji otpor i induktivitet izračunati iz Bodevog i Nyquistovog dijagrama za komercijalni superkondenzator pri 25 °C

| Parametar | 0 V | -0,5 V | -1 V | -1,5 V | -2 V | -2,5 V |
|------------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Kapacitet C / F | 4,594 | 4,393 | 4,761 | 5,102 | 5,390 | 5,895 |
| Unutarnji otpor R / Ω | 0,063 | 0,064 | 0,063 | 0,063 | 0,066 | 0,065 |
| Induktivitet $L / \mu H$ | 0,998 | 1,02 | 1,01 | 0,998 | 1,05 | 1,03 |

Tablica 4.8 Kapacitet, unutarnji otpor i induktivitet izračunati iz Bodevog i Nyquistovog dijagrama za komercijalni superkondenzator pri 0 °C

| Parametar | 0 V | -1 V | -2 V |
|--|------------|-------------|-------------|
| Kapacitet C/F | 4,434 | 4,604 | 5,194 |
| Unutarnji otpor R/Ω | 0,090 | 0,098 | 0,092 |
| Induktivitet $L/\mu H$ | 1,4 | 1,53 | 1,45 |

Tablica 4.9 Kapacitet, unutarnji otpor i induktivitet izračunati iz Bodevog i Nyquistovog dijagrama za komercijalni superkondenzator pri 60 °C

| Parametar | 0 V | -0,5 V | -1 V | -1,5 V | -2 V | -2,5 V |
|--|------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| Kapacitet C/F | 4,360 | 4,391 | 4,694 | 4,942 | 5,196 | 5,491 |
| Unutarnji otpor R/Ω | 0,047 | 0,048 | 0,048 | 0,046 | 0,046 | 0,046 |
| Induktivitet $L/\mu H$ | 0,756 | 0,773 | 0,772 | 0,763 | 0,752 | 0,742 |

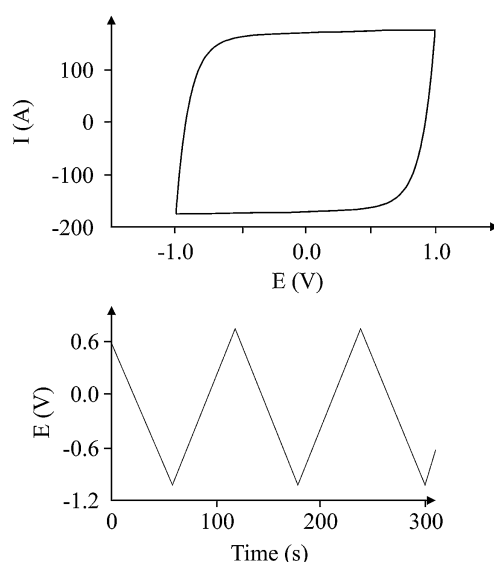
5. RASPRAVA

5. 1. Priprava i testiranje elektroda od aktivnog ugljika

U ovom radu pripremljena je elektroda sa aktivnim ugljikom za dvoslojni superkondenzator. Elektrodni materijali za dvoslojne superkondenzatore su gotovo isključivo različite forme ugljika što je detaljnije objašnjeno u poglavlju 2.4.1. Ovi materijali se dobivaju najčešće termičkom karbonizacijom ugljena, drveta, ljuski kokosovih oraaha i polimera nakon čega slijedi postupak aktivacije s N_2 , H_2 , CO_2 ili H_2O . Postupkom aktivacije se povećava poroznost materijala čime se postiže velika aktivna površina. Povećanje aktivne površine materijala znači da on može uskladištiti više električnog naboja unutar elektrokemijskog dvosloja na površini i time ima veći specifični kapacitet. Kako bi se povećala ukupna aktivna površina ugljika mogu se koristiti razni ugljični prekursori ali i različite metode sinteze. Osim povećanja poroznosti čime raste i aktivna površina, važni čimbenici koji također utječu na ukupni kapacitet su i kontrola veličine pora te što ravnomjernija distribucija tih pora u volumenu tvari. Važno je naglasiti da povećanjem poroznosti aktivnog ugljika dolazi i do neželjenih pojava kao što su smanjenje mehaničke stabilnosti te smanjenje električne vodljivosti jer raste ekvivalentni serijski otpor.

U ovom radu ispitivanja su napravljena na kompozitnom materijalu koji je nanesen na Al elektrodu te je ispitivano njegovo elektrokemijsko ponašanje u različitim elektrolitima. Pripremljeni kompozit se sastoji od aktivnog ugljika *Norit[®] DLC Super 30*, vodljivog ugljika *Timcal[®] Super C45* i inertnog veziva *polivinilidenfluorida (PVDF)* u masenom omjeru 80:10:10. Vodljivi ugljik je dodan smjesi kako bi se povećala vodljivost ispitivanog materijala. Navedenoj smjesi dodano je nekoliko kapi organskog otapala *N-metil-2-pirolidona (NMP)* kako bi se inertno vezivo PVDF otopilo u njemu te omogućilo bolju kompaktnost navedene smjese. Time je dobivena smjesa u formi paste koja je špatulicom nanesena u tankom sloju na Al elektrodu. Pripremljena elektroda je ostavljena da se osuši kako bi ispario suvišak organskog otapala. Na način dobivena je elektroda za dvoslojni superkondenzator koja je ispitivana u ovome radu.

Metoda korištena za ispitivanje je ciklička voltametrija. Tom metodom moguće je analizirati elektrokemijsko ponašanje ispitivanih tvari u određenom rasponu anodnih i katodnih potencijala. U ovoj metodi signal pobude je linearno promjenjiv potencijal u vremenu a signal odziva je struja kao funkcija promjenjivog potencijala. Principi metode cikličke voltametrije detaljnije su objašnjeni u poglavlju 2.7.1. Ova metoda analize je vrlo korisna iz nekoliko razloga; praćenjem promjene struje moguće je odrediti karakter elektrokemijske reakcije (anodna, katodna), potencijal pri kojem se odvija reakcija čime je moguće odrediti elektroaktivnu vrstu tvari te intenzitet elektrokemijske reakcije prema visini signala. Također, moguće je osim reaktivnosti istraživati i elektrokemijsku stabilnost materijala u određenom rasponu potencijala. Ciklička voltametrija je posebno korisna u ispitivanju svojstava elektrokemijskih spremnika energije – galvanskih članaka i superkondenzatora (elektrokemijskih kondenzatora). Naime, ovom metodom se dobiva voltamogram iz kojega je relativno jednostavno izračunati kapacitet. Kapacitet se računa kao zbroj površine anodnog i katodnog dijela voltamograma podijeljen sa brzinom promjene potencijala. Dakle, možemo zaključiti da kapacitet ovisi o ukupnoj površini voltamograma i raste proporcionalno porastu površine voltamograma. Tipični ciklički voltamogram za kondenzator zajedno sa signalom pobude dan je na slici 5.1. Vidljivo je da je voltamogram kondenzatora približno pravokutnog oblika bez strujnih vrhova uz konstantnu struju što ukazuje da je naboj uskladišten te da se kemijske reakcije ne odvijaju u zadanom području potencijala već se nabijanje (oksidacija) i izbijanje (redukcija) odvijaju na krajnjim potencijalima.



Slika 5.1. Tipični ciklički voltamogram kondenzatora (gore) zajedno sa signalom pobude (dolje)

Površina cikličkog voltamograma (a time i kapacitet) se može povećati na dva načina:
(i) povećanjem radnog područja duž x-osi, (ii) povećanjem radnog područja duž y-osi.

Kapacitet je uz gustoću energije i gustoću snage, jedno od najvažnijih svojstava superkondenzatora te se nastoji povećati istraživanjem raznih elektrodnih materijala prvenstveno na temelju različitih strukturnih formi ugljika te istraživanjem metoda njihova dobivanja. Osim toga istraživanja raznih kompozita koji u svom sastavu imaju upravo takve materijale također doprinosi razvoju superkondenzatora.

Rezultati ispitivanja pripremljenih elektroda od aktivnog ugljika daju sljedeće rezultate:

1. Ispitivanje čiste Al elektrode

Rezultati ispitivanja čiste Al elektrode kao radne elektrode u troelektrodnom sustavu dani su na slikama 4.1 – 4.4. Ispitivanja su se provodila u 4 različite otopine čiji je sastav opisan u eksperimentalnom dijelu. Korišten je isti raspon potencijala u sva četiri slučaja; od -2,5 V do 1,2 V. Sva četiri ciklička voltamograma pokazuju slično ponašanje u zadanom rasponu. Vidljivo je slično ponašanje Al elektrode u sva četiri slučaja. Stabilnost Al elektrode se očituje u relativno širokom rasponu potencijala. To čini aluminij vrlo prikladnim elektrodnim materijalom za primjenu u nevodnim medijima. Usporedbom navedenih voltamograma vidimo da su anodne i katodne struje nešto veće u slučaju kada imamo kao elektrolit LiBF_4 (slike 4.1, 4.2.) nego kad je elektrolit LiPF_6 (slike 4.3, 4.4.). Ovakvo ponašanje možemo protumačiti većom pokretljivošću BF_4^- aniona jer je manji od PF_6^- aniona. Za razliku od utjecaja elektrolita, utjecaj otapala na ponašanje Al elektrode je zanemariv.

2. Ispitivanje Al elektrode sa aktivnim ugljikom

Rezultati ispitivanja Al elektrode s aktivnim ugljikom kao elektroaktivnim materijalom su prikazani na slikama 4.5.- 4.8. Ispitivanja su također napravljena u troelektrodnom sustavu, te kao i u prethodnom slučaju, napravljena u četiri otopine zadanog sastava. Vidljivo je da su dobiveni rezultati vrlo slični u sva četiri slučaja. Nadalje, dobiveni rezultati su loši jer pokazuju isključivo omsku komponentu struje. To znači da je omski otpor korištenog aktivnog ugljika unatoč dodatku vodljivog ugljika u pripremljenom kompozitu vrlo velik i zbog toga takav aktivni ugljik nije pogodan za upotrebu u istraživanjima.

5.2. Testiranje komercijalnog superkondenzatora

Metode testiranja superkondenzatora su definirane europskim normama a najčešće se odnose na različita područja u kojima se primjenjuje testirani superkondenzator. Takva testiranja su važna ne samo kako bi se jasnim kriterijima dobili relevantni podaci o svojstvima, već i kako bi se moglo bolje pratiti njihova promjena.

Metode koje se koriste pri testiranjima obuhvaćaju uobičajene tehnike kao što su ciklička voltometrija, kronopotenciometrija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija. U normi koja je korištena za ispitivanja (*HRN EN 62576*) ispitivani su superkondenzatori za primjenu u električnim vozilima. Prema navedenoj normi napravljena su kronopotenciometrijska mjerenja opisana u Eksperimentalnom dijelu a određivani su parametri kapaciteta, unutarnjeg otpora, maksimalne gustoće snage i energetske učinkovitosti. Osim prema zadanoj normi napravljena su i ispitivanja metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Tom metodom su definirani parametri kapaciteta, omskog otpora i induktiviteta. Treba naglasiti da su u ovom radu navedena ispitivanja napravljena pri tri različite temperature: 25 °C, 0 °C te 60 °C čime je dobiven jedinstven uvid u ponašanje ispitivanog superkondenzatora pri temperaturnim uvjetima različitim od normiranih (25 °C).

Kronopotenciometrijska ispitivanja napravljena prema zadanoj normi sastoje se od standardnih mjernih postupaka kao što su galvanostatsko punjenje i pražnjenje te potenciostatsko punjenje i pražnjenje. Njihova prednost jest jednostavnost prilikom izvedbe ali i interpretacije dobivenih mjerenja. Također takva mjerenja nisu posebno tehnički zahtjevna što se tiče mjernih instrumenata jer se koristi potenciostat/galvanostat te osobno računalo sa računalnim programom za elektrokemijska ispitivanja. Parametri se ne mogu vidjeti iz grafičkih prikaza već ih je potrebno izračunati prema zadanim izrazima.

Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije je vrlo korisna metoda jer se pomoću nje može dobiti veliki broj električnih parametara ispitivanog sustava. Tom metodom moguće je dobiti osim raznih podataka o kapacitetu i debljini dvosloja, otporu elektrolita i polarizacijskom otporu, gustoći struje izmjene, brzini reakcije i podatke kojima dobivamo uvid u reakcijski mehanizam. Ova metoda također daje grafičke prikaze koji zahtijevaju računalnu obradu podataka kako bi dobili tražene parametre a osim toga ispitivanja u zadanom frekvencijskom rasponu prilično dugo traju i to dulje što je zadana donja granica frekvencije niža.

Superkondenzator koji je ispitivan u ovom radu je *Eaton PowerStor® HB Series HB0830-2R5605-R* (slika 13). Karakteristike navedenog superkondenzatora dane su u tablici 6 i navedene u deklaraciji [44]. Svrha testiranja ovog superkondenzatora je bila ispitati svojstva tipičnog komercijalnog superkondenzatora prema zadanoj normi pri tri različite temperature.

Rezultati dobiveni ispitivanjima su sljedeći:

1. Rezultati pri 25 °C

Kapacitet superkondenzatora je prikazan u tablici 4.1. gdje je vidljivo da kapacitet raste tek pri početnom smanjenju struje dok pri sve nižim strujama gotovo konstantan. Unutarnji otpor prikazan u istoj tablici neočekivano raste sa smanjenjem struje. To se može objasniti nedovoljnom preciznošću određivanja otpora kod nižih struja budući da je s jedne strane odsječak na osi napona sve manji pa je i greška veća a s druge strane smanjuje se linearnost ovisnosti napona o vremenu. Kako je maksimalna gustoća snage dobivena izračunom iz unutarnjeg otpora prema izrazu 2.21., tako i maksimalna gustoća snage pada obrnuto proporcionalno sa porastom unutarnjeg otpora. Rezultati ispitivanja energetske učinkovitosti navedeni su u tablici 4.7. Vidljiv je jasan trend porasta učinkovitosti sa smanjenjem struje. Rezultati impedancijskih mjerenja prikazani su u obliku Nyquistovog i Bodeovog dijagrama na slici 4.8a-b. Parametri izračunati iz grafičkih prikaza su prikazani u tablici 4.10. Kapacitet raste sa porastom narinutog potencijala. Omski otpor i induktivitet s druge strane pokazuju vrlo male oscilacije.

Ako usporedimo dobivene parametre sa navedenima u deklaraciji [44] za navedeni superkondenzator, može se zaključiti da je kapacitet dobiven ispitivanjem nešto niži (5,8 F) od deklariranog (6 F) no unutar dopuštenih odstupanja (-10% do +30%).

2. Rezultati pri 0 °C

Iz tablice 4.2. vidljivo je da kapacitet kao i u prethodnom slučaju raste sa porastom struje te postaje gotovo konstantan pri nižim strujama. Unutarnji otpor ovisi o iznosu struje zbog istog razloga kao i kod 25 °C. Kao što je već navedeno, maksimalna gustoća snage obrnuto je proporcionalna unutarnjem otporu pa raste sa padom otpora. Rezultati ispitivanja energetske učinkovitosti navedeni su u tablici 4.8. Kao i u prethodnom slučaju učinkovitost raste sa

smanjenjem narinute struje i dostiže maksimum pri 100 mA. Rezultati impedancijskih mjerenja prikazani su u obliku Nyquistovog i Bodeovog dijagrama na slici 4.9a-b. Parametri izračunati iz grafičkih prikaza su prikazani u tablici 4.11. Kapacitet raste sa porastom narinutog potencijala. Omski otpor i induktivitet kao i u prethodnom slučaju pokazuju male oscilacije.

3. Rezultati pri 60 °C

Kapacitet superkondenzatora je prikazan u tablici 4.3. Vidljivo je da kapacitet raste tek pri početnom smanjenju struje dok pri sve nižim strujama poprima gotovo konstantnu vrijednost. Unutarnji otpor se mijenja slično kao i na ostalim temperaturama. Kako je maksimalna gustoća snage dobivena izračunom iz unutarnjeg otpora prema izrazu 2.21., tako i maksimalna gustoća snage pada obrnuto proporcionalno sa porastom unutarnjeg otpora. Rezultati ispitivanja energetske učinkovitosti navedeni su u tablici 4.9. I u ovom slučaju dolazi do porasta učinkovitosti sa smanjenjem struje. Rezultati impedancijskih mjerenja prikazani su u obliku Nyquistovog i Bodeovog dijagrama na slici 4.10a-b. Parametri izračunati iz grafičkih prikaza su prikazani u tablici 4.12. Kapacitet raste sa porastom narinutog potencijala ali ne dostiže područje toleriranog odstupanja. Omski otpor i induktivitet pokazuju vrlo male oscilacije.

U sva tri slučaja je vidljivo da vrijednosti kapaciteta dobivene iz kronopotenciometrijskih mjerenja napravljenih prema normi te impedancijskih mjerenja lagano rastu i dostižu maksimum pri najnižim strujama kod temperature od 25 °C dok su pri 0 °C i 60 °C kapaciteti otprilike za jednak iznos manji. Trend rasta kapaciteta sa smanjenjem struje je posljedica boljeg razmještanja naboja uslijed manje količine naboja što rezultira većom popunjenošću elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit. Omski otpor očekivano opada s temperaturom zbog veće pokretljivosti iona elektrolita.

Nadalje, u sva tri slučaja dolazi do porasta energetske učinkovitosti ciklusa punjenja/praznjenja sa smanjenjem struje kao posljedica dovođenja manje količine naboja u jedinici vremena koja se onda i učinkovitije izbija praznjenjem. To je posljedica manjih gubitaka koji se javljaju zbog omske i aktivacijski komponente ukupnog procesa. Time se može objasniti i utjecaj temperature na energetska učinkovitost koja je najviša pri nižim strujama, i pri 0 °C.

6. ZAKLJUČAK

- čista Al elektroda je stabilna u širokom rasponu potencijala od -2,5 V do 1,2 V
- rezultati ispitivanja pripremljenog kompozita na temelju aktivnog ugljika pokazuju vrlo veliki omski otpor koji je posljedica loše kvalitete aktivnog ugljika
- ograničavajući faktor za vodljivost je i upotreba velikih anorganskih aniona BF_4^- i PF_6^- u elektrolitu te njihova relativno niska koncentracija (0,1 M)
- u svim ispitivanim slučajevima dolazi do porasta kapaciteta sa smanjenjem struje zbog manje količine naboja koja se dovodi i koja se onda bolje razmješta unutar elektrokemijskog dvosloja na granici faza elektroda/elektrolit
- ispitivanja komercijalnog superkondenzatora pri 25 °C daju vrijednosti kapaciteta unutar dopuštenih odstupanja navedenih u deklaraciji
- vrijednosti kapaciteta pri 0 °C i 60 °C ne postižu područje toleriranog odstupanja a ta odstupanja su nešto veća pri 0 °C što znači da kapacitet superkondenzatora bolje podnosi porast nego smanjenje temperature.
- porastom temperature dolazi do smanjenja omskog otpora u superkondenzatoru zbog poboljšane difuzije tvari pri višim temperaturama
- u svim ispitivanim slučajevima dolazi do porasta energetske učinkovitosti sa smanjenjem narinute struje zbog dovođenja manje količine naboja u vremenu koja se onda učinkovitije izbija
- ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) potvrđuju ponašanje kapaciteta i omskog otpora u ovisnosti o temperaturi kako je pokazano prethodnim ispitivanjem prema zadanoj normi

7. SIMBOLI

- A – površina elektrode, cm^2
 c – koncentracija elektrolita u otopini, mol dm^{-3}
 C – kapacitet kondenzatora, F
 C_s – specifični kapacitet, F g^{-1}
 d – razmak između elektroda, m
 E – potencijal, V
 E_{kon} – konačni potencijal, V
 $E_{poč}$ – početni potencijal, V
 E_p – potencijal strujnog vrha, V
 E° – standardni redukcijski potencijal, V
 F – Faradayeva konstanta, C mol^{-1}
 f – frekvencija, Hz
 I – struja, A
 I_c – kapacitivna struja, A
 I_f – Faradayeva struja, A
 k_0 – konstanta brzine prijenosa elektrona, cm s^{-1}
 M – molarna masa, g mol^{-1}
 P – snaga, W
 Q – naboj, C
 R – otpor, Ω
 t – vrijeme, s
 U – napon, V
 Z – modul impedancije, Ω
 Z_{im} – imaginarna komponenta impedancije, Ω
 Z_{re} – realna komponenta impedancije, Ω
 z – broj izmijenjenih elektrona
 ϵ_0 – električna permitivnost vakuuma, $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
 ϵ_r – relativna permitivnost

ξ_s – specifična energija kondenzatora, Ws g^{-1}

v – brzina promjene potencijala, mV s^{-1}

φ – fazni kut, $^\circ$

ω – kutna frekvencija, rad s^{-1}

8. LITERATURA

[1] Vujević, D., *Superkondenzatori*, *Energija*, 4 (2003) 295 – 303

[2] <http://web.mit.edu/viz/EM/visualizations/coursenotes/modules/guide05.pdf>

[3] Bird, John; *"Electrical and Electronic Principles and Technology"*; Routledge (2010)
pp. 63–76

[4] Conway, B. E.; *"Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications"*; Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York (1999)

[5] <http://www.seas.ucla.edu/~pilon/EES.html>

[6] Conway B.E., Birss V, Wojtowicz J.; *"The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors"*; *J Power Sources*, 1997;66(1–2):1–14.

[7] Šešelj, N.; *"Priprava i karakterizacija kompozita MnO₂/ugljikove nanocijevi za primjenu u superkondenzatorima"*, *Diplomski rad*, 2013, 5-6, Zagreb

[8] Garthwaite, Josie (12 July 2011). *"How ultracapacitors work (and why they fall short)"*; *Earth2Tech. GigaOM Network*

[9] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian; *"Simple Capacitors to Supercapacitors - An Overview"*; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 1196 – 1217

[10] Yu.M. Volfkovich, A.A. Mikhailin, D.A. Bograchev, V.E. Sosenkin and V.S. Bagotsky; *"Studies of Supercapacitor Carbon Electrodes with High Pseudocapacitance"*, ISBN 978-953-307-830-4

[11] Frackowiak, E.; Béguin, F., "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". *Carbon (Pergamon)* (2001) 39 (6): 937–950

[12] Peng, C.; Zhang, S.; Jewell, D.; Chen G.Z.; "Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors"; *Progress in Natural Science*, Volume 18, Issue 7, (2008), 777-788

[13] Bleda-Martinez MJ, Lozano-Castello´ D, Morallo´n E, et al. "Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials" *Carbon*, 2006;44(13):2642–51

[14] Nakamura M, Nakanishi M, Yamamoto K.; "Influence of physical properties of activated carbons on characteristics of electric double-layer capacitors"; *J. Power Sources* 1996;60(2):225–31

[15] Hsieh CT, Teng H.; "Influence of oxygen treatment on electric double-layer capacitance of activated carbon fabric"; *Carbon*, 2002;40(5):667–74

[16] Simon, P., Burke, A.; "Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More"; *The Electrochemical Society Interface*; Spring 2008

[17] Tao Chen, Liming Dai; "Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors"; *Materials Today*, 2013;16(7–8):272-280

[18] R. Van Noorden; "The trials of new carbon"; *Nature* 469 (2011) 14.

[19] Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K.; "Graphenes as potential material for electronics"; *Chem. Rev.*, 2007, 107 (3), 718–747

[20] <http://www.graphenea.com/pages/graphene-properties>

[21] A.K. Geim, K.S. Novoselov; "The rise of graphene"; ***Nature Materials*** 6,(2007),183-191

[22] Lin, J.; Peng, Z.; Liu, Y.; Ruiz-Zepeda, F.; Ye, R.; Samuel, E. L. G.; Yacaman, M. J.; Yakobson, B. I.; Tour, J. M.: "Laser-induced porous graphene films from commercial polymers", *Nature Communications* 5,(2014), 5714

[23] **Maheer F. El-Kady; Veronica Strong; Sergey Dubin; Richard B. Kaner;** "Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors", *Science* 335 (2012), 1326-1330

[24] Chenguang Liu, Zhenning Yu, David Neff, Aruna Zhamu, and Bor Z. Jang; "Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density", *Nano Lett.*,10 (2010), 12, 4863–4868

[25] **F.El-Kady,M.; Strong, V.; Dubin,S.; B. Kaner,R.;** "Laser Scribing of High-Performance and Flexible Graphene-Based Electrochemical Capacitors"; *Science* 16 (2012), 335, 1326-1330

[26] Presser, V., Heon, M. & Gogotsi, Y.. "Carbide-Derived Carbons-From Porous Networks to Nanotubes and Graphene". *Advanced Functional Materials* 21,(2011), (5): 810–833

[27] Urbonaite,S.; "Synthesis and characterisation of Carbide Derived Carbons", Thesis for PhD, Department of Physical, Inorganic and Structural Chemistry, Stockholm University

[28] Yong Zhang, Hui Feng, Xingbing Wu, Lizhen Wang, Aiqin Zhang, Tongchi Xia, Huichao Dong, Xiaofeng Li, Linsen Zhang; "Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review"; *International journal of hydrogen energy* 34, (2009), 4889-4899

[29] Tang, Z., Chun-hua Tang, Gong, H.; "A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-architected Ni(OH)₂/Carbon Nanotube Electrodes", *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), 1272-1278

[30] Kötz, R., Carlen, M.; "Principles and applications of electrochemical capacitors"; *Electrochimica Acta* 45 (2000), 2483–2498

[31] Galiński M., Lewandowski A., Stepniak I.; "Ionic liquids as electrolytes", *Electrochimica Acta* 51 (2006), 5567–5580

[32] www.iolitec.de/Download-document/985-EnMat-II-Presentation-SuperCaps.html

[33] Romann, T., Oll, O., Pikma, P., Kirsimäe, K., Lust, E.; "4–10 V capacitors with graphene-based electrodes and ionic liquid electrolyte", *Journal of Power Sources* 280, (2015), 606–611

[34] www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/material-matters/ionic-liquids-for-energy-storage-applications.html

[35] Schneuwly, A.; Gallay, R.; "Properties and applications of supercapacitors From the state-of-the-art to future trends"; *Proceeding PCIM 2000*

[36] Bard, Allen J.; Larry R. Faulkner (2000), *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (2 ed.), Wiley

[37] Nicholson, R. S.; Irving. Shain (1964), *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems*, *Analytical Chemistry* 36 (4): 706–723

[38] Heinze, Jurgen (1984), *Cyclic Voltammetry - Electrochemical Spectroscopy*, *New Analytical Methods* (25), *Angewandte Chemie International Edition in English* 23 (11): 831–847.

[39] Kremer F., Schonhals A., Luck W. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. – Springer Verlag, 2002.

[40] Perić, J., "Priprava nano-strukturiranih vodljivih polimera i njihova primjena u superkondenzatorima ", *Diplomski rad*, 2012, 31-32, Zagreb

[41] Kraljić-Roković, M., *Doktorska disertacija*, 2005, 45-54, Zagreb

[42] F.G. Wilhelm, N.F.A. van der Vegt, M. Wessling, H. Strathmann, "Chronopotentiometry for the advanced current–voltage characterisation of bipolar membranes", *Journal of Electroanalytical Chemistry* 502 (2001) 152–166

[43] <http://www.currentseparations.com/issues/18-4/pdf/bott.pdf>

[44] <http://media.digikey.com/Resources/Eaton/cooper-bussmann-powerstor-hb-series.pdf>

Životopis

| | |
|-------------------------------|--|
| Ime i prezime | Marko Božurić |
| Adresa | Jelačićev odvojak 10 Velika Gorica 10410, Hrvatska |
| e-mail | marko.bozuric@gmail.com |
| Datum rođenja | 19. srpnja 1990. Zagreb, Hrvatska |
| Obrazovanje i osposobljavanje | 2013. - 2015 Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu Diplomski studij: Primjenjena kemija – specifični materijali i napredne tehnologije Mentor: dr. sc. Zoran Mandić, izv. prof. 2009. – 2013. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu Preddiplomski studij: Primjenjena kemija Mentor: dr. sc. Marijana Kraljić-Roković, doc. 2005. – 2009. Gimnazija Velika Gorica, Velika Gorica , smjer: opća gimnazija |
| Strani jezici | Engleski / Talijanski |
| čitanje | izvrsno / dobro |
| pisanje | izvrsno / dobro |
| govor | izvrsno / dobro |