

Optimiranje sastava elektroda s aktivnim ugljikom kao aktivnim materijalom za primjenu u superkondenzatorima

Damjanović, Ana Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:198136>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

DIPLOMSKI RAD

**Optimiziranje sastava elektroda s aktivnim ugljikom kao aktivnim
materijalom za primjenu u superkondenzatorima**

Ana Marija Damjanović

Mentor: Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Ispitno povjerenstvo:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Dr. sc. Suzana Sopčić

Doc. dr. sc. Vilko Mandić

Studeni, 2017

Zahvaljujem se profesoru Zoranu Mandiću na mogućnosti izrade diplomskog rada na zavodu za Elektrokemiju te na velikoj moralnoj podršci kao i na dobronamjernim savjetima, razumijevanju i velikoj količini strpljenja tijekom izrade ovog diplomskog rada. Također se zahvaljujem na prenesenom znanju i vještinama koje sam stekla ne samo kroz izradu diplomskog rada nego i kroz sve odslušane kolegije tijekom studiranja.

Zahvaljujem se asistentici Suzani Sopčić na svim dobronamjernim savjetima, pomoći u izradi diplomskog rada i posebno na ogromnoj pomoći trenutcima kada bi me MATLAB i Origin izdali.

Zahvalna sam svojoj obitelji, posebnoj mami i bratu te prijateljima koji nisu direktno pomogli u izradi ovog rada, ali su svojom neprocjenjivom moralnom podrškom doprinijeli sveukupnom uspjehu tijekom studiranja kako kroz preddiplomski tako i kroz diplomski studij.

Sažetak

Tema ovog diplomskog rada je optimiziranje sastava elektroda s aktivnim ugljikom kao aktivnim materijalom za primjenu u superkondenzatorima. Ovaj rad obuhvaća pripravu samog elektrodnog materijala od osnovnih sastavnih materijala kao što su: aktivni ugljik, acetilensko crnilo i vezivo i elektrokemijsko testiranje pripremljenih superkondenzatora. Optimizacija elektrodnog materijala provedena je tako što su pripravljene elektrode različitog sastava obzirom na udio osnovnih, prethodno navedenih komponenti. Osim promjene u sastavu elektrodnog materijala, također su provedena mjerenja s različitim debljinom elektrodnog materijala i separatora. Za testiranje svojstava pripremljenih superkondenzatora korištene su sljedeće elektrokemijske metode: ciklička voltometrija, metoda punjenja i pražnjenja superkondenzatora konstantnom strujom i metoda četiri točke. Uz navedene metode, provedena su dodatna mjerenja pretražnim elektronskim mikroskopom za utvrđivanje same morfologije elektroda kao i Fourier transformirana infra - crvena spektroskopija za utvrđivanje kemijskog sastava korištenih aktivnih ugljika. Rezultati dobiveni kroz provedena testiranja pokazuju da sam sastav elektrodnog materijala znatno ne utječe na izvedbu superkondenzatora. Međutim, pokazalo se kako superkondenzator sa dvostruko debljom negativnom elektrodom ima bolju izvedbu od superkondenzatora s obje tanje elektrode. Što se tiče separatora, dobiveni rezultati pokazali su jednaku izvedbu superkondenzatora bez obzira na debljinu istog.

Ključni pojmovi: superkondenzator, aktivni ugljik, ciklička voltometrija, punjenje/pražnjenje konstantnom strujom

Abstract

The topic of this master thesis is the optimization of activated carbon based electrode material for supercapacitor applications. The thesis includes preparation of active electrode material ink that is made of activated carbon, carbon black and a binder, as well as the testing of electrochemical performance of prepared supercapacitors. The ink optimization was conducted in such a way that the basic component ratio was varied. Additional optimization was achieved with different electrode material and separator thicknesses. For electrochemical testing of supercapacitors the following methods were used: cyclic voltammetry, constant current charge/discharge and four-points method for conductivity determination. Apart from these methods, we used scanning electron microscope in order to better understand electrode material surface and Fourier transformed infra-red spectroscopy to determine the chemical composition of the activated carbons that were used for the testing. The results showed that ratio of compounds used for electrode material does not have an effect on its performance. However, it is shown that the supercapacitor with a negative electrode, which was twice as thick as a positive electrode, has better performance compared to the supercapacitors with electrodes of the same thicknesses. The results obtained for the supercapacitors with different thicknesses of the separator show that the separator thickness did not have an effect on the ohmic resistance of supercapacitors.

Key words: supercapacitor, activated carbon, cyclic voltammemtry, constant current charge/discharge

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Opći dio.....	3
2.1. Skladištenje energije.....	3
2.1.1. Galvanski članci	3
2.1.2. Gorivni članci	5
2.1.3. Kondenzatori	6
2.2. Ugljik	13
2.3. Elektrolit	14
2.4. Metodologija.....	15
2.4.1. Hrvatska norma HRN EN 62576	15
2.4.2. Metoda četiri točke.....	16
2.4.3. Ciklička voltometrija	17
2.4.4. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora konstantnom strujom	18
2.4.5. SEM.....	18
2.4.6. FT-IR.....	19
3. Eksperimentalni dio	19
3.1. Kemikalije i materijali	19
3.2. Aparatura	20
3.3. Priprava elektroda.....	20
3.4. Mjerenje električne vodljivosti pripremljenih elektrodnih materijala	24
3.5. Sastavljanje superkondenzatora.....	24
3.6. Elektrokemijska ispitivanja priređenih superkondenzatora.....	26
3.6.1. Ciklička voltometrija	26
3.6.2. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora	26

3.7. Obrada podataka	28
4. Rezultati i rasprava	29
5. Zaključak.....	59
6. Literatura	60
7. Životopis	63

1. Uvod

U današnjem svijetu gdje su vremenske nepogode gotovo dio svakodnevice, postajemo sve više svjesni da svojim načinom života uvelike utječemo na klimatske promjene. Glavni uzrok klimatskih promjena su staklenički plinovi koji između ostalog nastaju izgaranjem goriva u vozilima s motorima s unutarnjim izgaranjem. Zbog toga je donesena regulativa 2020 kojom se predlaže smanjenje emisije stakleničkih plinova za 20 % (u usporedbi s 1990. godinom), povećanje udjela obnovljivih izvora energije za 20 % i povećanje energetske učinkovitosti za 20 %. [1] Jedan od načina smanjenja emisije štetnih plinova je zamjena motora s unutarnjim izgaranjem s galvanskim i gorivnim člancima.

Iako je tehnologija električnih vozila u zadnjih nekoliko godina napredovala i svakim danom napreduje sve više, još uvijek postoje nedostaci na kojima je potrebno raditi. Jedan od nedostataka primjene galvanskih ili gorivnih članaka kao pogon u automobilima je ograničena snaga koju ti uređaji mogu isporučiti. Za isporuku veće količine snage potrebni su kondenzatori koji električnu energiju skladište razdvajanjem naboja, a kako u takvim sustavima nema kemijske reakcije ovi uređaji mogu isporučiti veliku snagu.

Primjena klasičnih elektrostatskih kondenzatora u elektroničkoj industriji je široka i karakteristike takvih kondenzatora zadovoljavaju zahtjevima te grane industrije. Međutim, za primjenu u industriji električnih vozila, potrebni su kondenzatori većeg kapaciteta. Kao rezultat razvoja tehnologije i brojnih istraživanja pojavili su se elektrokemijski kondenzatori. Elektrokemijski kondenzatori skladište energiju razdvajanjem naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Kako je kapacitet kondenzatora definiran površinom elektrodnog materijala koja sudjeluje u izbijanju/nabijanju naboja i udaljenošću među pločama kondenzatora, elektrokemijski kondenzatori zbog svoje velike površine i malih dimenzija električnog dvosloja imaju znatno veći kapacitet od konvencionalnih kondenzatora. Zbog tih svojstava se elektrokemijski kondenzatori ponekad nazivaju i superkondenzatori. Velika mogućnost skladištenja energije kod galvanskih/gorivnih članaka te mogućnost rada superkondenzatora velikom snagom, otvara mogućnost primjene kombinacije galvanskih/gorivnih članaka i superkondenzatora pri čemu se mogu realizirati električna vozila odličnih karakteristika.

Kako bi superkondenzator imao što bolja svojstva potrebno ih je najprije optimizirati, a to znači testirati svaku komponentu od samog odabira materijala, sastava i konstrukcije elektroda, odabir elektrolita i separatora te u konačnici samu integraciju u električno vozilo.

U ovom radu izrađene su elektrode od aktivnog ugljika različitog sastava i različite debljine te su nakon sklapanja superkondenzatori testirani.

2. Opći dio

2.1. Skladištenje energije

Skladištenje električne energije (eng. Electrical Energy Storage, EES) odnosi se na proces pretvorbe električne energije iz električne mreže u oblik iz kojeg se uskladištena energija može ponovno pretvoriti u električnu energiju. Takav proces omogućava proizvodnju i skladištenje energije kada su troškovi proizvodnje niski ili je potražnja niska i korištenje iste energije kada je visoka potrošnja ili drugi izvori električne energije nisu dostupni. EES ima široku primjenu u prijenosnim uređajima, vozilima te kao stacionarni izvori električne energije. EES sustave možemo klasificirati prema funkciji i obliku. Prema funkciji možemo ih podijeliti na:

- a) sustavi velike snage i malog sadržaja energije i tu spadaju kondenzatori, superkondenzatori, zamašnjak, galvanski članak i sustave za skladištenje magnetske energije supravodiča (eng. Superconducting Magnetic Energy Storage, SMES,
- b) sustavi za upravljanje energijom u koji spadaju reverzibilne hidroelektrane, elektrane za pohranu energije komprimiranim zrakom, galvanski članci većih dimenzija, gorivni članci, solarna goriva i termoelektrane.

Prema obliku pohrane možemo ih podijeliti na:

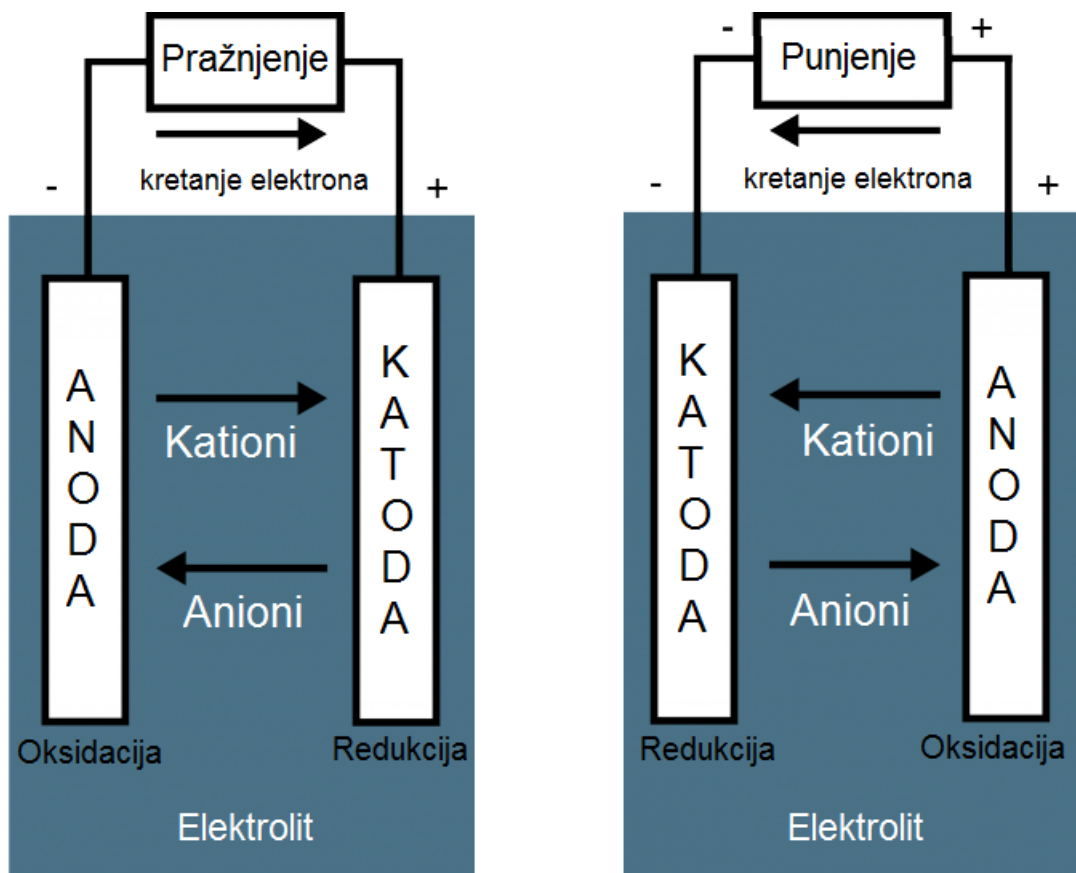
- a) skladištenje električne energije: elektrostatska energija u kondenzatorima i superkondenzatorima; skladištenje magnetske/električne energije.
- b) skladištenje mehaničke energije: kinetička energija (zamašnjak) i potencijalna energija (reverzibilna hidroelektrane, elektrane za pohranu energije komprimiranim zrakom)
- c) skladištenje kemijske energije: elektrokemijska uređaji (galvanski i gorivni članci), termokemijska pretvorba energije (solarna goriva).
- d) skladištenje termalne energije: niskotemperaturna (kriogena energija) i visokotemperaturna energija (parni akumulatori) [2][3].

U ovom radu temeljitije će se obraditi načini pretvorbe i skladištenja energije u elektrokemijskim uređajima.

2.1.1. Galvanski članci

Galvanski članci su uređaji koji pretvaraju energiju sadržanu u aktivnom elektrodnom materijalu direktno u električnu energiju preko elektrokemijskih redoks reakcija. Glavni dijelovi galvanskog članka su elektrode (katoda i anoda), elektrolit i separator. Do izmjene elektrona i reakcija na elektrodama dolazi zbog razlike standardnog potencijala (E°) između elektroda. Galvanski članci su uređaji od više međusobno povezanih galvanskih članaka i

prema mogućnosti punjenja možemo podijeliti na primarne (nemaju mogućnost ponovnog punjenja) i sekundarne (mogućnost ponovnog punjenja). Prilikom pražnjenja elektroni putuju preko vanjskog strujnog kruga kroz trošilo u smjeru od anode koja se oksidira (negativne elektrode) prema katodi (pozitivna elektroda) gdje se katodni elektrodni materijal reducira. Strujni krug se zatvara preko elektrolita gdje se odvija prijenos iona do elektroda suprotnih naboja (anioni putuju prema anodi, a kationi prema katodi). Kod galvanskog članka proces punjenja izvodi se tako da se elektrode spoje na vanjski izvor električne energije pri čemu dolazi do promjene smjera kretanja elektrona i tada se oksidacija odvija na pozitivnoj elektrodi (anoda), a redukcija na negativnoj elektrodi (katoda) [4]. Shematski prikaz rada galvanskog članka prikazan je na slici 1.



Slika 1. Shematski prikaz punjenja i pražnjenja galvanskog članka [5]

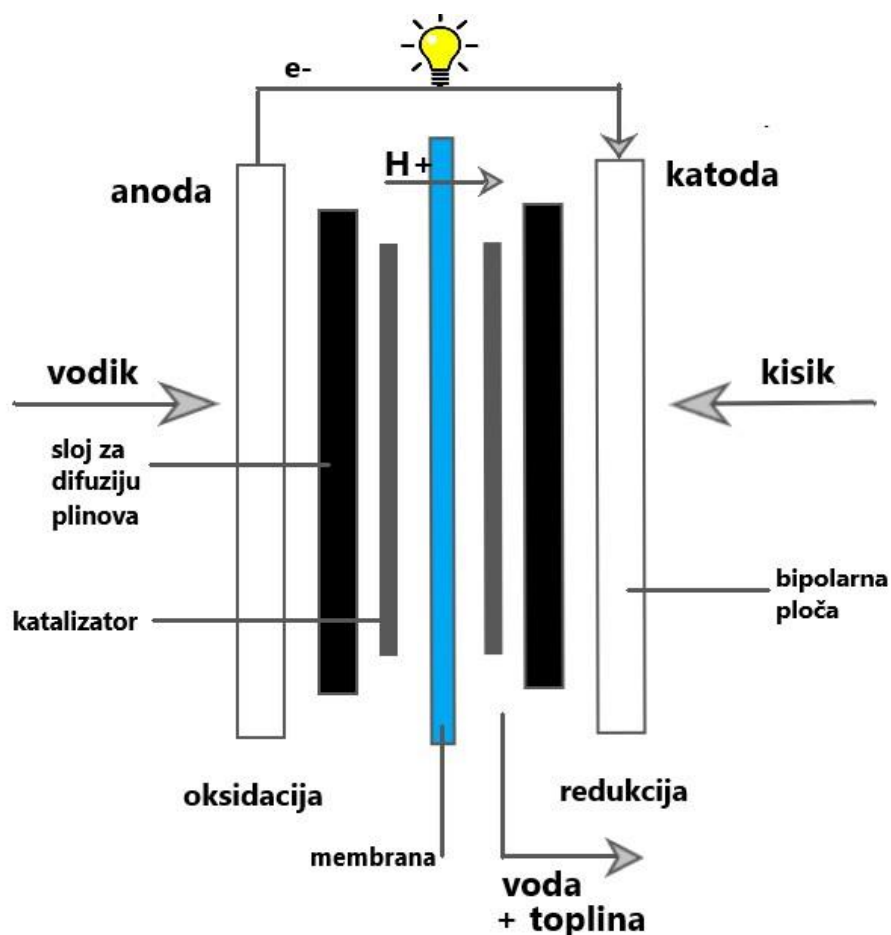
Za dizajn i razvoj galvanskog članka potrebno je razumijevanje termodinamike i kinetike reakcija koje se odvijaju na elektrodama tijekom procesa punjenja i pražnjenja. Dobivena električna energija iz galvanskog članka rezultat je pretvorbe Gibbsove energije kemijske reakcije prema relaciji:

$$\Delta E = -\frac{\Delta G_r^\circ}{zF} \quad (1)$$

gdje je ΔG_r° slobodna energija (Gibbsova energija), z je broj izmijenjenih elektrona i F je Faradayeva konstanta ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$). Prednost galvanskog članka je velika gustoća energije, odnosno mogućnost skladištenja velike količine energije po masi elektrodnog materijala. Međutim, galvanski članci imaju malu gustoću snage jer je brzina prijenosa naboja uvjetovana kinetikom kemijske reakcije na elektrodama [6].

2.1.2. Gorivni članci

Gorivni članci su zapravo vrlo slični galvanskim člancima, također se sastoje od dvije elektrode, separatora i elektrolita. Međutim, kod gorivnih članaka aktivni materijal nije integrirani dio uređaja nego se uvodi u sustav iz vanjskih izvora. Pojednostavljeni prikaz rada gorivnog članka prikazan je na slici 2. Kontinuirana dostava goriva u gorivni članak je ujedno i njihova prednost u usporedbi s galvanskim člancima jer mogu proizvoditi električnu energiju sve dok se dovodi gorivo u sustav, a galvanski članci su zbog zatvorenog sustava ograničene masom elektrodnog materijala. Elektrode u gorivnim člancima ne sudjeluju u kemijskoj reakciji za proizvodnju električne energije nego imaju ulogu katalizatora koji poboljšavaju redukciju i oksidaciju aktivnih materijala. Teorijski potencijal gorivnih članaka računa se prema istoj relaciji kao i za galvanske članke.



Slika 2. Shematski prikaz rada vodikovog gorivnog članka (eng. Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)

Uz električnu energiju, gorivni članci proizvode i toplinsku energiju koja se, ako je dovoljno velika količina energije, može dalje koristiti (kogeneracijska postrojenja). Još jedna od prednosti gorivnih članaka je modularni ustroj, odnosno prilagodba sustava s obzirom na zahtjeve korisnika. Zbog reakcijske kinetike, gorivne i galvanske članke karakterizira velika gustoća energije i mala gustoća snage [4][7][8].

2.1.3. Kondenzatori

Kondenzatori su uređaji za skladištenje električne energije. Građeni su od dvije paralelne, površinom jednake ploče između kojih se nalazi dielektrik. S obzirom na tip elektrode i elektrolita može ih se podijeliti u tri grupe: elektrostatski kondenzatori, elektrolitski kondenzatori i elektrokemijski kondenzatori. Kapacitet kondenzatora izražen u faradima (F) određuje se relacijom:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2)$$

gdje je A površina elektrode izražena u m^2 , d udaljenost između elektroda izražena u m , ϵ električna permitivnost dielektrika i ϵ_0 električna permitivnost u vakuumu izražena u $F m^{-1}$. Kapacitet kondenzatora može se također izračunati iz omjera naboja izraženog u C i primijenjenog napona izraženog u V prema sljedećoj relaciji:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (3)$$

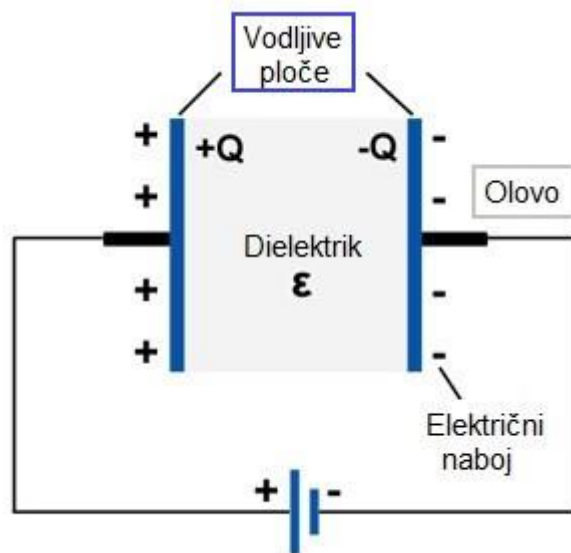
Skladištena energija, E napunjenog kondenzatora pri određenom naponu, U iznosi:

$$E = \frac{1}{2}QU = \frac{1}{2}CU^2 \quad (4)$$

Iz relacije (4) vidi se da je skladištena energija proporcionalna kapacitetu i kvadratu napona.

2.1.3.1. Elektrostatski kondenzatori

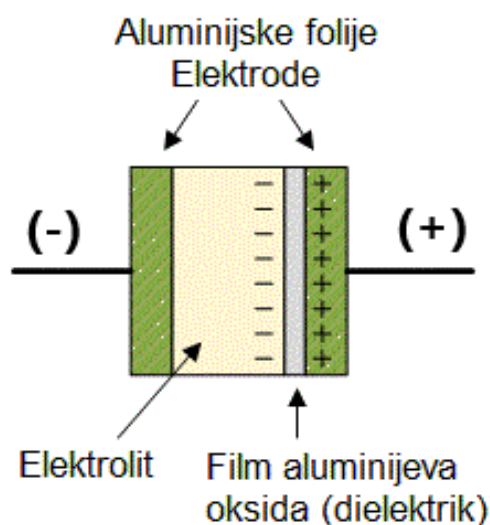
Elektrostatski kondenzatori građeni su od dvije metalne elektrode izolirane dielektrikom koji može biti u plinovitom, tekućem i krutom agregatnom stanju (slika 3). Kada se kroz takav sustav narine napon, naboj se fizikalno skladišti ravnomjernim razdvajanjem pozitivnog i negativnog naboja na suprotno nabijenim izoliranim pločama. U tom stanju, kondenzator je napunjen. Kada se napunjeni kondenzator spoji na trošilo, struja će teći sve dok se sav naboj ne izbije. Kapacitet elektrostatskih kondenzatora može biti od 1 pF do $1 \mu\text{F}$ [9][10].



Slika 3. Shematski prikaz rada elektrostatskog kondenzatora [11]

2.1.3.2. Elektrolitski kondenzatori

Elektrolitski kondenzatori sastoje se od dvije elektrode, separatora i elektrolita koji ima ulogu vodiča između dielektrika i elektrode (slika 4). Kod elektrolitskih kondenzatora, anoda je obložena tankim dielektričnim slojem koji je nastao oksidacijom anodnog elektrodnog materijala. Debljina dielektričnog sloja povezana je s radnim naponom kondenzatora. Najpoznatiji elektrolitski kondenzatori koriste aluminij i tantal kao pozitivnu elektrodu. Na anodama tih kondenzatora nalaze se dielektrični slojevi oksida aluminija i tantala. Druga elektroda, katoda je zapravo elektrolit u neposrednoj blizini druge ploče superkondenzatora odnosno druge folije aluminija, odnosno tantala. Na taj način je povezan strujni krug, a između katode i anode nalazi se separator. U usporedbi između aluminijevog i tantalovog kondenzatora, tantalov elektrolitski kondenzator pokazuje bolje rezultate u usporedbi s aluminijevim. Kako bi se postigao bolji kapacitet, folije aluminija i tantala mogu se oksidirati jer takva površina elektrode zbog svoje poroznosti ima veći kapacitet. Iako aluminij nakon oksidacije površine elektrode pokazuje veći rast kapaciteta, kondenzator s elektrodama od tantalova oksida i dalje pokazuje bolja kapacitivna svojstva jer oksidni sloj tantala ima veću relativnu permitivnost od oksidnog sloja aluminija. Tantalovi oksidi su obično veće čistoće od aluminijevih što utječe na životni vijek kondenzatora. Međutim, cijena tantala veća je od cijene aluminija te je aluminij znatno lakši od tantala. Elektrolitski kondenzatori imaju znatno veći kapacitet od elektrostatskih kondenzatora koji može biti između $0,1 \mu\text{F}$ do $0,1 \text{F}$ [12][13].

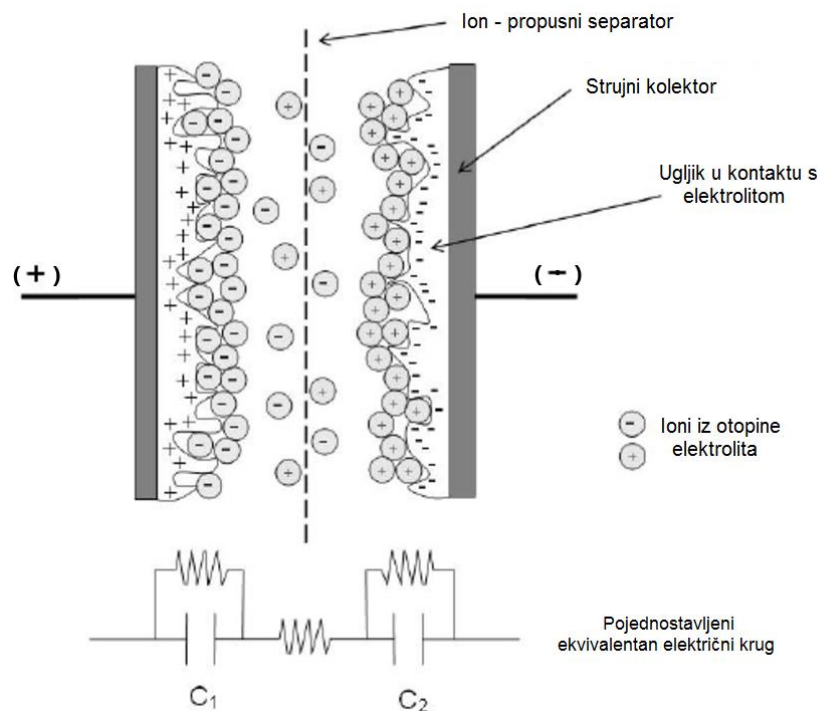


Slika 4. Shematski prikaz aluminijevog elektrolitskog kondenzatora [14]

2.1.3.3. Elektrokemijski kondenzatori

2.1.3.3.1. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori

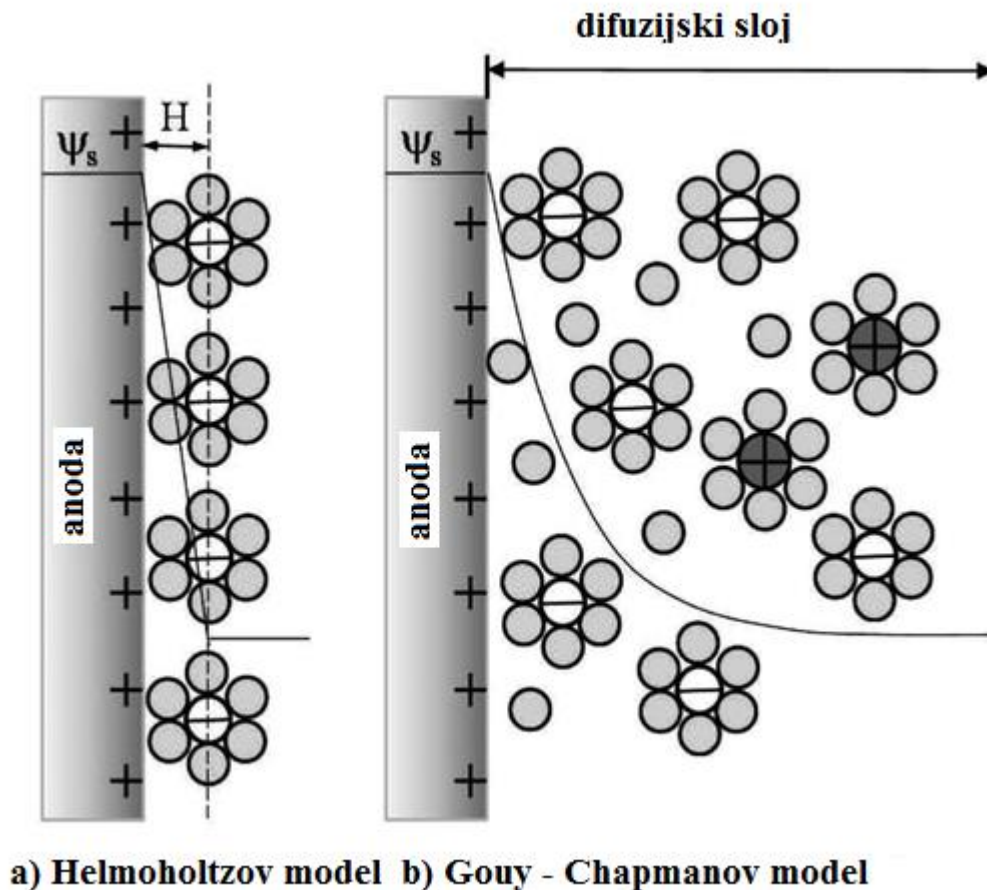
Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (eng. Electric Double Layer Capacitor, EDLC), poznati još kao superkondenzatori i ultrakondenzatori, skladište električnu energiju u elektrokemijskom dvosloju na međufaznoj granici elektroda/elektrolit. Takav kondenzator sastoji se od kolektora na koji je nanesen aktivni elektrodni materijal, elektrolita i separatora (slika 5). Spajanjem takvog kondenzatora na vanjski izvor električne energije oko elektroda se stvara električno polje koje privlači suprotno nabijene ione iz otopine elektrolita stvarajući slojeve iona paralelne elektrodama.



Slika 5. Shematski prikaz elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora [15]

Tako formirani sloj iona oko nabijenih elektroda naziva se elektrokemijskim dvoslojem ili Helmholtzovim slojem. Naboj iona koji se nalazi u određenoj udaljenosti od elektrode nije jednak naboju same elektrode zbog raspršenja iona u Gouy – Chapmanovom području (slika 6), tako da je ukupni kapacitet dvosloja pri niskim koncentracijama otopine elektrolita zapravo kapacitet serijskog spoja Helmholtzova i Gouy – Chapmanova područja. Pri većim koncentracijama elektrolita preostaje samo Helmholtzovo područje jer tada Gouy – Chapmanovo područje nestaje. Debljina pojedinog dvosloja, koji čini kondenzator reda je veličine nanometra. Dakle, udaljenost između “elektroda” dvosloja, vrijednost d je i do više tisuća puta manji od onih u elektrostatskim

i elektrolitskim kondenzatorima što samim time rezultira i većim kapacitetima. Kapacitet ove vrste kondenzatora najviše ovisi o elektrodnom materijalu (površini i raspodjeli veličine pora) o čemu će više biti riječi u jednom od sljedećih poglavlja [9][16].



Slika 6. Model dvosloja superkondenzatora [17]

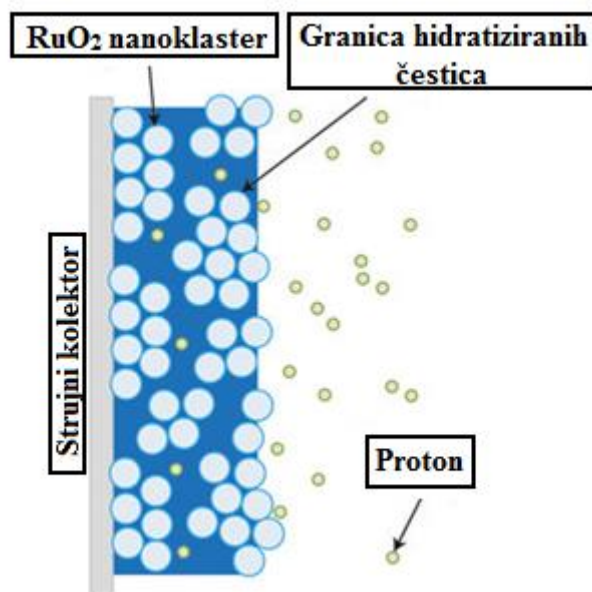
2.1.3.3.2. Pseudokondenzatori

Pseudokondenzatori također spadaju u elektrokemijske kondenzatore, ali je mehanizam pohrane naboja znatno drugačiji prethodno opisanim kondenzatorima. Kod idealnih EDLC nema faradayskih reakcija između elektrode i elektrolita i u tom slučaju kapacitet (dQ/dV) je konstantan i ne ovisi o naponu. Međutim, kod pseudokondenzatora većina naboja se prenosi na površinu elektrode ili u masu materijala blizu površine elektrode. Interakcija između čvrstofaznih materijala i elektrolita uključuje faradayske reakcije koje se u velikom broju slučajeva mogu opisati kao reakcije prijenosa naboja. Tako preneseni naboj ovisi o naponu što ujedno znači da je i kapacitet ovisan o naponu ($C = dQ/dV$). Tri vrste elektrokemijskih procesa se upotrebljavaju u

razvoju superkondenzatora koji koriste pseudokapacitivnost, a to su: površinska adsorpcija iona iz elektrolita, redoks reakcije koje uključuju ione iz elektrolita i dopiranje i dedopiranje aktivnog vodljivog polimera u elektrodnom materijalu. Prva dva procesa su površinski mehanizmi i ovise o površini elektrodnog materijala. Treći proces koji uključuje vodljivi polimer je više proces koji se odvija u masi samog materijala i specifični kapacitet materijala puno manje ovisi o površini iako relativno velika površina s mikroporama je potrebna za distribuciju iona u elektrodi i izvan nje. Pseudokapacitivni materijali imaju veći specifični kapacitet od ugljikovih materijala i zbog toga se očekuje da će uređaji koji imaju ugrađene pseudokapacitivne materijale imati veću gustoću energije. Materijali koji pokazuju pseudokapacitivna svojstva su RuO₂, MnO₂, NiO, Co₃O₄, In₂O₃. Najčešće ispitivan oksid je RuO₂ koji ima do 10 puta veći kapacitet od ugljika (150 – 260 F cm⁻²). Tako visok kapacitet rezultat je reakcije Ru iona s H ionima na površini elektrode. Proces skladištenja/potrošnje energije se odvija prema sljedećoj reakciji:



RuO₂ u kristaliničnom ili amorfnom stanju je materijal koji pokazuje najbolja svojstva za daljnji razvoj kondenzatora sa što većim kapacitetom [16][18]. Na slici 7 je prikazan pojednostavljeni prikaz površine elektrode pseudokondenzatora.

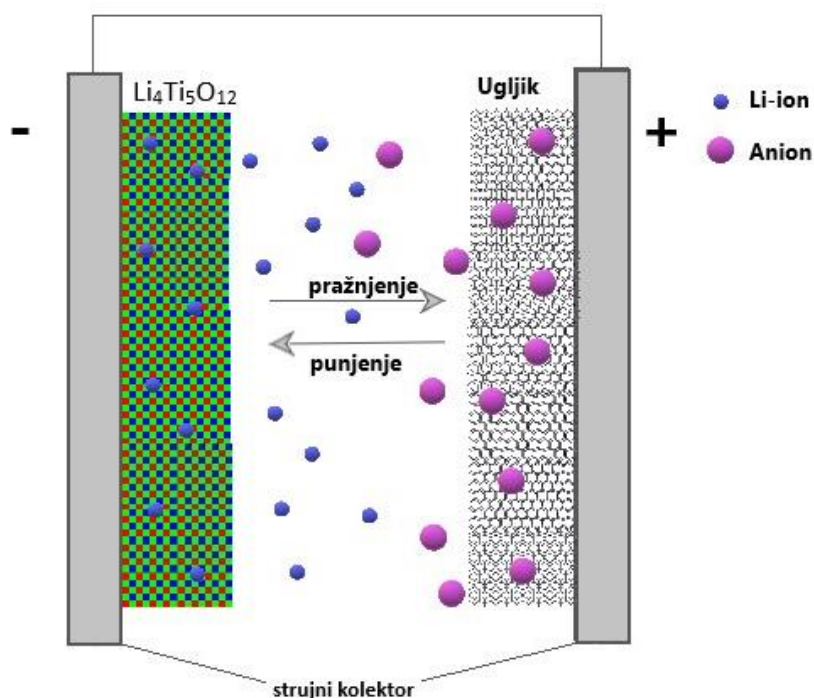


Slika 7. Shematski prikaz međufaze elektroda/elektrolit RuO₂ pseudokondenzatora [18]

2.1.3.3.3. Hibridni kondenzatori

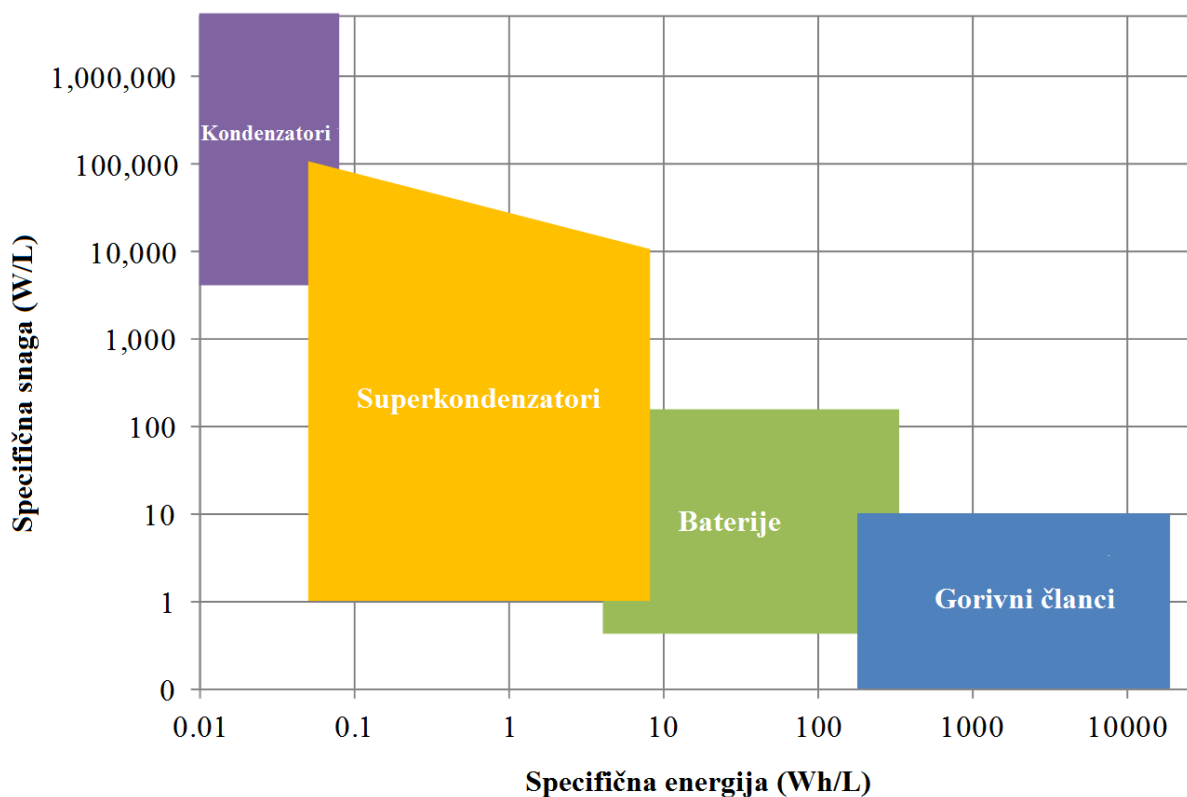
Dosad smo u grupi elektrokemijskih kondenzatora imali simetrične sustave, odnosno anoda i elektroda su bile od istog materijala. Međutim, hibridni kondenzatori su asimetrični, katoda ima

svojstva EDLC kondenzatora (izvor snage) i najčešće je od aktivnog ugljika, a anoda ima svojstva galvanskog članka (izvor energije) i često je od litijevog titanata ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Istraživanja su pokazala kako ovakvi kondenzatori mogu pohraniti veliku gustoću energije s minimalnim štetnim utjecajem na gustoću snage i životni vijek kondenzatora. Međutim, litijev titanat pokazuje slabu električnu vodljivost stoga se radi na razvoju elektroda od litijevog titanata u kombinaciji s grafenom koji pridonosi električnoj vodljivosti elektrode kao što je prikazano na slici 8 [16].



Slika 8. Hibridni Li-ion kondenzator

Zbog jednostavnog mehanizma skladištenja i trošenja električne energije, kondenzatori i superkondenzatori imaju veću specifičnu snagu. Međutim, zbog mogućnosti pohrane električne energije kroz kemijske reakcije u cijelu masu elektrodnog materijala i kontinuirane dopreme goriva u sustav, gorivni članci i galvanski članci imaju veliku specifičnu energiju. Na Ragoneovom dijagramu prikazanom na slici 9 vidi se kako još uvijek motori s unutarnjim izgaranjem pokazuju puno bolja svojstva za skladištenje energije i snage od navedenih elektrokemijskih pretvornika iako je stupanj iskorištenja tek 25 %.



Slika 9. Ragoneov dijagram specifične snage i specifične energije za elektrokemijske spremnike energije [19]

2.2. Ugljik

Aktivni ugljik, ugljikova vlakna, aerogelovi, fulereni i nanstrukture ugljika koriste se kao elektroodni materijali u superkondenzatorima s vodenim i organskim elektrolitom. Prednosti ugljičnih materijala su dostupnost, netoksičnost, visoka kemijska stabilnost i dobra električna vodljivost. Kod elektroda s ugljikom kao elektroodni materijalom, naboj se skladišti u elektrokemijskom dvosloju na međufazi između elektrode i elektrolita, a njihov kapacitet ovisi o efektivnoj površini ugljika. Stoga je poželjno svojstvo elektroodnog materijala velika efektivna površina, mogućnost krojenja geometrije pora i raspodjele veličine čestica, te visoka poroznost. Navedeni oblici imaju veliku efektivnu površinu, pri čemu je specifični kapacitet proporcionalno raste s porastom efektivne površine. Veličina pora elektroodnog materijala je bitna jer određuje mobilnost iona i električnu vodljivost. Većina pora ugljičnih materijala je na razini mikropora, odnosno manja od 2 nm (prema IUPAC-u), što je jedan od razloga neproporcionalnog ponašnja specifičnog kapaciteta s obzirom na veličinu površine. Pore su dovoljno velike za adsorpciju

molekula otapla, ali su teško dostupne ionima za izmjenu naboja. Mezoporozni materijali, veličina pora 2 – 50 nm, omogućuju migraciju iona iz elektrolita u porozni materijal gdje se može odvijati Faradayska reakcija. Sve pore veće od 0,4 – 0,5 nm trebale bi biti dovoljno velike za migraciju iona kroz elektrodni materijal. Međutim, ni tada se ne može reći sa 100 %-tnom sigurnošću da je maksimalno iskorištena sva površina elektrodnog materijala. Zbog toga su provedena istraživanja na funkcionalizaciji površine ugljika s ciljem da površinske funkcionalne skupine ili heteroatomi doprinesu porastu specifičnog kapaciteta na način da poboljšaju hidrofilnost/lipofilnost elektrodnog materijala te na taj način povećaju namočenost elektrodnog sloja, odnosno veću iskorištenost elektroaktivne površine. Isto tako, zbog prisutnosti funkcionalnih skupina može doći do redoks reakcija što također povećava specifični kapacitet materijala. Najčešći heteroatomi koji se koriste za funkcionalizaciju površine su kisik, dušik, bor i sumpor. S druge strane, funkcionalizacija površine olakšava razlaganje elektrolita. To ovisi o koncentraciji funkcionalnih grupa, radnom naponu i površini elektrode te zbog svoje nestabilnosti, funkcionalne skupine doprinose struji samopražnjenja kondenzatora. Drugi način za povećanje kapaciteta je dodavanje vodljivog polimera sastavu elektrodnog materijala. Dodavanjem polimera zabilježen je porast kapaciteta koji može doseći 170 F/g. Međutim, zbog brze degradacije polimera, znan je i pad kapaciteta te je zbog toga potrebno dodati materijal velike stabilnosti kao što je RuO₂ koji zbog svojstva pseudokapacitivnosti uvelike doprinosi rastu specifičnog kapaciteta [20][21][22].

2.3. Elektrolit

Nominalni napon kondenzatorske ćelije ovisi o vrsti elektrolita koji može biti vodeni ili organski. Poželjne karakteristike elektrolita za primjenu u superkondenzatorima su: širok naponski raspon, velika elektrokemijska stabilnost, visoka koncentracija iona i mali radijus solvatiziranih iona, niska električna otpornost, niska viskoznost, niska toksičnost i cijena te visoka čistoća. Vrste elektrolita koji se koriste u superkondenzatorima mogu se podijeliti u tri osnovne skupine: a) vodeni, b) organski i c) ionske tekućine.

Vodeni elektroliti imaju visoku ionsku provodnost i nizak otpor. Zbog visoke ionske koncentracije i manjeg radijusa iona, superkondenzatori s vodenim elektrolitom imaju veći kapacitet i snagu. Još jedna od prednosti vodenih elektrolita je ta što ne zahtijevaju izoliran sustav prilikom sastavljanja superkondenzatora, u usporedbi s organskim elektrolitima (rad u „glovebox“-u). Međutim, veliki nedostatak vodenih elektrolita je uzak naponski raspon. Zbog

elektrolize vode, nominalni napon superkondenzatora s vodenim elektrolitom je 1,2 V, a u slučaju korištenja organskog elektrolita ta vrijednost može biti i do tri puta veća (ovisno o vrsti organskog elektrolita).

Organski elektroliti, kao što je već rečeno, imaju širok naponski raspon. Najčešće korišteni elektroliti su acetonitril i propilen karbonat. Nedostatak acetonitrila je toksičnost, ali se zbog bolje topljivosti soli nego u drugim organskim elektrolitima i dalje često koristi. Propilen karbonat nije štetan za okoliš, ima dobru provodnost i širok raspon radnih temperatura. Kao soli u organskim elektrolitima koriste se soli sa što manje simetričnim strukturama zbog niske energije kristalne rešetke i povećane topljivosti u elektrolitu.

Ionske tekućine su “rastaljene” soli koje nastaju primjenom topline koja je jednaka energiji kristalne rešetke soli. Svojstva koja ih čine poželjnima za primjenu u superkondenzatorima su visoka kemijska i termička stabilnost, niska zapaljivost, nizak tlak para i širok elektrokemijski raspon stabilnosti (2 do 6 V). Glavna prednost ionske tekućine kao elektrolita je širok raspon napona i visoka provodnost u širokom rasponu temperature, posebno pri temperaturama nižim od sobne temperature [9][22].

2.4. Metodologija

2.4.1. Hrvatska norma HRN EN 62576

Za ispitivanje električnih značajki superkondenzatora (kapacitet, unutarnji otpor) korištene su metode propisane hrvatskom normom „Električni dvoslojni kondenzatori za uporabu u hibridnim električnim vozilima – Ispitne metode električnih značajki (IEC 62576:2009; EN 62576:2010)“. Mjerenje kapaciteta i unutarnjeg otpora izvodi se punjenjem i pražnjenjem superkondenzatora konstantnom strujom. Ispitna oprema mora biti u stanju puniti i prazniti superkondenzator konstantnom strujom, puniti superkondenzator stalnim naponom i kontinuirano mjeriti napon i struju između krajeva kondenzatora u ovisnosti o vremenu.

Kapacitet, C računa se prema sljedećoj relaciji:

$$C = \frac{2W}{(0,9 U_R)^2 - (0,7 U_R)^2} \quad (5)$$

gdje je W izmjerena energija pražnjenja izražena u J između početnog ($0,9 U_R$) i konačnog napona ($0,7 U_R$), U_R je narinuti napon izražen u V.

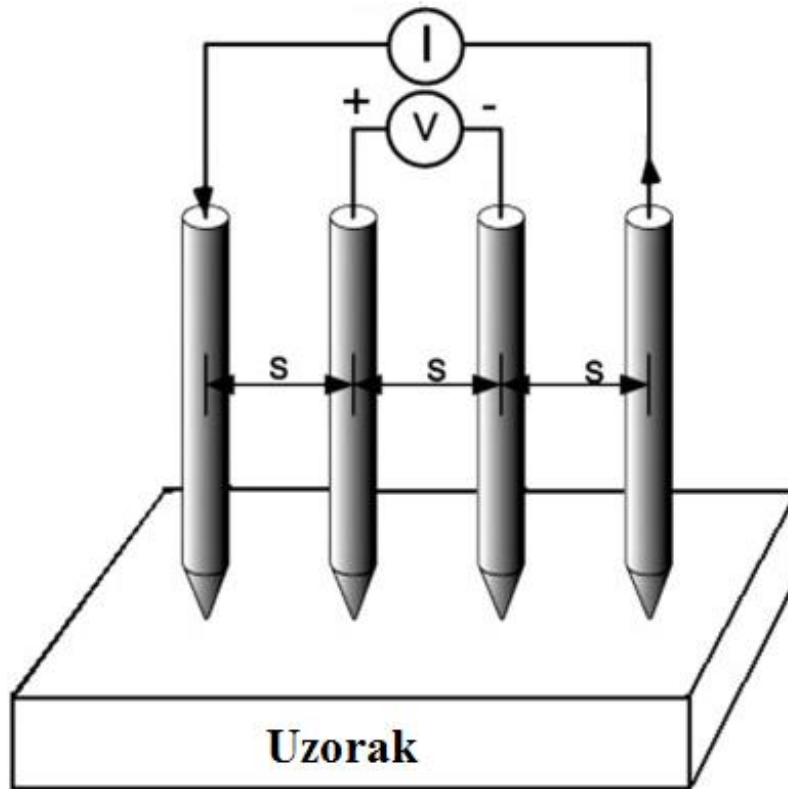
Unutarnji otpor, R_U računa se prema sljedećoj relaciji:

$$R = \frac{\Delta U_3}{I_d} \quad (6)$$

Gdje je I_d struja pražnjenja izražena u A, ΔU_3 je pad napona u procesu samopražnjenja izražen u V [23].

2.4.2. Metoda četiri točke

Za mjerenje električne vodljivosti elektrodnih materijala korištena je metoda četiri točke.



Slika 10. Shematski prikaz metode četiri kontakta [24]

Četiri međusobno jednako udaljene elektrode prislone se na ispitivani materijal. Kroz vanjske elektrode (1, 4) pusti se struja i mjeri se pad napona između unutarnje dvije elektrode (2, 3). Iz primijenjene struje i pada napona izračuna se otpor [23][25], a iz otpora i debljine sloja se izračuna električna provodnost, κ :

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

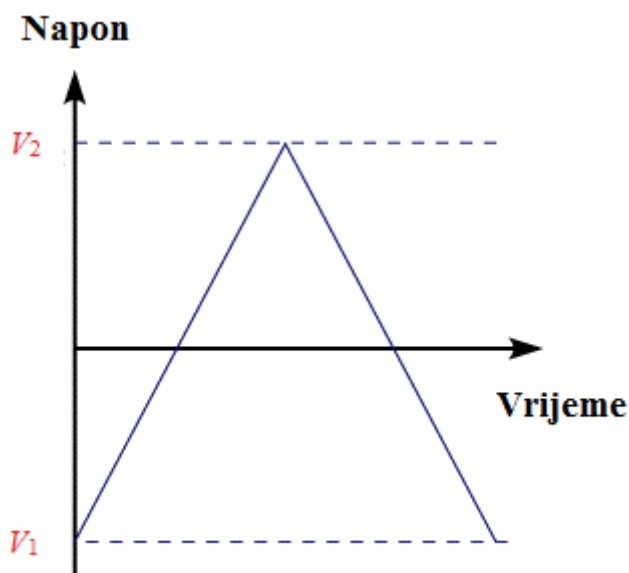
$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} * t * R \quad (8)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (9)$$

Gdje je R otpor u Ω , napon U u V, struja I u A, električna otpornost ρ u Ωm , električna provodnost κ u Sm^{-1} .

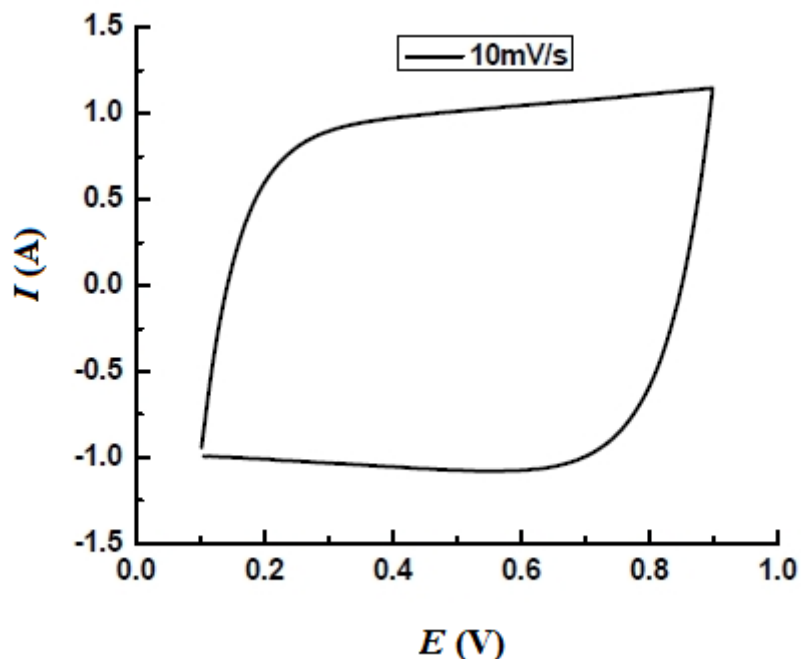
2.4.3. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija jedna je od elektroanalitičkih metoda analize elektrokemijskog sustava. Iako je jedna od najkompleksnijih metoda, koristi se vrlo često za bolji uvid u kinetiku i termodinamička svojstva ispitivanog sustava. Zbog velikog napretka u teoretskom razumijevanju metode, ciklička voltametrija danas se koristi za kvalitativnu analizu složenih elektrokemijskih sustava. Na ispitivani sustav primjenjuje se napon u određenom rasponu i linearno se mijenja pri konstantnoj brzini (mV/s) od početnog do konačnog i suprotno kao što je prikazano na slici 11.



Slika 11. Prikaz linearne cikličke voltametrije gdje je V_1 niža granica napona, V_2 gornja granica napona [26]

Rezultat takve primjene napona je struja koja s obzirom na vrstu promatranog sustava u ovisnosti s naponom može rezultirati različitim oblicima odziva. Za slučaj kada se ispituje redoks sustav, pri određenim potencijalima doći će do nastanka strujnog vrha zbog elektrokemijske reakcije, takva struja naziva se Faradayska struja. Međutim, u slučaju kada nema elektrokemijske reakcije nego samo nabijanje i izbijanje elektrokemijskog dvosloja, nema pojave strujnog vrha nego graf ovisnosti struje o naponu izgleda poput pravokutnika (slika 12) te se takva struja naziva kapacitivna struja (struja dvosloja) [27].



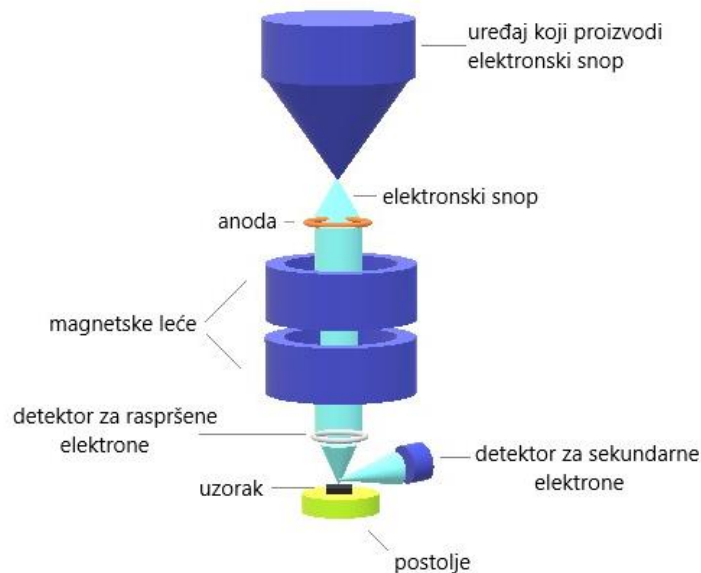
Slika 12. Prikaz odziva struje na narinuti napon tijekom linearne cikličke voltametrije za elektrode od aktivnog ugljika [28]

2.4.4. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora konstantnom strujom

Za simulaciju korištenja/trošenja superkondenzatora primjenjuje se konstantna struja prilikom punjenja i pražnjenja superkondenzatora te se prati odziv sustava u vidu praćenja promjene napona kroz period punjenja i pražnjenja.

2.4.5. SEM

Pretražni elektronski mikroskop (eng. Scanning Electron Microscopy) SEM, je instrument za karakterizaciju i promatranje heterogenih organskih i anorganskih materijala i površina. U ispitivani uzorak ispaljuju se fokusirane zrake elektrona i prati se signal sekundarnih i odbijenih elektrona koji ovisi o ispitivanoj površini [29].



Slika 13. Shematski prikaz rada pretražnog elektronskog mikroskopa

2.4.6. FT-IR

Fourier transformacija infracrvene spektroskopije (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy), FT-IR je analitička metoda kojom se utvrđuje sastav ispitivanog uzorka. Metoda se temelji na isčitavanju spektra apsorpcije dobivenog za ispitivani sustav. Maksimum odziva u spektru je u korelaciji s određenom molekulskom strukturom [30].

3. Eksperimentalni dio

3.1. Kemikalije i materijali

U ovom radu korištene su sljedeće kemikalije:

- aktivni ugljik, DLC Supra 30, Norit , $S_{BET} = 1900 \text{ m}^2/\text{g}$, u daljnjem tekstu oznake **S#**
- aktivni ugljik, TF-B520, Pi-kem, Ujedinjeno Kraljevstvo, $S_{BET} = 2000 (+/-) 100 \text{ m}^2/\text{g}$, u daljnjem tekstu oznake **N#**
- acetilensko crnilo, (CB), Pi-kem, Ujedinjeno Kraljevstvo
- poliviniliden fluorid (PVDF), Pi-kem, Ujedinjeno Kraljevstvo
- tetrabutilamonij tetrafluoroborat (Bu_4NBF_4), Aldrich-Chemie, Njemačka
- N-metil-2-pirolidon (NMP), Aldrich-Chemie, Njemačka
- acetonitril (ACN), Fisher, Njemačka

Pripremljena je otopina organskog elektrolita u koncentraciji od $0,25 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Bu}_4\text{NBF}_4 / \text{ACN}$.

Kao strujni kolektor korištena je aluminijska folija debljine $18 \mu\text{m}$ s obje strane prevučena nanometarskim slojem ugljika, Gelon Lib Group, Kina, u daljem tekstu Al-C folija.

Separatori korišteni u radu:

- separator od staklastih vlakna debljine $200 \mu\text{m}$, Macherey-Nagel, Njemačka,
- polietilenski separator debljine $18 \mu\text{m}$, Gelon Lib Group, Kina.

3.2. Aparatura

Korišteni aktivni ugljici analizirani su FT-IR metodom, uz pomoć uređaja Perkin Elmer Instruments, Spectrum One.

U postupku izrade elektroda korišteni su sljedeći uređaji:

- analitička vaga, *Kern ALJ 220-5DNM*,
- miješalica za praškaste kemikalije, *Neuation Vortex Mixer MSIC-SFM-VTM-LD, iSwix VT*,
- uređaj za nanošenje tankih slojeva elektrodnog materijala, *Gelon Lib Group*,
- vakuum sušionik, *Raypa® Trade, EV-50*.

Priređenim elektrodama mjerena je električna vodljivost metodom četiri točke uz pomoć multimetra, *Keysight Digit Multimeter*. Sastavljeni superkondenzaorti elektrokemijski su testirani na potenciostatu, *Autolab PGSTAT 100*. Morfologija priređenih elektroda određena je uz pomoć pretražne elektronske mikroskopije (SEM) na uređaju *VEGA 3, Tescan*.

3.3. Priprava elektroda

Za pripravu elektroda korištene su tri komponente; aktivni ugljik koji je glavna komponenta, odnosno materijal na/u kojem se odvija skladištenje naboja, acetilensko crnilo koje služi kako bi se povećala elektronska vodljivost pripremljene elektrode te polimerno vezivo, poliviniliden fluorid, čija uloga je međusobno povezati čestice te omogućiti dobar međusobni kontakt. Priređeno je 16 elektroda koje se međusobno razlikuju u vrsti aktivnog ugljika i masenom udjelu sve tri komponente u smjesi. U tablici 1 prikazan je točan sastav svih priređenih elektroda.

Tablica 1. Oznake i sastav priređenih elektroda za izradu superkondenzatora.

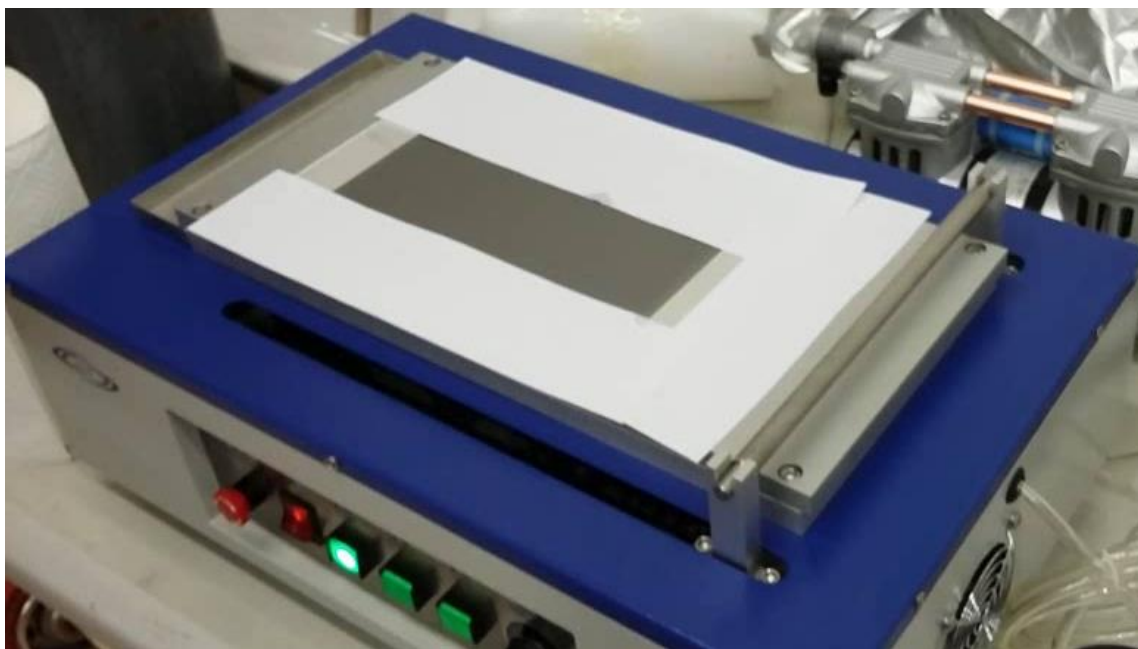
Oznaka elektrode	Aktivni ugljik	CB	PVDF
S1	80	10	10
S2	90	5	5
S3	80	15	5
S4	95	3	2
S5	75	15	10
S6	65	15	20
S7	60	20	20
S8	55	25	20
N1	80	10	10
N2	90	5	5
N3	80	15	5
N4	95	3	2
N5	75	15	10
N6	65	15	20
N7	60	20	20
N8	55	25	20

Na analitičkoj vagi izvagane su sve tri praškaste komponente te je, s ciljem postizanja homogenosti, dobivena smjesa miješana na miješalici 10 minuta s brzinom okretaja od 1600 min^{-1} . Nakon miješanja smjesa je natopljena organskim otapalom N-metil-pirolidonom (NMP) kako bi se otopio PVDF i dobila pasta željene viskoznosti (slika 14). Volumen dodanog NMP-a varirao je od 1200 do 3800 μl .

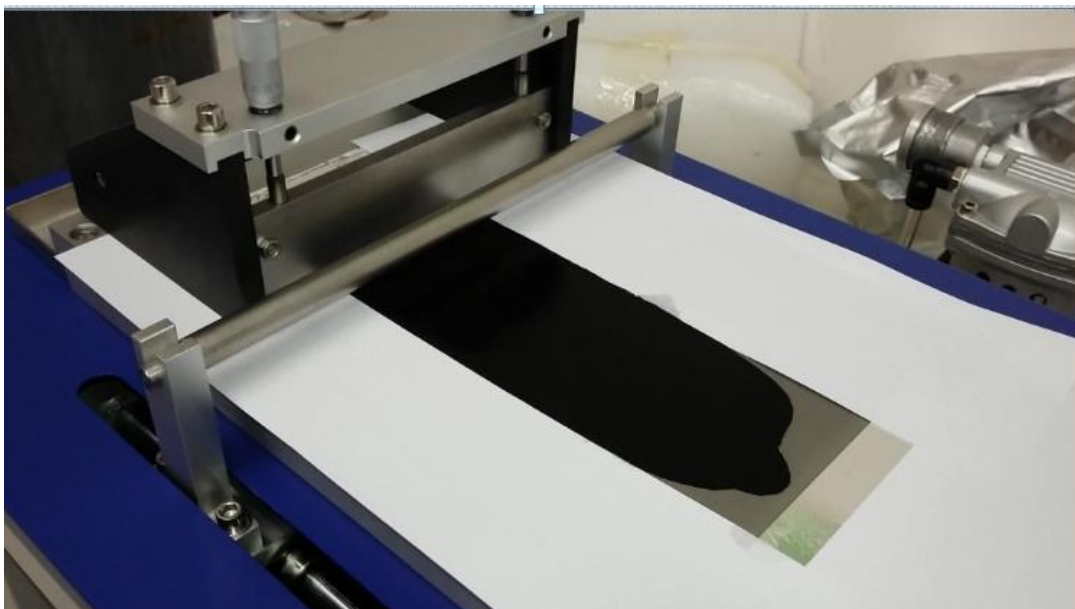


Slika 14. Pasta dobivena praškaste smjese AC, CB i PVDF s određenom količinom otapala NMP

Dobivena pasta nanescna je na strujni kolektor, odnosno Al-C foliju uređajem za nanošenje tankih slojeva kontrolirane debljine koja je iznosila 200 ili 400 μm (slika 15 a) i b)). Al-C folija sa nanesenim slojem elektrodnog materijala zatim je sušena u vakuum sušioniku na temperaturi od 60°C tijekom 12 sati kako bi otapalo isparilo.



Slika 15 a) Aluminijska folija na uređaju za nanošenje tankih slojeva prije nanošenja elektrodnog materijala



Slika 15 b) Aluminijska folija na koju je nanesen tanki sloj smjese elektrodnog materijala

Dobivenim elektrodama izmjerena je debljina sloja i masa elektrodnog materijala koja je poslije korištena u izračunu specifičnog kapaciteta površini od 4 cm² te su rezultati prikazani u tablici 2.

Tablica 2. Debljine i mase elektrodnog materijala na priređenim elektrodama.

Materijal	Debljina sloja/ μm	Masa na jednoj elektrodi/mg	Ukupna masa/mg
S1	30	4,6	9,2
S2	40	5,72	11,44
S3	30	3,36	6,72
S4	40	9,76	19,52
S5	30	5,2	10,4
S6	30	5,64	11,28
S7	50	7,6	15,2
S8	40	6,64	13,28
N1	65	12,24	24,48
N2	90	18,8	37,6
N3	65	12,8	25,6
N4	130	12,56	25,12
N5	60	9,08	18,16
N6	45	11,4	22,8
N7	50	7,6	15,2
N8	50	10,4	20,8

Za izolaciju elektroda na strani na kojoj nije nanesen elektrodni materijal (poledina), prevučen je tanak sloj epoksidne smole. Nakon sušenja epoksidne smole, elektrode su izrezane na dimenzije 6 x 1 cm².

3.4. Mjerenje električne vodljivosti pripremljenih elektrodnih materijala

Kako bi se dobila informacija o elektronskoj vodljivosti priređenih elektroda, pasta odnosno elektrodni materijali nanaseni su na nevodljivu podlogu, u ovom slučaju na predmetno stakalce. Metoda nanošenja i sušenja prevučenih pločica ista je kao i kod gore opisane pripreme elektroda. Električna vodljivost elektrodnog materijala određena je metodom četiri točke, a dobiveni rezultati prikazani su u tablici 3. Debljina nanesenih slojeva priređenih pločica iznosila je 335 μm. I u ovom slučaju zbog isparavanja otapala prilikom procesa sušenja došlo je do razlike u debljini mokrog i osušenog sloja, no za proračun važna je debljina suhog sloja koja je ovisno o količini otapala varirala između 46 - 148 μm.

Tablica 3. Izračunate vrijednosti električna vodljivosti priređenih elektrodnih materijala

Materijal	κ/Sm^{-1}	Materijal	κ/Sm^{-1}
S1	33,1	N1	27,2
S2	26,0	N2	30,8
S3	26,0	N3	44,1
S4	29,8	N4	17,5
S5	47,6	N5	66,0
S6	97,8	N6	108,0
S7	42,6	N7	88,9
S8	58,1	N8	114,3

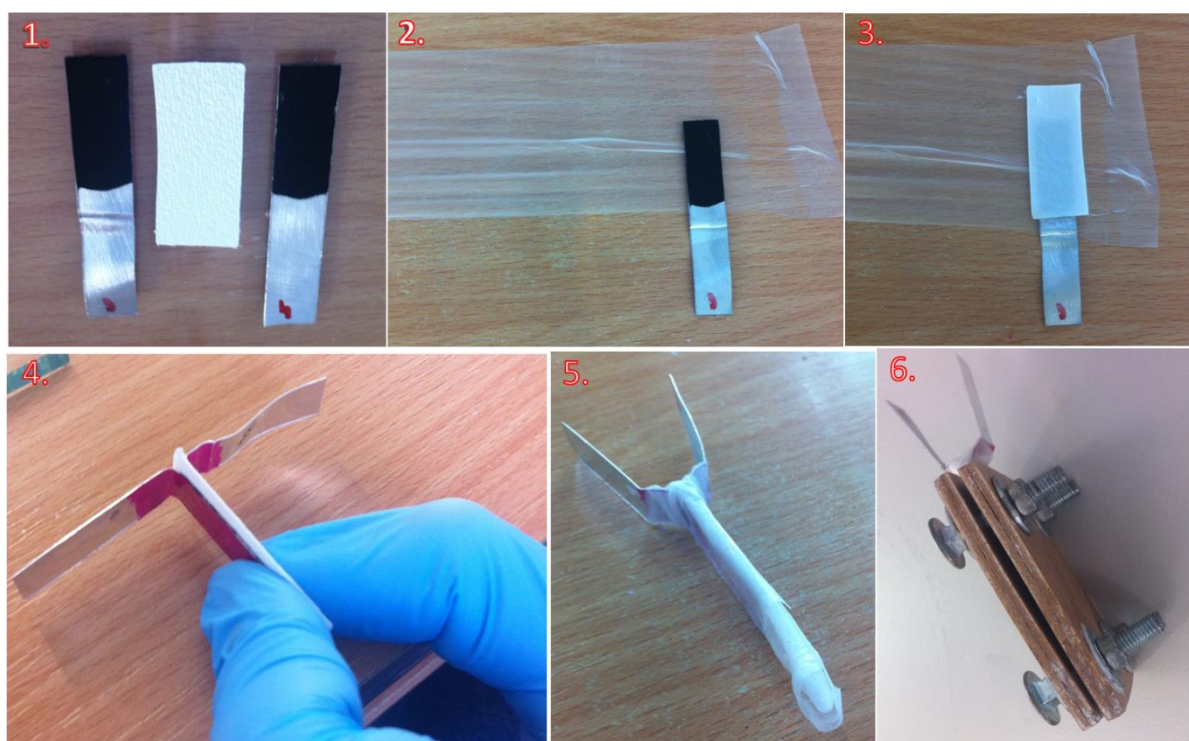
Po završetku mjerenja električne vodljivosti, elektrodni materijali ostrugani su sa površine predmetnog stakalca i njihova morfologija analizirana je SEM analizom.

3.5. Sastavljanje superkondenzatora

Sastavljanje superkondenzatora izvodi se u improviziranom digestoru s inertnom atmosferom. Potrebna je atmosfera bez prisutnosti kisika i vlage koje mogu negativno utjecati na svojstva superkondenzatora, a to se osigurava tako da se kroz digestor propušta struja argona koji istiskuje kisik i vlagu. Kako bi se izbjegla prisutnost vlage u otopinu elektrolita stavljene su zeolitne

kuglice koje adsorbiraju vlagu. Zeolitne kuglice su prije upotrebe sušene u pećnici na 400°C u trajanju od 10 sati. Prije sastavljanja kondenzatora u digestor je potrebno staviti sav potrebni pribor: elektrode, separator, otopinu elektrolita, parafilm za izolaciju i zatvaranje sastavljenog superkondenzatora te staklenu kapaljku.

Superkondenzator se sastavlja u „sendvič“, na način da se separator stavi na jednu elektrodu te obilno natopi otopinom elektrolita, i poklopi s drugom jednakom elektrodom. Površina svake od elektroda koja je u kontaktu s elektrolitom je 4 cm². Ovakav „sendvič“ omota se parafilmom kako bi se spriječilo isparavanje elektrolita i time osigurala zadovoljavajuća vlažnost separatora. Nakon sastavljanja, izolirani superkondenzator vadi se iz digestora te stavlja između dvije polimerne pločice koje se stežu pomoću četiri vijka (slika 16). Tako sastavljeni superkondenzatori čine dvoelektrodni sustav.



Slika 16. 1) dvije simetrične elektrode i separator koji se koriste za izradu superkondenzatora, 2) i 3) prikaz sastavljanje superkondenzatora u „sendvič“, 4) sastavljeni superkondenzator, 5) superkondenzator izoliran parafilmom, 6) superkondenzator između dvije polimerne pločice

U svrhu detaljnijeg proučavanja promjene svojstava pojedinačnih elektroda tijekom njihovog punjenja i pražnjenja korištena je referentna elektroda od platinske žice. Za konstrukciju takvih superkondenzatora referentna elektroda umeće se između dva separatora kako ne bi došlo do kratkog spoja između platine i elektrode, a zatim se smjesti u “sendvič” između dvije jednake elektrode.

3.6. Elektrokemijska ispitivanja priređenih superkondenzatora

3.6.1. Ciklička voltametrija

Za testiranje superkondenzatora korištena je metoda cikličke voltametrije koja je provedena u području napona od 0 do 2,7 V uz brzinu promjene potencijala od 50 mV/s. Ciklička voltametrija provedena je prije te nakon testiranja punjenja i pražnjenja superkondenzatora kako bi se usporedbom cikličkih voltamograma odredile moguće promjene u odzivu odnosno kapacitetu koji se računa iz površine ispod krivulje.

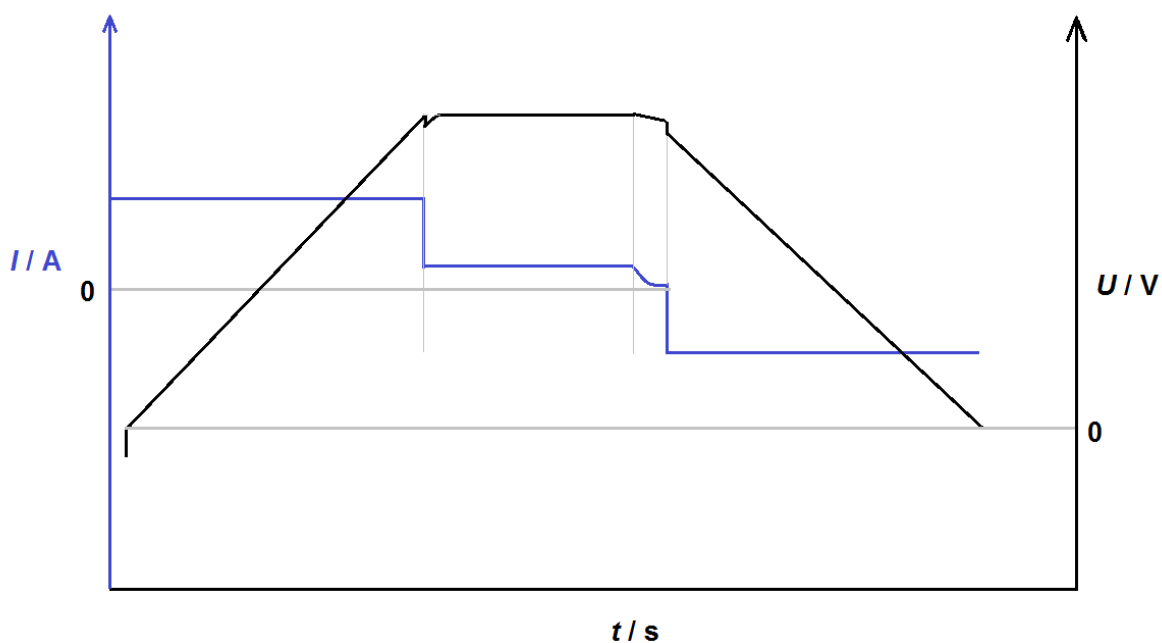
3.6.2. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora

Punjenje superkondenzatora provodilo se konstantnom strujom, a mjerila se promjena napona u području od 0 do 2,7 V.

Tablica 4. Vrijednosti konstantnih struja punjenja/pražnjenja određenih cikličkom voltametrijom

Superkondenzator	Struja punjenja/pražnjenja [mA]	Superkondenzator	Struja punjenja/pražnjenja [mA]
S1	20	N1	20
S2	7	N2	25
S3	25	N3	20
S4	15	N4	40
S5	15	N5	20
S6	5	N6	20
S7	10	N7	10
S8	10	N8	15

Norma za testiranje superkondenzatora propisuje iznos struje punjenja i pražnjenja no zbog neidealnosti sastavljenih superkondenzatora korištene struje bile su puno manjeg iznosa. Varirale su ovisno o masi elektrodnog materijala na elektrodama i unutarnjim otporima koje je imao pojedini superkondenzatori. Nakon postizanja napona od 2,7 V, na superkondenzator primjenjena je 60 % niža struja u odnosu na struju punjenja u trajanju od 30 s prilikom čega se superkondenzator dopunjavao. Treći korak u testiranju je pražnjenje superkondenzatora koje se provodi na istoj, ali negativnoj vrijednosti struje u odnosu na struju punjenja. Neposredno prije puštanja struje pražnjenja, superkondenzator je 5 s držan na potencijalu otvorenog kruga kako bi se mogla odrediti struja samopražnjenja, a zatim se uz konstantnu struju pražnjenja prati promjena napona dok se ne dosegne vrijednost napona od 0 V (slika 17).



Slika 17. Grafički prikaz jednog ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora pri konstantnoj struji

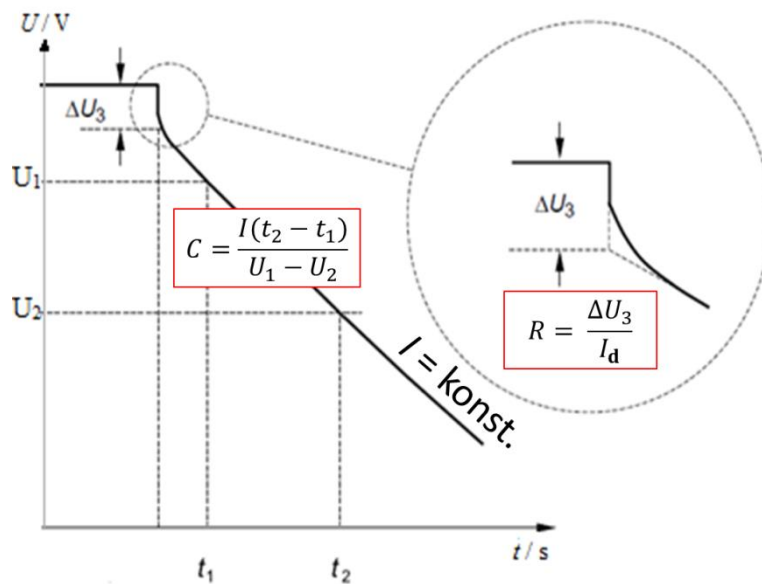
Testiranja punjenja i pražnjenja provedena su tijekom 100 ciklusa ili 500 ciklusa u slučajevima kada se željela ispitati trajnost superkondenzatora.

Za superkondenzatore koji su sastavljeni s trećom elektrodom od Pt žice, postupak testiranja bio je identičan samo što su se uz krivulje punjenja i pražnjenja još zasebno prikupljale i krivulje

promjene potencijala na pozitivnoj ili negativnoj elektrodi. Za takva mjerenja pozitivna ili negativna elektroda spojena je preko multimetra s Pt žicom.

3.7. Obrada podataka

Za obradu podataka dobivenih cikličkom voltametrijom i kronopotencijometrijom korišten je MATLAB. Korišteni program temelji se na već opisanoj normi no zbog neidealnosti sastavljenih superkondenzatora neki proračuni su izmijenjeni, npr. kapacitet je mjeren između 0,95 i 0,90 V narinutog napona, a ne 0,9 i 0,7 V narinutog napona. Iz cikličkih voltamograma izračunate su vrijednosti specifičnih kapaciteta te se mogla vidjeti reverzibilnost odziva, dok su iz krivulja pražnjenja određene i izračunate vrijednosti unutarnjeg otpora, specifičnog kapaciteta te otpora samopražnjenja (slika 18).



Slika 18. Prikaz krivulje pražnjenja superkondenzatora i parametara koji se određuju tijekom testiranja

4. Rezultati i rasprava

Porastom svjesnosti o negativnom utjecaju motora s unutarnjim izgaranjem na okoliš, raste potreba za električnim vozilima što ujedno potiče razvoj tehnologije u grani industrije elektrokemijskih pretvornika energije. Superkondenzatori spadaju u tu grupu uređaja i posebni su zbog mogućnosti pohrane i predaje velike količine snage u kratkom vremenskom periodu. Međutim, još uvijek postoje izazovi u proizvodnji superkondenzatora kako bi se postigli što bolji rezultati. Jedan od izazova je optimizacija elektroda, u što spada i sam sastav elektrodnog materijala s dodatcima (CB i PVDF) te debljina elektrode. Poznato je da aktivni ugljik ima veliku aktivnu površinu, veliku kemijsku i fizikalnu stabilnost te je najveći broj dostupnih komercijalnih superkondenzatora upravo izrađen od aktivnog ugljika. U ovom radu korištene su dvije vrste komercijalnih aktivnih ugljika (DLC Supra 30, Norit, oznaka u tekstu S# i TF-B520, Pi-kem, oznaka u tekstu N#) čija razlika u S_{BET} je minimalna no provođenjem eksperimenata uvidjelo se da postoje određene razlike u rezultatima. Uz aktivni ugljik na kojem se odvija elektrostatičko skladištenje naboja dodaje se još CB koji doprinosi boljoj električnoj provodnosti, a kako bi se osigurala što bolja povezanost između navedenih komponenti, potrebno je vezivo. Za ispitivanje utjecaja masenog udjela AC, CB i veziva, pripravljene su elektrode različitog sastava te su, nakon što je sklopljen superkondenzator, provedena su mjerenja punjenja i pražnjenja, a nakon svakog mjerenja ispitana su svojstva superkondenzatora metodom cikličke voltimetrije. Za svaki superkondenzator određenog sastava provedena su po tri mjerenja od toga su dva bila 100 ciklusa punjenja/pražnjenja i treće mjerenje je bilo provedeno za 500 ciklusa punjenja/pražnjenja kako bi se ispitala i usporedila izdržljivost superkondenzatora. U nekim slučajevima unutar sklopljenog superkondenzatora umetnuta je treća elektroda pomoću koje je moguće pratiti potencijal samo jedne od elektroda dok se potencijal druge elektrode može odrediti iz razlike ukupnog napona članka i potencijala jedne od elektroda.

Za određivanje električne provodnosti elektrodnog materijala korištena je prethodno opisana metoda četiri točke koja je provedena na elektrodnom materijalu nanesenom na predmetnom stakalcu.

Kako bi se ispitaio utjecaj udjela PVDF-a na električnu provodnost, maseni udio je mijenjan u rasponu od 5 do 20 %, a udio CB bio je stalan (15 %) (Tablica 5). Porastom udjela veziva, raste i električna provodnost što je vidljivo iz podataka u tablici. Porast električne provodnosti može se

objasniti da je većim udjelom PVDF-a omogućen bolji kontakt između čestica CB i AC te elektrodnog materijala u cijelosti s aluminijskom folijom.

Tablica 5. Električna provodnost elektrodnih materijala s obzirom na različiti maseni udio PVDF-a

	S3	N3	S5	N5	S6	N6
CB/ %	15					
PVDF/ %	5	5	10	10	20	20
κ/ Sm^{-1}	26,0	44,1	47,6	65,9	97,8	108,0

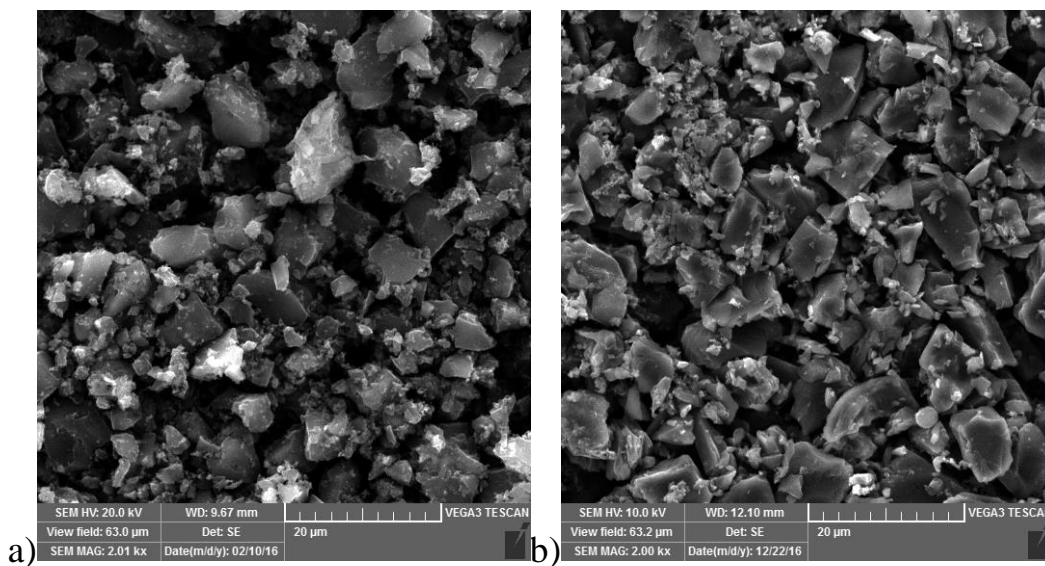
Utjecaj udjela CB određen je za tri vrijednosti udjela PVDF. Za sva tri slučaja kada je udio PVDF bio konstantan (5, 10 ili 20 %), a udio CB se mijenjao prema većim vrijednostima ($w(\text{PVDF:CB})\% = 5:5, 5:15, 10:10, 10:15, 20:15, 20:20, 20:25$) električna provodnost mijenja se bez određenog trenda (Tablica 6 a) i b)). Najveća električna provodnost dobije se za smjesu s 20% PVDF i 25% CB a iznosi $114,3 \text{ Sm}^{-1}$, no daljnjim ispitivanja kapacitivnih svojstva će se utvrditi koji omjer masnih udjela je najpovoljniji.

Tablica 6. Električna vodljivost elektrodnih materijala s obzirom na različiti maseni udio CB

a)	S2	N2	S3	N3
PVDF /%	5			
CB/%	5	5	15	15
κ/ Sm^{-1}	26,0	30,8	26,0	44,1

b)	S1	N1	S5	N5	S6	N6	S7	N7	S8	N8
PVDF/%		10				20				
CB/%	10	10	15	15	15	15	20	20	25	25
κ/Sm^{-1}	33,1	27,2	47,6	66,0	97,8	108,0	42,6	88,9	58,1	114,3

Usporedbom vodljivosti između S# i N# elektroda iz tablica 4 i 5, može se zaključiti da je električna vodljivost veća za N# elektrode gotovo za sve priređene elektrodne materijale. Obzirom da je za točno određivanje električne vodljivosti potrebna jednolična površina i sastav elektrode pristupilo se SEM analizi pri čemu je dokazano da sve priređene elektrode imaju homogenu morfologiju. Kako bi se usporedila morfologija elektroda, SEM analiza je napravljena i za elektrodu za komercijalnog superkondenzatora PowerStor® (aerogel, 2,7 V, 6,0 F) te je njihova usporedba prikazana na slici 19.



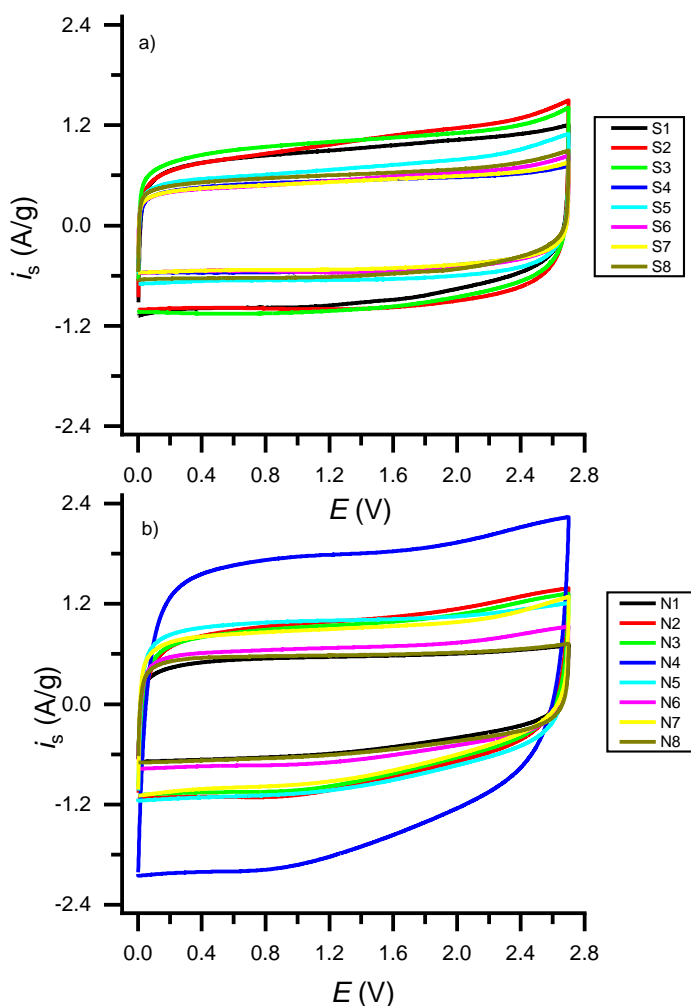
Slika 19. Usporedba elektroda a) komercijalnog PowerStor® i b) S3 superkondenzatora

Za usporedbu sa elektrodom komercijalnog superkondenzatora PowerStor® odabrana je elektroda superkondenzatora S3 obzirom da je sastav te elektrode isti kao sastav koji se najčešće koristi za izradu komercijalnih elektroda [31] i imajući na umu da su S# elektrode pokazale manju električnu provodnost u odnosu na N# elektrode možemo zaključiti da je postignuta ista

razina homogenosti površine na makrorazini kao kod komercijalnih superkondenzatora. Bitno je napomenuti da su slike dobivene SEM analizom za ostale superkondenzatore slične onima superkondenzatora S3.

Svi dosad komentirani rezultati provedeni su na elektrodnom materijalu koji je bio nanesen na predmetno stakalce. Nakon određivanja električne provodnosti samog materijala, napravljene su elektrode na aluminijskim folijama kao strujnim kolektorima i sastavljeni su superkondenzatori prema opisanom postupku u eksperimentalnom dijelu.

Nakon sastavljanja superkondenzatora cikličkom voltametrijom određen je početni specifični kapacitet superkondenzatora. Na slici 20 a) i b) prikazani su ciklički voltamogrami za sve priređene superkondenzatore prije nego što su podvrgnuti ciklusima punjenja i pražnjenja.



Slika 20. a) Ciklički voltamogrami za S# superkondenzatore, b) ciklički voltamogrami za N# superkondenzatore s brzinom promjene potencijala 50 mV/s.

Budući da su rađeni superkondenzatori s organskim elektrolitom, $\text{Bu}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, područje potencijala u kojima je provedeno snimanje je od 0 do 2,7 V. Registrirani ciklički voltamogrami pokazuju, kako je i očekivano, kapacitivno ponašanje. Kapacitivno ponašanje je definirano konstantnom strujom u ispitivanom rasponu potencijala, a čitav ciklički voltamogram poprima pravokutni oblik. Odstupanje od pravokutnog oblika koje se očituje laganim porastom struje na višim pozitivnim naponima te sporijim strujnim odzivom prilikom obrata polariteta rezultat je paralelnih elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama i gubicima koji se javljaju uslijed omskog otpora. Uslijed omskog otpora punjenje/pražnjenje superkondenzatora je usporeno i definirano je vremenskom konstantom, τ , $\tau = RC$. Visina struje direktno je proporcionalna kapacitetu kondenzatora, a integralni kapacitet se može izračunati integriranjem cikličkog voltamograma prema jednadžbi:

$$Q = \frac{1}{v} * \int_{E=0}^{E=E_{max}} I * d(E) \quad (10)$$

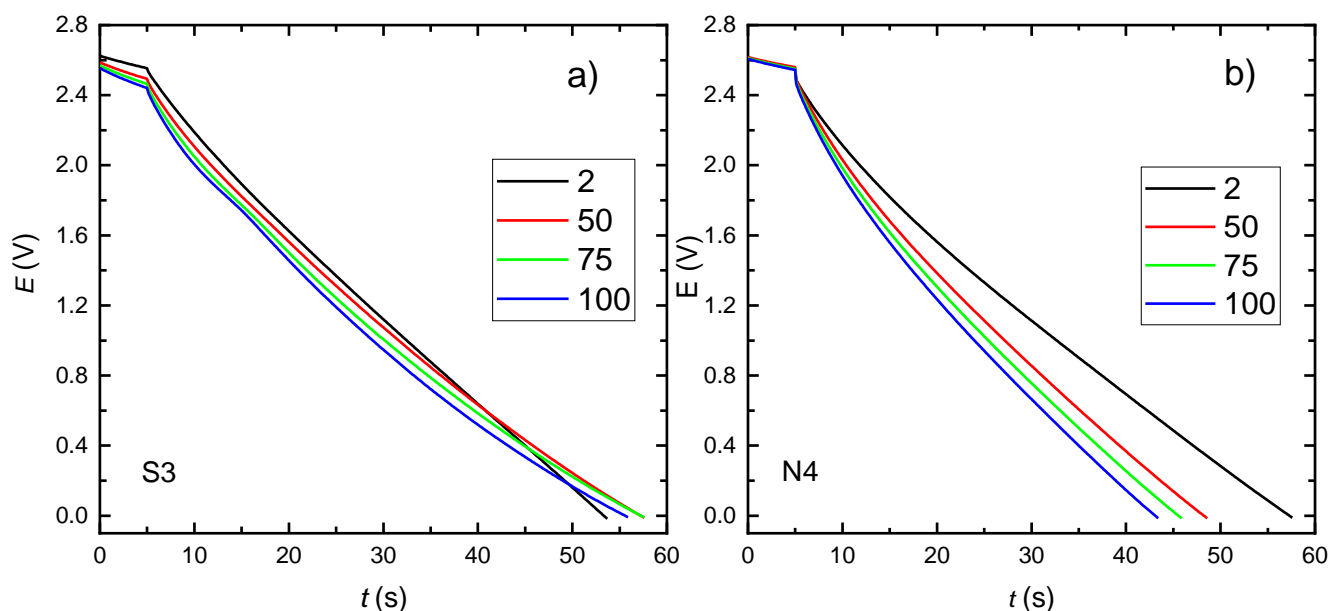
Dobiveni specifični kapaciteti dani su u tablici 7.

Tablica 7. Specifični kapacitet superkondenzatora određen cikličkom voltametrijom

Superkondenzator	C_s [F/g]	Superkondenzator	C_s [F/g]
S1	17,35	N1	10,51
S2	18,93	N2	18,28
S3	19,13	N3	17,57
S4	10,24	N4	32,41
S5	12,98	N5	18,58
S6	10,53	N6	12,66
S7	10,12	N7	16,67
S8	11,54	N8	11,09

Osim za određivanje specifičnog kapaciteta superkondenzatora, ciklički voltamogrami su korišteni za određivanje konstantne struje punjenja/pražnjenja iz platoa odziva struje.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da se vrijednosti specifičnih struja za S# i N# priređene superkondenzatore ne poklapaju odnosno da se za isti elektrodni sastav ne pohranjuje ista količina električnog naboja (tablica 4). Dobar superkondenzator definira visok iznos struje i brzina odziva koja je povezana s reverzibilnošću procesa. Svi testirani superkondenzatori pokazuju visoku struju odziva. Međutim, N4 superkondenzator pokazuje najbolja kapacitivna svojstva s vrijednošću specifičnog kapaciteta od 32,41 F g⁻¹. Značajna razlika u vrijednostima specifičnog kapaciteta leži u vrsti aktivnog ugljika bez obzira što imaju približno istu specifičnu površinu. Da bi se ioni elektrolita odnosno naboj, nesmetano skladištio na površinu materijala, uz specifičnu površinu vrlo su važni parametri poput volumena pora i veličine pora koje se dijele na mikro (< 2 nm), mezo (2-50 nm), i makro pore (> 50 nm). U literaturi postoje podaci da se najviše naboja skladišti ako pore aktivnog materijala spadaju u grupu mezopora. Što se tiče volumena pora, najbolje karakteristike pokazuje aktivni ugljik čiji volumen pora iznosi 0,10 cm³ g⁻¹ [32]. Na temelju dobivenih rezultata očito je da postoji razlika upravo na toj mikrorazini koja se kontrolira prilikom procesa proizvodnje aktivnog ugljika. Drugi parametar koji može utjecati je homogenost elektrodnog materijala koja bi se mogla dodatno poboljšati korištenjem raznih uređaja za miješanje, mljevenje i homogenizaciju kako praškastih supstanci tako i vlažnih smjesa. Nakon određivanja specifičnog kapaciteta provedeno je testiranje superkondenzatora punjenjem/pražnjenjem konstantnom strujom određeni broj ciklusa (100 ili 500 ciklusa). Na slici 21 prikazane su krivulje pražnjenja za S# i N# superkondenzatore koji su postigli najveće specifične kapacitete (S3 i N4) a prikazan je 2., 50., 75. i 100. ciklus pražnjenja.



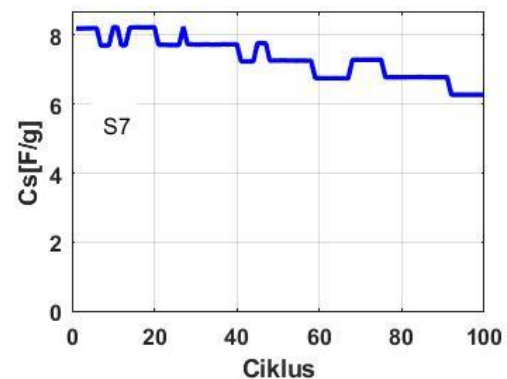
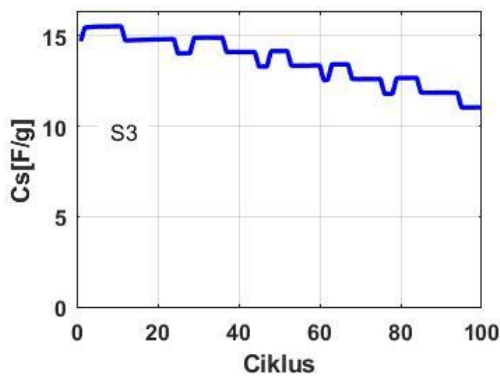
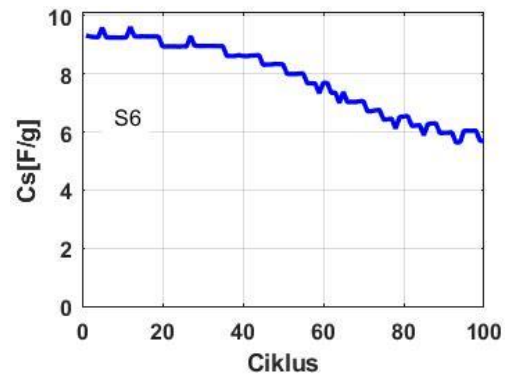
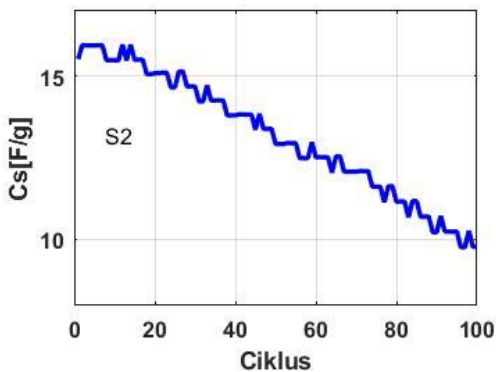
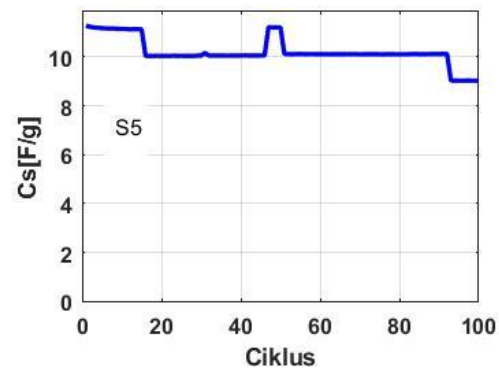
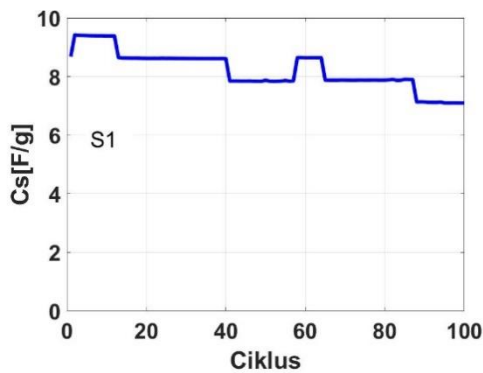
Slika 21. Krivulje pražnjenja za a) najbolji S3 superkondenzator konstantnom strujom 15 mA, b) najbolji N4 superkondenzator konstantnom strujom 15 mA

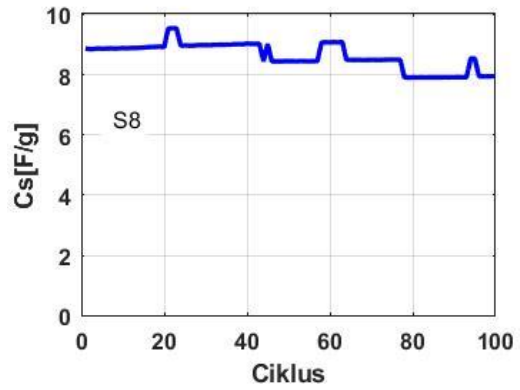
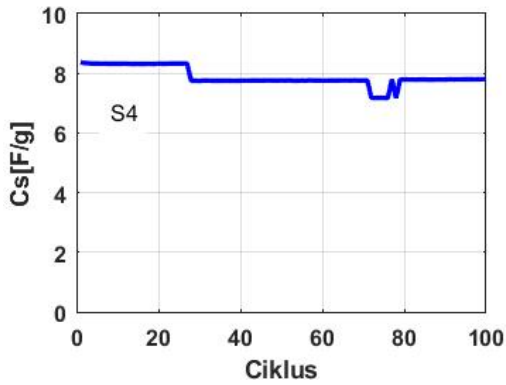
Krivulje pražnjenja prikazuju promjenu napona s vremenom. Kod idealnog superkondenzatora krivulja pražnjenja bi trebala poprimiti potpuno linearni oblik, pri čemu se iz nagiba pravca određuje kapacitet kondenzatora. U našem slučaju krivulje odstupaju od linearnosti i pokazuju zakrivljenost što ukazuje na diferencijalni kapacitet, tj. promjenu kapaciteta s naponom. Također, vidljivo je da napon unutar prvih 5 sekundi mjerenja, kad je superkondenzator držan na otvorenom krugu, opada što otkriva da je prisutno samopražnjenje kondenzatora. Samopražnjenje superkondenzatora ukazuje na neku parazitsku reakciju koja je prisutna na visokim vrijednostima potencijalima. Poznato je da je na tako visokoj vrijednosti potencijala od 2,7 V gotovo uvijek prisutna oksidacija ugljika, ali i molekula vode ukoliko je ona prisutna u otopini elektrolita pa makar i u malim količinama.

Iz oba grafa je vidljivo da se vrijeme pražnjenja s brojem ciklusa smanjuje te se na temelju toga može zaključiti ili da dolazi do degradacije elektroda što rezultira smanjenjem naboja koji kondenzator isporučuje zbog čega se kondenzator prije isprazni ili, ako se vrijednosti kapaciteta ne mijenja, da je došlo do ubrzanja mehanizma nabijanja/izbijanja superkondenzatora. Također, rezultati pokazuju da s većim brojem ciklusa dolazi do male promjene u zakrivljenosti krivulje što ukazuje i na moguću promjenu u kinetici mehanizma otpuštanja naboja. Razlog promjene

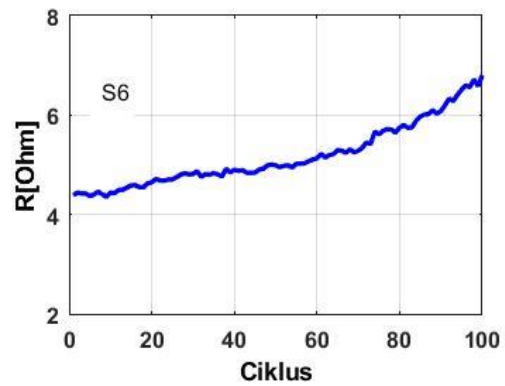
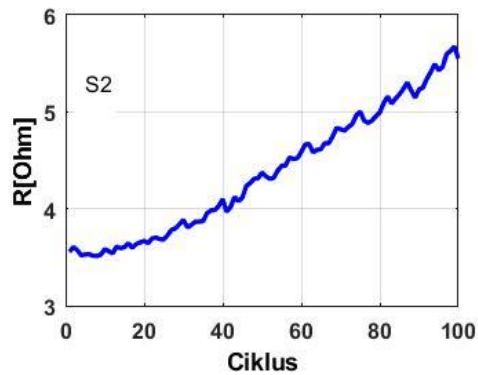
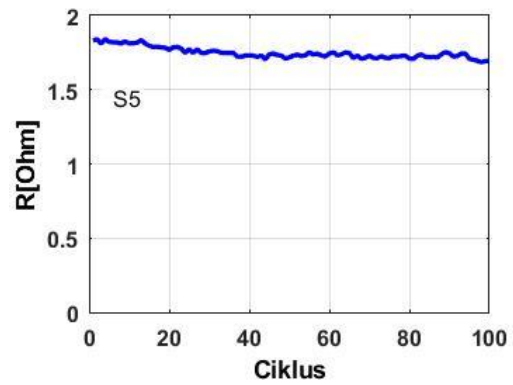
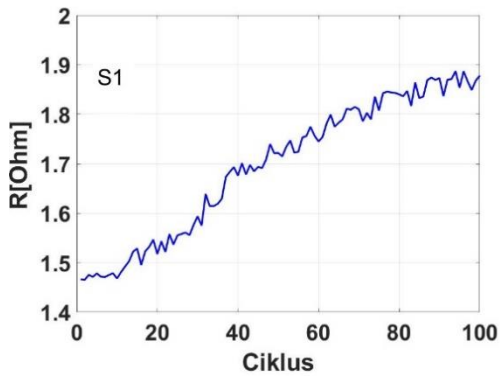
kinetike mehanizma može biti promjena u vlažnosti elektroda, gdje se s vremenom postiže bolje kvašenje elektrode elektrolitom kroz cijelu svoju debljinu zbog čega je skladištenje naboja može biti olakšano.

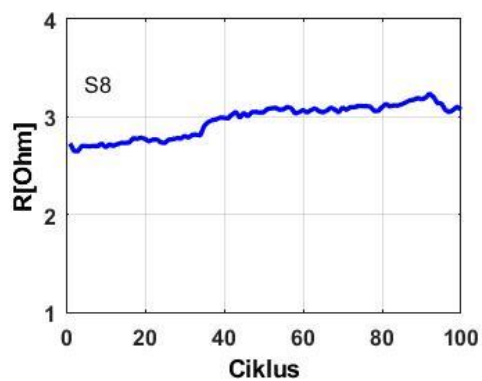
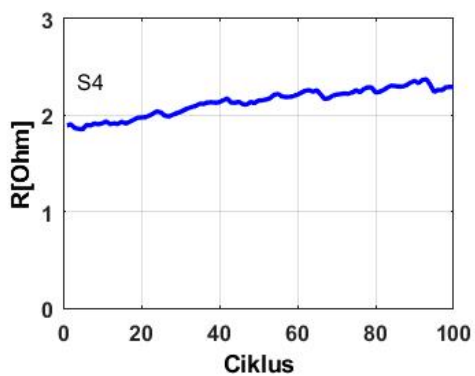
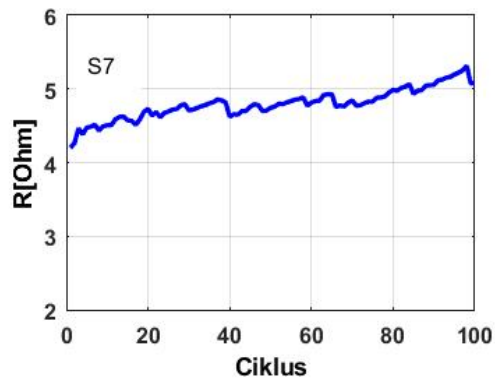
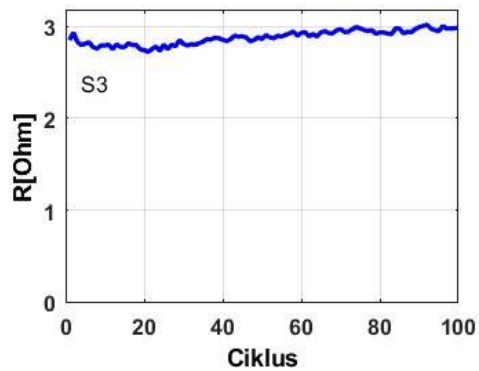
Iz krivulja pražnjenja određene su vrijednosti kapaciteta i unutarnjeg otpora testiranih superkondenzatora na temelju kojih su konstruirane krivulje na slikama 22. i 23. koje prikazuju kako se vrijednosti specifičnih kapaciteta i otpora mijenjaju s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora. Specifični kapacitet i unutarnji otpor superkondenzatora određeni su prema jednadžbama na slici 18.



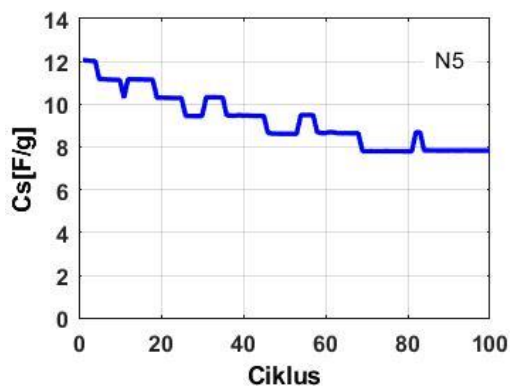
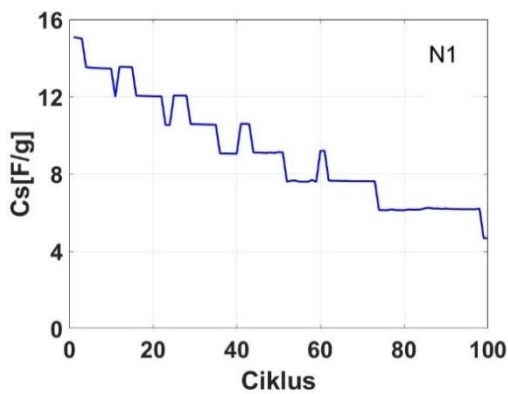


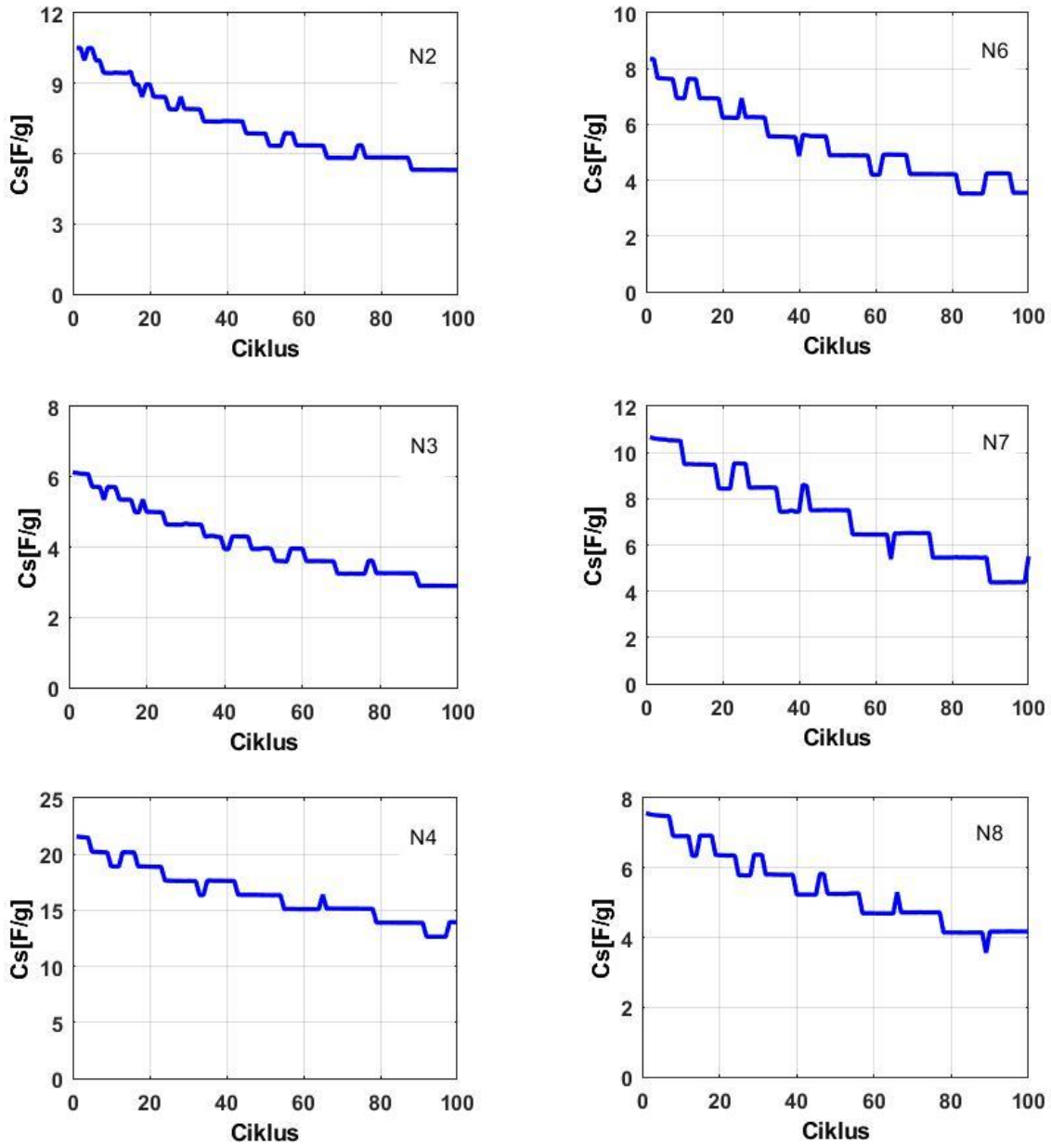
Slika 22. Grafički prikaz promjene specifičnog kapaciteta S# superkondenzatora kroz 100 ciklusa punjenja/praznjenja



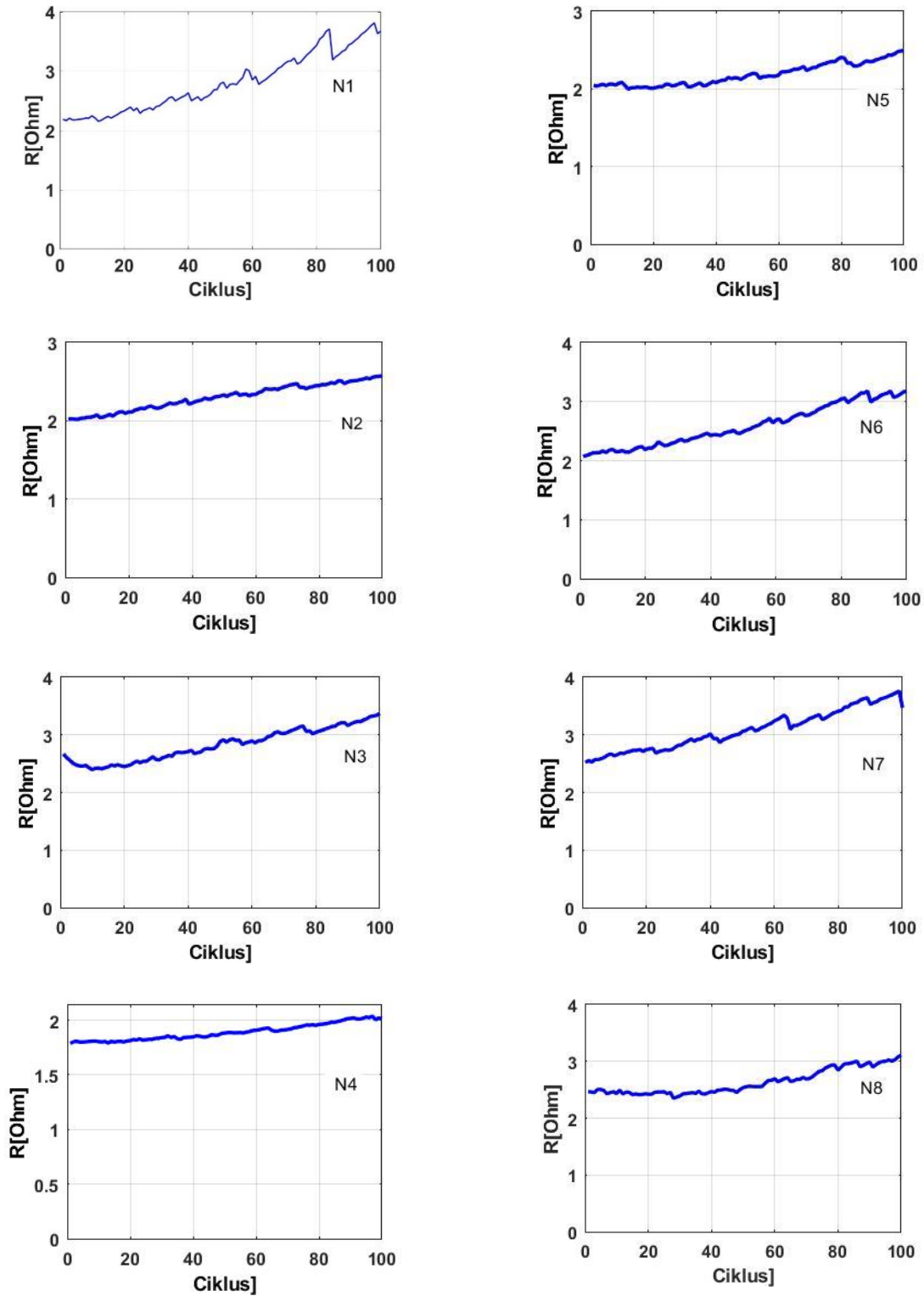


Slika 23. Grafički prikaz promjene unutarnjeg otpora S# superkondenzatora kroz 100 ciklusa punjenja i pražnjenja konstantnom strujom





Slika 24. Grafički prikaz promjene specifičnog kapaciteta N# superkondenzatora kroz 100 ciklusa punjenja/pražnjenja konstantnom strujom



Slika 25. Grafički prikaz promjene unutarnjeg otpora N# superkondenzatora kroz 100 ciklusa punjenja i pražnjenja

Na slikama 22 – 25 grafički je prikazana promjena specifičnog kapaciteta i unutarnjeg otpora ispitanih superkondenzatora te su u sljedećim tablicama prikazane vrijednosti unutarnjeg otpora, specifičnog kapaciteta i postotni pad kapaciteta nakon sto ciklusa punjenja i pražnjenja pri konstantnoj struji.

Iz dobivenih rezultata vidljivo je da za sve ispitane superkondenzatore specifični kapacitet opada s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja, a unutarnji otpor neznatno raste. Kako se mjerenja provode pri relativno visokom naponu (2,7 V), rast unutarnjeg otpora može se pripisati degradaciji aktivne površine što može biti vezano s oksidacijskim procesima koji se uz elektrostatsko nabijanje paralelno odvijaju na površini ugljika te je pretvaraju u neki manje vodljivi oblik ili zauzimaju mjesta na kojima se može skladištiti naboja.

Usporedbom vrijednosti specifičnog kapaciteta iz tablica 8 a) i b) vidljiv je veći pad specifičnog kapaciteta za superkondenzatore s N# aktivnim ugljikom, 42 % i više dok je za superkondenzatore sa S# aktivnim ugljikom zabilježen pad specifičnog kapaciteta oko 20 %.

Tablica 8 a) Unutarnji otpor i specifični kapacitet za superkondenzatore na početku mjerenja i pad kapaciteta nakon 100 ciklusa punjenja i pražnjenja za S# superkondenzatore

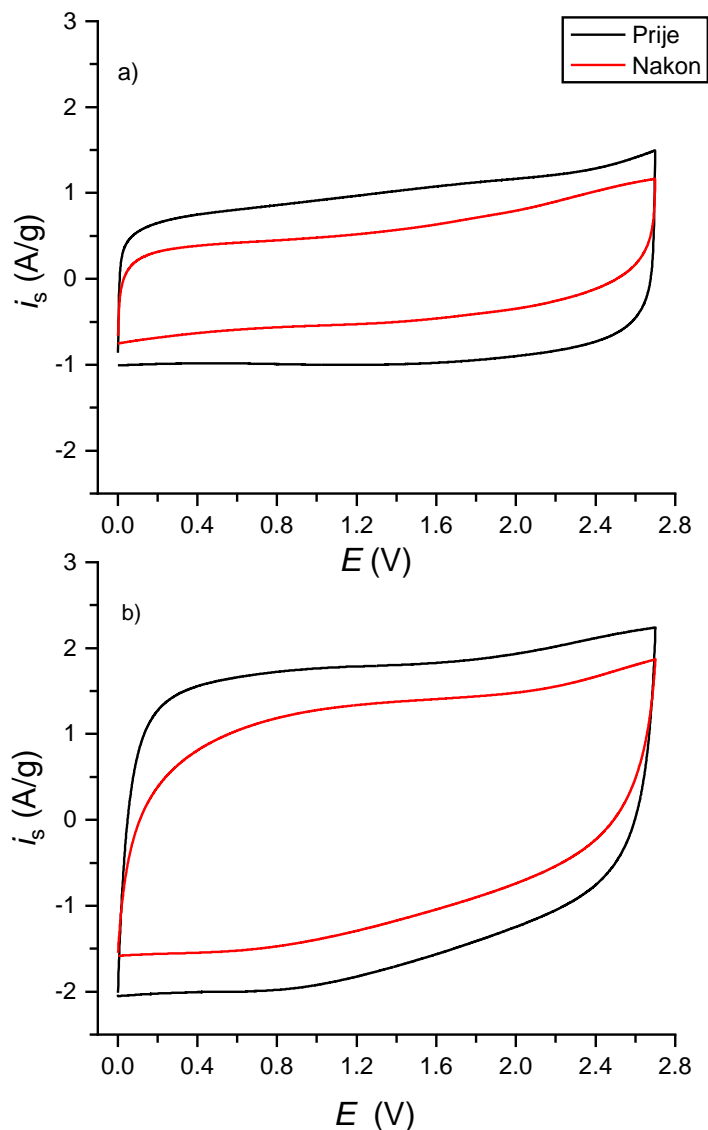
Materijal	R_u/Ω	C_s/Fg^{-1}	Pad kapaciteta / %
S1	1,8	8,4	23
S2	3,8	13,2	44
S3	3,0	16,0	22
S4	2,1	9,3	12
S5	1,9	10,7	21
S6	4,2	8,4	38
S7	3,6	8,0	31
S8	2,7	9,2	19

Tablica 8 b) Unutarnji otpor i specifični kapacitet za superkondenzatore na početku mjerenja i pad kapaciteta nakon 100 ciklusa punjenja i pražnjenja za N# superkondenzatore

Materijal	R_u/Ω	C_s/ Fg^{-1}	Pad kapaciteta / %
N1	2,4	16	67
N2	1,7	11	42
N3	2,2	6	49
N4	1,8	19,2	43
N5	2,4	10,2	48
N6	2,2	8,2	50
N7	2,9	9,1	43
N8	2,5	7,1	43

Bitno je napomenuti kako N# superkondenzatori iako imaju gotovo dvostruko veći pad specifičnog kapaciteta, na kraju mjerenja od 100 ciklusa i dalje imaju specifični kapacitet jednak ili veći specifičnim kapacitetima S# superkondenzatora.

Nakon testiranja provedena je ciklička voltometrija za sva mjerenja, a na slici 26 prikazani su ciklički voltamogrami za S3 i N4 prije i nakon testiranja.



Slika 26. Ciklički voltamogrami za a) S3 b) N4 prije i nakon 100 ciklusa punjenja/pražnjenja superkondenzatora konstantnom strujom pri promjeni brzine potencijala od 50 mV/s

Usporedbom unutarnjeg otpora s vrijednostima u komercijalnom kondenzatoru **PowerStor**[®] dobiveno je da su vrijednosti otpora naših superkondenzatora znatno za jedan red veličine veći. Nekoliko je čimbenika koji mogu uzrokovati pada napona odnosno pojavu unutarnjeg otpora u kondenzatoru, a to su: elektronska provodnost elektrodnog materijala, veličina pora elektrodnog materijala, električni kontakt na granici faza strujni kolektor/elektrodni materijal, veličina pora separatora, debljina separatora, ionska provodnosti elektrolita itd., s obzirom da su u ovom radu već optimirana prva tri čimbenika, u sljedećim mjerenjima cilj je bio odrediti utjecaj debljina

separatora. Separator od staklastog vlakna debljine 250 μm zamijenio se separatorom od polietilena čija debljina je bila 18 μm . Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 9, a može se zaključiti da se unutarnji otpor ne mijenja bitno s debljinom separatora.

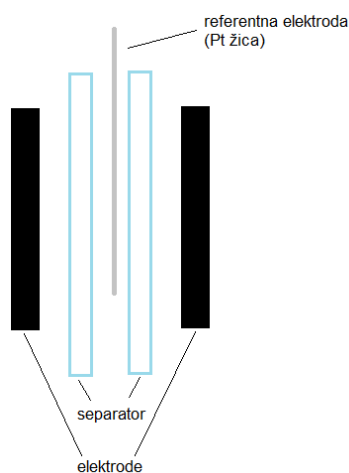
Tablica 9. Vrijednosti unutarnjeg otpora i specifičnog kapaciteta za superkondenzator N4 s debljim i tanjim PE separatorom.

Redni broj mjerjenja	R_u/Ω		C_s/Fg^{-1}		Pad kapaciteta
	1. ciklus	100. ciklus	1.ciklus	100. ciklus	%
Srednja vrijednost za tri mjerjenja	2,5	3,6	9,1	5,2	43
Tanji PE separator	1,8	2,1	10,7	7,5	30,5

Iz dobivenih vrijednosti može se zaključiti da se vrijednost unutarnjeg otpora i specifični kapacitet znatno ne mijenjaju iako je put koji ioni moraju prijeći znatno kraći, a udaljenost između elektroda manja te bi se time trebao povećati i kapacitet superkondenzatora.

Što se tiče pada specifičnog kapaciteta, mogući uzrok je nepravilna raspodjela naboja jer prije samog mjerenja nije poznato na kojem početnom potencijalu se nalaze pozitivna i negativna elektroda u vremenu punjenja i pražnjenja. Pretpostavljeno je da se i pozitivna i negativna elektroda na početku mjerenja nalaze u istom stanju i da je registrirani napon jednak nuli. Također, polarizacija individualnih elektroda može biti različita što znači da imaju različite kapacitete prilikom punjenja ili pražnjenja budući da različiti ioni sudjeluju u skladištenju naboja. To bi značilo da se jedna elektroda više polarizira od druge i samim time više se narušava struktura elektrode. Da bi se to rasvijetlilo u superkondenzatore je umetnuta platinska žica kako služi kao referentna elektroda (slika 27). Pomoću nje praćeno je kako se mijenja potencijal pozitivne elektrode prilikom punjenja i pražnjenja superkondenzatora, a potencijal negativne elektrode izračunat je kao razlika ukupnog napona i napona pozitivne elektrode. Još jedan mogući razlog koji je mogao utjecati na pada kapaciteta, a koji objašnjava i porast unutarnjeg otpora je korozija ugljika koja je prisutna na visokom potencijalu ili reakcija vode na ugljikovoj

površini koja mijenja površinu ugljika te tako smanjuje dostupna mjesta za elektrostatsko skladištenje naboja.

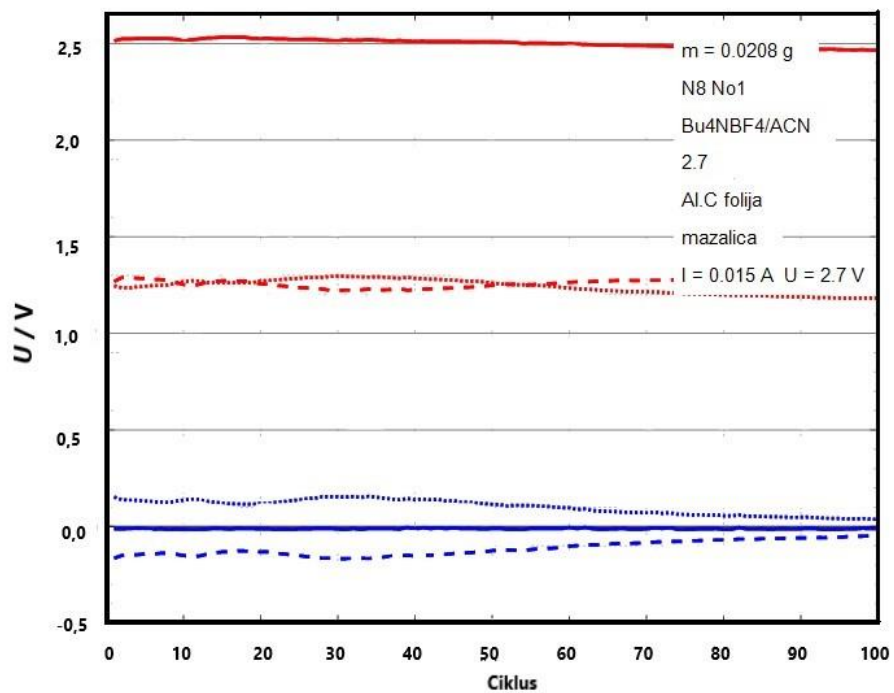


Slika 27. Shematski prikaz sastavljanja superkondenzatora u troelektrodnom sustavu s Pt kao referentnom elektrodom

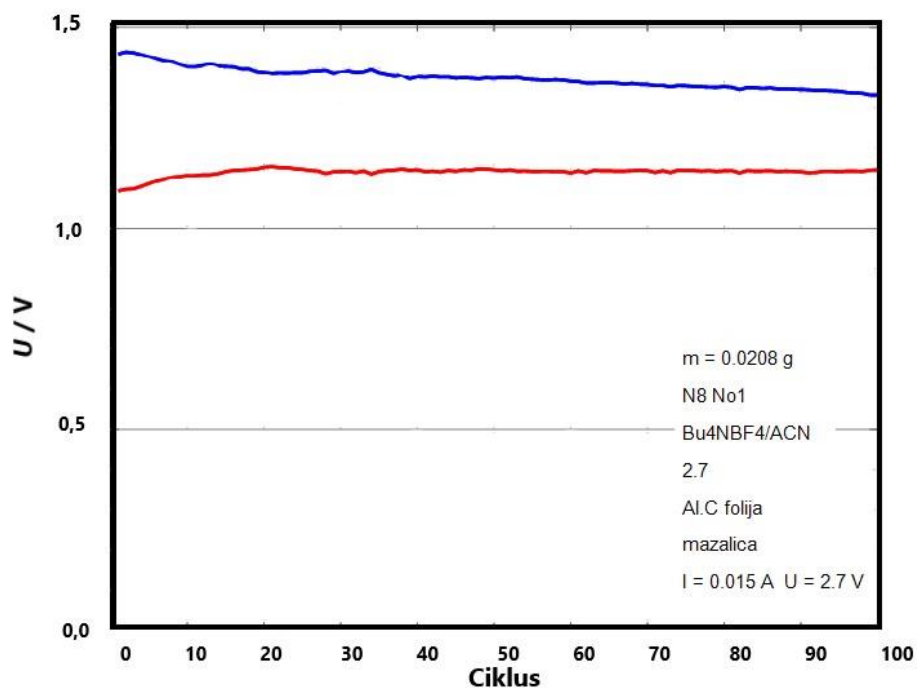
Umetanjem platinske žice omogućeno je praćenje raspodjele potencijala te razdiobe napona na pojedinim elektrodama iz kojih je izračunata vrijednost unutarnjeg otpora te specifičnog kapaciteta za svaku od elektroda. Bitno je napomenuti kako su na grafovima vrijednosti potencijala i napona negativne elektrode prikazane apsolutne vrijednosti istih radi lakše usporedbe s pozitivnom elektrodom.

Prikazani grafovi koji slijede rezultati su N8 superkondenzatora s platinskom žicom kao referentnom elektrodom. Za svih 18 superkondenzatora dobiveni su grafovi čije krivulje imaju isti trend u ovisnosti o broju ciklusa te nisu prikazani u ovom diplomskom radu.

Na slici 28 prikazana je raspodjela potencijala na pozitivnoj (točkasta linija) i negativnoj (crtkana linija) elektrodi kada je superkondenzator pun (crvena puna linija) i kada je prazan (plava puna linija), dok je na slici 29 prikazana razdioba napona na pozitivnoj (crvena linija) i negativnoj (plava linija) elektrodi.

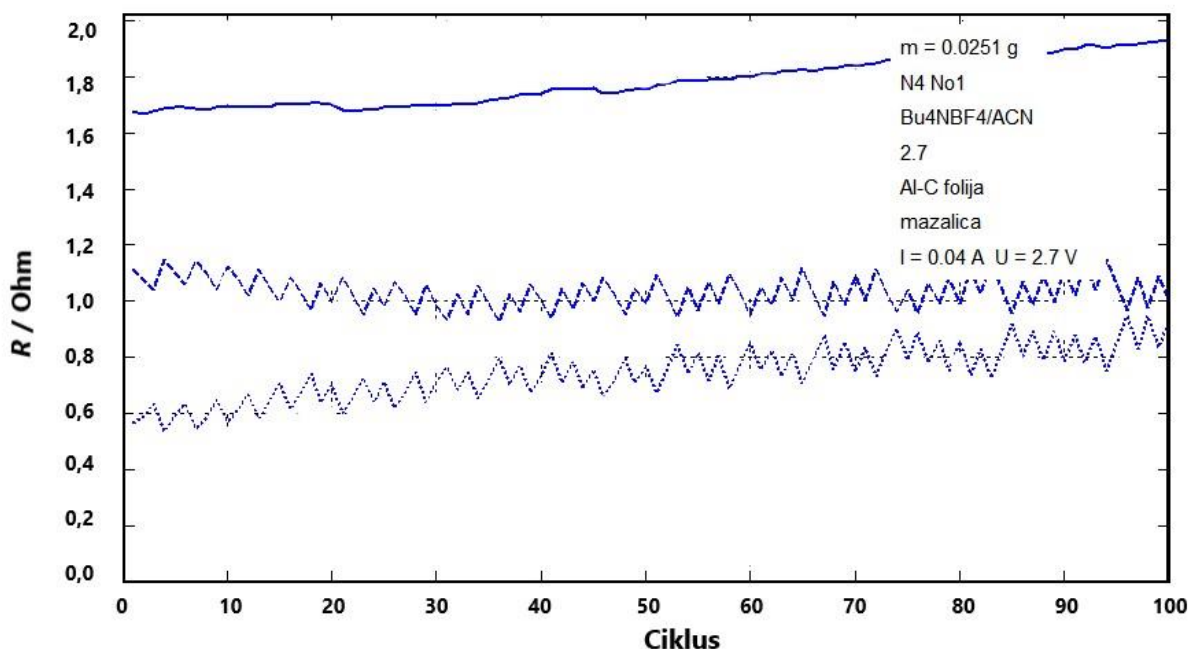


Slika 28. Raspodjela potencijala za puni i prazni N8 superkondenzator. Puna plava crta predstavlja napon superkondenzatora kada je prazan, a puna crvena crta predstavlja napon superkondenzatora kada je pun. Crtkana linija predstavlja negativnu elektrodu, a točkasta linija predstavlja napon pozitivne elektrode.



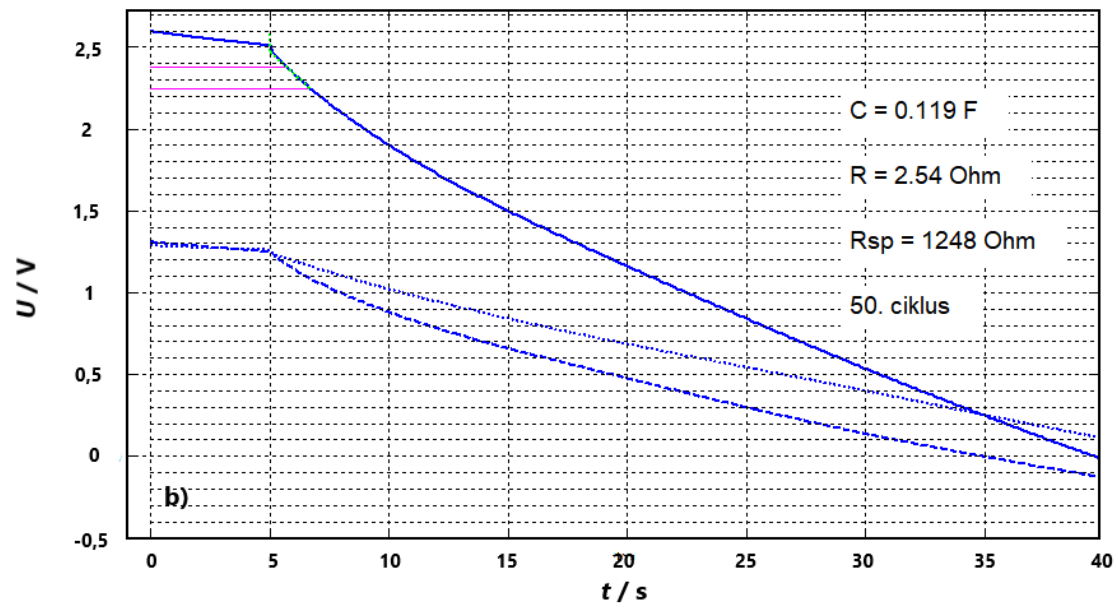
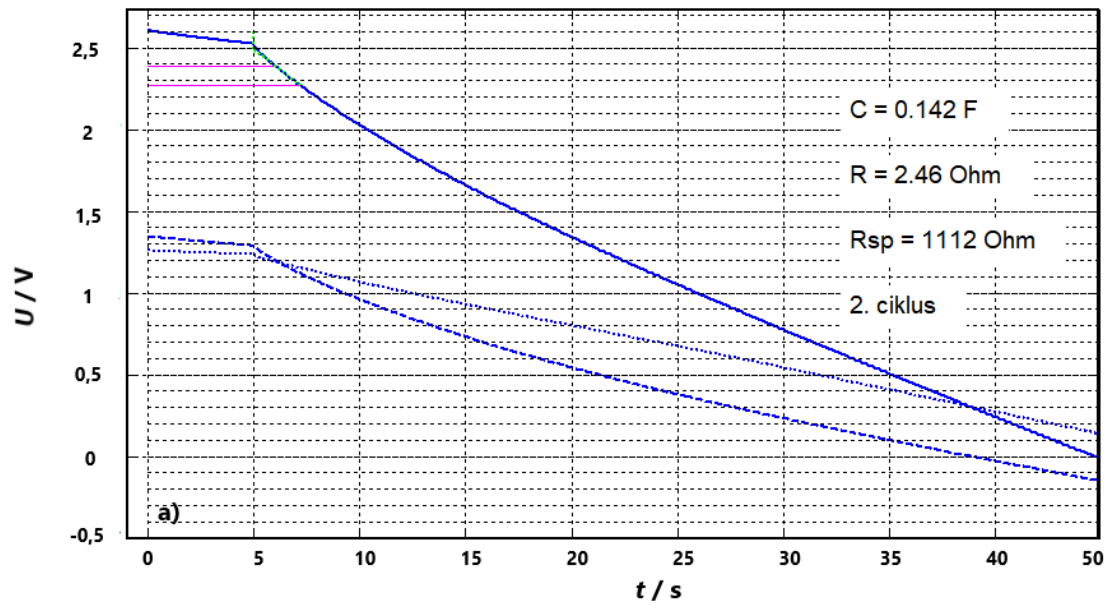
Slika 29. Razdioba napona za svaki ciklus za puni N8 superkondenzator. Crvena linija je početni napon pozitivne elektrode, a plava linija je početni napon negativne elektrode.

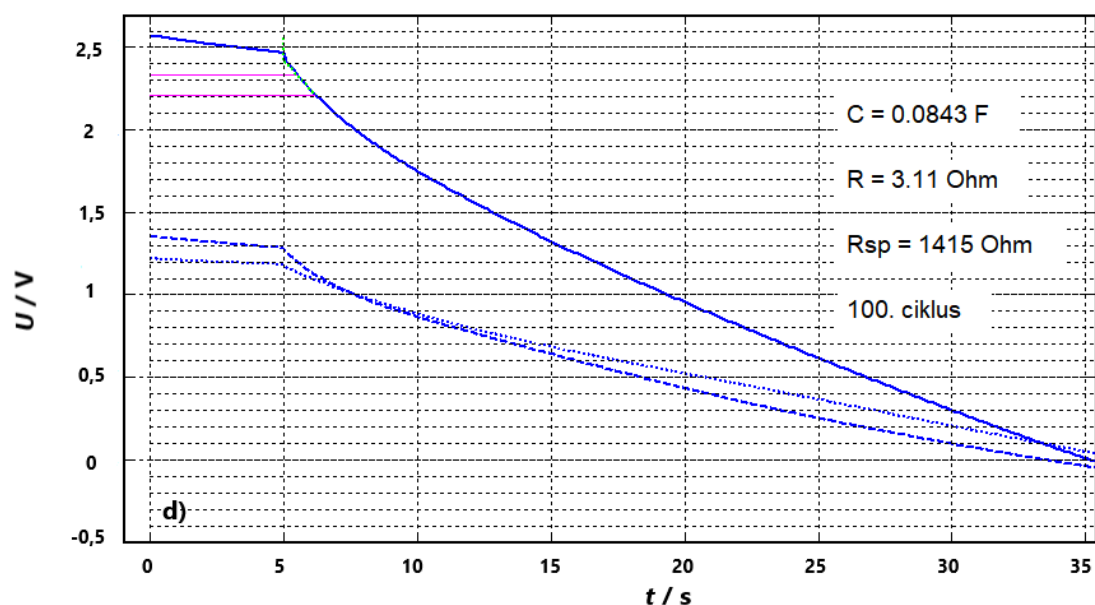
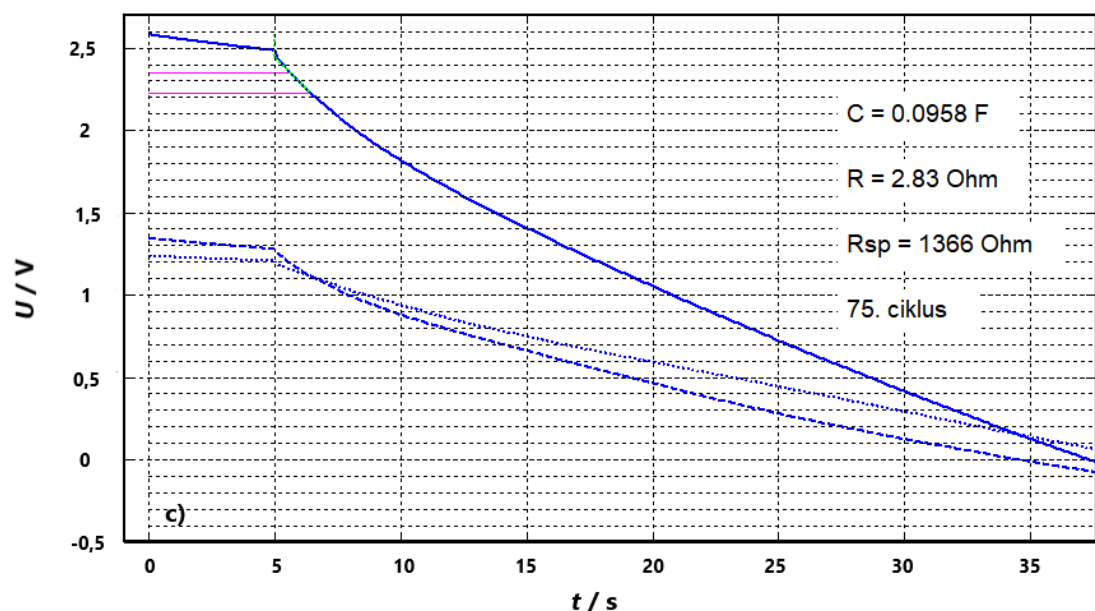
Iz grafova je vidljivo da je postignuta ravnomjerna raspodjela potencijala između dvije elektrode. Međutim, na grafu razdiobe napona prikazanom na slici 29 vidi se kako kod napunjenog kondenzatora pozitivna elektroda ima potencijal od 1,1 V, dok negativna elektroda ima potencijal od (-) 1,43 V, razlika u potencijalima odgovara 0,17 V odgovara padu napona superkondenzatora. Što se tiče unutarnjeg otpora superkondenzatora, na slici 31 prikazani su grafovi unutarnjeg otpora za pojedinu elektrodu te ukupni unutarnji otpor.



Slika 30. Grafički prikaz promjene unutarnjeg otpora N8 superkondenzatora. Puna linija je ukupan unutarnji otpor, crtkana linija je unutarnji otpor negativne elektrode, a točkasta linija je unutarnji otpor pozitivne elektrode.

Vidljivo je da ukupni otpor raste s brojem ciklusa od početnih $1,67 \Omega$ do vrijednosti od $1,92 \Omega$. Usporedbom unutarnjih otpora koji su prisutni na pozitivnoj i negativnoj elektrodi uočava se da pozitivna elektroda ima manje otpore. Obzirom da je primarni mehanizam skladištenja naboja u superkondenzatorima na bazi aktivnog ugljika upravo elektrostatsko privlačenje, ovakvi rezultati mogu se objasniti sudjelovanjem različitih iona prisutnih u elektrolitu. Pozitivna elektroda prilikom procesa punjenja kondenzatora na svoju površinu i u pore aktivnog materijala privlači negativno nabijene ione, u našem slučaju BF_4^- ion, dok negativna elektroda privlači pozitivno nabijene ione, točnije Bu_4N^+ ione. Budući da je radijus BF_4^- iona ($2,30 \text{ \AA}$) manji od radijusa Bu_4N^+ ($4,13 \text{ \AA}$) iona [33] lakše se kreće do površine aktivnog ugljika te se lakše, ulazi unutar pora aktivnog ugljika te stoga predstavlja manji otpor pri skladištenju i otpuštanju naboja u superkondenzatoru. Slika 31 prikazuje kako izgledaju ukupne krivulje pražnjenja i krivulje pražnjenja pozitivne i negativne elektrode N8 superkondenzatora u 2., 50., 75. i 100. ciklusu.

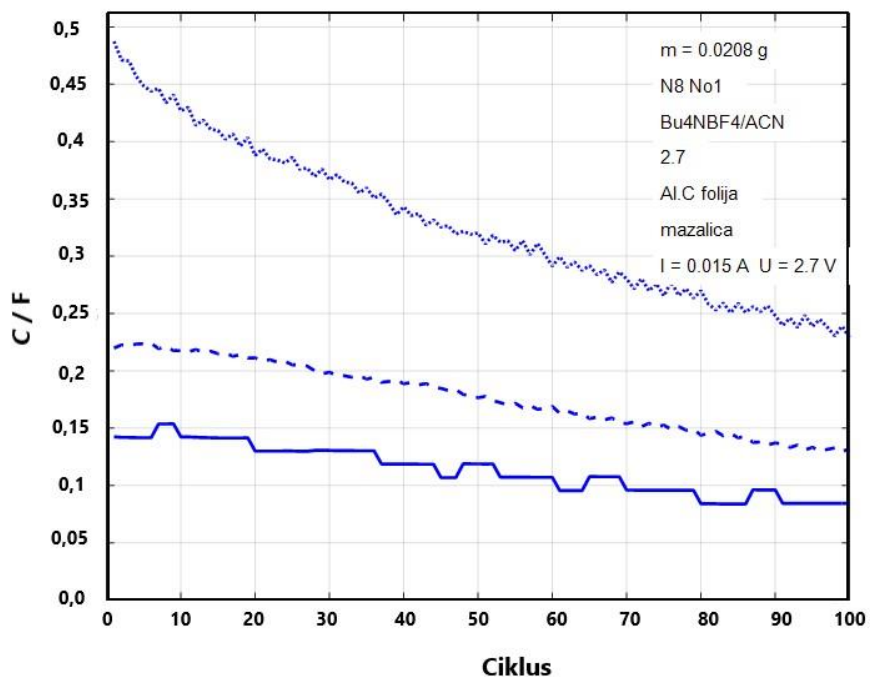




Slika 31. Grafovi pražnjenja superkondenzatora N8 u a) 2., b) 50., c) 75. i d) 100. ciklus. Puna linija ukupni napon, crtkana linija negativna elektroda, točkasta linija pozitivna elektroda.

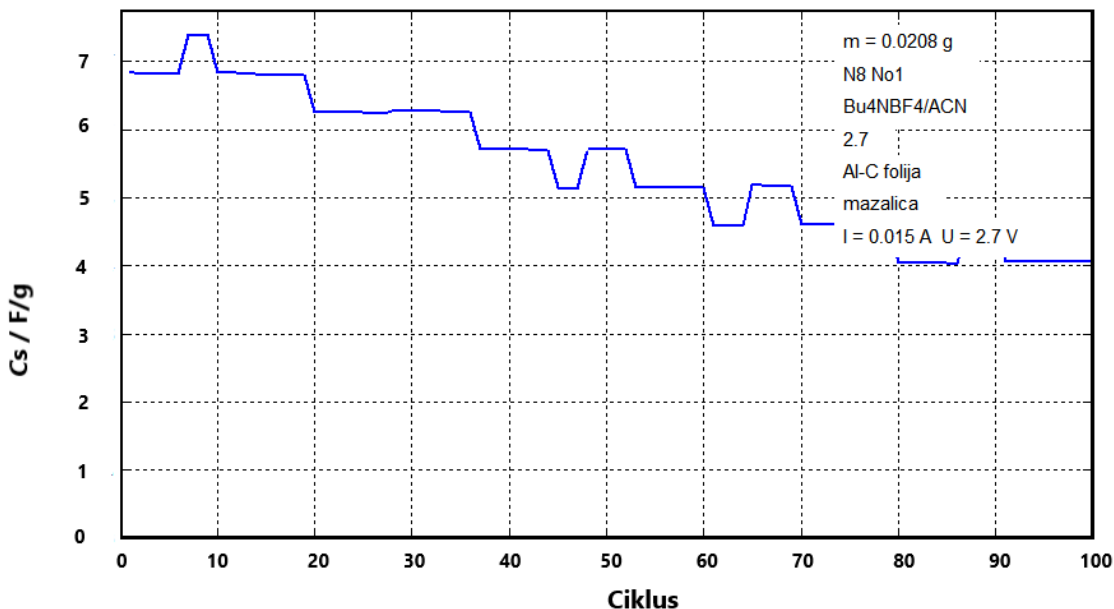
Na slici 31 uočava se da se krivulja pražnjenja negativne elektrode ne mijenja značajno kroz 100 ciklusa punjenja i pražnjenja, dok se nagib krivulje pražnjenja pozitivne elektrode smanjuje sa porastom broja ciklusa. Može se zaključiti kako se kapacitet negativne elektrode ne mijenja bitno dok je njegova promjena na pozitivnoj elektrodi značajnija. Na slici 32 prikazan je kapaciteta superkondenzatora (puna linija) te vrijednosti kapaciteta za pozitivnu (točkasta linija) i negativnu

elektrodu (crtkana linija) kroz broj ciklusa. Tijekom 100 ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora zabilježen je veliki pad kapaciteta, posebno za pozitivnu elektrodu te vrlo niska vrijednost kapaciteta negativne elektrode.



Slika 32. Puna linija je ukupni kapacitet N8 superkondenzatora, crtkana linija je kapacitet negativne elektrode i točkasta linija je kapacitet pozitivne elektrode.

Ovakvi rezultati u skladu su sa zaključcima o unutarnjem otporu koji se između ostalog pripisuje veličini pozitivnih i negativnih iona. Budući da su negativni ioni koji se skladište na pozitivnoj elektrodi manji i mogu lakše ući u pore aktivnog ugljika, logično je da se upravo na toj elektrodi skladišti više naboja zbog čega je i vrijednost kapaciteta veća, 6,7 F/g.

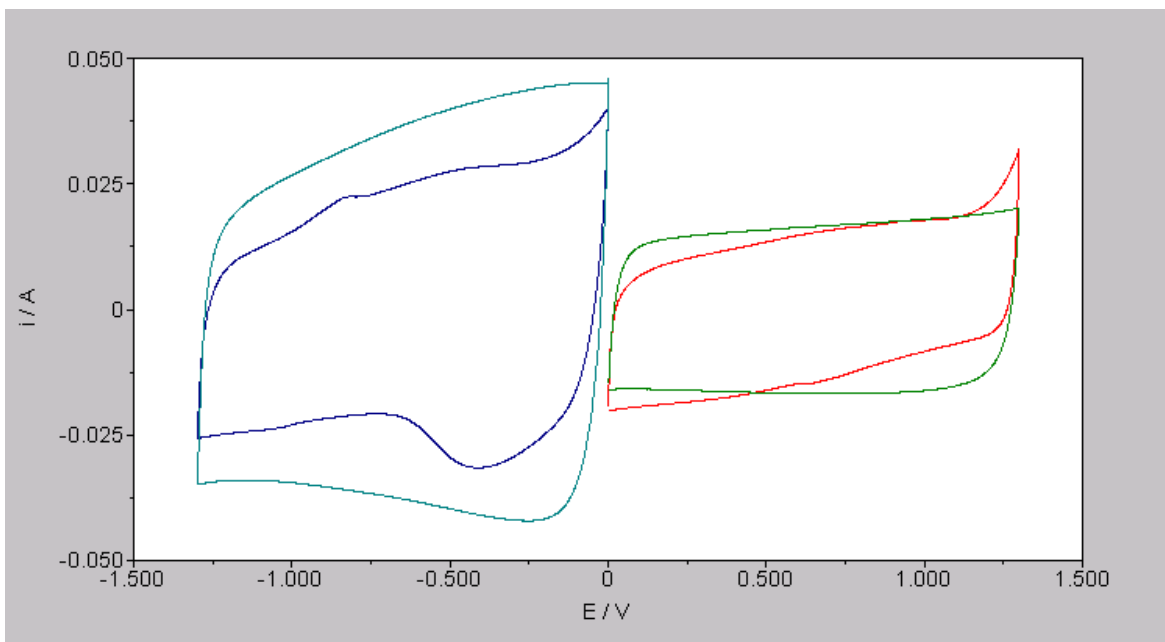


Slika 33. Ovisnost specifičnog kapaciteta N8 superkondenzatora o broju ciklusa punjenja i pražnjenja

Problem različite vrijednosti kapaciteta na elektrodama je taj što je ukupni kapacitet superkondenzatora limitiran „lošijom“ elektrode, odnosno elektrodom s nižom vrijednosti kapaciteta:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (11)$$

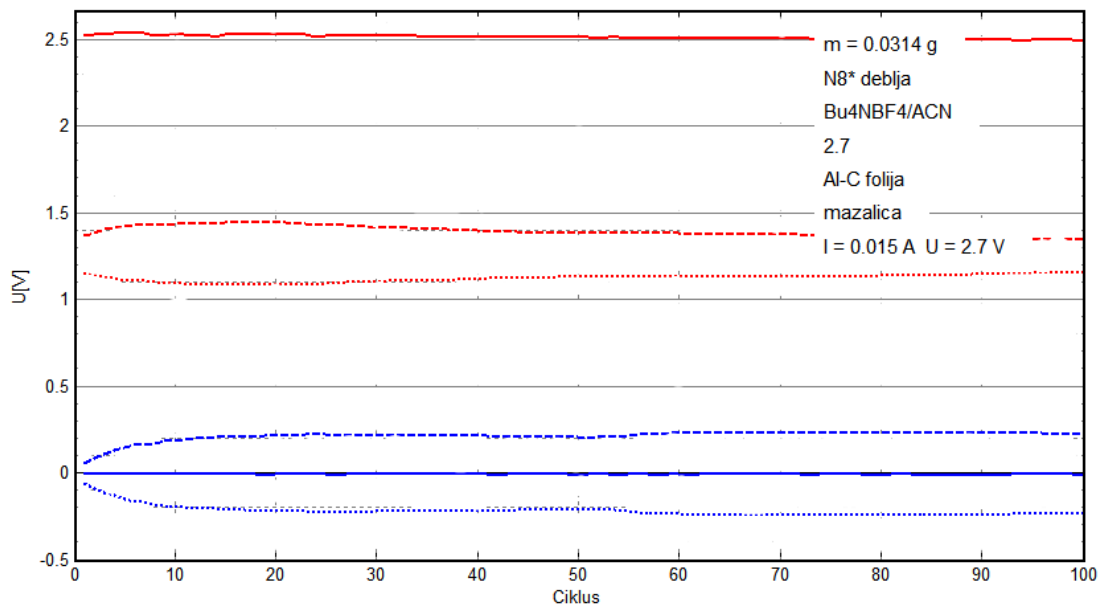
Sljedeći korak u optimizaciji i poboljšanju svojstava N8 superkondenzatora bilo je u povećanju mase negativne elektrode. Priređen je N8D superkondenzator čija negativna elektroda ima duplo veću masu u odnosu na pozitivnu te su uz pomoć referente elektrode snimljeni pojedinačni odzivi cikličkog voltamograma za svaku elektrodu (slika 34). Konstantna struja punjenja/pražnjenja N8D superkondenzatora iznosila je 15 mA.



Slika 34. Ciklički voltamogrami za N8D superkondenzator s debljom negativnom elektrodom.

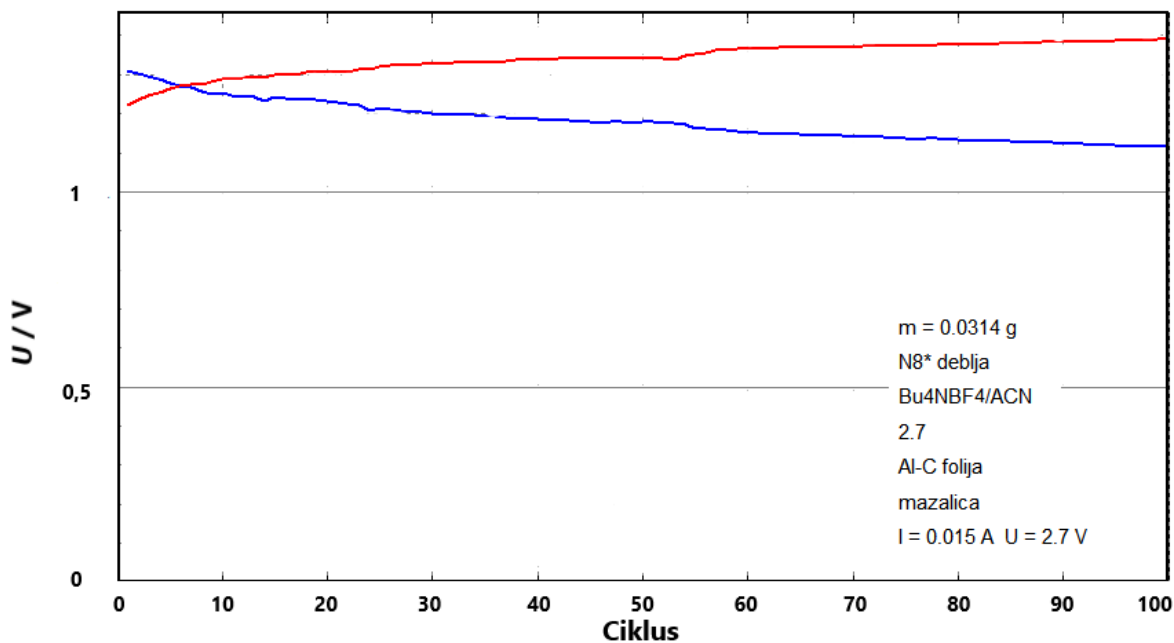
Svjetlo plavi krivulja pripada debljoj elektrodi prije testiranja, a tamno plava krivulja debljoj elektrodi nakon testiranja. Zeleni krivulja pripada tanjoj (pozitivnoj) elektrodi prije testiranja, a crveni nakon testiranja.

Na slici 34 uspoređeni su ciklički voltamogrami deblje i tanje elektrode prije i nakon testiranja punjenja i pražnjenja superkondenzatora. Već iz same usporedbe cikličkih voltamograma vidi se kako je površina cikličkog voltamograma deblje elektrode u oba slučaja, prije i nakon testiranja punjenja i pražnjenja superkondenzatora, gotovo dvostruko veća od površine tanje elektrode što znači da negativna elektroda skladišti skoro duplo više naboja.



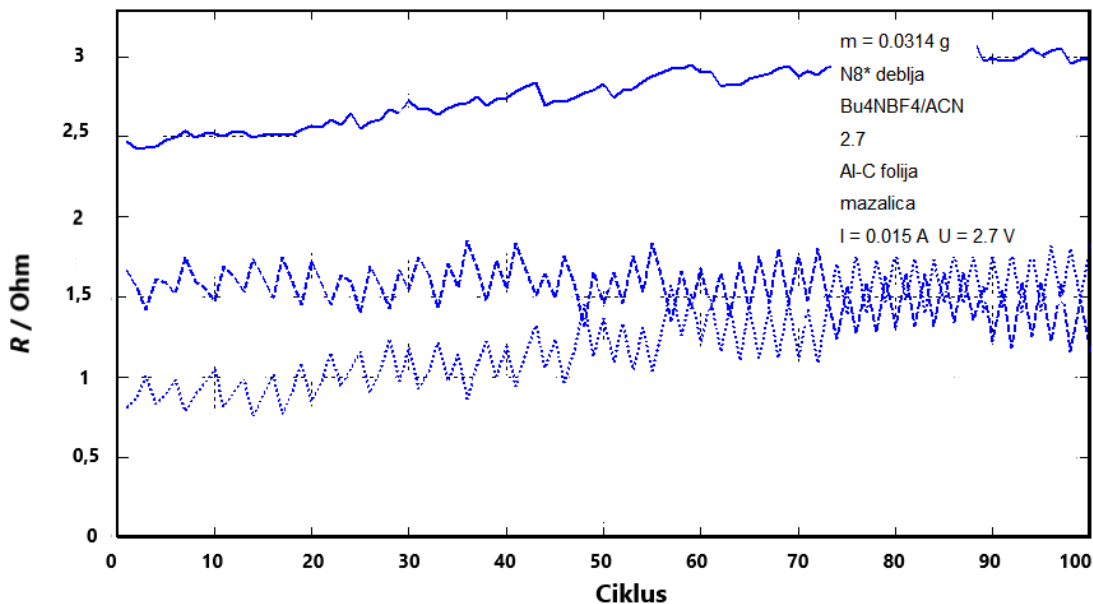
Slika 35. Raspodjela potencijala N8D superkondenzatora s debljom negativnom elektrodom.

Puna plava crta predstavlja napon superkondenzatora kada je prazan, a puna crvena crta predstavlja napon superkondenzatora kada je pun. Crtkana linija predstavlja negativnu elektrodu, a točkasta linija predstavlja napon pozitivne elektrode.



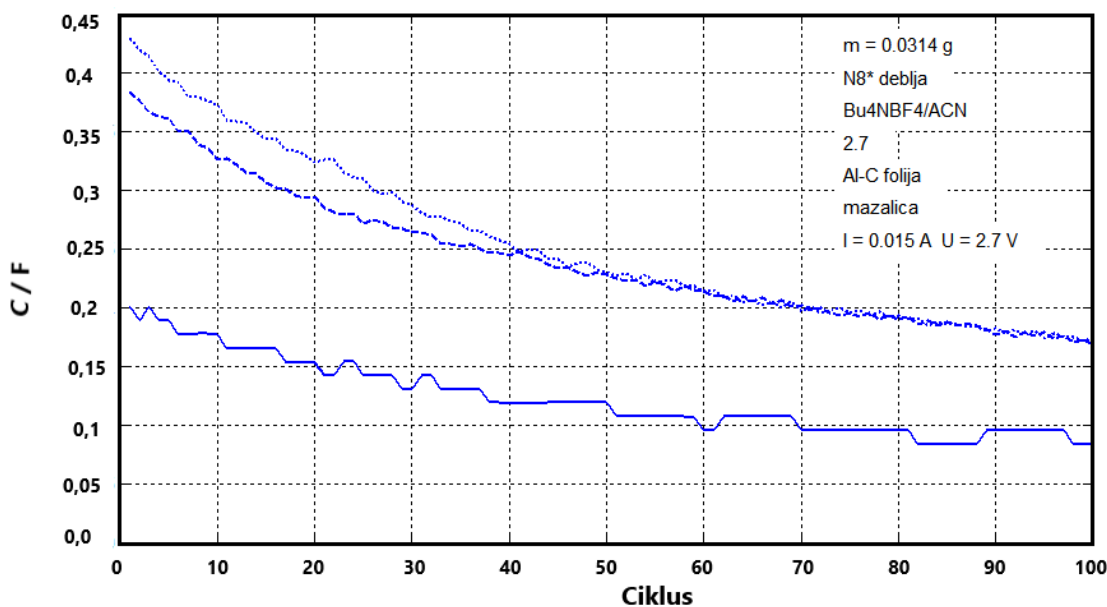
Slika 36 Razdioba napon između elektroda napunjenog N8D superkondenzatora. Crvena linija je početni napon pozitivne elektrode, a plava linija je početni napon negativne elektrode.

Kao i kod superkondenzatora s elektrodama jednakih debljina, postignuta je ravnomjerna raspodjela potencijala tijekom svih 100 ciklusa testiranja punjenja i pražnjenja superkondenzatora (slika 35). Međutim, iz grafa na slici 36 vidi se kako je razdioba napona drugačije od one kod N8 superkondenzatora s elektrodama jednakih debljina. U ovom slučaju veća vrijednost potencijala raspoređena je na pozitivnoj elektrodi.



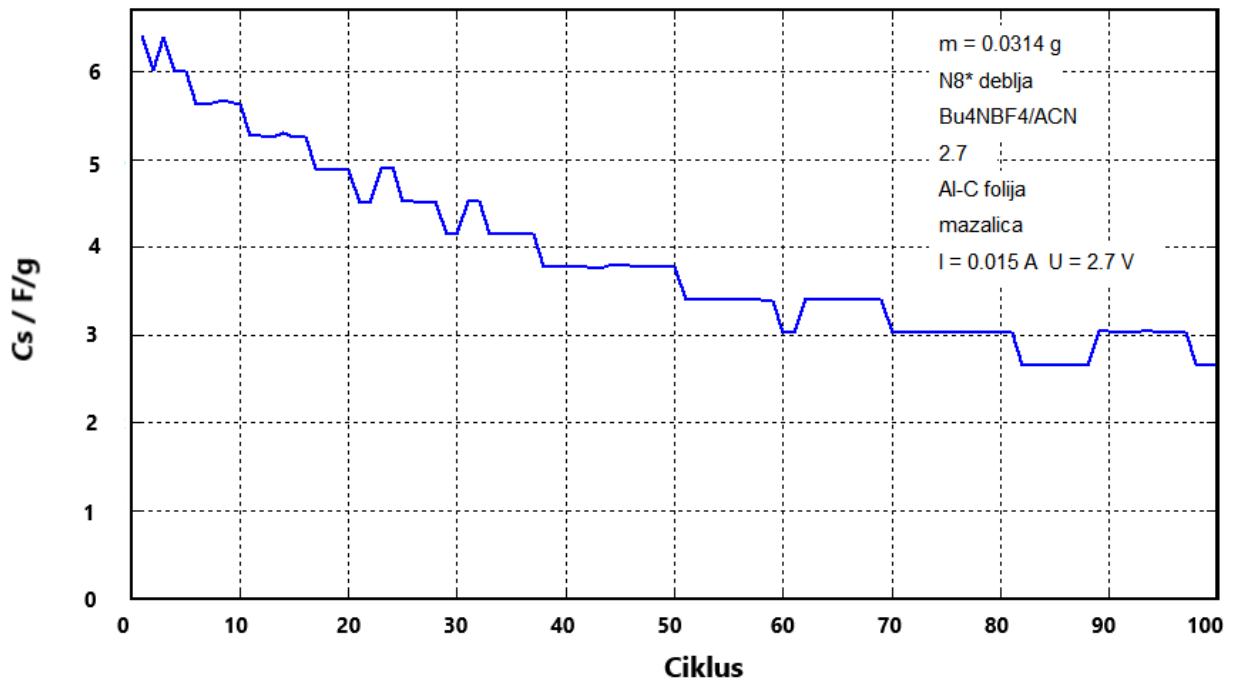
Slika 37. Unutarnji otpor N8D superkondenzatora. Puna linija je ukupan unutarnji otpor, iscrtkana linija je unutarnji otpor negativne elektrode, a točkasta linija je unutarnji otpor pozitivne elektrode.

Ukupni unutarnji otpor izmjeren za N8D superkondenzator veći je u odnosu na N8 superkondenzator, a iznosi $2,47 \Omega$ te raste do 3Ω tijekom 100 ciklusa punjenja i pražnjenja. Ovakvi rezultati pokazuju da debljina elektrodnog materijala ima utjecaj na unutarnji otpor budući da je jedina razlika između ta dva superkondenzatora debljina negativne elektrode. Što je deblji sloj elektrodnog materijala to je teža izmjena naboja u porama aktivnog materijala što se očituje kroz veći unutarnji otpor.



Slika 38. Ovisnost kapacitet N8D superkondenzatora o broju ciklusa punjenja i pražnjenja. Puna linija je ukupan kapacitet, iscrtkana linija je kapacitet negativne elektrode, a točkasta linija je kapacitet pozitivne elektrode.

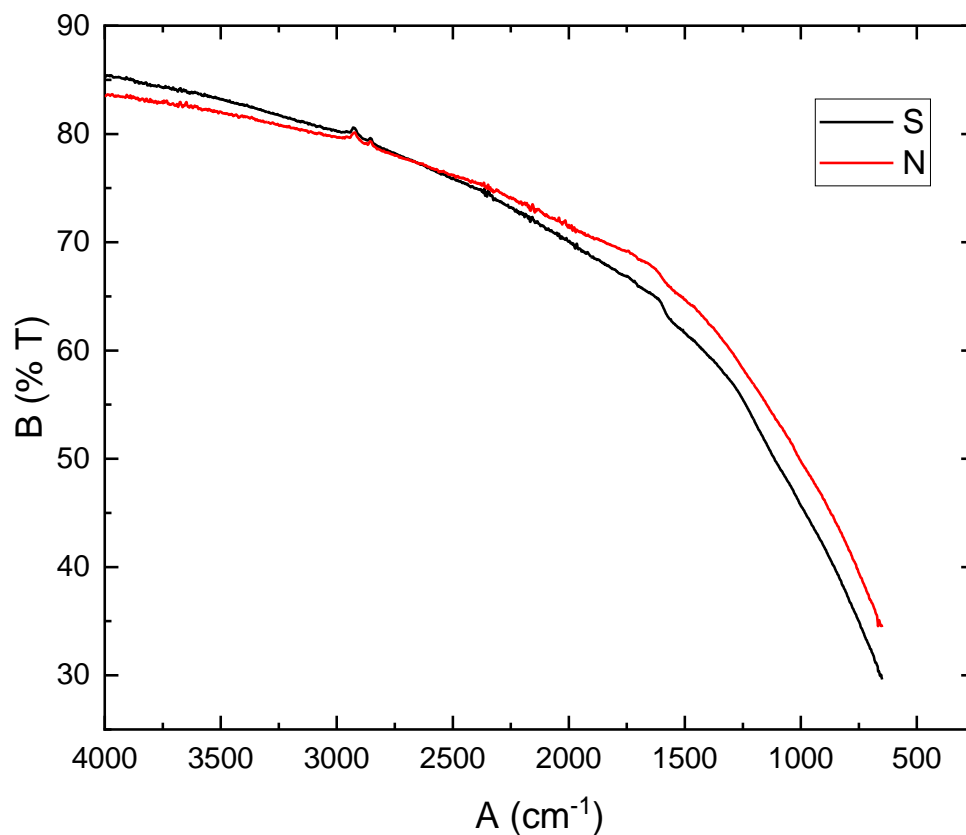
Prikazan je ukupni kapacitet N8D superkondenzatora te kapacitet postignut na svakoj od elektroda (slika 38). Može se vidjeti daje kapacitet negativne elektrode u ovom slučaju, gotovo u potpunosti jednak kapacitetu pozitivne elektrode. Izračunata vrijednost specifičnog kapaciteta za takav kondenzator iznosi $6,3 \text{ F g}^{-1}$ (slika 39), dok je za N8 iznosio $6,7 \text{ F g}^{-1}$ (slika 33). Može se uočiti da se vrijednosti specifičnih kapaciteta razlikuju minimalno što bi značilo da je površina aktivnog materijala debljeg sloja u potpunosti iskorištena. Ukoliko cijela masa materijala ne bi bila iskorištena, kapaciteti zadani po masi bili bi puno manje vrijednosti. Usporednom vrijednosti kapaciteta na slici 32. i 38. a imajući na umu da su površine elektroda jednake (4 cm^2) može se zaključiti da zaista cijela masa elektrode u N8D superkondenzatoru sudjeluju u mehanizmu skladištenja naboja. Uspoređujući unutarnje otpore ova dva superkondenzatora može se uočiti da N8D superkondenzatora s debljim elektrodama ima nešto veće vrijednosti ($2,8 \Omega$) u odnosu na N8 superkondenzator ($1,7 \Omega$) što se može objasniti duljim putovanjem iona kroz elektrodu zbog debljeg elektrodnog materijala. Obzirom da je za superkondenzator poželjan što manji unutarnji otpor zbog brže isporuke energije, trebalo bi optimirati količinu naboja i debljinu elektrode.



Slika 39. Ovisnost specifičnog kapaciteta N8D superkondenzatora o broju ciklusa punjenja i pražnjenja

Baš kao i kod svih priređenih superkondenzatora, i na slici 39. može se uočiti pad specifičnog kapaciteta s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja za 41%. Kao što je već rečeno, nekoliko je razloga koji mogu utjecati na degradaciju svojstava superkondenzatora; oksidacija aktivnog ugljika na pozitivnim vrijednostima potencijala, prisutstvo vode/vlage u otopini elektrolita, prisutstvo kisika u otopini elektrolita koji je vrlo reaktivan pri negativnim potencijalima, kisikove funkcionalne skupine ili heteroatomi prisutni na površini aktivnog ugljika itd. Svi navedeni čimbenici loše utječu na svojstva superkondenzatora jer svojom reakcijom uzrokuju stvaranje manje vodljivih ili nevodljivih mjesta na površini aktivnog ugljika zbog čega se skladišti manja količina naboja, postižu se manji specifični kapaciteti te nerijetko dolazi do ukupnog porasta unutarnjeg otpora. Budući da je uloga superkondenzatora brza isporuka što veće količine energije potrebno je isključiti moguće uzročnike. Utjecaj vlage, vode i molekula kisika koje dolaze iz atmosfere ili iz otopine elektrolita moguće je ukloniti sušenjem elektrolita, elektroda, separatora prije konstruiranja superkondenzatora te sastavljanje superkondenzatora u što je moguće inertnijoj atmosferi. Oksidacija ugljika može se izbjeći odabirom manjeg radnog napona superkondenzatora, dok se pripremom aktivnog ugljika može izbjeći prisutstvo kisikovih funkcionalnih skupina koje smanjuju električnu vodljivost aktivnog ugljika. S obzirom

da su u ovom radu korišteni komercijalni aktivni ugljici za koje nije bilo informacija o procesu proizvodnje, mogućnosti prisutstva kisikovih skupina ispitana je FT-IR analizom.



Slika 40. Rezultati FT-IR analize oba AC.

Rezultati su pokazali da nema karakterističnih signala koje bi se mogle pripisati kisikovim funkcionalnim skupinama (slika 40), što znači da razlog većem unutarnjem otporu te manjem specifičnom kapacitetu leži u preostalim navedenim uzročnicima.

5. Zaključak

- Iz dobivenih rezultata vidljivo je kako se svojstva superkondenzatora mijenjaju s obzirom na sastav elektrodnog materijala.
- S3 i N4 superkondenzatori pokazali su najbolja svojstva obzirom na količinu naboja koju mogu pohraniti što se očituje po vrijednostima specifičnog kapaciteta (S3 $16,0 \text{ Fg}^{-1}$, N4 $19,2 \text{ Fg}^{-1}$).
- S1 i N2 superkondenzatori koji imaju najniže vrijednosti unutarnjeg otpora (S1 $1,8 \Omega$, N2 $1,7 \Omega$) bi dali najveću vrijednost snage, najbrže bi isporučili skladištenu količinu energije.
- Prilikom ciklusa punjenja i pražnjenja dolazi do postepenog pada kapaciteta što se može objasniti prisutnošću vode i kisika unutar superkondenzatora zbog nedovoljno inertne atmosfere koja je potrebna prilikom sklapanja superkondenzatora kako ne bi došlo do trošenja dijela električne energije na sporedne reakcije.
- Korištenjem Pt-žice kao referentne elektrode u superkondenzatoru moguće je odrediti raspodjelu naboja, količinu skladištenog naboja te unutarnje otpore na svakoj od elektroda.
- Dobiveno je da se niža vrijednost kapaciteta postiže na negativnoj elektrodi superkondenzatora što se može objasniti manjom količinom naboja koja se skladišti zbog toga što je radijus pozitivno nabijenih iona koji ulaze u negativnu elektrodu veći pa je otežana difuziju unutar pora elektrodnog materijala.
- Bolja kapacitivna svojstva zabilježena su u slučaju kada se debljina negativne elektrode povećá.
- Debljina separatora ne utječe značajno na unutarnji otpor što je dokazano upotrebom 10x tanjeg separatora, što znači da omni otpor elektrolita kroz separator predstavlja zanemarivi udio u ukupnom otporu superkondenzatora.
- Sljedeći korak u istraživanju optimalnog sastava elektrodnog materijala superkondenzatora je rad u potpuno izoliranoj atmosferi i kontrolirani uvjeti izrade samog superkondenzatora.

6. Literatura

- [1] K. Calvin *et al.*, “EU 20-20-20 energy policy as a model for global climate mitigation,” *Clim. Policy*, vol. 14, no. 5, pp. 581–598, Sep. 2014.
- [2] “Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation,” *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 511–536, Jan. 2015.
- [3] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, and Y. Ding, “Progress in electrical energy storage system: A critical review,” *Prog. Nat. Sci.*, vol. 19, no. 3, pp. 291–312, 2009.
- [4] D. Linden and T. B. Reddy, *Handbook of batteries third edition*. 2002.
- [5] “Engelke, Simon. (2013). Battery Diagram Convention.” .
- [6] R. A. Huggins, *Advanced batteries: Materials science aspects*. 2009.
- [7] F. Barbir, *PEM Fuel Cells*. 2013.
- [8] P. Thounthong, S. Raël, and B. Davat, “Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications,” *J. Power Sources*, vol. 193, no. 1, pp. 376–385, 2009.
- [9] D. Vujević, “Superkondenzatori,” *Energija (0013-7448) 4;*, Zagreb, pp. 295–303, 2003.
- [10] J. Miller, “Capacitors.” Elsevier B.V, 2009.
- [11] “Introduction to Capacitors,” *Electronics Tutorials*. [Online]. Available: http://www.electronics-tutorials.ws/capacitor/cap_1.html. [Accessed: 01-Jan-2017].
- [12] F. F. Mazda, “Electrolytic Capacitors,” in *Discrete Electronic Components*, CUP Archive, 1981, pp. 69–72.
- [13] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, “Simple capacitors to supercapacitors - An overview,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 3, no. 11. pp. 1196–1217, 2008.
- [14] “TutorVista.com.” [Online]. Available: <http://physics.tutorvista.com/electricity-and-magnetism/capacitor.html>. [Accessed: 01-Jan-2017].

- [15] C. Knight, J. Davidson, and S. Behrens, “Energy options for wireless sensor nodes,” *Sensors*, vol. 8, no. 12, pp. 8037–8066, 2008.
- [16] A. Burke, “Ultracapacitors : why , how , and where is the technology,” 2000.
- [17] R. Burt, G. Birkett, and X. S. Zhao, “A review of molecular modelling of electric double layer capacitors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 14, pp. 6519–6538, 2014.
- [18] C. D. Lokhande, D. P. Dubal, and O. S. Joo, “Metal oxide thin film based supercapacitors,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 3, pp. 255–270, 2011.
- [19] “CAP X Powering next generation products.” [Online]. Available: <https://www.cap-xx.com/resource/energy-storage-technologies/>. [Accessed: 01-Jan-2017].
- [20] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, “Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 2219–2251, 2014.
- [21] P. Kurzweil, “Capacitors | Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials,” in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 2009, pp. 634–648.
- [22] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang, “A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 797–828, 2012.
- [23] *Električni dvoslojni kondenzatori za uporabu u hibridnim električnim vozilima - Ispitne metode električnih značajki*. Hrvatski Zavod za Norme, 2012, pp. 10–19.
- [24] M. R. Jandaghi, H. Pouraliakbar, M. K. G. Shiran, G. Khalaj, and M. Shirazi, “On the effect of non-isothermal annealing and multi-directional forging on the microstructural evolutions and correlated mechanical and electrical characteristics of hot-deformed Al-Mg alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 657, pp. 431–440, 2016.
- [25] Q. Hao, V. Kulikov, and V. M. Mirsky, “Investigation of contact and bulk resistance of conducting polymers by simultaneous two- and four-point technique,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 94, no. 3, pp. 352–357, 2003.
- [26] “Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles,” *Universitz of Cambridge; Department of Chemical Engineering and Biotechnology*. .
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner, N. York, C. @bullet, W. Brisbane, and S. E. Toronto,

ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. 1944.

- [28] C. Hu, “FLUID COKE DERIVED ACTIVATED CARBON AS ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTROCHEMICAL Fluid coke Derived Activated Carbon as Electrode Material for Electrochemical Double Layer Capacitor,” *Chem. Eng.*, 2008.
- [29] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, vol. 1998. 1998.
- [30] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, vol. 1. 2011.
- [31] Z. Zhu *et al.*, “Effects of various binders on supercapacitor performances,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 10, pp. 8270–8279, 2016.
- [32] V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Pinero, V. Khomenko, F. Beguin, and R. Santamaria, “Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behaviour in supercapacitors,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 15, pp. 4969–4973, 2007.
- [33] Y. Marcus, *Ions in Solution and their Solvation*. Wiley, 2015.

7. Životopis

Ana Marija Damjanović [REDACTED] Nakon završene osnovne škole u Vinkovcima, upisuje Gimnaziju „Matija Antun Reljković“, prirodoslovno – matamtički smjer. Gimnaziju završava 2012. godine s vrlo dobrim uspjehom te upisuje preddiplomski studij Primijenjene kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu. Preddiplomski studij završava u rujnu 2015. godine obranom preddiplomskog rada s temom „Obrada RO/NF retentata“ koji je radila na zavodu za Fizikalnu kemiju pod mentorstvom prof. dr. sc. Krešimira Košutića. Daljne studiranje nastavlja na diplomskom studiju Primijenjene kemije, modul Specifični materijali i napredne tehnologije na istom fakultetu. Tijekom druge godine diplomskog studija odlazi na Erasmus + studentsku razmjenu gdje pod mentorstvom prof. dr. sc. Huberta Gasteigera radi na projektu pod nazivom „Influence of voltage cycling protocols on PEMFC degradation“.

Tijekom druge i treće godine preddiplomskog studija sudjeluje u laboratorijskim vježbama na zavodu za Fizikalnu kemiju kao demonstrator te je dvije godine za redom sudjelovala na Festivalu znanosti pod vodstvom dipl. ing. chem. Denisa Sačera.

Od 2013. godine aktivna je članica Akademskog zbora „Ivan Goran Kovačić“.