

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nikola Mihaljević

UPRAVLJANJE MREŽOM SUPERKONDENZATORA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Prof. dr. sc. Zoran Mandić

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

Dr. sc. Davor Antić

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Zagreb, srpanj 2017.

SAŽETAK

U ovom radu provedeno je testiranje serijskog spoja dva komercijalna superkondenzatora (Maxwell BCAP0650) *nominalnog kapaciteta* 650 F te *nominalnog napona* 2,7 V. Testiranje se je provodilo opetovanim punjenjem i pražnjenjem serijskog spoja kondenzatora konstantnom *strujom* od 9 A u području *napona* od 1,35 – 2,70 V na pojedinom kondenzatoru i to za slučaj kad nema upravljanja serijskog spoja i za slučaj s upravljanjem serijskim spojem kondenzatora. Ovim rješenjem automatski se prilikom punjenja superkondenzatora uključuje *struja* pražnjenja iznosa 250 mA kad *napon* na pojedinačnom superkondenzatoru dostigne vrijednost od 2,5 V. Rezultati su pokazali da upravljački sklop djeluje na smanjenje odstupanja *napona* između dva kondenzatora.

Ključne riječi: Maxwelllovi superkondenzatori, *kapacitet*, *struja*, *napon*, serijski spoj kondenzatora

ABSTRACT

In this work the testing of two supercapacitors (Maxwell BCAP700) with *capacitance* of 700 F and nominal *voltage* of 2,7 V was carried out. The 9 A constant *current* charging/discharging through a 100 cycles was used in the *voltage* range of 1,35 – 2,7 V per supercapacitor. Maximum *voltage* on each supercapacitor was monitored in the case with operating supercapacitor management and without it. The management solution involves automatic drawing of 250 mA discharge *current* as soon as the *voltage* of 2,5 V was achieved at single supercapacitor. The obtained results showed that the supercapacitor management actively balances the *voltages* on each supercapacitors keeping them close enough to ensure reliability of operation in practical settings.

Keywords: Maxwells supercapacitors, *capacitance*, *current*, *voltage*, serial connection of capacitors

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	2
2.1.SUPERKONDENZATORI.....	2
2.2.METODE TESTIRANJA SUPERKONDENZATORA.....	4
2.2.1.Fizikalne veličine koje opisuju kvalitetu superkondenzatora.....	5
2.2.2.Učinkovitost punjenja i pražnjenja superkondenzatora.....	6
2.2.3.Metodologija testiranja surerkondenzatora.....	7
2.3.UPRAVLJANJE MREŽOM SUPERKONDENZATORA.....	10
3.EKSPERIMENTALNI DIO.....	14
3.1.Cilj i svrha rada.....	14
3.2.Karakteristike ispitivanih superkondenzatora.....	14
3.3.Procedura upravljanja.....	15
3.4.Procedura testiranja.....	15
4.REZULTATI I RASPRAVA.....	17
5.ZAKLJUČAK.....	20
6.SIMBOLI.....	21
7.LITERATURA.....	22
8.ŽIVOTOPIS.....	23

1.UVOD

Superkondenzatori ili elektrokemijski kondenzatori su elektrokemijski spremnici energije koji skladište *naboj* putem razdvajanja *naboja* na granici faza kruto/tekuće. Konstrukcija superkondenzatora je slična konstrukciji galvanskog članka jer se sastoji od dvije elektrode ali za razliku od galvanskih članaka, prilikom nabijanja/praznjenja superkondenzatora ne dolazi do odvijanja elektrokemijskih reakcija. Zbog vrlo velike specifične površine koju mogu postići neki materijali, poglavito oni koji se dobivaju od različitih modifikacija ugljika, postižu se vrlo visoki specifični *kapaciteti* međufaznih površina. Uobičajeni specifični *kapaciteti* visoko-poroznog aktivnog ugljika iznose oko 200 F g-1, a kod nekih materijala kao što je RuO₂ specifični *kapaciteti* premašuju i vrijednosti od 700 F g-1. Budući da se elektrokemijske reakcije ne odvijaju na elektrodama za vrijeme rada, kod superkondenzatora se ne javljaju gubitci koji nastaju uslijed aktivacijske i koncentracijske polarizacije elektroda što u praksi znači da se superkondenzatori mogu puniti i prazniti puno većim *strujama* u usporedbi s galvanskim člancima.

Navedena svojstva superkondenzatora otvaraju mogućnost njihove upotrebe kao uređaja velike *snage* u širokom spektru primjena u industriji, tehnologiji i znanosti. Između ostalog, primjene obuhvaćaju električna i hibridna prometala, transportne primjene, primjene u neprekidnim sustavima napajanja, te u mobilnim uređajima kao što su mobiteli, laptopi i slično. Primjene pokrivaju veliki raspon *snaga*, od milivatnog područja pa sve do primjena koje zahtijevaju snagu u kilovatima.

Budući da *nominalni napon* na pojedinačnim superkondenzatorima rijetko prelazi 3 V vrlo često ih je potrebno spajati u mreže sa serijskim i/ili paralelnim kombinacijama kako bi se povećala mogućnost skladištenja *energije* i raspoloživa *snaga*. Stoga je potrebno prilikom odabira i primjene superkondenzatora voditi računa o tome kakve su karakteristike odabranih kondenzatora.

Najvažnije karakteristike superkondenzatora su *kapacitet*, *nominalni napon*, *unutarnji otpor* i sposobnost zadržavanja *napona*. Druga važna stvar na koju je potrebno obratiti pažnju prilikom spajanja više superkondenzatora u mrežu je da svaka takva mreža mora imati razvijen sustav upravljanja da ne bi došlo do značajnog odstupanja *napona*, tj. nabijenosti pojedinih komponenti. Takva odstupanja koliko god ona bila mala mogu nakon nekoliko radnih ciklusa dovesti do potencijalno opasnih situacija koje mogu voditi čak i do eksplozije pojedinih dijelova.

Cilj ovog rada je provjeriti sustav upravljanja superkondenzatorima koji je nabavljen od firme Maxwell. Za tu svrhu dva superkondenzatora (BCAPO650 kapaciteta 650 F) spojena su u seriju te je provedeno 100 ciklusa punjenja i pražnjenja *strujom* od 9 A. Praćeni su vršni *naponi* na pojedinačnim superkondenzatorima prilikom punjenja i pražnjenja superkondenzatora s uključenim upravljanjem i bez njega.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. SUPERKONDENZATORI

Kondenzatori su uređaji koji pohranjuju *električni naboj*. Elektrokemijski kondenzatori ili superkondenzatori pohranjuju *električni naboj* u električnom dvosloju na granici faza ugljikove elektrode i tekućeg elektrolita. Jednostavan elektrokemijski kondenzator se može konstruirati umetanjem dva električna vodiča u čašu koja sadrži elektrolit, na primjer dvije ugljične šipke u slanoj vodi. U početku nema mjerljivog *napona* između dvije šipke, ali kada je preklopnik zatvoren i baterija uzrokuje protok *struje* od jedne elektrode prema drugoj, dolazi do razdvajanja *naboja* na dvjema granicama faza. Kao rezultat nastaju dva serijski spojena kondenzatora. Nakon otvaranja preklopnika, *napon* na stezaljkama ostaje relativno stabilan što znači da je *naboj* a sukladno tome i *energija* pohranjena.



Slika 1. Električni dvoslojni kondenzator konstruiran umetanjem dvije elektrode u čašu.

Potencijali izdvajanja elektrolita ograničavaju nominalni *napon* elektrokemijskog kondenzatora (u pravilu napon iznosi od 1 do 3 V po članku a ovisi o vrsti elektrolita i elektrodom materijalu). Taj *napon* je općenito znatno manji od *nabona* koji se postižu kod konvencionalnih dielektričnih i elektrolitskih kondenzatora. Stoga, u mnogim praktičnim primjenama elektrokemijski kondenzatori moraju biti serijski povezani, slično galvanskim člancima, da bi mogli odgovoriti na zahtjeve primjene.

Bitna razlika između galvanskih članaka i elektrokemijskih kondenzatora je to da galvanski članci pohranjuju *energiju* u cijeloj *masi* elektrode dok elektrokemijski kondenzatori pohranjuju *energiju* samo na granici faza elektroda/elektrolit. Raspoloživa *snaga* je kod galvanskih članaka ograničena reakcijskom kinetikom i brzinom prijenosa tvari, dok se kod superkondenzatora ne odvijaju elektrokemijske reakcije pa je u pravilu *struja* a prema tome i *snaga* puno veća.

Većina galvanskih članaka održava relativno konstantan *napon* za vrijeme rada zbog termodinamike elektrokemijskih reakcija a posljedica toga je problem određivanja stanja napunjenosti. S druge strane, radni *napon* kondenzatora se linearno mijenja s stupnjem ispražnjenosti pa se stanje napunjenosti kondenzatora može precizno izmjeriti.

Nepostojanje elektrokemijskih reakcija također znači da kod elektrokemijskih kondenzatora nema promjene *volumena* i mehaničkih deformacija za vrijeme rada što omogućuje puno veći radni vijek nego što je slučaj kod galvanskih članaka. Stoga se superkondenzatori primjenjuju kao spremnici *energije* u primjenama kad je potrebno osigurati veliki broj ciklusa punjenja i pražnjenja kao što je npr. u sklopovima za skladištenje *energije* prilikom regenerativnog kočenja.

Osim kondenzatora temeljenih na skladištenju *naboja* u električnom dvosloju, postoje i superkondenzatori čiji se skladištenja *naboja* temelji na elektrokemijskim reakcijama slično kao i u galvanskim člancima. Zbog toga se takvi superkondenzatori nazivaju pseudokondenzatori a materijali koji se primjenjuju u njima kao aktivne elektrode moraju imati vrlo brzu kinetiku izmjene *naboja* te elektrokemijske karakteristike koje odgovaraju ugljikovim elektrodama. Materijali koji pokazuju pseudokapacitivne karakteristike najčešće su vodljivi polimeri te neki oksidi prijelaznih metala. Najpoznatiji pseudokapacitivni materijal je rutenijev dioksid koji može dosegnuti *kapacitete* veće i od 800 F/g. Rutenijev dioksid je oksid plemenitog metala i preskup je za većinu praktičnih primjena pa se danas veliki naglasak stavlja na razvoj jeftinijih pseudokapacitivnih materijala.

Najstariji elektrokemijski kondenzatori predstavljeni prije 38 godina bili su simetričnog dizajna (dvije identične elektrode) u vodenom elektrolitu, H₂SO₄ ili KOH, koji su ograničili operativni *napon* ćelije na približno 1,2 V po ćeliji. U drugoj generaciji elektrokemijskih kondenzatora, upotreba organskih elektrolita, u pravilu kvarterna amonijeva sol otopljena u organskom otapalu kao što je propilen karbonat ili acetonitril, je dovela do povećanja nominalnog *nabona* sa 0,9 V do 2,3-3,0 V po članku.

Osim superkondenzatora koji se sastoje od dvije identične elektrode (simetrični superkondenzatori), postoje i nesimetrični kondenzatori koji se sastoje dvije različite elektrode pri čemu je najčešće jedna elektroda ugljikova elektroda koja skladišti *naboj* u električnom dvosloju a druga elektroda napravljena od pseudokapacitivnog materijala. Kod nesimetričnog superkondenzatora, kapacitet pseudokondenzatorske elektrode je općenito mnogostruko veći od *kapaciteta* elektrode koja skladišti *naboj* u električnom dvosloju. U usporedbi ova dva dizajna, simetričnog i nesimetričnog, asimetrični dizajn predviđa točno dvostruki *kapacitet* simetričnog dizajna. To se događa jer je *potencijal* pseudokapacitivne

elektrode približno konstantan za vrijeme punjenja i pražnjenja. Također, operativni *napon* asimetričnog dizajna je veći, unatoč tome što dvije elektrode imaju različit mirujući *potencijal*. Oba faktora doprinose većoj *energetskoj gustoći* nego što može biti ostvarena simetričnim dizajnom.

Nekoliko elektrokemijskih kondenzatora asimetričnog dizajna je razvijeno koristeći interkalatorske elektrode litijevog iona u organskom elektrolitu pri 3,8 V ili ugljičnu elektrodu s olovovim dioksidom koristeći sumpornu kiselinu kao elektrolit.

Daljnja istraživanja su posvećena asimetričnim elektrokemijskim kondenzatorima zbog njihovih atraktivnih osobina.

2.2. METODE TESTIRANJA SUPERKONDENZATORA

2.2.1. Fizikalne veličine koje opisuju kvalitetu superkondenzatora

Testiranje superkondenzatora je važno da bi se ispitale njegove karakteristike ili u svrhu odabira za odgovarajuću primjenu ili prilikom razvoja superkondenzatora s novim i naprednim elektrodnim materijalima.

Postoji nekoliko važnih veličina koje su važne za rad i primjenu superkondenzatora. Najčešće uspoređivane i dvije najvažnije veličine su *unutarnji otpor* kondenzatora, R_s , i njegov *kapacitet*, C . *Kapacitet* je mjera količine *električnog naboja* kojeg kondenzator može pohraniti pri određenom *naponu*. *Kapacitet* možemo izračunati prema sljedećem izrazu:

$$C=Q/U \quad (1)$$

$$Q=It \quad (2)$$

Unutarnji otpor je ekvivalentni serijski otpor kondenzatora koji se sastoji od otpora elektroda, priključnih vodova i otpora elektrolita. Ograničava maksimalnu *struju* punjenja/pražnjenja, a time i raspoloživu *snagu*.

Energija, W , koju je moguće pohraniti u kondenzatoru bit će to veća što su veći *napon* i *kapacitet*, prema jednadžbi:

$$W= 1/2QU=1/2Q^2/C=1/2CU^2 \quad (3)$$

Iz gornje jednadžbe proizlazi da je za skladištenu *energiju* puno važnije postići visoki *nominalni napon* nego povećanje *kapaciteta* jer skladištena *energija* ovisi o kvadratu *napona*.

Maksimalna snaga, P , predstavlja količinu *energije* koja se može otpustiti u jedinici *vremena*. Može se izračunati preko sljedeće jednadžbe:

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

Često se *kapacitet* superkondenzatora, *energija* i *snaga* izražavaju kao specifične veličine, ili po jedinici *mase* ili po jedinici *volumena*.

Osim navedenih veličina važne karakteristike superkondenzatora su samopražnjenje i energijska učinkovitost. Samopražnjenje je količina *naboja* koju kondenzator spontano gubi kad je strujni krug otvoren. Izražava se preko *otpora* samopražnjenja.

Energijska učinkovitost predstavlja omjer dobivene *energije* i *energije* uložene prilikom punjenja kondenzatora. Računa prema sljedećoj jednadžbi:

$$E_f = W_d / W_c \quad (5)$$

Gdje je:

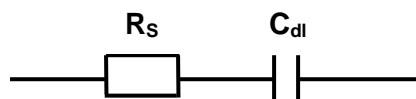
E_f -> *energetska učinkovitost*(%)

W_d -> *pražnjena električna energija* (J)

W_c = *uložena električna energija* (J)

2.2.2. Učinkovitost punjenja i pražnjenja superkondenzatora

Najjednostavnija nadomjesna shema superkondenzatora se sastoji od serijskog spoja kondenzatora *kapaciteta* C i *unutarnjeg otpora*, R_s (slika 2).



Slika 2. Nadomjesna shema superkondenzatora

Budući da *struja* prilikom punjenja i pražnjenja prolazi i kroz *omski otpornik*, jedan dio *električne energije* koji je skladišten u superkondenzatoru se gubi u obliku *Joulove topline*. Udio izgubljene *električne energije* ovisi o *narinutoj struji*.

Naboj Q nakon punjenja ili pražnjenja za vrijeme t pri konstantnoj *struji* I , *pohranjenoj energiji* W , i *izgubljenoj energiji* L zbog *otpora* R su dani jednadžbama (2),(3),

$$Q = It \quad (2)$$

$$W = 1/2 Q^2 / C \quad (3)$$

$$L = I^2 R t = R Q^2 / t \quad (6)$$

Kada se kondenzator puni ili prazni pri punom *kapacitetu* pri konstantnoj *struji* prema jednadžbi (3) ili (6), *energetska učinkovitost* P_c za punjenje ili P_d za pražnjenje dana je jednadžbom (7) ili (8) ,gdje je R *unutarnji otpor*, a C *kapacitet* kondenzatora.

$$P_c = W/(W+L) = t/(t+2RC) \quad (7)$$

$$P_d = (W-L)/W = 1 - (2RC)/t \quad (8)$$

U ovom standardu, učinkovitost za punjenje ili pražnjenje je predložena kao 95%-tna nakon egzotermičkog efekta. Vrijeme t potrebno za punjenje pri 95%-tnoj učinkovitosti je dano jednadžbom (9) koja je izvedena iz jednadžbe (7).

$$t = 38 RC \quad (9)$$

Naboj Q pohranjen u kondenzatoru je produkt kapaciteta C i napona punjenja U , što dovodi do jednadžbe (1). Struja I_c koja je potrebna za punjenje pri 95%-tnoj učinkovitosti je dana jednadžbom (10) koja je izvedena iz jednadžbi (1), (2) i (9).

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

$$I_c = U/(38 R) \quad (10)$$

Slično, vrijeme t potrebno za 95%-tno pražnjenje dano je jednadžbom (11) koja je izvedena iz jednadžbe (8). Struja I_d koja je potrebna za pražnjenje pri 95%-tnoj učinkovitosti dana je jednadžbom (12).

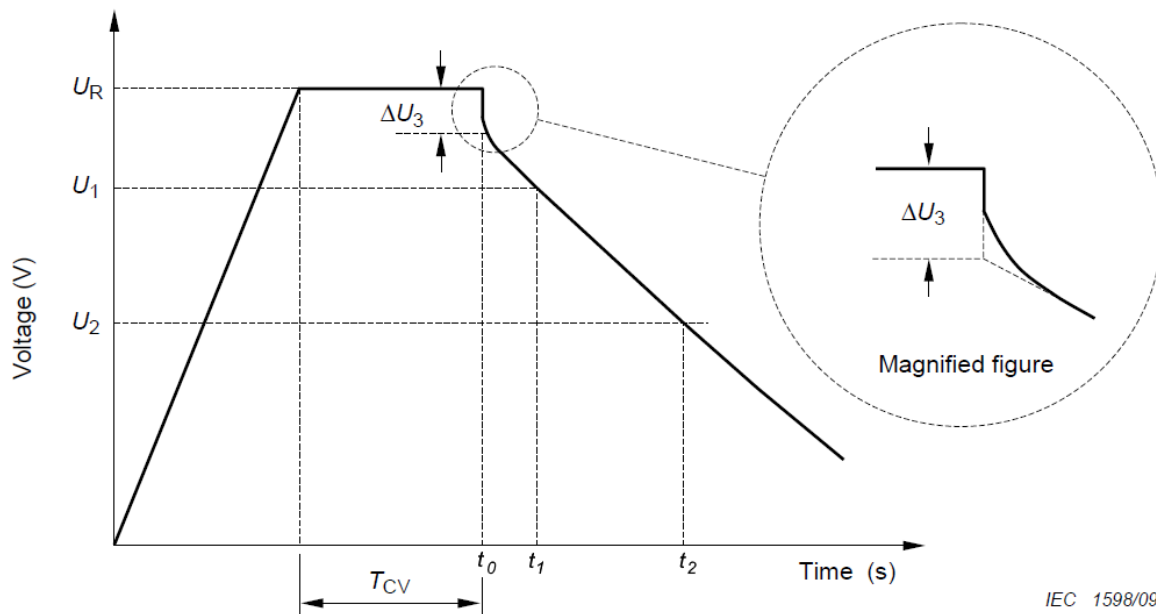
$$t = 40 RC \quad (11)$$

$$I_d = U/(40 R) \quad (12)$$

2.2.3 Metodologija testiranja superkondenzatora

Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna snaga

Kapacitet i unutarnji otpor se određuju punjenjem i pražnjenjem kondenzatora konstantnom strujom (slika 3).



Slika 3. Ovisnost *napona* o *vremenu* za punjenje i pražnjenje superkondenzatora konstantnom *strujom*.

Na temelju naponskog odziva danog na slici 3, kapacitet se može izračunati pomoću jednadžbe (13).

$$C = 2W / [(0,9U_R)^2 - (0,7U_R)^2] \quad (13)$$

C je *kapacitet (F)* kondenzatora

$W \rightarrow$ izmjerena potrošena *energija (J)* od početka izračunavanja *napona* ($0,9U_R$) do kraja proračuna *napona* ($0,7U_R$)

$U_R \rightarrow$ *nominalni napon (V)*

Unutarnji otpor se može izračunati iz pada *napona*:

$$R = \Delta U_3 / I_d \quad (14)$$

$R \rightarrow$ *unutarnji otpor (ohm)* kondenzatora

$I_d \rightarrow$ *struja pražnjenja* kondenzatora (A)

$\Delta U_3 \rightarrow$ *nagli pad napona* na samom početku pražnjenja

Maksimalna snaga se može izračunati iz vrijednosti *unutarnjeg otpora* pomoću jednadžbe 15.

$$P_{dm}=0,25 U_R^2/(RM) \quad (15)$$

P_{dm} -> maksimalna gustoća kondenzatora (W/kg)

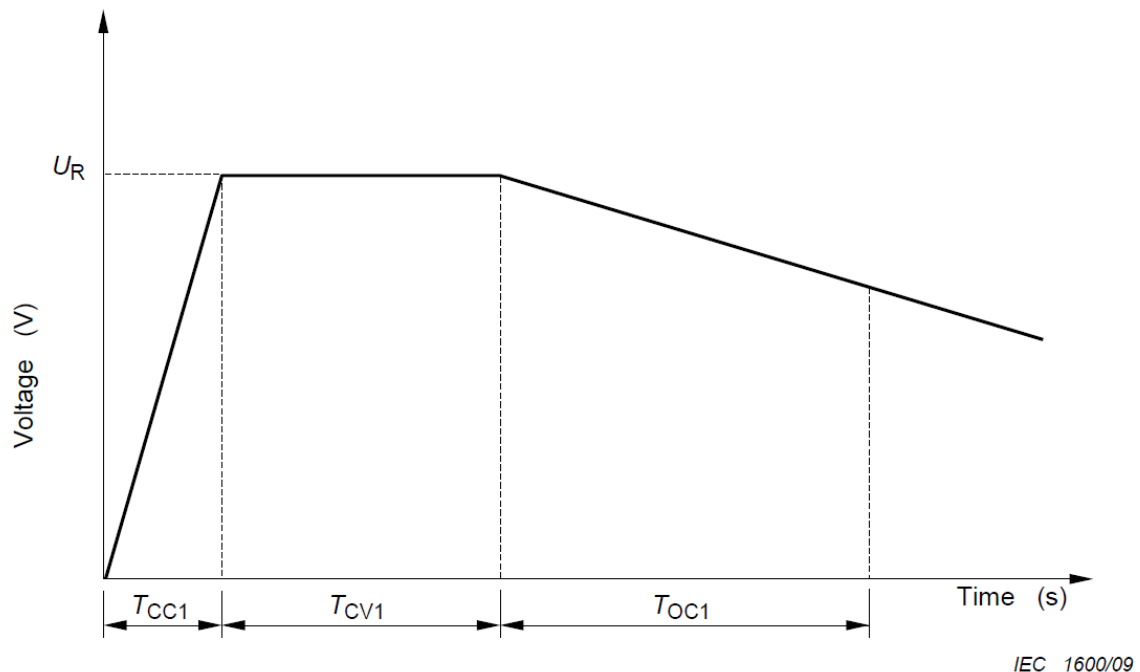
U_R -nominalni napon(V)

R -> izračunati unutarnji otpor(ohm)

M -> masa kondenzatora(kg)

Samopražnjenje superkondenzatora

Samopražnjenje superkondenzatora se tipično određuje mjerenjem *napona* nakon 72 h stajanja na otvorenom krugu. U tu svrhu se superkondenzator nabije na *nominalni napon* prema slici 3.



Slika 4. Vremenski oblik promjene *napona* prilikom testiranja samopražnjenja

Samopražnjenje se izražava u postocima prema formuli:

$$A=(U_k/ U_R) *100 \quad (16)$$

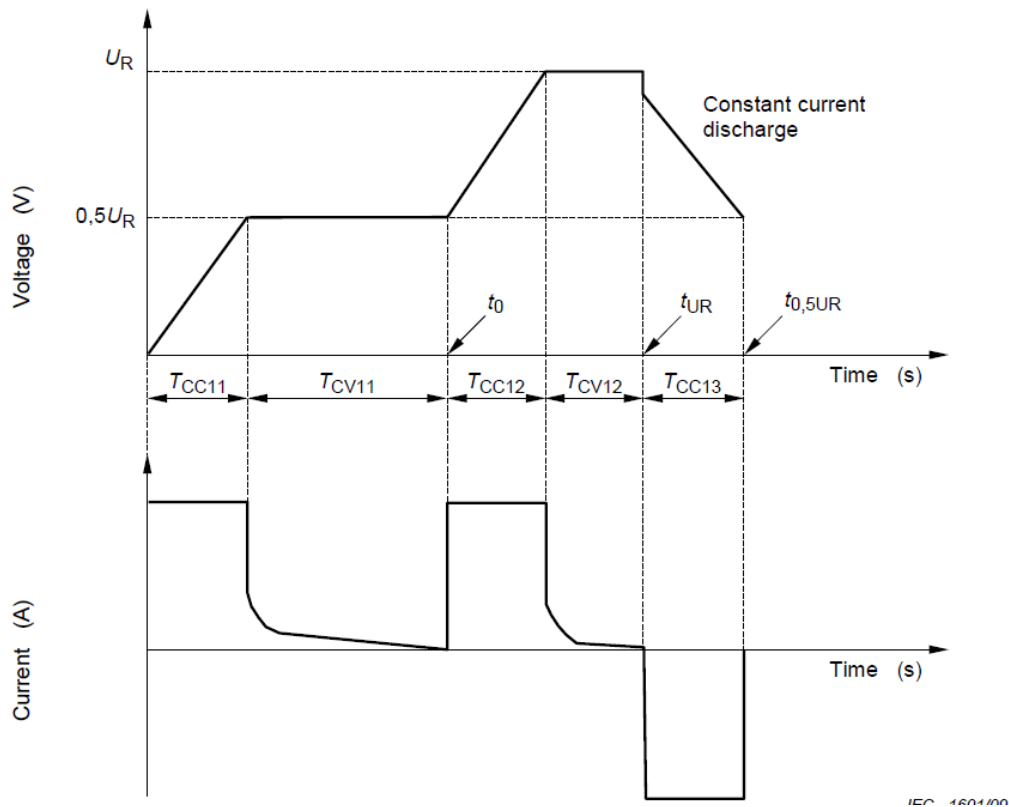
A -> postotak održivog *napona*(%)

U_k -> *krajnji napon* između otvorenih završetaka kondenzatora nakon 72 sata (V)

U_R -> *nominalni napon*(V)

Energetska učinkovitost

Energetska učinkovitost može biti dobivena jednadžbom baziranom na ovisnosti *napon-vrijeme* i *struja-vrijeme* između $0,5 U_R$ i U_R (slika 5).



Slika 5. Ovisnost *napona o vremenu* za vrijeme određivanja energetske učinkovitosti punjenjem i pražnjenjem superkondenzatora.

$$E_f = W_d / W_c$$

E_f -> energetska učinkovitost (%)

W_d -> pražnjena električna energija (J)

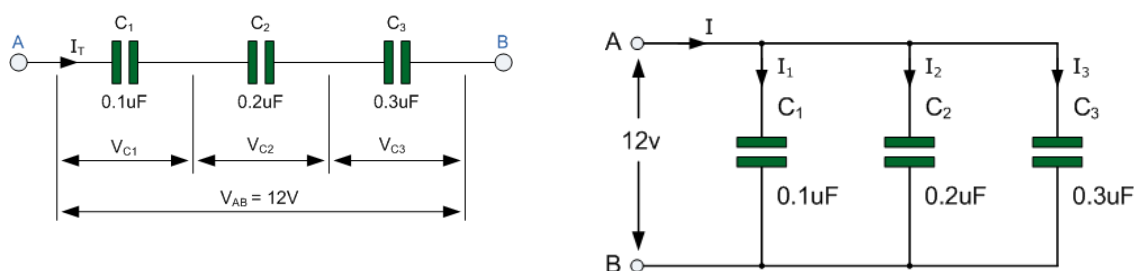
W_d možemo dobiti preko integrala

$$W_d = \int_{t_{UR}}^{t_{0,5UR}} I_d U(t) dt \quad (17)$$

$$W_c = \int_{t_0}^{t_{UR}} I_c U(t) dt \quad (18)$$

2.3. UPRAVLJANJE MREŽOM SUPERKONDENZATORA

Napon pojedinačnog superkondenzatora je ograničen vrstom elektrode i sastavom elektrolita. U pravilu ovi *naponi* iznose maksimalno do 2,7-2,8 V i često nisu dovoljni za primjenu u različitim područjima znanosti i tehnologije koja zahtijevaju puno veće *napone*. Da bi se osigurao potreban *napon* i *energija* često se superkondenzatori povezuju u serijske ili paralelne slogove ali i u njihovu serijsko/paralelnu kombinaciju. Serijskom kombinacijom superkondenzatora se povećava *napon* a paralelnom kombinacijom *kapacitet* (Slika 6).



Slika 6. (a) serijska kombinacija superkondenzatora, (b) paralelna kombinacija superkondenzatora. Označiti na slici (a) i (b)

Kod serijskog spoja kondenzatora *naboji* na svakom pojedinom kondenzatoru bit će identični pa su odgovarajući *naponi* dani:

$$U_1 = Q/C_1, \quad U_2 = Q/C_2, \quad U_3 = Q/C_3,$$

$$U = U_1 + U_2 + U_3,$$

$$Q/C_s = Q/C_1 + Q/C_2 + Q/C_3,$$

Odnosno:

$$1/C_s = 1/C_1 + 1/C_2 + 1/C_3.$$

Recipročna vrijednost *kapaciteta* serijski spojenih kondenzatora jednaka je sumi recipročnih vrijednosti *kapaciteta* pojedinih kondenzatora.

Kod paralelnog spoja se svi kondenzatori nalaze na istome *naponu*.

$$Q_1 = C_1 U, \quad Q_2 = C_2 U, \quad Q_3 = C_3 U,$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3,$$

$$C_p U = C_1 U + C_2 U + C_3 U,$$

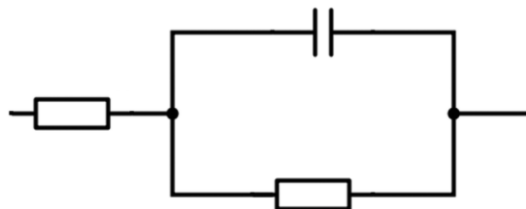
odnosno

$$C_p = C_1 + C_2 + C_3.$$

Kapacitet paralelno spojenih kondenzatora jednak je zbroju *kapaciteta* pojedinih kondenzatora.

Praktični problem koji se javlja prilikom primjene superkondenzatorskih slogova je osjetljivost superkondenzatora na *napone* veće od dopuštenih. *Naponi* viši od nominalnih uzrokuju razgradnju otapala i elektrolita što dovodi do gubitka svojstava, pada *kapaciteta* a u nekim slučajevima moguće je da dođe i do eksplozije. Budući da je tehnološki nemoguće proizvesti superkondenzatore potpuno istoga *kapaciteta*, dovođenje *napona* na superkondenzatorski slog rezultirat će različitim raspodjelom *napona* na pojedinim superkondenzatorima. Tolerancija *kapaciteta* superkondenzatora istog proizvođača iznosi najčešće 1 do 2 %. Npr. ukoliko imamo serijski spojeno 20 kondenzatora inicijalno napunjenih do 50 volti, u idealnom slučaju *napon* bi se trebao razdijeliti ravnomjerno, tako da je svaki kondenzator napunjen do 2,5 volti. U praksi *kapaciteti* jediničnih ćelija odstupaju jedni od drugih pa će posljedično ćelija s većim *kapacitetom* biti punjena do manjeg *napona*, a ćelija s manjim *kapacitetom* biti punjena do većih *napona*. Prosječni *napon* će i dalje biti 2,5 volti (50 volti/20 ćelija).

Drugi razlog odstupanja *napona* na pojedinim superkondenzatorima u slogu je pojava samopražnjenja. Samopražnjenje se može predstaviti paralelnom kombinacijom *kapaciteta* kondenzatora i *otpora* kroz koji teče *struja*. Ovaj otpornik je promjenjivi i ovisi o *naponu* (slika 7).

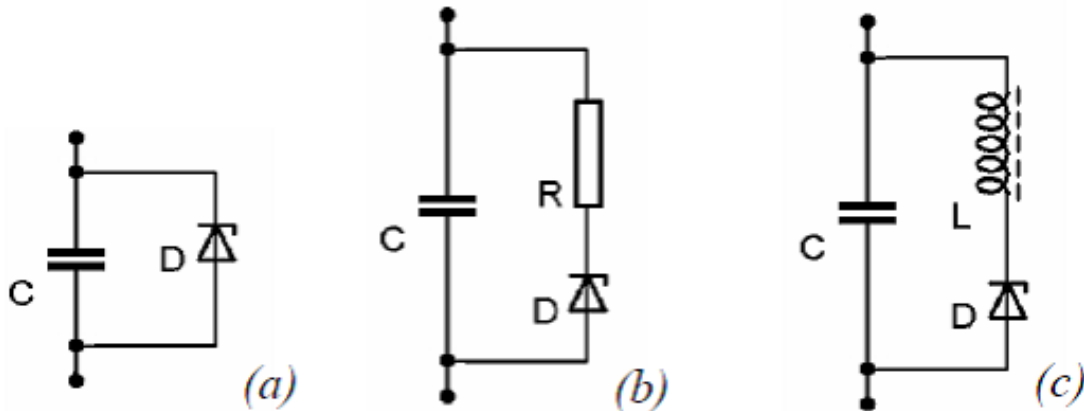


Slika 7. Samopražnjenje kondenzatora preko paralelno spojenog otpornika.

Odstupanja *napona* pojedinih superkondenzatora mogu uzrokovati velike probleme u radu energetske sustava jer se ova odstupanja, bez obzira koliko bila mala, akumuliraju s vremenom. Ukoliko prekoračanje maksimalnog *napona* na pojedinim kondenzatorima bude dovoljno veliko dolazi do skraćivanja vremena života, a u najgorem slučaju, i do njegovog trenutnog uništenja. Ako dođe do uništenja superkondenzatora, višak *napona* će se raspodijeliti na ostale serijski spojene superkondenzatore te će dogoditi i njihovo uništenje. Stoga je potrebno ograničiti *napone* na svakom pojedinom superkondenzatoru što se čini paralelnim spajanjem regulacijskog sklopovlja svakoj ćeliji superkondenzatorskog sloga.

Postoje tri vrste spajanja regulacijskog sklopovlja: pasivno, aktivno i uključivanjem dodatne ćelije superkondenzatora. Za rad aktivnog sklopovlja je potrebna *energija*, dok za rad pasivnog te za dodatnu ćeliju superkondenzatora nije. Kod pasivnog upravljanja, određuje se

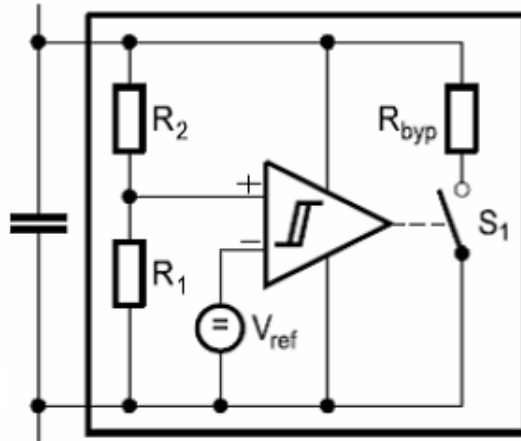
trenutak kad je *napon* na superkondenzatoru postigao maksimalnu vrijednost kad se sva nadolazeća *energija* preusmjeri prema drugom superkondenzatoru. Postoji nekoliko rješenja pasivne regulacije koji uključuju Zener diodu i prikazani su na slici 8.



Slika 8. Pasivno sklopovlje za izjednačavanje *napona*: a) sklop sa Zener diodom; b) sklop sa Zener diodom i otpornikom; c) sklop sa Zener diodom i zavojnicom

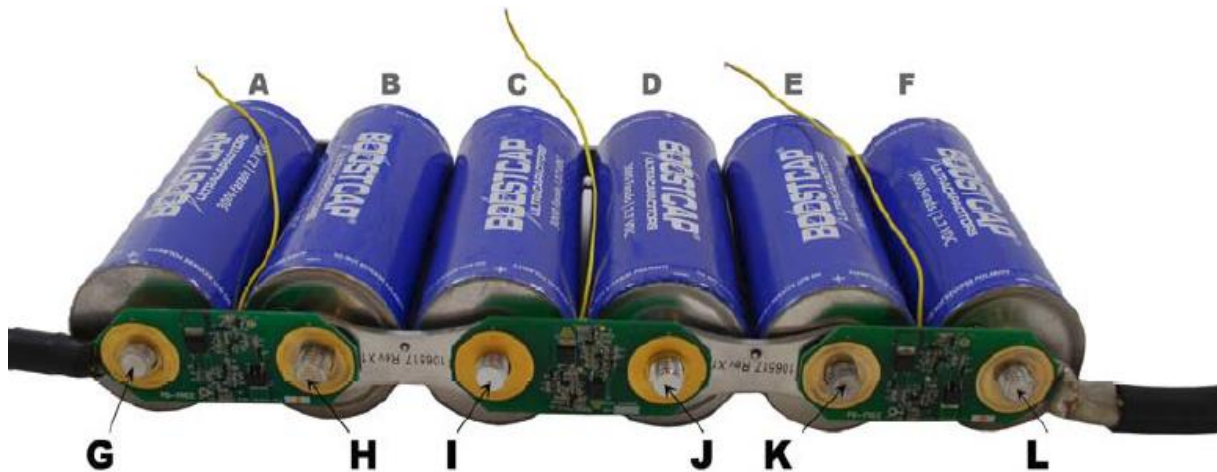
Za aktivnu regulaciju *napona* na superkondenzatoru potrebna je *energija*. Energetski gubici će biti mali, a pouzdanost regulacije u odnosu na pasivnu regulaciju značajno će porasti.

Prvi primjer aktivne regulacije *napona* na superkondenzatoru prikazan je slikom 9. *Rad* ovoga sklopa temelji se na usporedbi *napona* na superkondenzatoru preko naponskog djelila izvedenog pomoću otpornika R_1 i R_2 s referentnim *naponom* V_{ref} . Otpornici trebaju imati približno jednake i što veće iznose kako bi se smanjili gubici sklopovlja za regulaciju. Tada bi referentni *napon* V_{ref} morao imati dvostruko manju vrijednost od maksimalnog dopuštenog *napona* na superkondenzatoru. Kada *napon* na otporniku R_1 poprimi vrijednost veću od referentnog *napona*, na superkondenzatoru se nalazi *napon* veći od maksimalnog dopuštenog. Tada komparator, izveden pomoću operacijskog pojačala, na izlazu daje upravljački signal koji uzrokuje zatvaranje sklopke S_1 . Zatvaranjem sklopke dolazi do preusmjeravanja toka *energije* preko otpornika R_{byp} prema sljedećem superkondenzatoru. Uloga otpornika R_{byp} jest ograničavanje *struje* kroz sklopku koja je najčešće izvedena pomoću tranzistora. Vrijednost otpornika R_{byp} je mala, no bez njega bi došlo do pojave *struje* velikog iznosa koja bi prouzrokovala uništenje tranzistora.



Slika 9. Aktivno sklopovlje za izjednačavanje *napona*: sklop s operacijskim pojačalom

Jedno od rješenja aktivnog upravljanja slogom superkondenzatora je dala kompanija Maxwell technologies. Ovim rješenjem automatski se prilikom punjenja superkondenzatora uključuje *struja* pražnjenja iznosa 250 mA kad *napon* na pojedinačnom superkondenzatoru dostigne vrijednost od 2,6 V. Pločice za upravljanje se postavljaju na svaki par superkondenzatora kako je prikazano na slici 10.



Slika 10. Upravljački sklop superkondenzatora (Maxwell technologies).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Cilj i svrha rada

U ovom radu provedeno je testiranje serijskog spoja dva komercijalna superkondenzatora.

Testiranje se je provodilo opetovanim punjenjem i pražnjenjem serijskog spoja kondenzatora konstantnom *strujom* od 9 A u području *napona* od 1,35 – 2,70 V na pojedinom kondenzatoru i to za slučaj kad nema upravljanja serijskim spojem i za slučaj s upravljanjem serijskim spojem kondenzatora.

Iz dobivenih rezultata potrebno je odrediti karakteristike ispitivanih superkondenzatora te komentirati utjecaj upravljanja na dobivene odzive.

3.2. Karakteristike ispitivanih superkondenzatora

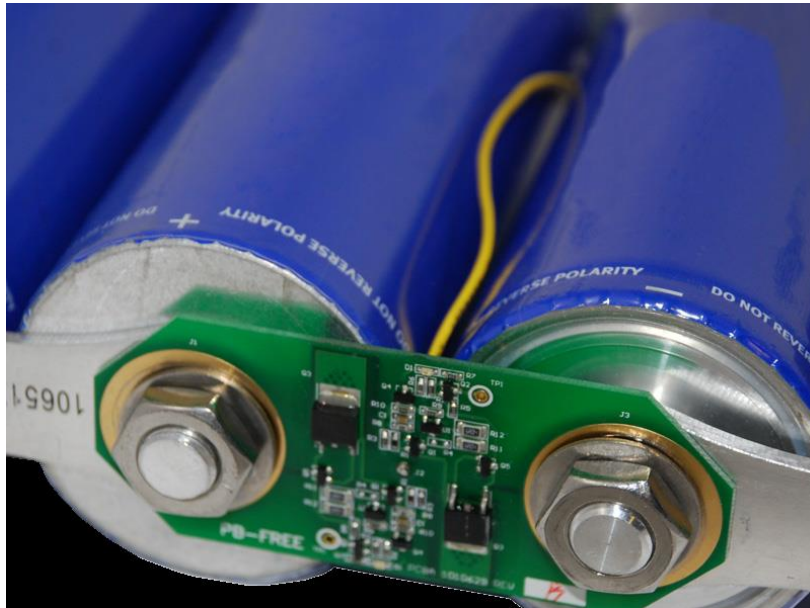
Testiranje suprekondenzatora provedeno je na serijskom spoju dva komerijalna superkondenzatora (Maxwell BCAP700) nominalnog *kapaciteta* 700 F te *nominalnog napona* 2,7 V. Karakteristike ispitivanih superkondenzatora date su u Tablici 3.1

Tablica 3.1. Karakteristike ispitivanih superkondenzatora

<i>Nominalni napon</i>	2,7 V
<i>Kapacitet</i>	650 F
<i>Specifična snaga</i>	6,8 kW/ kg
<i>Specifična energija</i>	4,1 Wh/ kg
<i>Pohranjena energija</i>	0,66 Wh
<i>Struja kratkog spoja</i>	3400 A
<i>Toplinski otpor</i>	6,5 °C/ W
<i>Toplinski kapacitet</i>	190 J/ °C
<i>Maksimalna konstantna struja ($\Delta T=15^{\circ}C$)</i>	54 A
<i>Maksimalna konstantna struja ($\Delta T=40^{\circ}C$)</i>	88 A
<i>Minimalna radna temperatura</i>	-40 °C
<i>Maksimalna radna temperatura</i>	65 °C
<i>Struja samopražnjenja pri 25 °C</i>	1,5 mA

3.3. Procedura upravljanja

Upravljanje u ovom radu realizirano je instalacijom Maxwell-ovog elektroničkog sklopa koji povezuje dva superkondenzatora spojena u seriju (slika 11). Elektronički sklop prati *napone* na kondenzatorima i ograničava njihov porast iznad *nominalnog napona* od 2,7 V. Kad *napon* dosegne vrijednost od 2,6 V uključuje se strujni krug kojim se superkondenzator prazni konstantnom *strujom* od približno 250 mA. Kad su pojedine ćelije balansirane, isključuje se strujni krug a sam sustav upravljanja ne troši više od 60 μ A.



Slika 11. Elektronički sklop za upravljanje superkondenzatorima

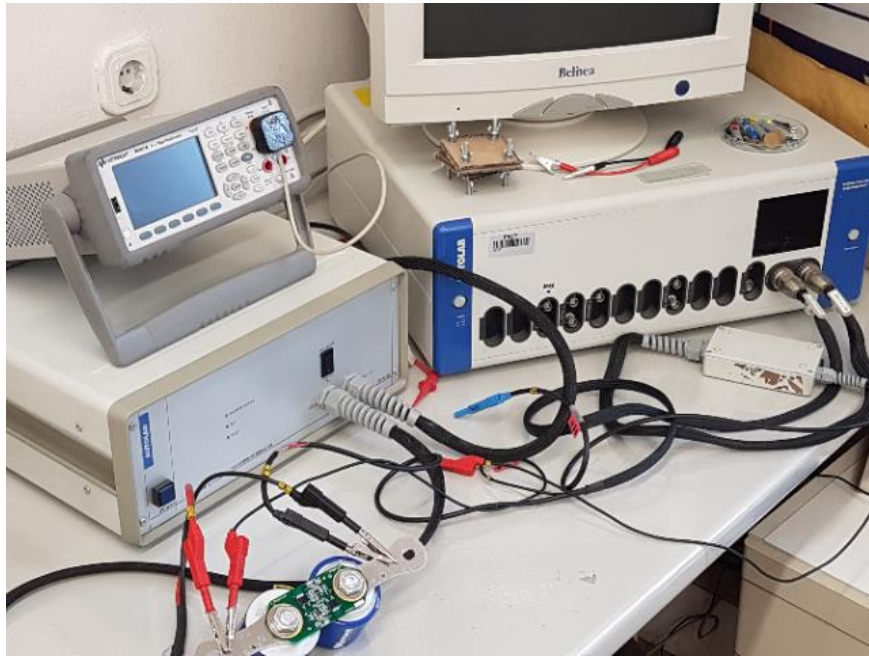
3.4. Procedura testiranja

Testiranje upravljačkog sklopa provedeno je punjenjem i pražnjenjem superkondenzatora konstantnom *strujom* od 9 A u području *napona* između 1,35 – 2,7 V po jediničnoj ćeliji. Kao izvor *struje* korišten Autolab potenciostat PGSTAT100 firme EcoChemie uz pripadajući buster Bst10.

Naponi na pojedinim superkondenzatorima praćeni su odvojeno. *Napon* jednog superkondenzatora praćen je digitalnim multimetrom Keysight 34461A a *napon* drugog superkondenzatora se odredio iz razlike ukupnog *napona* na serijskom slogu i *napona* određenog na prvom superkondenzatoru.

Punjenje i pražnjenje superkondenzatora provodilo se kroz 100 uzastopnih ciklusa a rezultati su prikazani kao ovisnost *napona* o broju ciklusa za suprekondenzatore s i bez upravljačkog sklopa.

Na slici 12 je prikazan eksperimentalni postav testiranja superkondenzatora.



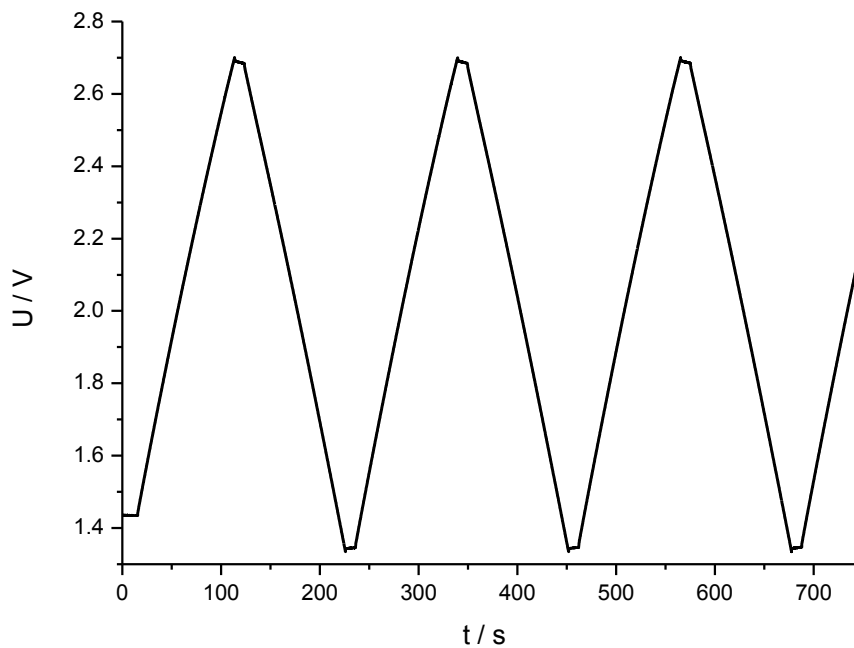
Slika 12. Eksperimentalni postav testiranja upravljanja superkondenzatorima

4. REZULTATI I RASPRAVA

Na slici 13 prikazana su prva tri ciklusa punjenja i pražnjenja konstantnom *strujom* od 9 A za dva serijski spojena superkondenzatora bez uključenog upravljanja. *Napon* kondenzatora se gotovo linearno mijenja u granicama *napona* testiranja od 1.35-2.70 V što ukazuje na gotovo idealno ponašanje. Malo odstupanje od linearnosti je posljedica diferencijalnog *kapaciteta* kondenzatora, tj. ovisnosti *kapaciteta* o *naponu*. Budući da se testirani kondenzatori temelje na skladištenju *naboja* u elektrokemijskom dvosloju na granici faza ugljik/elektrolit (EDL kondenzatori), ovisnost *kapaciteta* o *naponu* može biti posljedica jednog ili više različitih fenomena:

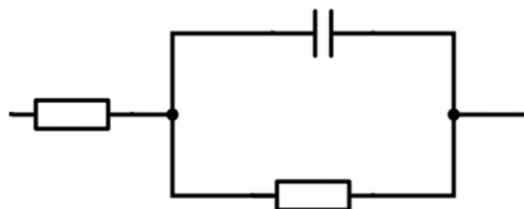
1. Budući da se visoki *kapaciteti* EDL kondenzatora postižu visokom poroznošću ugljikovih elektroda pri čemu *kapaciteti* mogu dosezati i do 200 F/g materijala, vrlo je važno da je cijela aktivna površina elektrode jednako dostupna ionima iz elektrolita što u praksi najčešće nije slučaj. Pore su različitih dimenzija od nano-, mikro- pa do makro veličina pa će i brzina difuzija i/ili migracije iona kroz pore biti različita što će ovisiti i o dimenzijama iona.
2. Elektroadni materijal je najčešće smjesa različitih komponenti što uključuje aktivni elektroadni materijal, čestice za povećanje vodljivosti kao što je npr. acetilensko crnilo i vezivo što je najčešće polimerni materijal kao što je npr. poli(viniliden fluorid) (PVDF). Ovisno o homogenosti smjese različita mjesta na elektrodi mogu posjedovati različitu električnu vodljivost pa i nabijanje i izbijanje neće biti jednoliko raspodijeljeno duž elektrode.
3. Zbog različitih kisikovih funkcionalnih skupina koje mogu postojati na površini ugljika može doći do redoks reakcija koje uzrokuju pojavu *pseudokapaciteta*. Drugim riječima oksidacijom/redukcijom ovih skupina nastaje dodatani *naboj* koji se može skladištiti na *površini* elektrode. Ove pseudokapacitivne reakcije su Faradayske reakcije čija *brzina* ovisi o *potencijalu* elektrode pa će i njihov doprinos ukupnom *kapacitetu* ovisiti o *naponu* na superkondenzatoru.

Koji od ovih fenomena uzrokuje odstupanje od linearnosti na krivulji punjenja i pražnjenja ovisi o samoj pripravi elektroda a moguće je i da je prisutno više ovih fenomena odjednom.



Slika 13. Tri ciklusa punjenja i pražnjenja Maxwellovih superkondenzatora *strujom* od 9 A

Između svake promjene polariteta *struje*, superkondenzatori su držani 10 s na otvorenom krugu. U tom slučaju se na slici 13 primjećuje i pojava samopražnjenja tj. pad *napona s vremenom*. Samopražnjenje se javlja kao posljedica međufaznih reakcija a električki se može prikazati paralelnim slogom *otpora* i kondenzatora (Slika14). Za učinkovitu primjenu superkondenzatora neophodno je da samopražnjenje bude što manje tj. da superkondenzator drži narinuti *napon* kroz dugo vrijeme. Stoga bi paralelno spregnuti *otpори* trebali biti što veći, u kOhm-skomb ili čak u MOhm-skomb području. Iz slike je vidljivo da *brzina* samopražnjenja ovisi o *naponu* jer kod 2,7 V *napon* puno brže opada nego što je to slučaj od *napona* od 1,35 V.

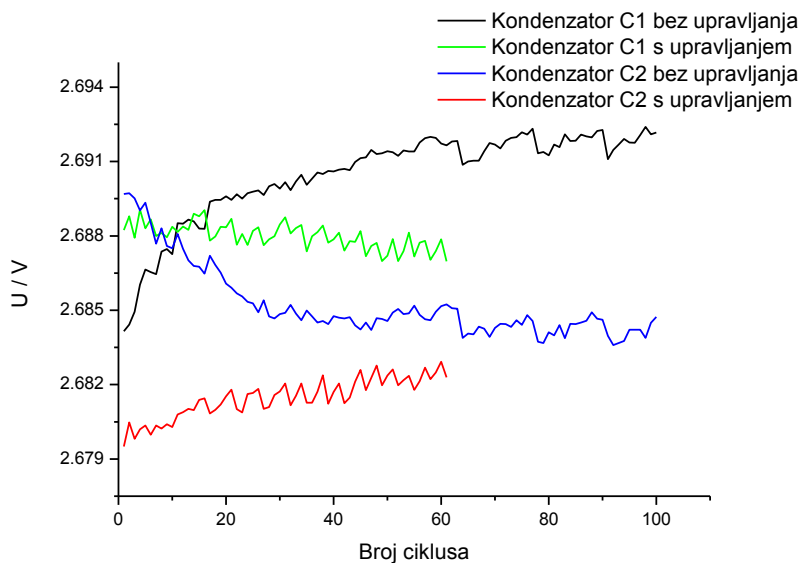


Slika 14. Paralelni spoj kondenzatora i otpornika

Da bi se odredilo kako Maxwell-ov upravljački sklop djeluje na ujednačavanje *napona* dva kondenzatora koja su spojena u serijski slog, provedeno je punjenje i pražnjenje serijskog sloga s i bez uključenog upravljanja. Na slici 15 prikazani su rezultati koji prikazuju ovisnosti vršnog *napona* o broju ciklusa punjenja i pražnjenja.

Na slici je vidljivo da početni *naponi* na pojedinom kondenzatoru međusobno odstupaju a to odstupanje se kreće u rasponu ± 10 mV. Međutim, bez obzira što im je *nominalni kapacitet* identičan, *kapaciteti* kondenzatora se razlikuju za malu vrijednost što ima za posljedicu neravnomjernu raspodjelu *napona* u slogu. To može uzrokovati značajno odstupanje *napona* na pojedinim kondenzatorima za *vrijeme rada* što pak može rezultirati negativnim učincima na njihovu primjenu.

Rezultati prikazani na slici 15 ukazuju da se *naponi* na dva kondenzatora međusobno sve više razdvajaju ukoliko se radi bez uključenog upravljanja (crna i plava krivulja) dok upravljanje kondenzatora djeluje na smanjenje razlike u njihovim *naponima* (crvena i zelena krivulja). Mjerenja s uključenim upravljanjem provedena su kroz 60 ciklusa a trend smanjenja razlike u *naponima* je takav da bi se u sljedećih 40-tak ciklusa ti *naponi* trebali gotovo potpuno ujednačiti.



Slika 15. Ovisnost vršnih *napona* testiranih kondenzatora C1 i C2 o broju ciklusa s uključenim upravljačkim sklopom i bez njega

5.ZAKLJUČAK

Testiranje serijskog spoja dva Maxwellova superkondenzatora (Maxwell BCAP0650) *nominalnog kapaciteta* 650 F te *nominalnog napona* 2,7 V pokazala su da je upravljanje naponom vrlo važno za njihovu primjenu u praksi. Kod radne *struje* od 9 A upravljački sklop postiže ujednačavanje *napona* i sprječava naponsko razmimoilaženje koje može dovesti do neželjenih posljedica tijekom njihovog *rada*.

6.SIMBOLI

C -kapacitet kondenzatora,F

Q -količina električnog naboja,C

U -napon,V

U_R -proračunski napon,V

U_k -krajnji napon između otvorenih završetaka superkondenzatora,V

ΔU_3 -razlika napona između presretnute vrijednosti napona i postavljene vrijednosti konstantnog naponskog punjenja

I -jakost električne struje,A

I_c -struja za 95%-tno punjenje,A

I_d - struja za 95%-tno pražnjenje,A

t -vrijeme,s

W -energija pohranjena u superkondenzatoru,J

P -maksimalna snaga superkondenzatora,W

R -otpor,ohm

R_u -unutarnji otpor,ohm

E_f -energetska učinkovitost,%

W_d -pražnjena električna energija,J

W_c - uložena električna energija,J

L -izgubljena energija u superkondenzatoru,J

P_c -energetska učinkovitost za punjenje superkondenzatora,%

P_d - energetska učinkovitost za pražnjenje superkondenzatora,%

M -masa superkondenzatora,kg

A -postatak održivog napona,%

7.LITERATURA

1. Hrvatska norma,HRN EN 62576,Električni dvoslojni kondenzatori za uporabu hibridnim električnim vozilima-Ispitne metode električnih značajki(IEC 62576:2009;EN 62576:2010)
2. Maxwell Technologies,Inc. APPLICATION NOTE
Test Procedures for Capacitance,ESR,Leakage Current and Self-Discharge Characterizations of Ultracapacitors,(2015)
3. Integration Kit for:Maxwell Technologies Ultracapacitor Cells
4. PRODUCT GUIDE:Maxwell Technologies BOOSTCAP Ultracapacitors

8. ŽIVOTOPIS

IME I PREZIME: Nikola Mihaljević

████████████████████████████████████████████████████████████████████████████████

████████████████████████████████████████████████████████████████████████████████

ŠKOLOVANJE: Osnovna škola Granešina
3. gimnazija Zagreb
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
studij Primijenjena kemija

STRANI JEZICI: engleski-izvrsno
njemački-dobro
(želim usavršavati engleski, poboljšati njemački, naučiti španjolski i talijanski)

KORIŠTENJE RAČUNALA: Računalno sam pismen (napredno koristim MS OFFICE,
Mathematica, Matlab)

DOSADAŠNJA RADNA ISKU: rad u NZZJZ Andrija Štampar (odjel za ispitivanje
voda)
rad u Plodinama (otkup ambalaže: Fond za zaštitu okoliša i
energetsku učinkovitost)

HOBBY: trčanje, čitanje znanstvene literature