Dizajn, priprava i testiranje superkondenzatora na bazi ugljika

Bunjevac, Jurica

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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:149:285133

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jurica Bunjevac

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Jurica Bunjevac

DIZAJN, PRIPRAVA I TESTIRANJE SUPERKONDENZATORA NA BAZI UGLJIKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić, FKIT

Dr. sc. Davor Antonić, FKIT

v. pred. dr. sc. Lidija Furač, FKIT

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Zoran Mandić, mentoru, na odabranoj temi kao i na savjetima koje mi je pružio tijekom izrade ovog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Suzani Sopčić na stručnoj pomoći, savjetima i strpljenju. Bez njene pomoći ovaj rad bi bio nezamisliv.

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

Jurica Bunjevac

DIZAJN, PRIPRAVA I TESTIRANJE SUPERKONDENZATORA NA BAZI UGLJIKA

U ovom radu konstruirani su elektrokemijski kondenzatori na temelju električnog dvosloja. Kao elektrodni materijal korišten je aktivni ugljik visoke specifične površine 1600 m^2/g pomješan sa polimernim vezivom PVDF i acetilenskim crnilom. Kao podloga upotrebljen je strujni kolektor od aluminija različite površinske finoće, dok je elektrolit bio 0.5 M Na_2SO_4 a membrana od staklastih vlakana je imala ulogu separatora. Priređeni kondenzatori testirani su metodama cikličke voltametrije te metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom kroz 500 ciklusa. Rezultati pokazuju da karakteristike priređenih superkondenzatora (specifični kapacitet, specifična energija i snaga te unutarnji otpor) ovise o sastavnim elementima superkondenzatora. Najbolji rezultati dobiveni su kod superkondenzatora čiji je strujni kolektor od aluminija izbrušen na finoću 240, ima dodatni PVDF premaz te je elektrodni materijal sušen na 60 °C. Specifični kapacitet u tom slučaju iznosio je 153,68 Fg^{-1}, specifična energija 110,64 Ws/g , a specifična snaga 0,037 W/g. Ove vrijednosti pokazuju da osim elektrodnog materijala, na kapacitivna svojstva superkondenzatora može se utjecati i obradom strujnog kolektora i samim načinom pripreme elektroda.

Ključne riječi: *elektrokemijski kondenzator, aktivni ugljik, aluminijski strujni kolektor, vodeni elektrolit, polimerni premaz*

Jurica Bunjevac

DESIGN, PREPARATION AND TESTING OF CARBON-BASED SUPERCAPACITORS

In this work electrochemical capacitors based on the electric double layer were designed and constructed. Activated carbon of high specific surface area of 1600 m^2/g mixed with polymeric binder PVDF and acetylene ink were used as active electrode material. As a substrate current collector made of aluminum different surface fineness was used, while the electrolyte was 0.5 M Na_2SO_4 and membranes of glassy fibers acted as separators. Prepared capacitors were tested using methods of cyclic voltammetry and method of charging and discharging with constant current through 500 cycles. The results show that the characteristics of the prepared supercapacitor (specific capacity, specific energy and power, and internal resistance) depend on the constructional elements of the supercapacitor. The best results were obtained with a capacitor whose current collector of aluminum was polished to a fineness of 240, had an extra coating of PVDF and the electrode material is dried at 60 ° C. Specific capacity in this case amounted to 153.68 Fg^{-1} and specific energy 110,64 Ws/g and power 0,037 W/g. These figures show that in addition to the electrode material, the capacitive properties of supercapacitors can affect the processing of the current collectors and electrodes by way of preparation.

Key words: *electrochemical capacitor , activated carbon , aluminum current collector , water electrolyte , polymer coating*

SADRŽAJ

1. **UVOD……1**
2. **OPĆI DIO……...3**
   - **2.1. Općenito o kondenzatorima……..5**
   - **2.2. Superkondenzatori……6**
   - **2.3. Princip rada i pohrana naboja u superkondenzatorima……9**
     - **2.3.1. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator……...11**
     - **2.3.2. Pseudokondenzatori i pseudokapacitivnost……12**
   - **2.4. Izrada superkondenzatora……..14**
     - **2.4.1. Elektrodni materijal……..14**
     - **2.4.2. Elektrolit……18**
     - **2.4.3. Separator……18**
     - **2.4.4. Aktivni ugljik……..19**
   - **2.5. Metode ispitivanja rada superkondenzatora……..…19**
     - **2.5.1. Ciklička voltametrija…….....20**
       - **2.5.1.1. Utjecaj adsorpcije……..27**
       - **2.5.1.2. Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji……28**
     - **2.5.2. Mjerenje kapaciteta i unutarnjeg otpora……29**
     - **2.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija……31**
   - **2.6. EKSPERIMENTALNI DIO……...……32**
   - **2.7. Materijali i kemikalije……33**
   - **2.8. Priprema elektroda……...33**
     - **2.8.1. Elektrodni materijal……..33**
     - **2.8.2. Strujni kolektor……...34**
     - **2.8.3. Elektrode……35**
     - **2.8.4. Uvjeti sušenja……35**
   - **2.9. Elektrokemijska mjerenja……...36**
   - **2.10. Sastavljanje superkondenzatora……37**
   - **2.11. Testiranje superkondenzatora……37**
3. **REZULTATI……40**
   - **3.1. Ispitivanje elektroda u troelektrodnom sustavu……...…41**
     - **3.1.1. Sušenje priređenih elektroda pod vakuumom na 60 °C…….…..41**
     - **3.1.2. Sušenje priređenih elektroda pod vakuumom na 80°C i 120°C……43**
     - **3.1.3. Ispitivanje elektroda u troelektrodnom sustavu sušenjem na 120°C……44**
   - **3.2. Testiranje priređenih superkondenzatora……45**
     - **3.2.1. Testiranje superkondenzatora S1……..…45**
     - **3.2.2. Testiranje superkondenzatora S2……48**

4. RASPRAVA……..52
4.1. Testiranje elektroda u troelektrodnom sustavu……54
4.1.1. Svojstva elektroda u ovisnosti o načinu sušenja…….54
4.1.2. Svojstva elektroda u ovisnosti o finoći obrade strujnog kolektora……..55
4.1.3. Svojstva elektroda u ovisnosti korištenja premaza……58
4.1.4. SEM prikaz elektrodnih materijala…….60
4.2. Testiranje superkondenzatora……61
5. ZAKLJUČAK……...……64
6. LITERATURA…….66
7. ŽIVOTOPIS…….68

1. UVOD

Današnji svijet je nezamisliv bez električne energije. Ona je široko dostupna te je potrebna u svakom aspektu današnjice. Jedan od glavnih zadataka je kako električnu energiju pohraniti i koristiti kada se opet ukaže potreba. Također je u konstantnom rastu potreba za prenosivim izvorima energije, spremnicima koji će pohraniti električnu energiju koju možemo kasnije iskoristiti ra rad. To se čini radi napajanja nekih nepokretnih i većine prenosivih električnih uređaja i aparata. Najčešći spremnik električne energije je tradicionalni galvanski članak. On je zbog svoje sposobnosti pohrane velike količine energije u malom volumenu i dan danas najkorišteniji izvor. Glavni problem svih galvanskih članaka je kratki životni vijek s čim do nedavno nije bilo problema. Međutim kako se tehnologija sve više razvijala proizašla je potreba za izvorom energije koji ima slične, ako ne i bolje karakteristike od galvanskih članaka, ali i puno duži životni vijek.

U današnje doba kako poskupljuje energija, a u svijetu se razvija ekološka svijest i želja za što manjim onečišćenjem planeta, obnovljivi izvori energije postaju veliki hit. Električna energija proizvedena iz obnovljivih izvora kao što su sunčeva energija ili energija vjetra pruža veliki potencijal da zadovolji naše potrebe za energijom na održiv način. Međutim, ove tehnologije obnovljivih izvora energije generiraju električnu energiju samo povremeno i na taj način zahtijevaju učinkovite i pouzdane metode za pohranu električne energije. Za komercijalne i stambene krajnje uporabe, struja mora biti pouzdano dostupna u bilo koje doba dana. Fluktuacije mogu uzrokovati velike poremećaje u troškovima, koji se procjenjuju na desetke milijardi dolara godišnje. Dakle, razvoj novih sustava za pohranu će biti kritičan stupanj u korištenju solarne energije ili energije vjetra koje se temelji na proizvodnji električne energije. Osim toga, uvelike poboljšani spremnici energije dužni su omogućiti široku primjenu hibridnih električnih vozila, „plug-in“ hibrida, i električnih vozila. Poboljšanja performansi, pouzdanosti i učinkovitosti su potrebni u razvoju modernih prijenosnih elektroničkih uređaja kao što su prijenosna računala i pametni telefoni.

Superkondenzatori su se počeli razvijati kao zamjena za galvanske članke u određenim slučajevima. Imaju puno dulji vijek trajanja te daju veću snagu. Nedostatak im je to što ne mogu pohranjivati jednaku količinu energije kao i galvanski članci. Superkondenzatori pokazuju veliki potencijal i primjenjivost u industriji. Predviđa se da će u narednih 5-10 godina uspjeti poboljšati vijek trajanja superkondenzatora, povećati radni napon, omogućiti rad na većim temperaturama i poboljšati specifičnu energiju i snagu.

2. OPĆI DIO

Brojni uređaji kojima smo okruženi koriste električnu energiju kako bi napravili neki rad. Elektrokemijske ćelije i sustavi igraju ključnu ulogu u širokom rasponu industrijskih sektora. Ovi uređaji omogućuju tehnologije za obnovljive izvore energije; upravljanje energijom, zaštitu i skladištenje; kontrolu onečišćenja / nadzor; i smanjenje stakleničkih plinova. Elektrokemijski izvori energije pretvaraju kemijsku energiju direktno u električnu i mogu imati dvije uloge. Jedna uloga je pohrana električne energije za kasnije korištenje a druga uloga je izvor električne energije.

Postoje razni načini skladištenja električne energije, od galvanskih članaka, preko kondenzatora i superkondenzatora, gorivnih ćelija pa čak i motora s unutarnjim izgaranjem. Kako kaže sam zakon očuvanja energije, energija ne može nastati i nestati već može samo promijeniti oblik iz jednog stanja u drugo. Isto tako električna energija se može pohraniti na različite načine, pohranom samog naboja, pohranom energije u kemijskim vezama itd.

Radi uštede i racionalne potrošnje energija se, kada je ima više od trenutnih potreba, pohranjuje. To se čini i radi napajanja nekih nepokretnih i većine prenosivih električnih uređaja i aparata. Sustavi za pohranu električne energije predstavljaju bitan element u razvoju održivih energetskih tehnologija. Ovi sustavi i dalje će biti optimizirani u pogledu cijene, životnog vijeka i performansi, što dovodi do njihovog daljnjeg širenja u postojećim i novim tržišnim sektorima. Ta rastuća potražnja (više milijardi dolara) za elektrokemijske spremnike energije, zajedno s povećanjem dospijeća brojnih tehnologija ima značajan utjecaj na globalno istraživanje i razvoj čime se povećava broj istraživanja.

2.1. Općenito o kondenzatorima

Kondenzatori su fundametalni dio svakog elektroničkog uređaja a služe za pohranu električne energije potrebnu za rad sustava. Oni ne pohranjuju velike količine energije, ali mogu ju brzo isporučiti što ih čini u tom aspektu boljim od galvanskih članaka. Kondenzatori skladište električnu energiju. Općenito, ta energija se skladišti fizički na površini elektrode, kao jednaka količina pozitivnog i negativnog naboja. Kada se elektrode povežu preko vanjskog potrošača kroz vanjski strujni krug teče struja. Količina naboja pohranjenog u kondenzatoru proporcionalna je naponu kondenzatora i kapacitivnosti istog. Isto tako, kako napon linearno raste dok se kondenzator puni, tako napon lienarno pada prilikom pražnjenja kondenzatora[1].

Glavna jedinica za opis kondenzatora je električni kapacitet, koji pokazuje koliko stvarnog naboja Q može kondanzator pohraniti na svojim elektrodama od jediničnog narinutog napona. Elektrode kondenzatora su nabijene istom količinom naboja, ali sa suprotnim predznakom. Formula koja opisuje kapacitet kondenzatora glasi:

$$Q = C \cdot U\ [F] \tag{2.1}$$

Iako ova formula izgleda jednostavno, eksperimenti su pokazali da zapravo količina naboja ovisi o puno više faktora od kapaciteta i napona. Vrijednost samog kapaciteta ovisi o površini pločastog kondenzatora, razmaku između njih i u konačnici o samom dielektriku. Zato konačna formula za izračun kapaciteta zapravo glasi:

$$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \tag{2.2.}$$

Kondenzatori imaju dvije primarne funkcije. Jedna funkcija je skladištenje ili otpuštanje električne energije, a druga funkcija je blokiranje toka istosmjerne struje. Druga funkcija se koristi kada je potrebno filtrirati određenu strujnu frekvenciju. Ovo je izuzetno bitno u sustavima gdje je potrebno točno određena strujna frekvencija. Elektrolitski kondenzatori su druga generacija kondenzatora koji su već komercijalizirani. Veoma su slični galvanskim člancima u konstrukciji, ali imaju potpuno drugačiju unutarnju strukturu i princip rada. Treća generacija su elektrokemijski dvoslojni kondenzatori. Oni imaju mogućnost skladištenja naboja do 10^4 F/g. Glavna komponenta ove generacije kondenzatora je elektroda premazana aktivnim ugljikom.

Iako je ovaj koncept industijaliziran već prije otprilike 40 godina, došlo je do stagnacije u razvoju sve do nedavno. Potreba za ponovnim oživljavanjem ove vrste kondenzatora javila se iz razloga povećane potrebe za kondenzatorima velikog kapaciteta u elektroničkoj industriji (mobiteli, prijenosni uređaji, automobili itd.) koji mogu isporučiti veliku količinu snage u kratkom vremenu. Za razliku od galvanskih članaka, oni imaju veliku specifičnu snagu, malu energetsku gustoću te puno duži vijek trajanja. To je dovelo do novog, hibridnog, načina pohrane električne energije.

Hibridni način pohrane je zapravo kombinacija galvanskog članka i superkondenzatora. Ovi kondenzatori koji koriste ugljik kao glavni elektrodni materijal za obje elektrode i vodeni ili organski elektrolit najviše se koriste u svijetu u svakodnevnoj upotrebi. Glavni problem ugljičnih dvoslojnih kondenzatora je njihove gustoća energije. Kako bi se ispravili it problemi, u zadnje vrijeme znanstvenici pokušavaju inkomponirati metalne okside u kombinaciji sa ugljikom za elektrode. Kada se kao baza elektrode koristi metalni oksid, tada se energija može pohraniti i u metalnom oksidu preko redoks procesa. Na taj način se kapacitet kondenzatora može povećati 10-100 puta. Tada se performanse kondenzatora baziraju na dvije vrste pohrane energije. Jedna je pohrana na samom ugljiku gdje se ne odvija nikakva kemijska reakcija i pohrana na metalnom oksidu gdje se energija pohranjuje u redoks vezama[2].

2.2. Superkondenzatori

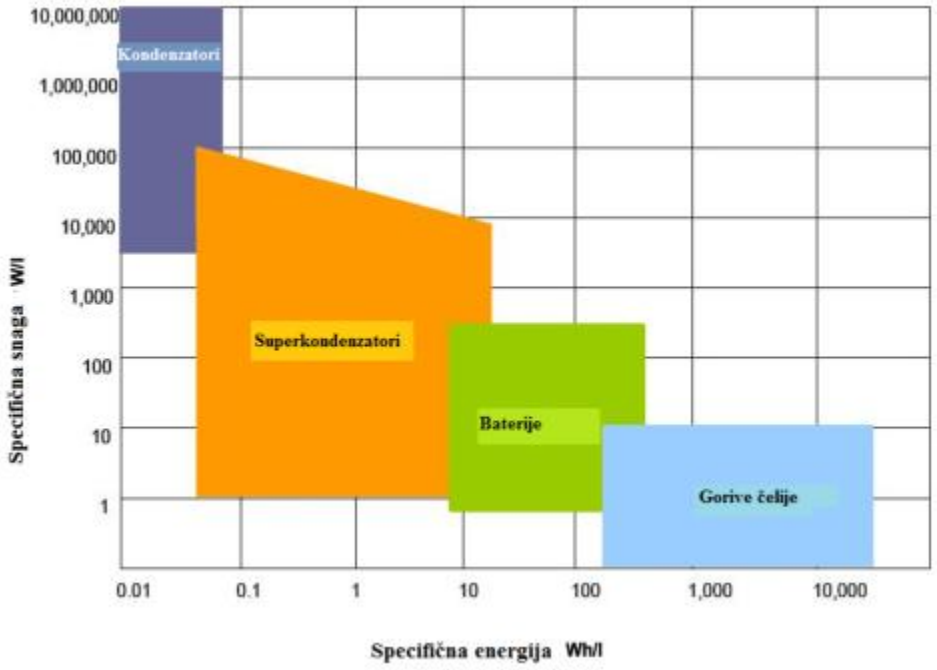
Superkondenzatori se smatraju potencijalnim spremnicima električne energije uz klasične galvanske članke. Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori, odnosno superkondenzatori, posebni su uređaji za pohranu energije, te mogu skladištiti puno veću količinu električne energije od klasičnih kondenzatora te daju veću snagu od galvanskih članaka. Superkondenzatori imaju dio svojstava galvanskih članaka i dio svojstava klasičnih kondenzatora i na taj način omogućuju odgovarajući prijelaz za uređaje gdje klasični galvanski članci nisu bili dostatni, a kondenzatori nisu imali dovoljni kapacitet. Rade na principu kapacitivnosti na dvostrukoj granici faza elektroda/elektrolit gdje se skladišti naboj. Elektrolitski kondenzator je kondenzator čija anoda se sastoji od čiste aluminijske folije, koja je prekrivena slojem aluminijevog oksida koji djeluje kao dielektrik a elektrolit koji obuhvaća površinu oksidnog sloja je zapravo anoda. Njihov kapacitet ovisi uvelike o njihovom volumenu. Kod superkondenzatora pohrana naboja se događa na

granici faza između elektrodnog materijala i elektrolita, stoga kapacitet ne ovisi o volumenu već o specifičnoj površini elektrodnog materijala.

Najpoznatiji superkondenzatori su oni koji pokazuju veliku površinsku aktivnost tvoreći dosloj. Superkondenzatori mogu spreminu nekoliko puta više energije od klasičnih kondenzatora jer: (i) pohrana naboja odvija se na jako malom prostoru koji obuhvaća elektrodu i elektrolit (ii)veća količina naboja se može skladištiti na površini zbog velikog broja pora na površini materijala. Superkondenzatori pokazuju veliki stupanj reverzibilnosti prilikom punjenja i pražnjenja i imaju životni ciklus od preko 500.000 ponavljanja. Dugačak životni ciklus i dobra stabilnost čine superkondenzatore pogodnima za razne primjene. Kapacitet samih kondenzatora uvelike ovisi o svojstvima elektrodnog materijala, točnije o aktivnoj površini i o vrsti elektrolita. Kod vodenih elektrolita postoji dobra ionska provodnost, niska cijena i zastupljenost materijala, no glavni problem je napon koji može biti maksimalno 1.5 V. Organski elektroliti imaju malu ionsku provodnost, zbog veličine molekula teško mogu doprijeti do svih pora ali im je maskimalni napon 2.5 V. Kako bi se povećao kapacitet samih superkondenzatora provodila su se ispitivanja na raznim metalnim oksidima koji su pokazali dobra kapacitivna svojstva. Daleko najbolja svojstva je pokazao rutenijev oksid, no zbog njegove cijene i zastupljenosti u Zemljinoj kori gotovo je nemoguće da ce ikada zaživjeti na globalnoj razini i u širokoj primjeni. No zato se provode istraživanja i s ostalim oksidima poput niklovog oksida, iridijevog oksida, magnezijevog oksida, kobaltovog oksida i mnogih drugih. Može se očekivati da će se u budućnosti metalni oksidi koristiti kao elektrodni matgerijali i na taj način ce se višestruko povećati kapacitet samih kondanzatora[3].

Kapacitet po volumenu superkondenzatora je 4 reda veličine veći nego kod klasičnih kondenzatora. Takvi superkondenzatori imaju specifičnu energiju od 3,5Wh/kg i daju specifičnu snagu u rasponu od 1-10 kW/kg. Klasični litij-ionski galvanski članci imaju specifičnu energiju od 120-140 Wh/kg te daju specifičnu snagu od 0.7-0.9 kW/kg[1]. Prema ovim podacima možemo vidjeti da superkondenzatori nisu toliko bolji od klasičnih galvanskih članaka, no litij-ionski galvanski članci imaju životni vijek od 1200 ciklusa, dok kod superkondenzatora je to preko 500.000 radnih ciklusa. Prilikom punjenja kondenzatora, napon polako raste u ovisnosti o količini pohranjenog naboja, za razliku od baterije koja daje stalni napon prilikom punjenja ili pražnjenja[4].

Mjesto superkondenzatora među načinima za pohranu električne energije najbolje se vidi iz tzv. Ragoneovog dijagrama na slici 2.1. koji pokazuje međusobnu ovisnost jedinične snage (W/kg) i jedinične energije (Wh/kg odn. J/kg). Elektrokemijski kondenzatori popunjavaju prostor koji se nalazi između galvanskih članaka i klasičnih kondenzatora (elektrostatskih i elektrolitskih), ne samo značajkama nego i izvedbom. U usporedbi s galvanskim člancima imaju dulju životnu dob, tj. višestruko veći broj ciklusa nabijanja i izbijanja, mali nadomjesni serijski otpor, manju cijenu po jedinici kapaciteta, manji obujam i masu, odnosno veću jediničnu snagu te mogućnost da se bez posljedica izbiju u vrlo kratkom vremenu[5].



Slika 2.1. Ragoneov dijagram raspodjele elektrokemijskih spremnika u pogledu specifične snage i energije

Superkondenzatori bazirani na ugljuku danas imaju široku primjenu u svim oblicima industrije, a kapaciteti im dosežu čak 5000 F. Unazad par godina njihov napon koji isporučuju se povećao na 2.7 V po ćeliji, a kao elektrolit se najčešće koristi acetonitril. Performanse nekih superkondenzatora možete vidjeti u Tablici 1. Te performanse bi se trebale još poboljšati kako bi superkondenzatori mogli u budućnosti zamjeniti baterije kao izvore energije[4].

Tablica 2.1. Performanse superkondenzatora ovisno o proizvođaču

Proizvođači	Napon [V]	Kapacitet [F]	Spec. energija [Wh/kg]	Spec. snaga [W/kg]
Asahi Glass (JAP)	2,5	3000	7	0,4
Epcos (GER)	2,3	2700	2,5	2,7
Matsushita (JAP)	2,7	470	1,1	0,35
Maxwell (SAD)	2,3	2700	2,5	2,7
Montena (KIN)	2,5	800	2,4	2,8

2.3. Princip rada i pohrana naboja u superkondenzatorima

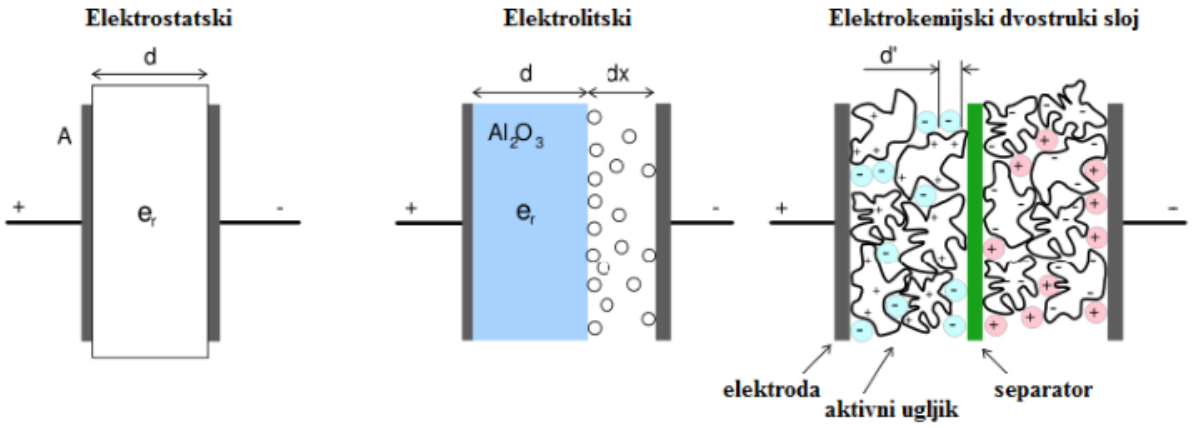
Glavna razlika između galvanskog članka i kondenzatora je način na koji spremaju energiju. U galvanskim člancima se odvija redoks reakcija dok se u kondanzatorima naboj fizički pohranjuje. Zato je brzina pražnjenja galvanskog članka, a povezano s time i snaga, puno manja jer ovisi o reakcijskoj kinetici i brzini same rekcije. Također to znači da brzina punjenja i pražnjenja ne moraju biti iste zbog prijenosa tvari u samoj reakciji. Termodinamika reakcije uvjetuje napon na kojem će galvanski članak raditi što znači da je napon uglavnom konstantan i ne ovisi o napunjenosti baterije. Zato je koji puta teško mjeriti napunjenost galvanskog članka. Kako reakcija u galvanskom članku nije u potpunosti reverzibilna, broj ciklusa punjenja i pražnjenja je ograničen. S druge strane, u kondenzatorima se ne odvija nikakva kemijska reakcija te im to omogućava veliku snagu prilikom punjenja i pražnjenja. Tijekom procesa napon se linearno mijenja ovisno o stupnju napunjenosti kondenzatora, tako da im se može lakše odrediti stupanj napunjenosti. Kako kondenzatori energiju pohranjuju fizički, ne događa se nikakva promjena volumena ili faze prilikom rada. Zato što je taj proces izuzetno reverzibilan, kondenzatori mogu imati broj ciklusa punjenja i pražnjenja od nekoliko stotina tisuća pa sve do nekoliko milijuna puta. No glavna razlika između galvanskog članka i kondenzatora je ipak energetska gustoća. Kemijska reakcija u galvanskom članku dozvoljava joj veliku energetsku gustoću, dok kod kondenzatora to nije tako. Razlika leži u tome da elektrode u galvanskom članku po cijelom volumenu doprinose u skladištenju energije, dok kod kondenzatora u tome sudjeluje samo površina. Specifična energija galvanskog članka varira od 90-540kJ/kg (25-150 Wh/kg) dok kod kondenzatora to ide od 3.6-36kJ/kg (1-10 Wh/kg)[3]. I kondenzatori i galvanski

članci rade na relativno niskom naponu tako da ih se mora serijski spajati ako bi se koristili u visokonaponskim sustavima. U konačnici, galvanski članci imaju visoku specifičnu energiju, konstantan napon pražnjenja, ograničenje brzine punjenja i pražnjenja, ograničeni životni vijek i zahtjevaju održavanje. S druge strane, kondenzatori imaju nisku specifičnu energiju, padajući napon pražnjenja što olakšava očitavanje napunjenosti, visoku snagu, 100 puta duži životni vijek u odnosu na baterije i minimalno održavanje[1].

Superkondenzatori se mogu podijeliti u više skupina:

1. ovisno o vrsti elektrolita (vodeni ili organski)
2. ovisno o elektrodnom materijalu (ugljik, metalni oksid, vodljivi polimer)
3. princip rada (dvoslojni, presudokapacitivni, hibridni...)

Proizvodnja superkondenzatora ovisi od proizvođača do proizvođača. Izrada istih ovisi o više parametara koji su bitni za konačna svojstva, te svaki proizvođač ima svoj način izrade. Superkondenzatori imaju ustaljeni oblik; cilindično kučište unutar kojeg su smještene elektrode i elektrolit. Postoji više izvedbi konačnog dizajna, od klasičnog cilindričnog oblika do raznih nesimetričnih oblika. Tri osnovne vrste kondenzatora: elektrostatski, elektrolitski i elektrokemijski (slika 2.2). Elektrostatski kondenzatori su klasični kondenzatori. Pohranjuju naboj fizikalno, a ne kemijski te im je brzina punjenja i pražnjenja jako velika. Oni imaju najmanju energetsku gustoću. Elektrolitski kondenzatori koriste tanje izolatore koji imaju višu dielektričnu konstantu. Imaju energetsku gustoću 10 puta veću od elektrostatskih kondenzatora. I elektrokemijski kondenzatori, odnosno superkondenzatori, koriste elektrokemijski dvosloj na kojem se pohranjuje naboj, i imaju veliku aktivnu površinu za pohranu istog što im daje do 100 puta veći kapacitet nego elektrolitskim kondenzatorima[1].



Slika 2.2. Tri osnovne vrste kondenzatora: elektrostatski, elektrolitski i elektrokemijski dvoslojni kondenzatori

2.3.1. Elektrokemijski dvoslojni kondenzator

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori spada u skupinu superkondenzatora. Razlika između njih i elektriolitskih kondenzatora je u tome što elektrolitski kondenzatori koriste metalni oksid kao dielektrik. Glavni nedostatak ugljičnih superkondenzatora je mala specifična spremljena energija[2].

Svaki kondenzator se sastoji od kućišta na kojem se nalaze dvije metalne elektrode za priključak na vanjski izvor, odnosno trošilo. Elektrode se nalaze u prikladnom elektrolitu i razdvojene su tankim separatorom. Pri uključivanju kondenzatora na vanjski izvor energije naboji na elektrodi izvlače iz otopine ione suprotno predznaka, te se stvaraju slojevi iona na paralelnim elektrodama. Takva kombinacija naziva se elektrokemijskim dvoslojem, odnosno Helmholtzovim slojem. Naime, naboj iona, koji se mogu približiti elektrodi na samo određenu udaljenost, nije po veličini jednak naboju elektrode, nego je manji. Razlika između ta dva naboja raspršena je u tzv. Gouy-Chapmanovom području, tako da ukupni kapacitet dvosloja je zapravo kapacitet serijskog spoja Helmholtzova sloja i Gouy-Chapmanovom područja. To vrijedi pri niskim koncentracijama elektrolita. Pri velikim koncentracijama elektrolita preostaje samo Helmholtzov sloj. Na površini elektrode nalazi se uvijek sloj adsorbiranih molekula otapala, zatim sloj molekula vode hidratiziranog iona, pa zatim Helmholtzov sloj iona. Debljina svakog pojedinog dvosloja, koji čini kondenzator, ovisno o koncentraciji elektrolita i veličine iona, reda je veličine nanometra. Dakle, razmak između elektroda je više tisuća puta manji nego u

klasičnim kondenzatorima. Potencijal se u Helmholtzovom modelu dvosloja jedne elektrode linearno mijenja, zatim je u elektrolitu stalan te se ponovo mijenja na dvosloju druge elektrode. Jedna kondenzatorska ćelija superkondenzatora sastoji se od dva serijski spojena dvoslojna kondenzatora, pa je njen ukupni kapacitet polovina kapaciteta dvosloja. Radi višestrukog povećanja kapaciteta dvosloja, na elektrode se nanosi materijal koji ima stvarnu površinu višestruko veću od geometrijske površine. Nazivni napon današnjih superkondenzatora varira od 1.2-2.7 V pa se za više napone kondenzatori moraju serijski spojiti, što smanjuje ukupni kapacitet razmjerno broju serijski spojenih kondenzatora. Pri serijskom ili paralelnom spajanju superkondenzatora, otpori spojenih vodiča , kao i njihov induktivitet, trebaju biti što manji. Tijekom punjenja ili pražnjenja superkondenzatora u elektrolitu se ne odvija nikakva kemijska reakcija koja je karakteristična za baterije, već se samo stvaraju i ragrađuju dvosloji. U tablici 2.2 možemo vidjeti neke karakteristike superkondenzatora koji rade na principu električnog dvosloja[5].

Tablica 2.2. Karakteristike superkondenzatora koji se osnivaju na električnom dvosloju

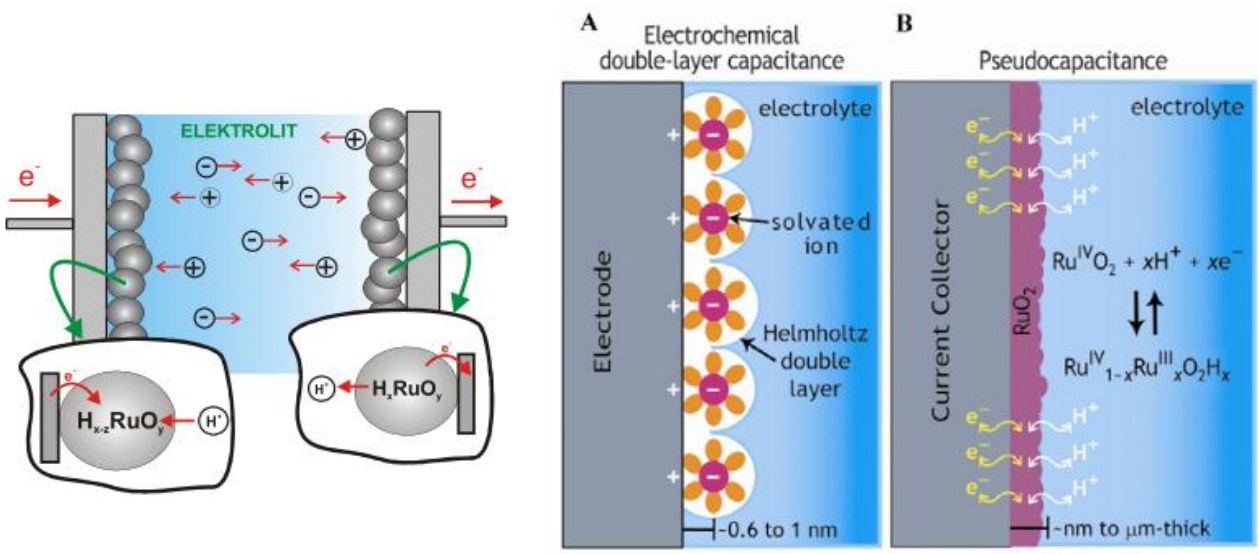
Active layer thickness	100 µm
Volumetric Capacitance	100 F/cm^3
Electrolyte	0.05 S/cm,
Cell Voltage	2.5 V
Current Collector Thickness	25 µm
Separator Porosity	50 %
Separator Thickness	25 µm
Distributed Resistance in Pores	10 x electrolyte

2.3.2. Pseudokondenzatori i pseudokapacitivnost

Granica faza između ugljične elektrode i elektrolita ponaša se kao elektrostatski pločasti kondenzator. Kako u realnom sustavu kapacitet ne ovisi samo o površini, već tu ulaze i drugi faktori poput frekvencije, temperature i napona to se još naziva i pseudokapacitivnost zato što je to povezano sa kinetikom elektrokemijskog procesa na granici faza. Elektični dvosloj Helmholtzovog sloja je uvijek u međusobnom odnosu sa transferom iona na površini elektrode. Tu veliku ulogu igra difuzija čestica kroz pore do površine elektrode.

Pseudokapacitivnost je pojam kada kondenzator skladišti naboj ne samo na površini elektrode već se događa i brza kemijska reakcija unutar samog kondenzatora. Elektrode od metalnog oksida ili vodljivih polimera dozvoljavaju faradejsko punjenje zbog redoks reakcije koja se odvija na elektrodi. Na slici 2.3. se vidi razlika između pohrane naboja pseudokondenzatora i dvoslojnog superkondenzatora[4].

Većina tržišnih superkondenzatora imaju specifičnu energiju do 10 Wh/kg, najlošiji galvanski članci imaju 35-40 Wh/kg dok najbolje litij-ionski galvanski članci imaju čak 150 Wh/kg specifičnu energiju. Zato metalni oksidi predstavljaju zanimljivu alternativu kao elektrodni materijal jer imaju veliku kapacitivnost a malu otpornost. Najbolji metalni oksid trenutno korišten je RuO_2, koji ima specifični kapacitet od 720-900 F/g. Glavni problem je njegova cijena, te činjenica da ga nema puno u svijetu. Zato istraživači traže nove potencijalne metalne okside koji bi mogli pokazivati slična svojstva a da im je izrada jeftinija. Neki od istraživanih oksida su: NiO, $Ni(OH)_2$, MnO_2, Co_2O_3, IrO_2 itd. Ovo je trenutno najproširenije istraživanje na području elektrokemije i skladištenja energije.[2]



Slika 2.3. Shema rada pseudokondenzatora i način pohrane naboja u: A) dvoslojnom superkondenzatoru i B) pseudokondenzatoru [8]

2.4. Izrada superkondenzatora

Kondenzatori su drastično napredovali unazad 30 godina. Simetrični dizajn, s pozitivnom i negativnom elektrodom od istog materijala i slične mase su bili prvi dostupni. Vodeni elektrolit korišten u ovim kondenzatorima kasnije je zamjenjen s organskim elektrolitom, što je povećalo radni napon kondenzatora. Prva generacija kondenzatora koristila je aktivni ugljik za pozitivnu i negativnu elektrodu, otprilike jednake mase, i vodeni elektrolit koji je obično bio sumporna kiselina. Vodeni elektrolit je limitirao maksimalni napon na 1.2 V i radni napon na 0.9 V po ćeliji. Druga generacija je bila slična prvoj generaciji kondenzatora, no zamijenili su vodeni elektrolit s organskim elektrolitom koji je najčešće amonijeva sol otopljena u organskom otapalu poput acetonitrila i propilen karbonata. To je omogućilo rad na višim naponima, do čak 2.7 V i spiralnu konstrukciju. Glavni nedostaci organskih elektrolita su bili manja dielektrična konstanta nego u vodenim elektrolitima, veća debljina dvosloja jer organski elektrolit sadrži veće molekule te je aktivna povrpšina smanjena zato što takve velike molekule ne mogu ući u sve pore elektrode, i na taj način se smanjuje kapacitet. Također je jedan od glavnih problema slaganje takvog kondenzatora jer u elektrolitu ne smije biti nimalo vode. Zadnja generacija kondenzatora su takozvani hibridni kondenzatori, koji se sastoje od dvije vrste serijski spojenih kondenzatora. Jedan pohranjuje energiju kao kondenzator, a drugi kao galvanski članak. Elektroda koja se ponaša kao galvanski članak ovisi o izmjeni naboja na granici elektroda/elektrolit. S ovakvim dizajnom, kapacitet kondenzatora je puno veći nego kod ostalih kondenzatora. Isto tako, kako je pražnjenje jako malo tijekom rada, to daje puno veći broj radnih ciklusa nego kod klasičnih galvanskih članaka. Kinetika kemijske reakcije ne limitira brzinu punjenja i pražnjenja u ovakvom dizajnu[1].

2.4.1. Elektrodni materijal

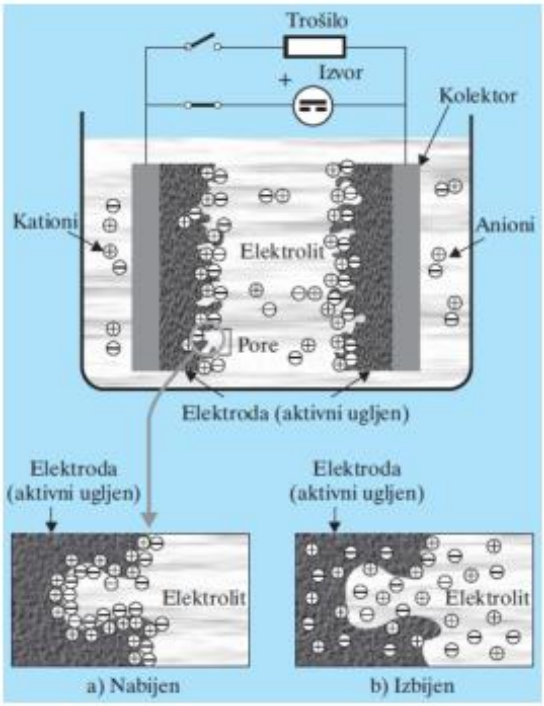
Kapacitet superkondenzatora ne ovisi samo o razmaku elektroda dvosloja nego i o njihovim površinama. Stoga se pri izradi elektroda rabe materijali koji imaju veliku specifičnu površinu. Pore, ovisno o namjeni, mogu biti promjera manje od 2 nm, od 2 do 50 nm i veće od 50nm. Broj pora se procjenjuje od $10^{11}/cm^2$ do $10^{13}/cm^2$. Danas se u tu svrhu najčešće koristi aktivni ugljik koji se dobiva termičkom obradom organskih polimera. Glavne značajke aktivnog ugljika su široka dostupnost, niska cijena, velika specifična površina i razvijena tehnologija proizvodnje. Specifična površina običnog ugljika iznosi 100 m^2/g, dok površina aktivnog ugljika

iznosi od 1000-2500 m^2/g. Zbog toga se aktivni ugljik već dugi niz godina koristi za upijanje tekućina i zadržavanje molekula otrovnih tvari. Osim u obliku praška, za superkondenzatore se izrađuje ugljik u obliku vlakana, pletiva, paste ili tankog filma. Dodaje mu se 20 % punila (teflon, celuloza...) kako bi se lakše radilo s njim. Debljina premaza može varirati od 10 μm pa do 100 μm.

Kod tankog filma, otpor je određen elektrolitom, dok kod debelog filma otpor se određuje zavisno od poroznog sloja. Uz spomenuti kapacitet od 10 $\mu m/cm^2$ i stvarnu površinu, zaključujemo da je specifični kapacitet jednog dvosloja 100 F/g. Kako je ukupni kapacitet, zbog serijskog spajanja, polovica kapaciteta jednog dvosloja proizlazi da uz sve navedeno ukupni kapacitet superkondenzatora iznosi samo jednu četvrtinu dvosloja, odnosno 25 F/g[5].

Superkondenzatori moraju ispuniti razne uvjete kako bi imali zadovoljavajuće karakteristike. Trebaju imati inertnu elektrodu koja ne dozvoljava redoks reakcije, dugoročnu stabilnost, široki raspon napona, optimalnu veličinu pora u kombinaciji s malom otpornosti i dobrim svojst vom namakanja, male omske otpore i mehaničku stabilnost u radu. Elektrodni materijali trebaju se odabrati u odnosu na elektrodni sustav koji može biti baziran na organskom ili vodenom otapalu. Što se tiče specifične površine, daleko najboljim se pokazao aktivni ugljik ali je i najmanje stabilan. Najbolju otpornost i specifični kapacitet pokazuje elektroda od rutenijeva oksida (<0.0001 Ωcm i 750 F/g) u odnosu na aktivni ugljik (<0.01 Ωcm i 200 F/g) ili vodljivi polimeri (0.01 Ωcm i <500 F/g)[4].

Superkondenzatori mogu spremiti nekoliko puta više energije od klasičnih kondenzatora jer: (i) pohrana naboja odvija se na jako malom prostoru koji obuhvaća elektrodu i elektrolit (ii) veća količina naboja se može skladištiti na površini zbog velikog broja pora na površini materijala[3].

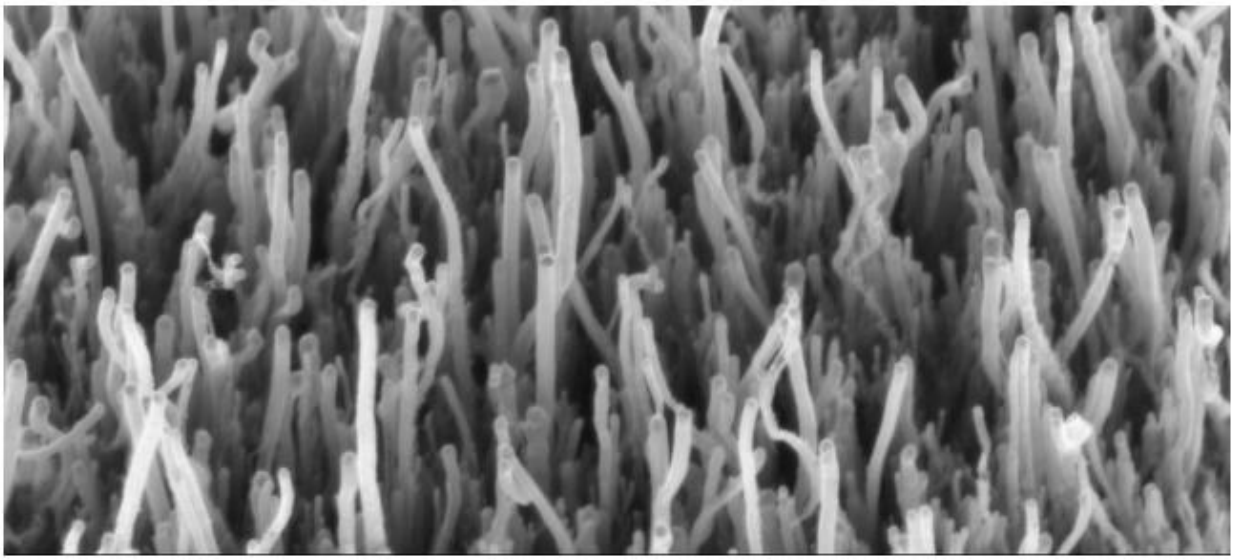


Slika 2.4. Shema pora u superkondenzatoru

Većina aktivne površine ugljičnih materijala se nalazi unutar pora, koje slabije dozvoljavaju pohranu energije jer veličina molekule ili iona koji bi se trebao pohraniti kao naboj na površinu elektrode je prevelik da bi uopće prošli kroz pore. Na slici 2.4 možemo vidjeti prikaz granice faza čvrsto/tekuće. Također, veličina pora utječe i na mobilnost samih iona unutar pore, a samim time na električnu provodnost superkondenzatora. Ugljik s velikom specifičnom površinom pokazuje veći otpor zbog većeg broja prepreka između čestica. Da bi dobili što bolju snagu, trebao bi se koristiti ugljik koji ima veliku specifičnu površinu i veliki broj makropora koje mogu sudjelovati u pohrani naboja[4].

Kapacitet superkondenzatora je proporcionalan površini, zato za izradu elektroda superkondenzatora koriste se elektrokemijski inertni materijali velike specifične površine kako bi se načinio dvosloj s maksimalnim brojem elektrolitskih iona. Najzastupljeniji materijali koji se koriste za izradu elektroda su metalni oksidi, ugljik i grafit. U postupku izrade superkondenzatora nastoji se pronaći jeftini materijal koji svojim kemijskim i električnim svojstvima može se potencijalno koristiti u izradi superkondenzatora. Superkondenzatori za visokoenergetske aplikacije zahtijevaju ugljične elektrode prikladne geometrije pora i površine načinjene od ugljenog praha ili ugljičnih vlakana nanometarskih dimenzija. Kako bi se smanjio

utjecaj kontaktnog otpora, ugljik se često kombinira s metalnim prahom ili vlaknima. Slika 2.5. prikazuje ugljična nanovlakna, koja se koriste u izradi elektroda superkondenzatora, snimljena elektronskim mikroskopom.



Slika 2.5. Ugljična nanovlakna snimljena elektronskim mikroskopom

Polimerni materijali poput: -dopirani poli-(3-ariltiofeni), poli-(3-metiltiofeni) ili poli-(1,5-diaminoantrakinoni) predloženi su kao elektrode za elektrokemijske kondenzatore. Oni bi se koristili kao poboljšana opcija u odnosu na inertne elektrode koje ne sudjeluju u kemijskoj reakciji ali i jao jeftinija opcija u odnosu na RuO_2. Korištenje polimernih materijala za elektrode elektrokemijskih kondenzatora zapravo može navesti na zaključak da to više nisu klasični kondenzatori već imaju svojstva baterija[5].

2.4.2. Elektrolit

U svim kondenzatorima mogu se rabiti vodeni ili organski elektroliti. Vodeni elektrolit obično je visoko koncentrirana otopina sumporne kiseline ili kalijeva hidroksida koji se odlikuju velikom vodljivošću, malim električnim naponom, visokom dielektričnom konstantom, nezapaljivošću i niskom cijenom. Elektroliti provode struju između elektroda zbog gibanja iona. Destilirana voda, zbog male količine nečistoća i slabe provodnosti, ne može se koristiti kao elektrolit. Vodene otopine baziraju se na otopinama kiselina, baza ili soli. Sumporna kiselina se pokazala kao najbolji elektrolit za superkondenzatore. No glavni problem svih vodenih otopina je mali radni napon od 1.3-1.5 V jer inaće dolazi do elektrokemijskog raspada i zbog toga imaju limitiranu upotrebu i malu specifičnu energiju.

Organski elektroliti uz viši napon ćelije imaju i višestruko manju vodljivost od vodenih elektrolita, ali i veći raspon radne temperature. Obavezno moraju biti hermetički zatvoreni kako bi se spriječio ulazak vlage. Elektrolitna otopina je bazirana na koncentriranoj otopini pripadajuće soli i acetonitrila, odnosno propilenkarbonata. Elektrolit disocira i tvori elektrokemijski stabilne kompleksne ione koji provode struju kroz otopinu. Nažalost, elektroliti ne mogu optimizirati na bilokoji način, već se mora paziti na njihovu temperaturu taljenja i vrenja, provodnosti i naponu raspada. S vodenim elektrolitom postiže se prosječna jedinična energija od 3,5 Wh/kg aktivne tvari, a s organskim elektrolitom i naponom od 2,3 V prosječnu jediničnu energiju od 18 Wh/kg. Te vrijednosti su znatno manje od raznih galvanskih članaka, ali puno veće od klasičnih kondenzatora. U komercijalnim superkondenzatorima elektrolit je najčešće u obliku gela[4,7].

2.4.3. Separator

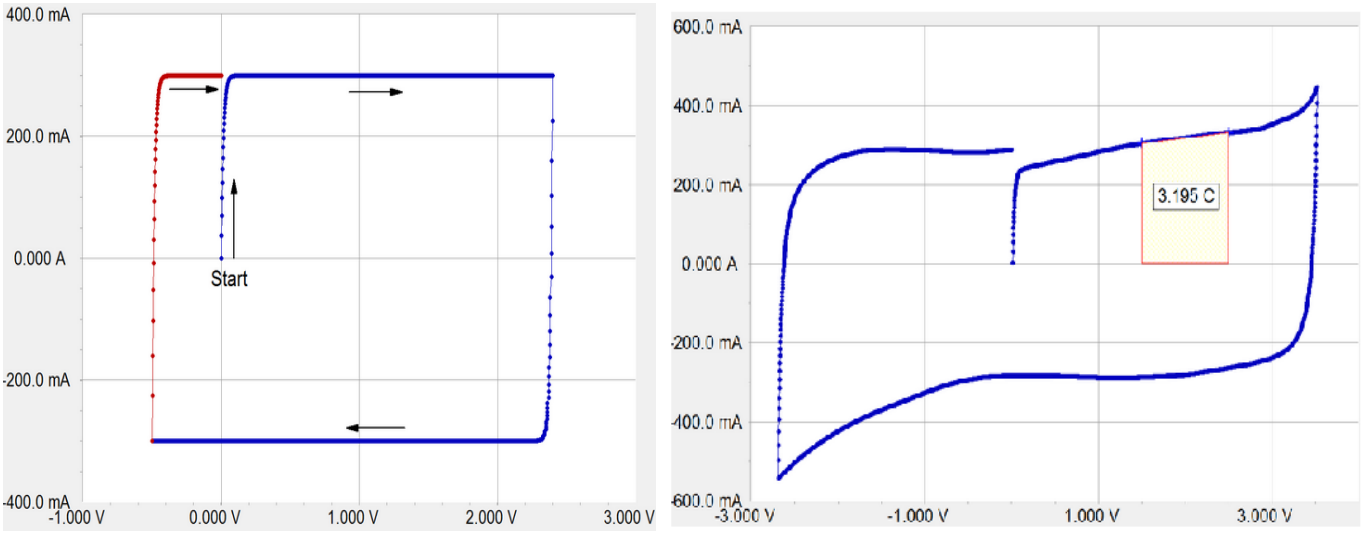
Separator mora imati dobra svojstva za prijenos iona kroz membranu, i istovremeno mora pokazivati zadovoljavajuća mehanička svojstva kako nebi propuštao nečistoće u elektrolit. Primjeri dobrih sepraratora su mikroporozni poliolefini, PTEE i PE-PP. Čvrsti polimer koji se koriste u proizvodnji baterija još se ne primjenjuju u proizvodnji superkondenzatora. Da bi se spriječio kratki spoj između dvije susjedne elektrode rabi se tanki, visokoporozni i električki nevodljiv separator, kako bi otpor kondenzatora bio što manji. Međutim, mora se voditi računa o njegovoj mehaničkoj stabilnosti. Najčešće su načinjeni od celuloze i ojačani polimernim vlaknima[4,5].

2.4.4. Aktivni ugljik

Aktivni ugljik, ugljična vlakna, aerogeli te ugljične nanocijevi široko se primjenjuju u proizvodnji superkondenzatora u vodenim i organskim elektrolitima. Kemijski modificirani ugljik, uloge pora i efekt pseudokapacitivnosti se već dulje vremena istražuju kako bi se poboljšali samo superkondenzatori. Glavna svojstva aktivnog ugljika su velika specifična površina, veličina i raspodjela pora, močivost i provodnost. Komercijalne ugljične elektrode su bazirane na aktivnom ugljiku povezanim za raznim vezivima.

Dostižni kapacitet superkondenzatora ovisi o čistoći i raspodjeli veličina pora samog aktivnog ugljika. Aktivni ugljik se sastoji od ravnih površina prekinutih na nekim mjestima. Ti prekidi su zapravo pore. Postoje dva načina na koji se može aktivirati ugljik, fiziči i kemijski. Fizička aktivacija se radi uz pomoć reaktivnih plinova koji karboniziraju sve nečistoće i zatim se te nečistoće uklanjuju iz konačnog produkta. Kemijska aktivacija koristi fosfornu kiselinu ili kalijev hidroksid koji u zadanim uvjetima karbonizira organski materijal. Glavna razlika između ova dva načina aktivacije je izgled i veličina pora koje nastaju na samom ugljiku.

2.5. Metode ispitivanja rada superkondenzatora



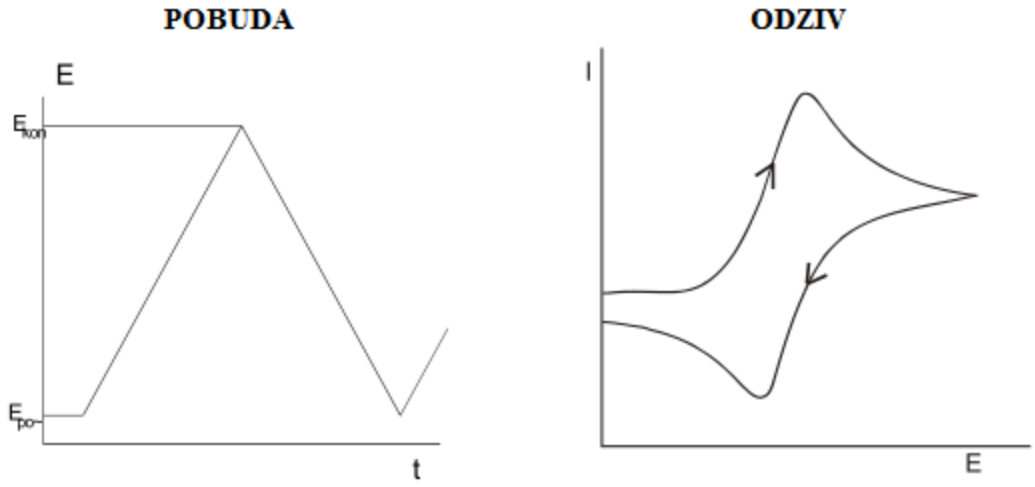
Slika 2.6. Shematski prikaz cikličkog voltamograma kondenzatora: a)idealno, b) realno

Slika 2.6.a) prikazuje kako bi trebao izgledati ciklički voltamogram idealnog kondenzatora koji ima kapacitet 3 F i unutarnji otpor od 50 mΩ pri brzini promjene potencijala 100 mV/s. Zbog unutarnjeg otpora koji se nalazi u kondenzatoru vidimo na slici da odziv nije u potpunosti pravokutan već blago nagnut. Da ne postoji nikakav otpor odziv bi bio pravokutan. Slika 2.6.b) prikazuje kako zapravo izgleda odziv kondenzatora koji se ispituje cikličkom voltametrijom. Vidimo na slici da puno faktora utječe na odziv same krivulje tako da je idealni slučaj jako teško dobiti. Naš cilj je bio dobiti elektrode superkondenzatora sa što sličinijim svojstvima kondenzatoru prikazanom na slici 2.6. b) [8].

2.5.1. Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija je elektroanalitička metoda mjerenja, koja se zasniva na tome da je signal pobude linearno promijenjiv potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija potencijala. Oblik i vremenska ovisnost amplitude može biti različit zavisno o ispitivanom uređaju. Voltametriju s linearnom promjenom potencijala i cikličku voltameriju otkrili su godine 1938. Matheson i Nichols,a teorijski opisali Randles i Ševčik. Kvalitativno tumačenje oblika signala odziva signala voltametrije slijedi iz analogije s oblikom signala odziva klasične polarografije. Obje metode imaju isti signal pobude,tj.linearno rastući napon. Razlikuju se u tome što u voltametriji koristimo radnu mikro elektrodu stalne površine,u otopini koja miruje (stacionarna elektroda), a u DC-polarografiji upotrebljuje se živina kapajuća elektroda kojoj se radna površina mijenja i neprestano obnavlja. Ciklička voltametrija postala je važna elektroanalitička tehnika u mnogim područjima kemije. Često se koristi za proučavanje različitih redoks procesa, kako bi se utvrdila stabilnost reakcijskih produkata.

U cikličkoj voltametriji signal pobude mijenja svoj smjer. Osnovni princip je da se potencijal elektrode mijenja od $E_{poč}$ do E_{kon} pa nazad do $E_{poč}$. Rezultat ovakve linearne pobude je reakcija na elektrodi, a registrira se kao I-E krivulja. Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati spore i brze reakcije.



Slika 2.7. Signal pobude i odziva u cikličkoj voltametriji

U cikličkoj voltametriji vrijednost potencijala u vremenu promjene signala od početnog potencijala $E_{poč}$ do konačnog potencijala E_{kon} izražena je izrazom:

$$E = E_{poč} - vt \tag{2.3}$$

Povratna promjena potencijala u vremenu od vrijednosti E_{kon} do $E_{poč}$ definirana je jednadžbom:

$$E = E_{poč} - v't \tag{2.4}$$

gdje je *v'* obično iste vrijednosti kao i *v*.

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

$$E = E_{poč} - vt + R(i_f + i_c) \tag{2.5}$$

Najjednostavnija elektrodna reakcija odvija se u dva stupnja:

1) Difuzija reaktanata na elektrode
2) Prijenos naboja do površine elektrode

Ovisno o uvijetima pod kojim se odvija, elektrokemijska reakcija može imati i dodatne stupnjeve, koji međusobno utječu na konačni oblik *I-E* krivulje, a to su:

1) Adsorpcija reaktanata ili produkata na površini elektrode
2) Kemijska reakcija koja slijedi ili prethodi procesu prijenosa naboja
3) Nastajanje nove faze na površini elektrode

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

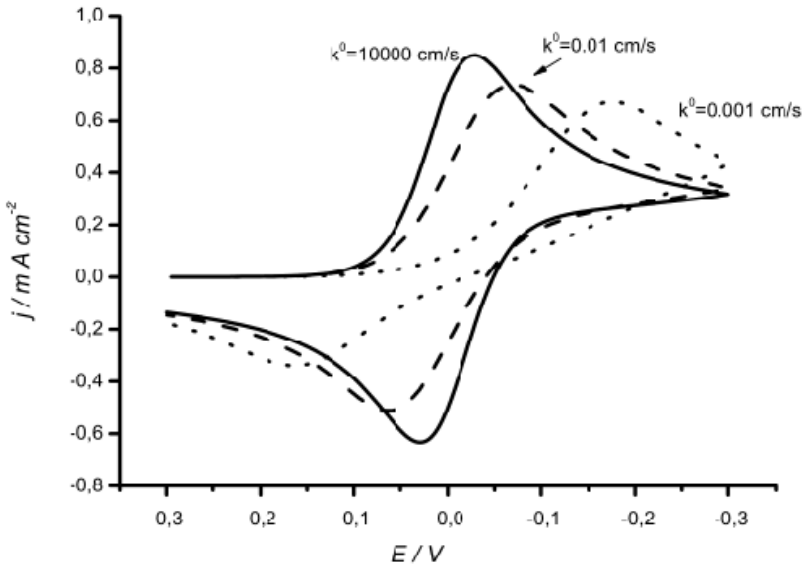
1.) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednadžbom za reverzibilan proces. Struja ovisiti o dopremi reaktanta do površine elektrode.

2.) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije. S obzirom da je izmjena naboja spora struja slijedi Butler-Volmerovu kinetiku, te je riječ o ireverzibilnom procesu.

3.) Za procese koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, naveden je pojam kvazireverzibilan proces.

Signal odziva cikličke voltametrije ima karakterističan oblik s katodnim i anodnim vrhom. Grafički prikaz odziva cikličke voltametrije nazivamo ciklički votamogram.

Slika 2.8. prikazuje cikličke voltamograme za razne konstante brzine prijenosa elektrona (k^0). Ona nam govori o brzini odvijanja reakcije. Što je k^0 manji izmjena naboja je sporija te će pomak strujnih vrhova i njihov međusobni razmak biti veći. Poznato je da se vrijednosti k^0 najčešće kreću u rasponu od 10 cm s^{-1} do 10^{-9} cm s^{-1}.



Slika 2.8. Ciklički voltamogram redoks para O/R za različite vrijednosti standardnih konstanti naboja

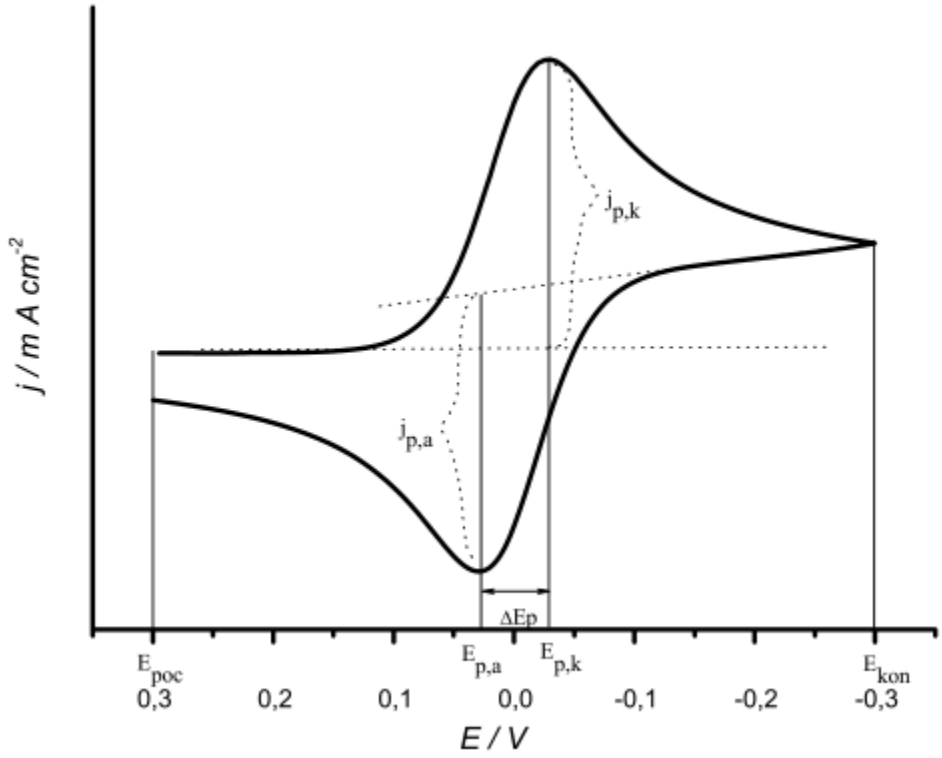
Ukoliko je konstanta k^0 jako velika onda će se koncentracije [O] i [R] na površini elektrode u svakom trenutku pokoravati Nernstovoj jednadžbi, dakle biti će u ravnoteži, a struja koja se razvija u takvom sustavu je difuzijska struja. Takvu reakciju nazivamo reverzibilnom reakcijom i reakcijom pod difuzijskom kontrolom.

U slučaju da je k^0 jako mala onda će brzina difuzije biti toliko velika da će cjelokupni proces biti pod kinetičkom kontrolom tj. slijedit će Butler-Volmerovu kinetiku. U tom slučaju će izgled cikličkih voltamograma ovisiti o relativnom odnosu brzine izmjene naboja i brzine difuzije. Taj odnos definira se bezdimenzijskim parametrom:

$$A = \frac{k^0}{(D\frac{nF}{RT}v)^{\frac{1}{2}}} \tag{2.6}$$

Najjednostavniji ciklički voltamogram je onaj za jednostavnu reverzibilnu reakciju nekog redoks para bez pratećih kemijskih reakcija (slika 2.9.).

$$O + e^- \rightleftharpoons R$$



Slika 2.9. Ciklički voltamogram za reverzibilni elektrodni proces

Budući da je za reverzibilnu reakciju brzina prijelaza naboja toliko brza da se koncentracije [O] i [R] pokoravaju Nernstovoj jednadžbi, struja kod takve reakcije ovisi o brzini difuzije reaktanta [O] prema površini elektrode i brzini difuzije produkta [R] od elektrode prema masi otopine. Takav ciklički voltamogram u samom početku promjene potencijala pokazuje ravan tok krivulje, što znači da se elektroda polarizira, ali još ne dolazi do elektrodne reakcije. Kod procesa oksidacije, na početku tj. kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od standardnog (ili formalnog) elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

Standardni potencijal se određuje kao prosječna vrijednost potencijala anodnog i katodnog strujnog vrha.

$$E^0 = \frac{E_{p,a}+E_{p,k}}{2} \tag{2.7}$$

Ukoliko je brzina izmjene elektrona sporija od brzine difuzije tada koncentracije reaktanta i produkta na površini elektrode ne slijede Nernstovu jednadžbu. To će imati za posljedicu pomak katodnog strujnog vrha u katodnom smjeru, a anodnom strujnog vrha u anodnom smjeru.

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dobava difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na slici 2.8. Nakon što je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljim negativiranjem potencijala elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni

proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje.

Omjer struja vrha vala, tj. odnos visine katodnog i anodnog vala cikličkog voltamograma,za reverzibilni elektrodni proces ,uz uvjet da su obje vrste redoks-sustava (O i R) stabilne i topive u korištenom otapalu, jest daje jedan od kriterija za nesmetani reverzibilni prijenos naboja:

$$\frac{(j_p)_a}{(j_p)_k} = 1 \tag{2.8}$$

Izraz za struju iz vrha vala dali su *Randles* i *Ševčik*:

$$j_p = 2{,}687 * 10^5 z^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} c \tag{2.9}$$

a odakle, za isti reaktant i elektrodu, vrijedi:

$$j_p = k v^{1/2} c \tag{2.10}$$

tj.

$$\frac{j_p}{v^{1/2}} = konst. \tag{2.11}$$

Potencijal strujnog vrha, E_p, neovisan je o koncentraciji reaktanata i o brzini promjene potencijala, v. Za reverzibilne reakcije vrijedi relacija:

$$(E_p)_k - (E_p)_a = \Delta E = \frac{0{,}059}{z} \tag{2.12}$$

i predstavlja osnovni kriterij reverzibilnosti elektrodnog procesa iz kojeg se iz razlike potencijala strujnih vrhova može izračunati broj elektrona izmijenjenih u reakciji prijelaza naboja. Za reverzibilni proces ciklički je voltamogram karakteriziran sljedećim eksperimentalnim parametrima:

$E_{p,k}$ i $E_{p,a}$ – ne ovise o brzini promjene potencijala.

$E_{p,k}$ - $E_{p,a}$ – je 57/z mV, kod 25°C, ne ovise o v.

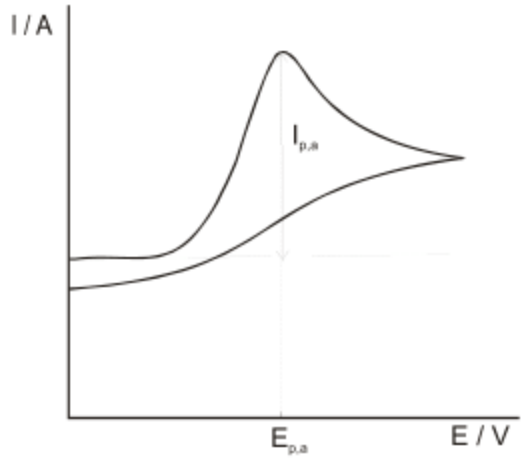
$j_{p,k}/j_{p,a}$ – je 1, ne ovisi o v.

$j_p/v^{1/2}$ – konstantan, ne ovisi o v.

Ciklički voltamogram ireverzibilne elektrodne reakcije oblika:

$$R \rightarrow O + ze^-$$

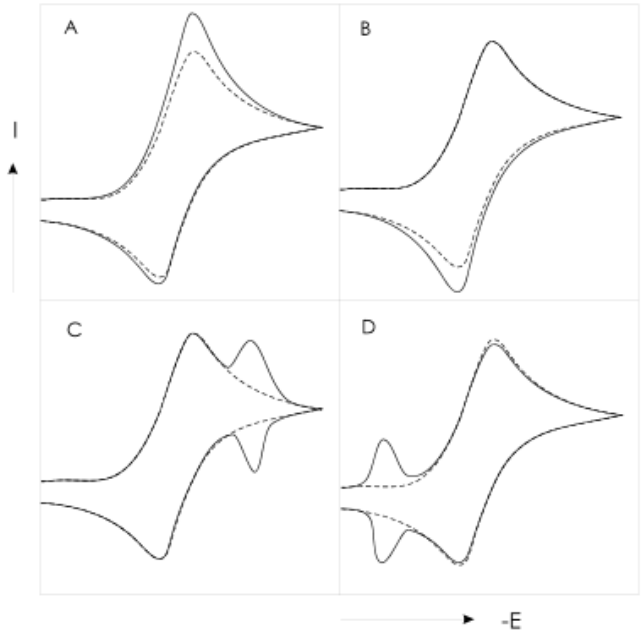
u povratnom dijelu ne registrira strujni vrh jer se ne odvija elektrodni proces što prikazuje slika 2.10. Konstanta brzine prijelaza elektrona (k^o) gore navedene reakcije vrlo je malena. Stoga elektrodna reakcija oksidacije reaktanta (R) nastaje kod potencijala znatno pozitivnijeg od standardnog potencijala redoks-sustava elektroaktivne vrste. Kod potencijala kod kojeg započinje proces oksidacije nema povratne reakcije redukcije nastalog produkta. Možemo dakle uzeti da u elektrodnoj reakciji sudjeluje samo reducirani oblik redoks-sustava (R). Potencijal vrha vala pomiče se prema pozitivnijim vrijednostima s povećanjem brzine promjene potencijala (v).



Slika 2.10. Ciklički voltamogram ireverzibilnog procesa

2.5.1.1. Utjecaj adsorpcije

Ako je reaktant ili produkt površinski aktivna tvar može doći do adsorpcije na elektrodnu površinu. Ako adsorpcija ne uzrokuje formiranje dodatnog strujnog vrha govorimo o slaboj adsorpciji (slike 2.10. a i b). Tada u slučaju adsorpcije reaktanta dolazi do značajnijeg povećanja strujnog vrha u polaznoj grani voltamograma, a u slučaju adsorpcije produkta do značajnijeg povećanja strujnog vrha u povratnom dijelu. Povećanjem brzine signala,*v,* dolazi do pada difuzijskog udjela u struji i do porasta adsorpcijskog udjela.



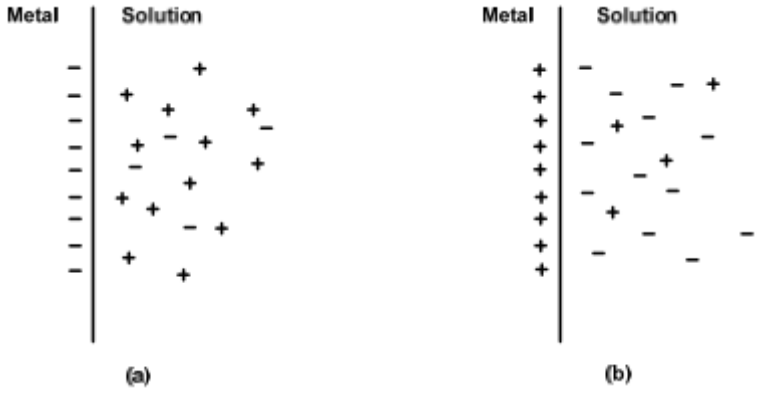
Slika 2.11. - a) slaba adsorpcija reaktanta, b) slaba adsorpcija produkta, c) jaka adsorpcija reaktanta, d) jaka adsorpcija produkta

Na cikličkim voltamogramima često ćemo primijetiti strujne vrhove potpuno različitih karakteristika, za oksidaciju i adsorbiranih i slobodnih R. Formiranje veze između R i površine može stabilizirati reaktant i tada ga je teže oksidirati. Adsorpcijski vrh se u tom slučaju javlja na pozitivnijem potencijalu, što ukazuje da do oksidacije slobodnog reaktanta (iz otopine) dolazi dok na površini još postoji sloj adsorbiranog R. Obrnuto, ako se produkt adsorbira, prije će doći do formiranja adsorbiranog sloja nego slobodnog produkta, a adsorpcijski strujni vrh će se javiti na negativnijem potencijalu. Opet će se reakcija u otopini odvijati u prisutnosti adsorbiranog sloja. Različiti oblici strujnih vrhova i različite ovisnosti struja vrhova o brzini promjene potencijala omogućuju prepoznavanje ovakvih situacija.

Ako adsorpcija uzrokuje pojavu dodatnih strujnih vrhova govorimo o jakoj adsorpciji (slike 2.10 c i d). U slučaju jake adsorpcije reaktanta dolazi do pojave strujnog vrha koji slijedi nakon normalnog (difuzijskog), a u slučaju adsorpcije produkata dolazi do pojave strujnog vrha prije difuzijskog strujnog vrha. Povećanjem brzine signala,*v*, povećava se adsorpcijski strujni vrh u odnosu na difuzijski.

2.5.1.2. Kapacitivne struje u cikličkoj voltametriji

Elektrokemijske reakcije su posljedica prijelaza elektrona preko granice faza elektroda/elektrolit. Ukoliko u otopini nije prisutna elektroaktvna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamskih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit se ponaša kao druga ploča. Kod svakog potencijala, na elektrodi se nalazi višak električnog naboja, Q_M , koji je kompenziran istom količinom naboja u otopini, Q_S (slika 2.12.)



Slika 2.12. Raspodjela naboja na granici faza elektroda/elektrolit: a) elektroda je negativno nabijena, b) elektroda je pozitivno nabijena

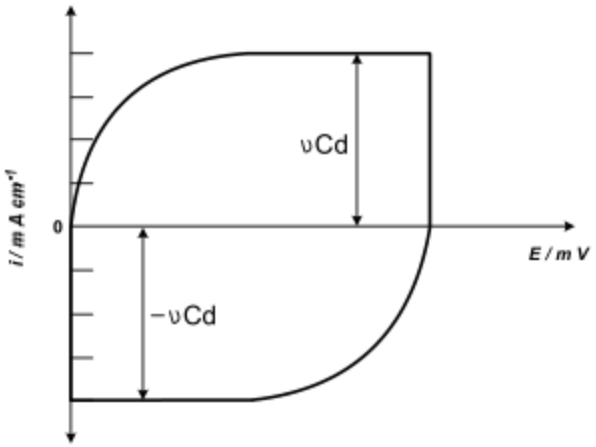
Raspodjela naboja u otopini u okolišu elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala karakteriziran kapacitetom električnog dvosloja, $C_{\underline{d}}$. Kapaciteti električnog dvosloja u vodenim otopinama se obično kreću između 10-50 μFcm^{-2}. Odnos naboja u električnog dvosloju i potencijala elektrode dan je sljedećom jednadžbom:

$$Q_{dl} = C_{dl}E \qquad (2.13.)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$\frac{dq}{dt} = I = C_{dl}\frac{dE}{dt} \tag{2.14.}$$

Vrijeme potrebno da se uspostavi konstantna struje na početku cikličkog voltamograma ili u trenutku promjene polariteta ovisit će o vremenskoj konstanti, tj. o umnošku otpora elektrolita, R_S i C_{dl}. [9,10,11,12]



Slika 2.13. Ciklički voltamogram idealno polarizibilne elektrode koja se ponaša kao kondenzator

2.5.2. Mjerenje kapaciteta i unutarnjeg otpora

Kapacitet i unutarnji otpor su dvije osnovne i vrlo važne karakteristike superkondenzatora. Kapacitet je mjera količine električnog naboja kojeg kondenzator može pohraniti pri određenom naponu. Kapacitet možemo izračunati prema sljedećem izrazu:

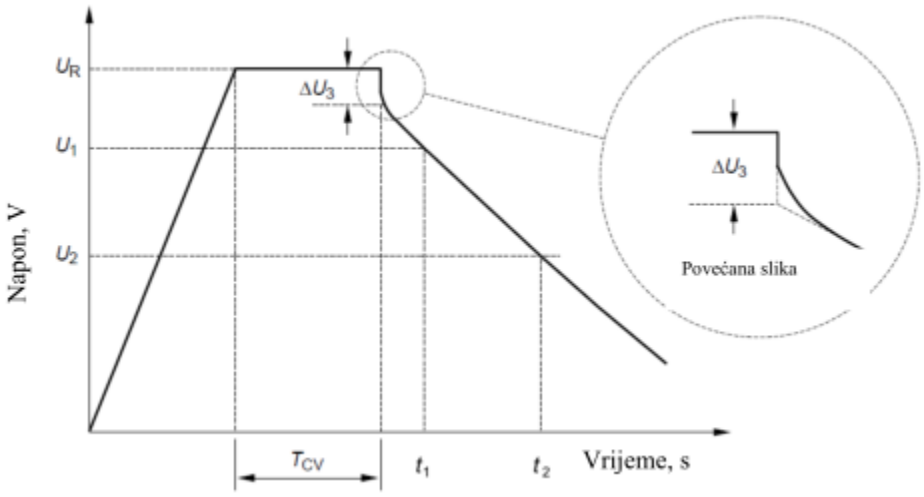
$$C = \frac{q}{U} \tag{2.15.}$$

$$q = It \tag{2.16.}$$

iz toga slijedi:

$$C = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \tag{2.17.}$$

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



Slika 2.14. Mjerenje kapaciteta i unutarnjeg otpora

Kapacitet izračunavamo prema sljedećem izrazu:

$$C = \frac{I(t_2 - t_1)}{U_1 - U_2} \tag{2.17.}$$

gdje je U_1=0.9 U_R i U_2=0.7 U_R.

Da bi izračunali specifičnu vrijednost kapaciteta, potrebno je izraziti kapacitet po masi aktivnog materijala na obje elektrode (m_1+m_2). Unutarnji otpor izračunavamo prema izrazu:

$$R = \frac{\Delta U_3}{I_d} \tag{2.18.}$$

Za izračun specifične energije pohranjene u superkondenzatoru koristimo izraz:

$$W = \frac{C_s U^2}{2} \tag{2.19.}$$

A za izračun specifične snage superkondenzatora koristi se izraz:

$$P = \frac{U^2}{4R} \tag{2.20.}$$

2.5.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda kojom se dobiva slika uzorka (povećana do 100 000 puta) prelaskom fokusiranog snopa elektrona po površini vodljivog uzorka. Kontrast slike ovisi prvenstveno o topografiji uzorka, a ovisno o detektoru (detektor povratno raspršenih elektrona, BSE) i o atomskom broju atoma u uzorku. Instrument je opremljen i detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS) koji omogućuje elementnu analizu uzorka. Pretražna elektronska mikroskopija omogućava promatranje suhih uzoraka pod visokim povećanjem i razlučivanje detalja koje je nemoguće postići konvencionalnom optičkom mikroskopijom, uz razmjerno jednostavnu pripravu uzorka. Njome se može odrediti morfologija uzorka, veličina čestica i pora, a preko rendgenske spektroskopije (EDS) i elementni sastav promatranog uzorka. Tip uzorka koji uređaj očitava jesu suhi uzorci svih vrsta, praškasti ili veličine od ispod 1 cm do maksimalno 10 cm. Nevodljivi uzorci prethodno se trebaju napariti vodljivim slojem (naparivač je dostupan uz instrument). Radi se u visokom naponu, pa uzorci ne smiju otparavati pod vakuumom.



Slika 2.15. Prikaz SEM uređaja

Uređaj korišten u ovom radu je Tescan Vega III Easyprobe, s volframovom žarnom niti, rasponom radnog napona ubrzanja 5 – 30 kV, rasponom povećanja 100 – 100.000 puta, maksimalnom nazivnom razlučivošću 3 nm, detektorom sekundarnih (SE) i povratno raspršenih elektrona (BSE), te detektorom za energijski razlučujuću rendgensku spektroskopiju (EDS). [13]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

U radu su korištene sljedeće kemikalije i materijali:

- Aktivni ugljik Norit DLC SUPRA 30
- Na_2SO_4 (Kemika, Zagreb)
- Poli(viniliden flourid), PVDF (Aldrich)
- 1-metil-2-pirolidon (Merck)
- Acetilensko crnilo C45 Timcal
- Etanol (Kemika, Zagreb)
- Aceton (Kemika, Zagreb)
- separator od staklastih vlakana d=310μm (Macherey-Nagel)
- Aluminij, d=160μm

Uređaji korišteni u istraživanju:

- Autolab Potentiostat Galvanostat PGSTAT100
- SEM Vega 3 TESCAN
- Analitička vaga (Kern)
- Uređaj za poliranje MetaServ 250 (Buehler)

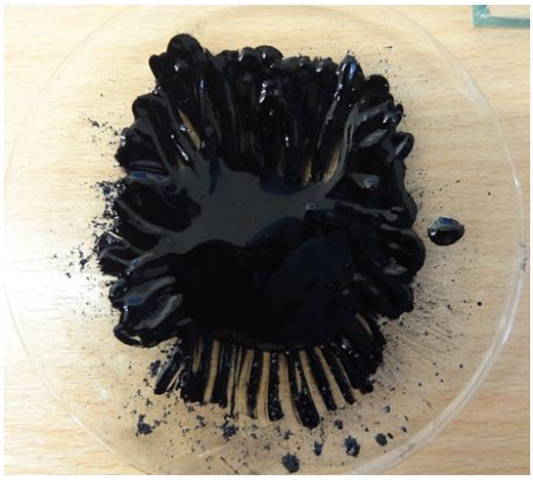
3.2. Priprema elektroda

Elektrode superkondenzatora na bazi aktivnog ugljika u ovom istraživanju priređene su strujnim kolektorima od aluminija. Aktivni ugljik je posebno pogodan kao elektrodni materijal u dvoslojnim elektrokemijskim kondenzatorima, a aluminij se pokazao kao dobar nosač zbog svoje vodljivosti, čvrstoće i ekonomske isplativosti.

3.2.1. Elektrodni materijal

Za istraživanje korišten je aktivni ugljik Norit DLC SUPRA 30 čija aktivna površina iznosi 1600 m^2/g. Čestice malih dimenzija kakav je aktivni ugljik u kombinaciji s relativno uskom raspodjelom veličina čestica čine ovaj elektrodni materijal prikladnim za izradu tankih elektrodnih slojeva. Smjesa elektrodnog materijala koji se nanosi na strujni kolektor sadrži 80% aktivnog ugljika, AC Norit DLC SUPRA 30, 10% acetilenskog crnila C45 te 10% polimernog

veziva poli(viniliden-flourida) (PVDF) koji se miješaju i natope s par kapi otapala 1-metil-2-pirolidona (NMP) kako bi se dobila gusta smjesa.



Slika 3.1. Izgled elektrodnog materijala

3.2.2. Strujni kolektor

Kao strujni kolektor koristi se aluminijski lim koji se na uređaju za poliranje mehanički obradi. Korišteno je nekoliko različitih finoća brusnog papira: 240, 320, 400 i 800. Nakon obrade, kolektor se odmasti etanolom, zatim acetonom te se ispire redestiliranom vodom i suši. Površina strujnog kolektora iznosi 5 cm^2. Prije nanošenja elektrodnog materijala, strujni kolektor se važe te mu se bilježi masa za daljnja mjerenja.



Slika 3.2. Poliranje aluminija za strujni kolektor

3.2.3. Elektrode

Nakon pripreme strujnog kolektora i elektrodnog materijala potrebno je izraditi elektrode. Strujni kolektor obrađen na određenu finoću potrebno je premazati elektrodnim materijalom čiju smjesu je potrebno nanijeti jednoliko i u što tanjem sloju kako bi dobili što bolju prionjivost elektrodnog materijala i strujnog kolektora.Dio elektroda priređen je direktinim nanošenjem elektrodnog materijala na aluminijski lim, a dio elektroda priređen je tako da se prije nanošenja elektrodnog materijala strujni kolektor premaže PVDF polimernim vezivom koji je otopljen u NMP otapalu te ima želatinoznu teksturu. Priređene elektrode se potom suše u vakuum sušioniku.



3.3. Izgled elektrode pripremljene za testiranje

3.2.4. Uvjeti sušenja

Priređene elektrode sušene su na nekoliko načina:

1. sušenje pod vakuumom na temperaturi od 60 °C u trajanju od 12 sati,
2. sušenje pod vakuumskim tlakom na 80 °C u trajanju od 40 minuta i zatim 12 sati sušenje na temperaturi od 120 °C,
3. sušenje pod vakuumom na temperaturi od 120 °C u trajanju od 12 sati.

Nakon sušenja, priređene elektrode su izvagane te je iz razlike u masi strujnog kolektora prije nanošenja i nakon nanošenja sloja određena masa elektrodnog materijala. Prije provođenja elektrokemijskih mjerenja poleđina aluminija izolirana je brzosušivim lakom kako bi se spriječio kontakt s otopinom elektrolita.

U Tablici 3.1. nalazi se popis priređenih elektroda na kojima su dalje provođena elektrokemijska mjerenja u troelektrodnom sustavu.

Tablica 3.1. Popis priređenih elektroda i njihove mase

Naziv elektrode	**Temperatura sušenja / °C**	**Premaz**	**Finoća površine kolektora**	**Masa elektrodnog materijala *m*/g**
T1p1	60	✓	240	0,0031
T1p2		✓	320	0,0140
T1p3		✓	400	0,0117
T1p4		✓	800	0,0100
T11	60	X	240	0,0032
T12		X	320	0,0125
T13		X	400	0,0135
T14		X	800	0,0108
T2p1	80, 120	✓	240	0,0100
T2p2		✓	320	0,0053
T2p3		✓	400	0,0056
T2p4		✓	800	0,0196
T21	80, 120	X	240	0,0188
T22		X	320	0,0056
T23		X	400	0,0062
T24		X	800	0,0188
T3p1	120	✓	240	0,1080
T3p2		✓	320	0,0042
T3p3		✓	400	0,0109
T3p4		✓	800	0,0059
T31	120	X	240	0,1070
T32		X	320	0,1440
T33		X	400	0,0821
T34		X	800	0,1170

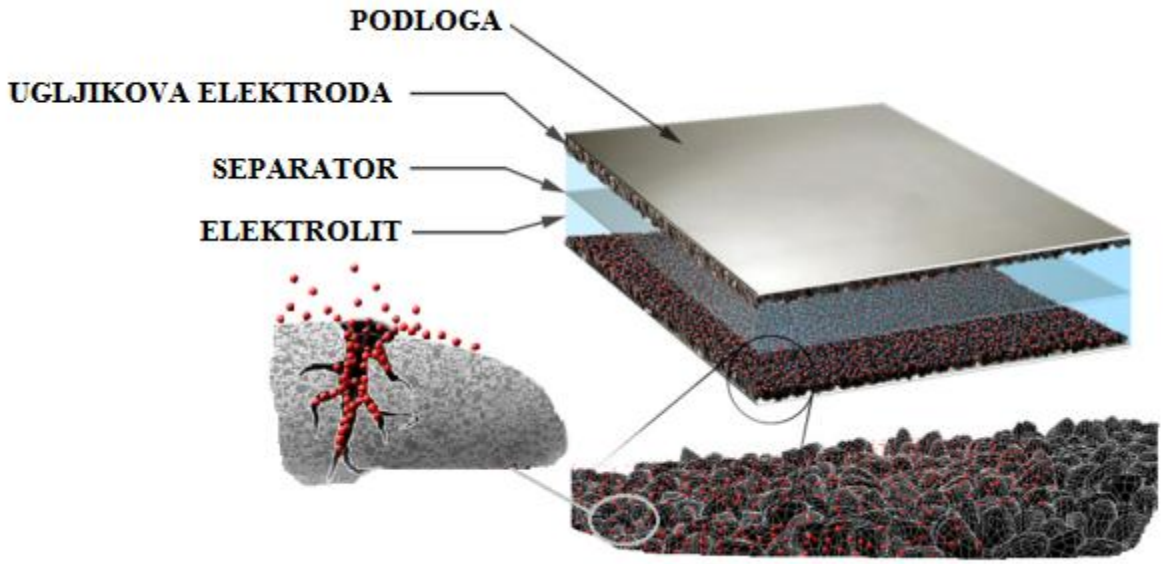
3.3. Elektrokemijska mjerenja

Priređene elektrode ispitivane su u elektrokemijskoj ćeliji u troelektrodnom sustavu gdje je radna elektroda priređena gore navedenim metodama. Za protuelektrodu korišten je platinski lim površine 1 cm^2, a kao referentna elektroda korišena je zasićena kalomel elektroda. Elektrolit u troelektrodnom sustavu je 0,5M Na_2SO_4. Ciklička voltametrija provedena je na Autolab

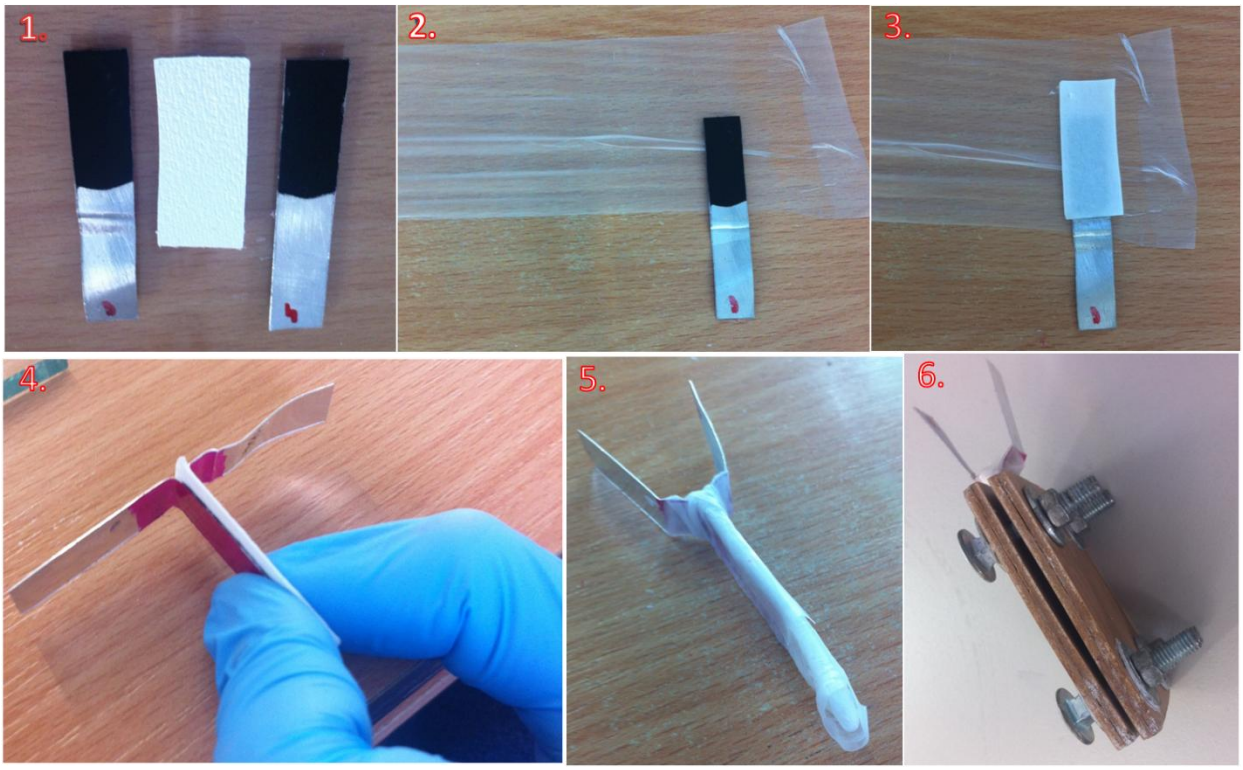
Potentiostat Galvanostat PGSTAT100. Granice potencijala u kojima je provođeno mjerenje su: $E_{poč}$ = 0V do E_{max} = 1,2 V do E_{min} = -1,2 V. Brzina promjene potencijala iznosila je ν = 50 mV/s.

3.4. Sastavljanje superkondenzatora

Prilikom sastavljanja superkondenzatora koriste se elektrode koje imaju najsličniju masu elektrodnog materijala. Između elektroda stavi se separator od staklenih vlakana (Glass fiber d=310μm) koji se natopi elektrolitom (0,5 M Na_2SO_4). Uloga separatora je sprječavanje međusobnog kontakta elektroda te zadržavanje elektrolita. Sastavljeni superkondenzator potrebno je omotati parafilmom, staviti u stezaljku i testirati. Za testiranje superkondenzatora korišten je set elektroda T1p1 i T11. Na slici 3.4. se vidi presjek sastavljenog superkondenzatora, a slika 3.5. prikazuje način na koji se sastavlja superkondenzator.



Slika 3.4. Presjek superkondenzatora



Slika 3.5. Način priprave superkondenzatora

Tablica 3.2. Priređeni superkondenzatori

	S1	**S2**
TEMPERATURA SUŠENJA	60 °C	
FINOĆA POVRŠINE KOLEKTORA	240	240
PREMAZ	✓	X
ELEKTRODA	T1p1	T11

3.5. Testiranje superkondenzatora

Sastavljeni superkondenzatori testirani su na uređaju Autolab Potentiostat Galvanostat PGSTAT100 metodama cikličke voltametrije te metodama kronopotenciometrije i amperometrije.

Uvjeti pod kojima se provodila ciklička voltametrija su: $E_{poč}$ = 0V do E_{max} = 1,2 V do E_{min} = -1,2 V. Brzina promjene potencijala iznosila je ν = 50 mV/s. Punjenje i pražnjenje superkondenzatora sastojalo se od tri faze koje su ponavljane kroz 500 ciklusa.

Svaki ciklus sastoji se od:

1. Punjenje konstantnom strujom

Kondenzator se puni do nominalnog napona U_R = 1,2 V. Struja punjenja određuje se prema nominalnom serijskom otporu i radnom naponu tako da se kondenzator puni s 95% efikasnošću.

2. Punjenje konstantnim naponom

Kondenzator se dopunjava konstantnim naponom U_R = 1,2 V u trajanju od t_{CV} = 2 min.

3. Pražnjenje konstantnom strujom

Kondenzator se prazni do vrijednosti napona U = 0 V. Struja pražnjenja određuje se prema nominalnom serijskom otporu i radnom naponu tako da se kondenzator puni s 95% efikasnošću.

3.6. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologija korištenih komponenata koje čine elektrodni materijal određena je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa SEM Vega 3 TESCAN.

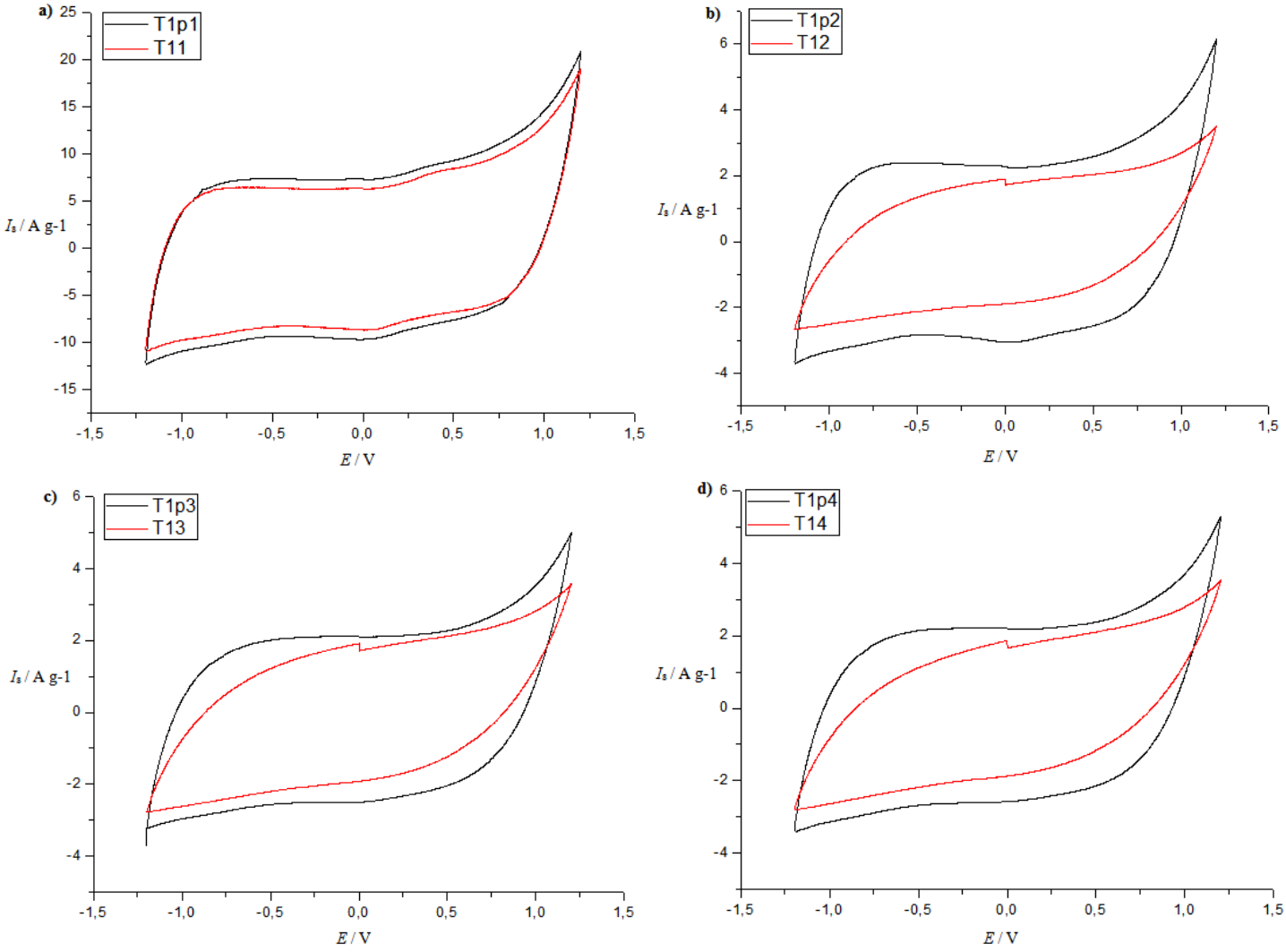
4. REZULTATI

Zadatak ovog rada bio je priprava i određivanje svojstva elektrokemijskih kondenzatora s elektrodama od aktivnog ugljika na podlozi od aluminija različite finoće. Priprema elektrode razlikovala se u mehaničkoj obradi strujnog kolektora, u tome da li je elektroda premazana slojem polimernog veziva ili nije te u temperaturi sušenja priređenih elektroda. Priređene elektrode ispitivane su metodom cikličke voltametrije iz koje su doneseni zaključci o brzini odziva elektrode, ukupnim otporima u sustavu te o specifičnim kapacitetima pojedine elektrode. Iz elektroda koje su pokazale najbolja kapacitivna svojstva, sastavljena su dva različita superkondenzatora za koja su snimljeni ciklički voltamogrami te krivulje punjenja i pražnjenja.

4.1. Ispitivanje elektroda u troelektrodnom sustavu

4.1.1 Testiranje priređenih elektroda pod vakuumom na 60 °C

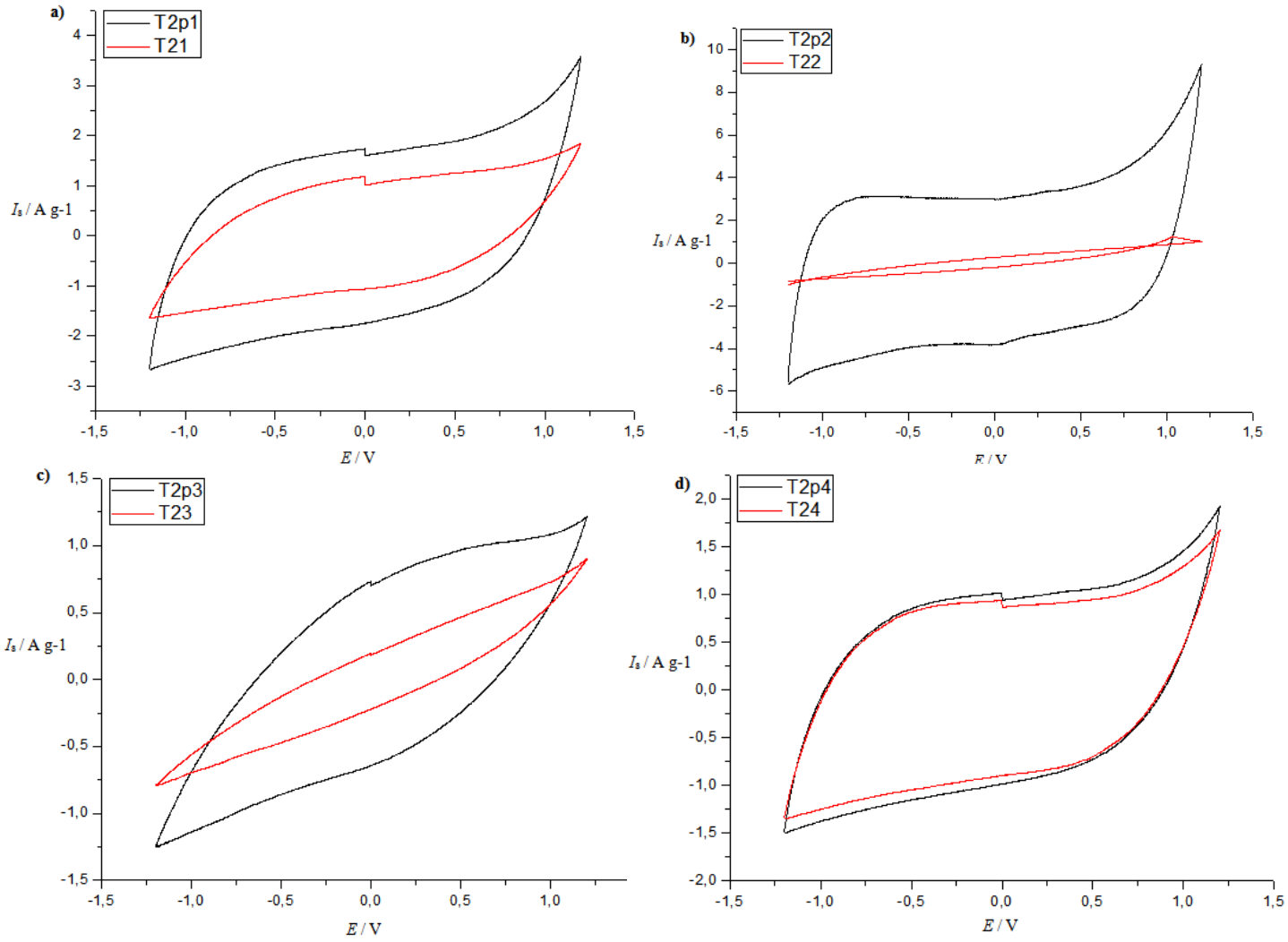
Na Slici 4.1. prikazani su ciklički voltamogrami aktivnog ugljika dobiveni za elektrode priređene sušenjem na 60 °C. Rezultati su prikazani za elektrode čiji strujni kolektori su mehanički obrađeni brusnim papirima različite finoće: a) 240, b) 320, c) 400 i d) 800. Crna linija cikličkog voltamograma označava elektrode koje sadrže PVDF polimerni premaz, dok crvene linije prikazuju voltamograme elektroda koje ne sadrže polimerni premaz. Uočava se da elektrode koje sadrže polimerni premaz posjeduju bolja kapacitivna svojstva bez obzira na način mehaničke obrade aluminija. Bolja kapacitivna svojstva očituju se u odzivima koji su pravokutnog oblika odnosno, strujama koje su konstantne kroz šire područje potencijala. Također se može primjetiti da elektrode s polimernim premazom imaju manju vremensku konstantu jer je vrijeme potrebno da kondenzator promijeni iznos struje $I_{S,min}$ do $I_{S,max}$ manji.



Slika 4.1. Ciklički voltamogram elektroda pripravljenih na 60°C. Finoća obrade aluminijskog lima: a) 240, b) 320, c) 400, d) 800

4.1.2. Testiranje priređenih elektroda pod vakuumom na 80°C i 120°C

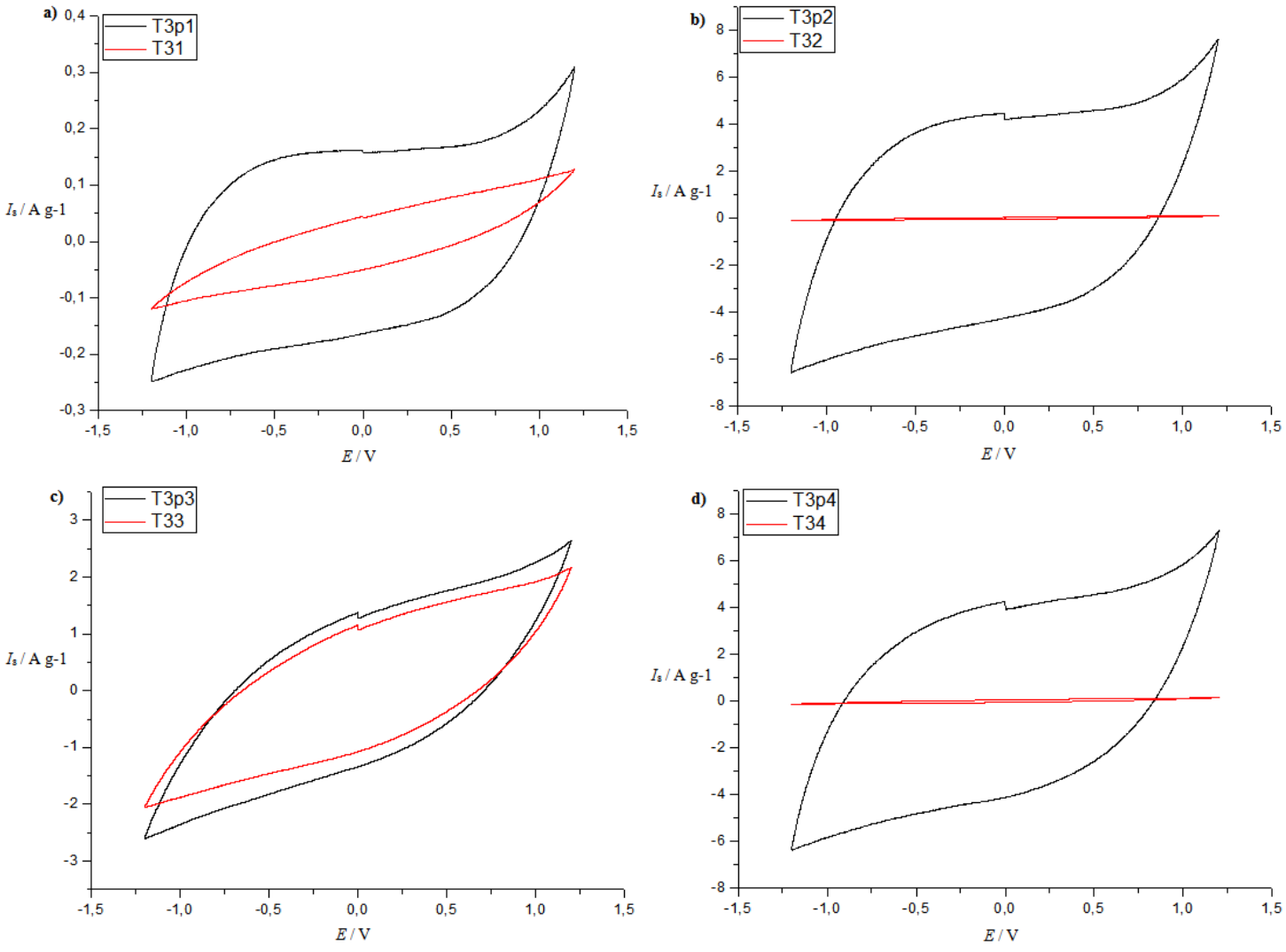
Na slici 4.2. prikazani su rezultati cikličke voltametrije na elektrodama koje su sušene pod vakuumskim tlakom na 80 °C u trajanju od 40 minuta i zatim 12 sati sušenje na temperaturi od 120 °C. Pretpostavka je da će izlaganje elektrode različitim temperaturama sušenja utjecati na kvalitetu elektrode odnosno na otpor elektrodnog materijala i mehaničku postojanost elektrode budući da se na taj način utječe na brzinu isparavanja otapala. Iz odziva cikličkih voltamograma uočava se da elektrode s polimernim premazom imaju bolja kapacitivna svojstva, ali i da finoća mehaničke obrade za ovu način sušenja elektroda znatno utječe na dobivene rezultate. Najbolje rezultate pokazuje elektrode koja je obrađena s brusnim papirom finoće 320, čiji odziv ujedno ima i najmanju vremensku konstantu.



Slika 4.2. Ciklički voltamogram elektroda pripravljenih na 80°C, zatim 120°C. Finoća obrade aluminijskog lima: a) 240, b) 320, c) 400, d) 800

4.1.3. Testiranje priređenih elektroda pod vakuumom na 120°C

Ispitivanja cikličke voltametrije provedena su na elektrodama sušenim na 120 °C u trajanju od 12 sati i dobiveni voltamogrami prikazani su na slici 4.3. Rezultati pokazuju da je za visoke temperature sušenja iznimno važan polimerni premaz na strujnom kolektoru budući da dobiveni voltamogrami pokazuju veće struje te manje vremenske konstante. Uočava se da najbolji odziv ima elektroda koja je obrađena brusnim papirom finoće 240.



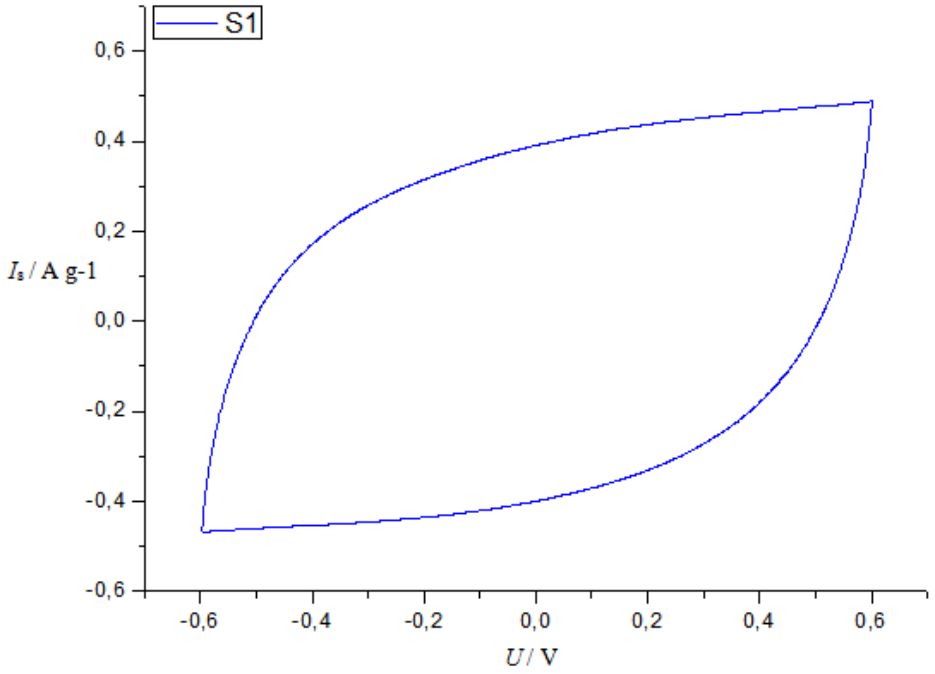
Slika 4.3. Ciklički voltamogram elektroda pripravljenih na 120°C: a) 240, b) 320, c) 400, d)800

4.2. Testiranje priređenih superkondenzatora

Prema već viđenim ispitivanjima može se zaključiti da elektrode s polimernim premazom imaju bolja kapacitivna svojstva u odnosu na elektrode bez polimernog premaza te da elektrode čiji strujni kolektori su obrađeni na 240 finoću imaju najmanje otpore odnosno vremenske konstante. Da bi se vidjelo kako se najbolje elektrode ponašaju u realnom, odnosno dvoelektrodnom sustavu, sastavljena su dva superkondenzatora te je njihov odziv snimljen cikličkom voltametrijom nakon ćega su podvrgnuti testiranjima punjenja i pražnjenja kroz 500 ciklusa.

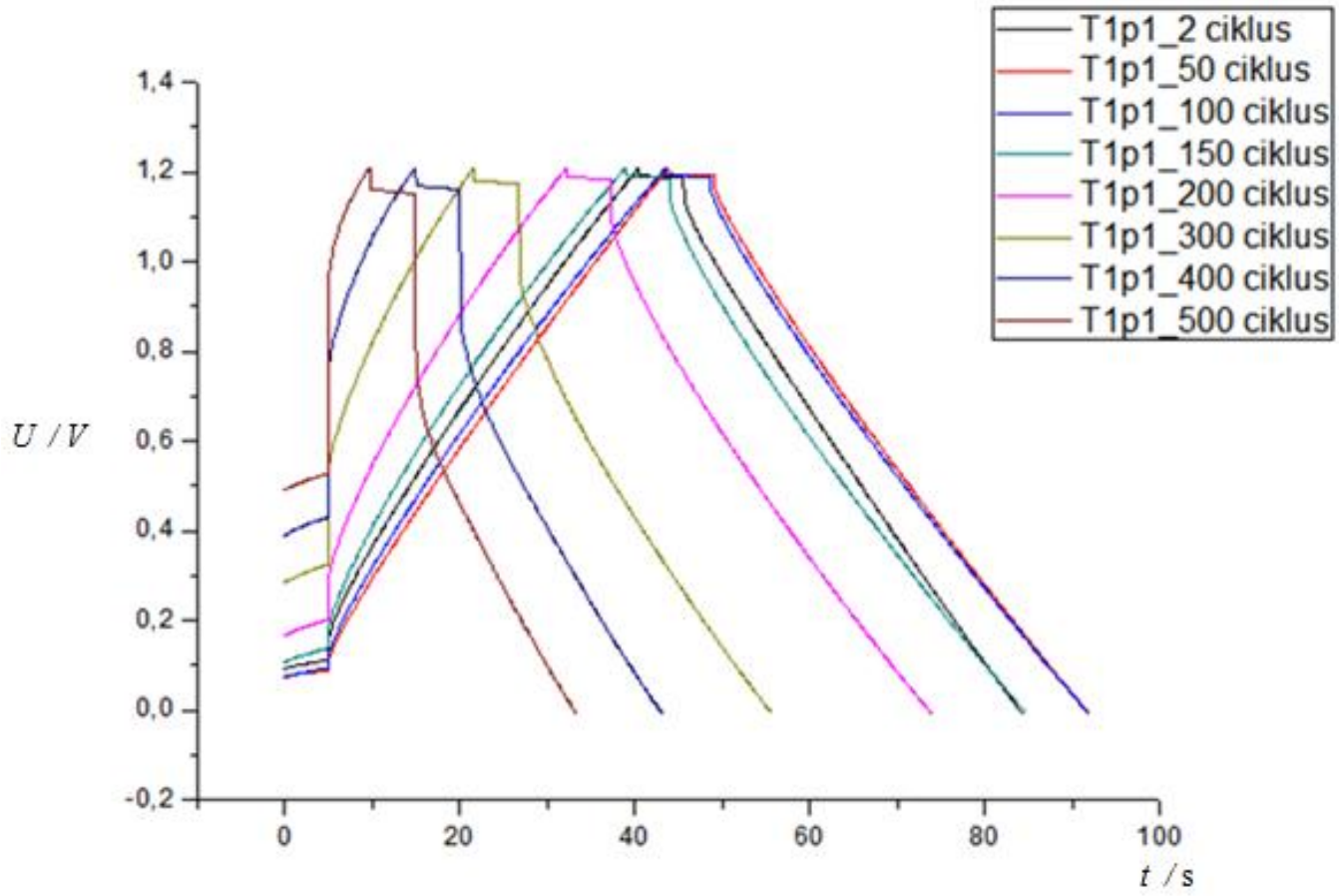
4.2.1. Testiranje superkondenzatora S1

Superkondenzator S1 je sastavljen od elektroda koje čini aluminijski strujni kolektor finoće 240 s PVDF polimernim premazom na koji je nanesena smjesa elektrodnog materijala od aktivnog ugljika, acetilenskog crnila te polimernog veziva. Takve elektrode sušene su pod vakuumom na 60 °C u trajanju od 12 sati. Na slici 4.4. prikazan je ciklički voltamogam superkondenzatora.



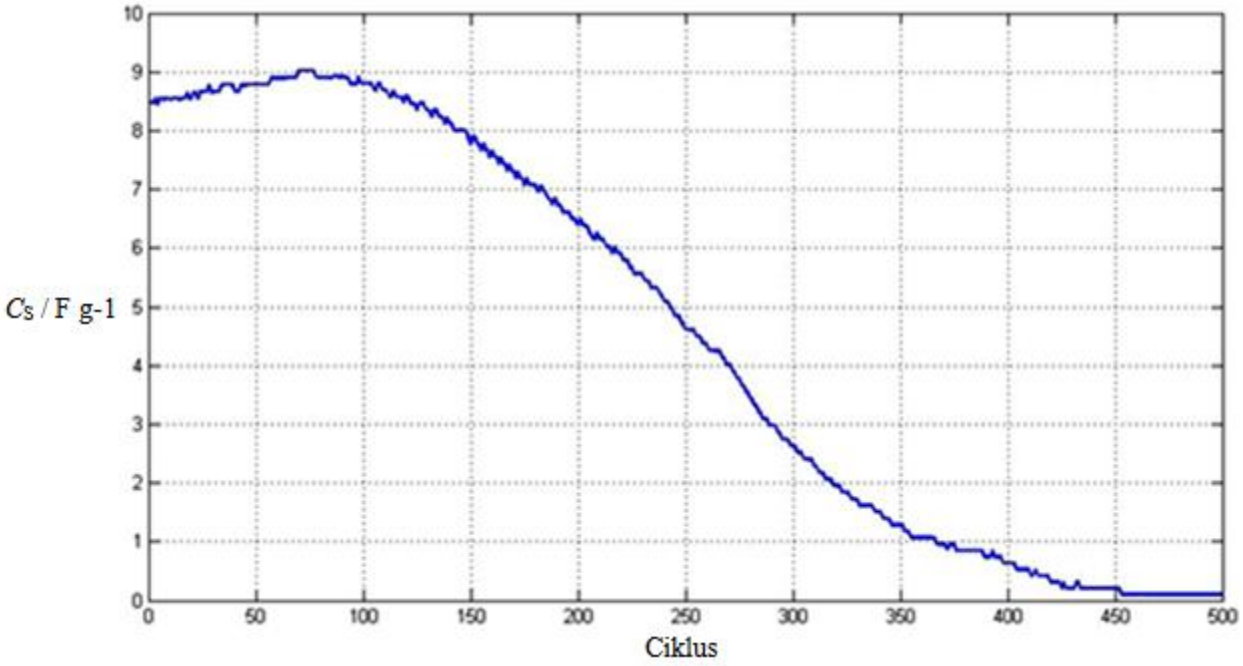
Slika 4.4. Ciklički voltamogram superkondenzatora S1

Slika 4.5. prikazuje rad superkondenzatora u različitim ciklusima punjenja i pražnjenja. Na prikazu se vidi povećanje pada napona brojem ciklusa punjenja i pražnjenja. Također krivulja pražnjenja gubi linearnost te se smanjuje vrijeme potrebno da superkondenzator postigne zadane vrijednosti napona.

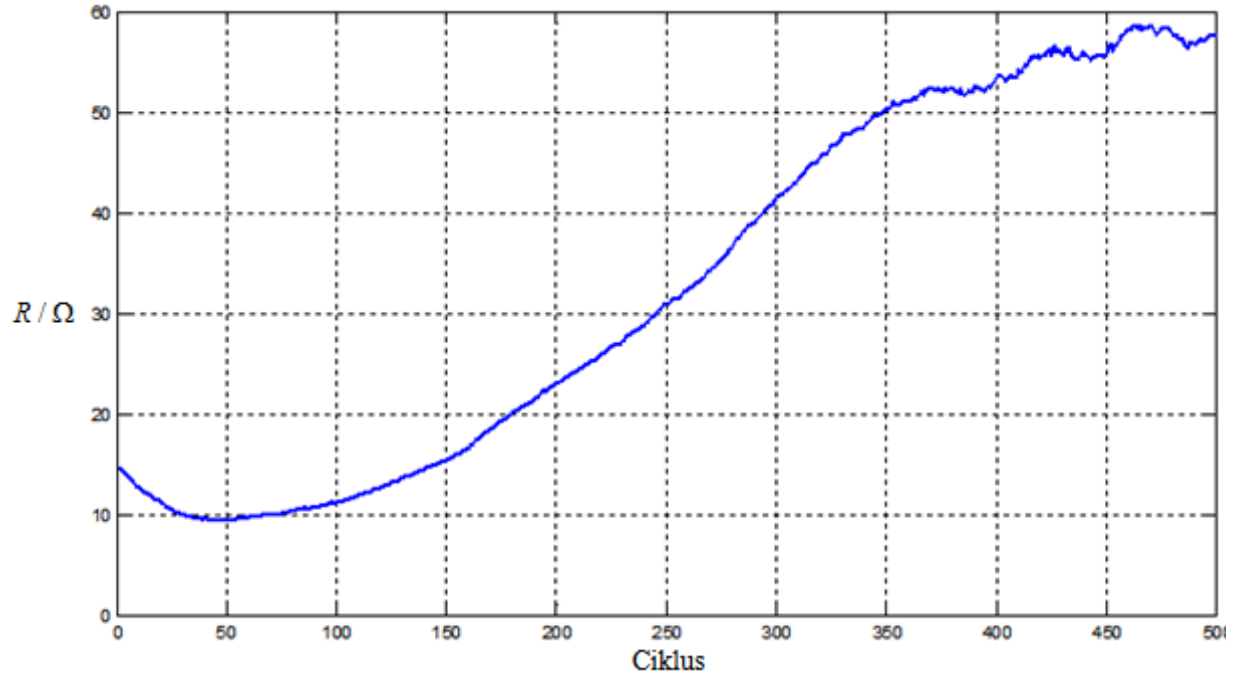


Slika 4.5. Krivulje punjenja i pražnjenja superkondenzatora S1 kroz različiti broj ciklusa

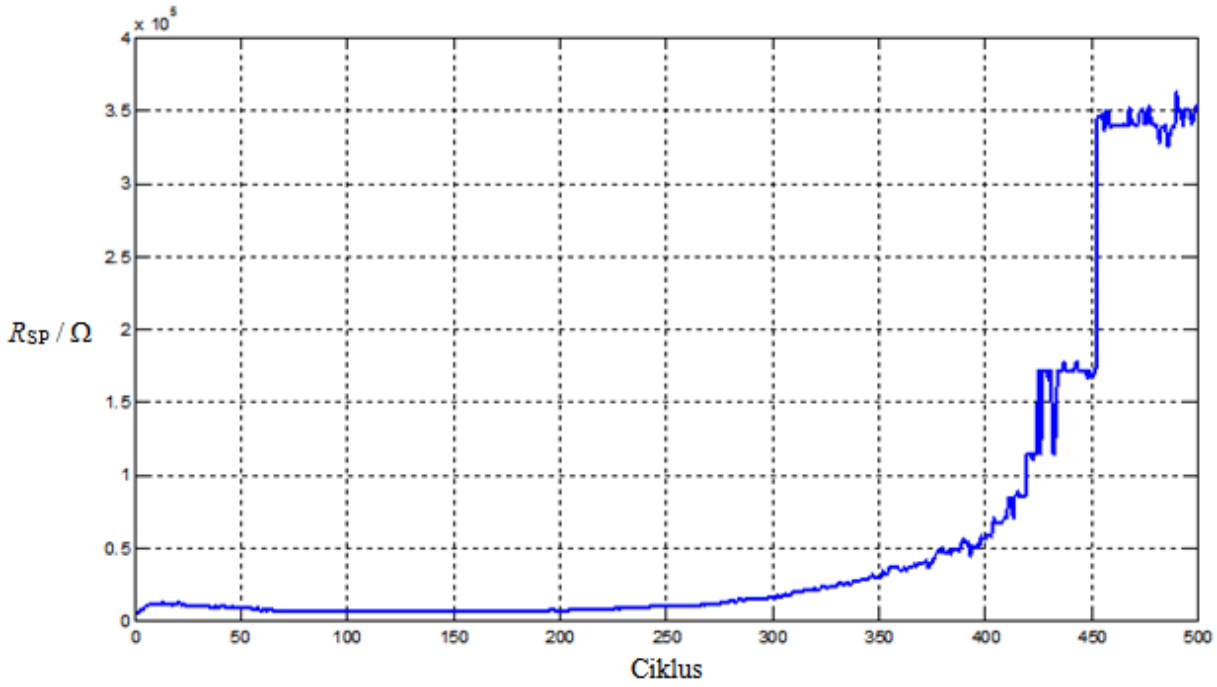
Na slikama 4.6., 4.7. i 4.8. može se vidjeti kako se mijenja specifični kapacitet, unutarnji otpor i otpor samopražnjenja s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja superkondenzatora. Dobiveni rezultati pokazuju da superkondenzator postiže najbolja svojstva nakon 50 radnih ciklusa jer tada postiže najveći specifični kapacitet te najmanji otpor. Njegova se svojstva degradiraju s većim brojem ciklusa punjenja i pražnjenja što rezultira znatno većim vrijednostima otpora te manjim vrijednostima specifičnog kapaciteta.



Slika 4.6. Ovisnost specifičnog kapaciteta o broju ciklusa punjenja i pražnjenja S1 superkondenzatora



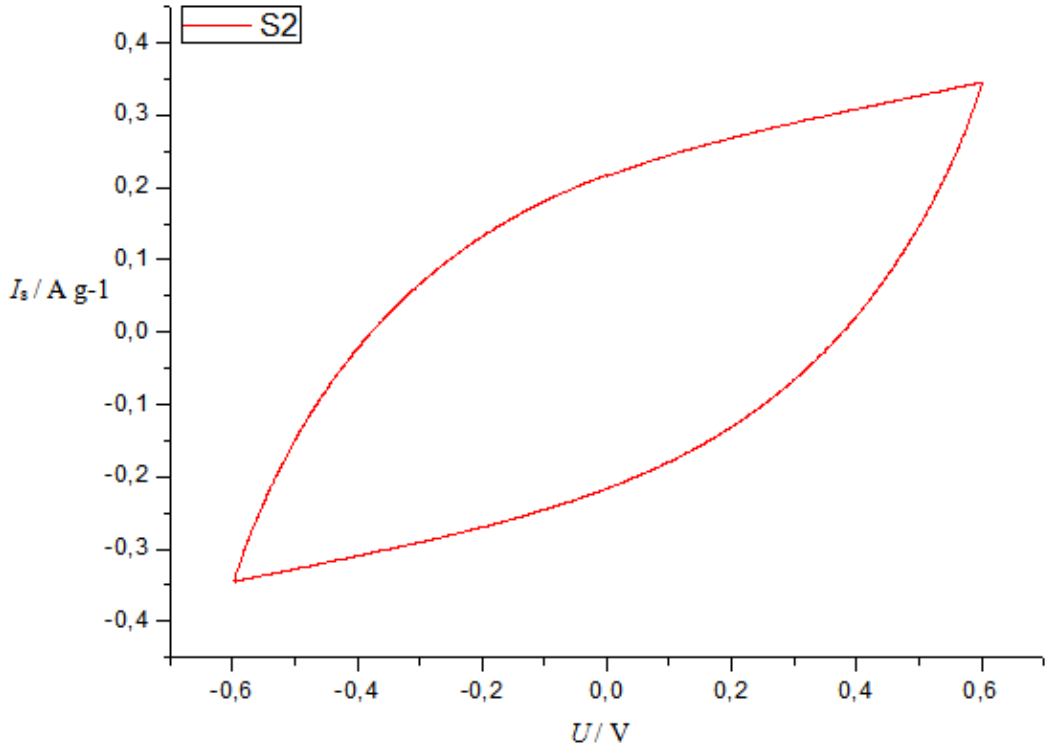
Slika 4.7. Ovisnost ukupnog otpora o broju ciklusa punjenja i pražnjenja S1 superkondenzatora



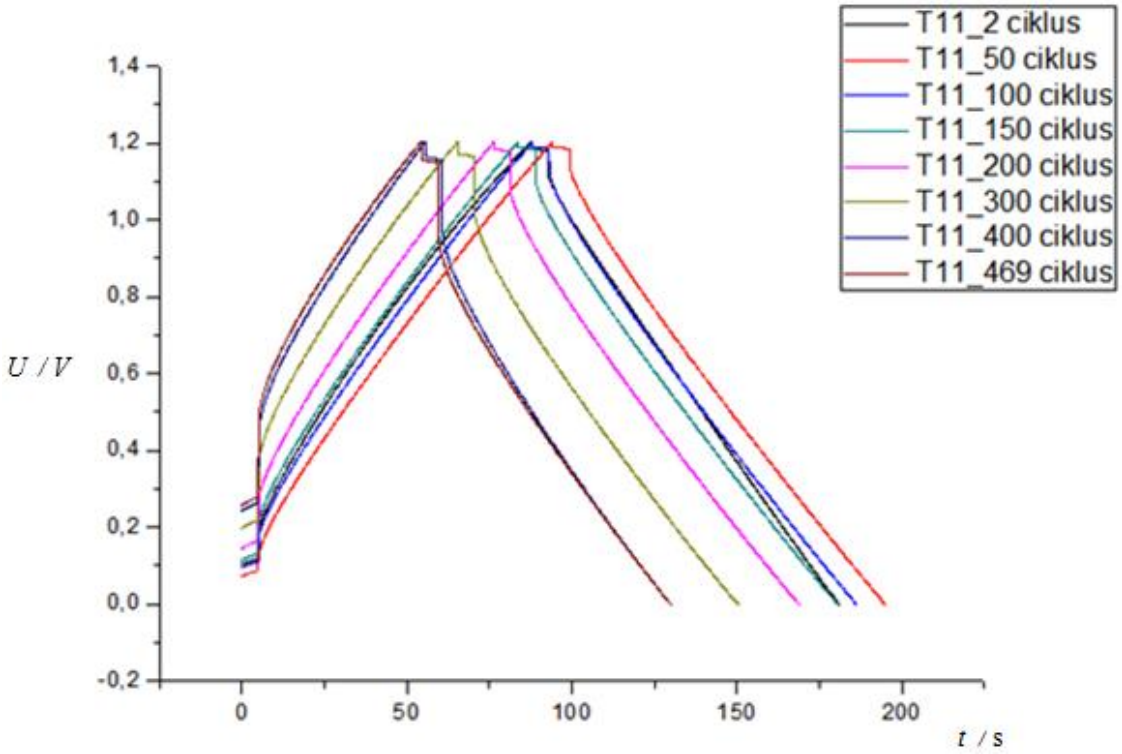
Slika 4.8. Ovisnost otpora samopražnjenja o broju ciklusa punjenja i pražnjenja S1 superkondenzatora

4.2.2. Testiranje superkondenzatora S2

Superkondenzator S2 je sastavljen od elektroda koje čini aluminijski strujni kolektor finoće 240 na koji je premazana smjesa elektrodnog materijala od aktivnog ugljika, acetilenskog crnila te polimernog veziva. Takve elektrode sušene su pod vakuumom na 60 °C u trajanju od 12 sati. Na slici 4.9. prikazan je ciklički voltamogam superkondenzatora.



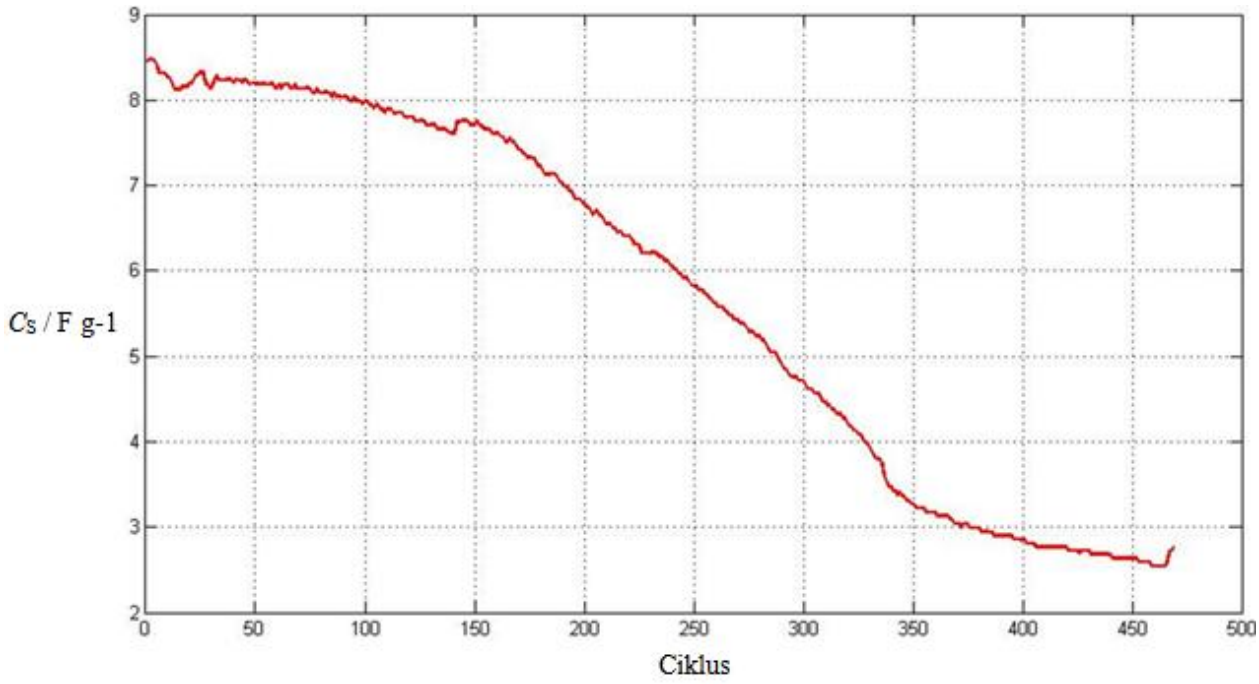
Slika 4.9. Ciklički voltamogram superkondenzatora S2



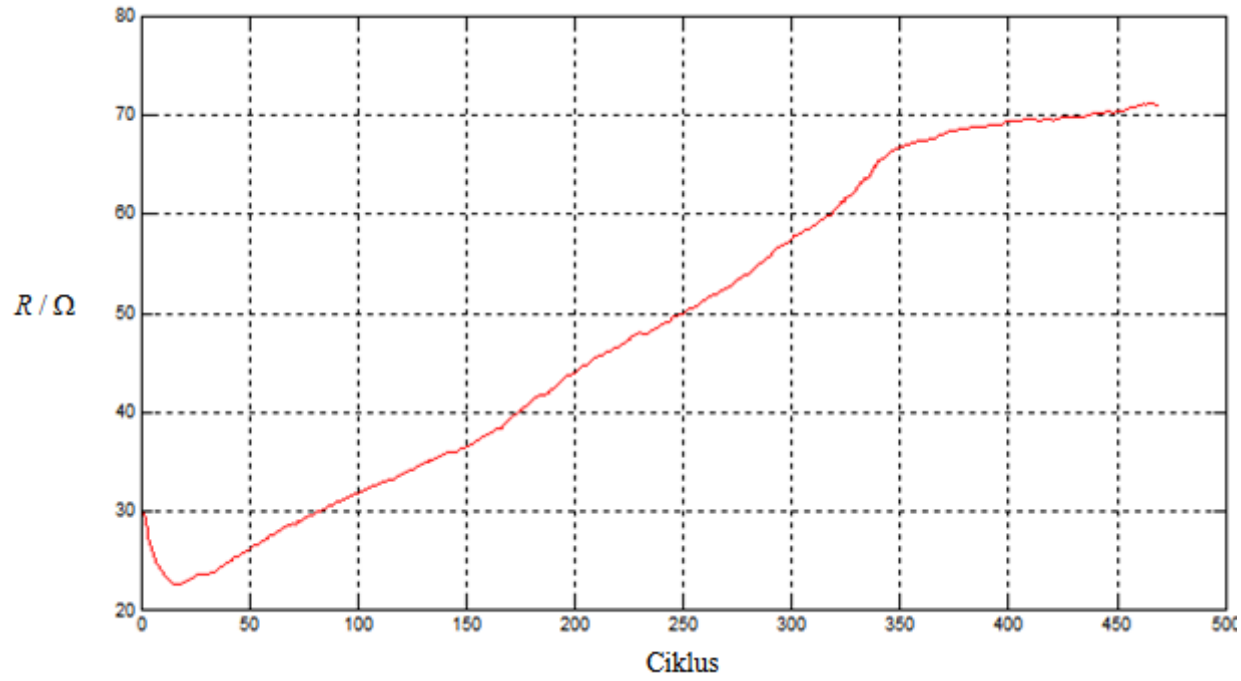
Slika 4.10. Krivulje punjenja i pražnjenja superkondenzatora S2 kroz različiti broj ciklusa

Slika 4.10. prikazuje rad superkondenzatora u različitim ciklusima punjenja i pražnjenja. Na prikazu se vidi kako se povećava pad napona ovisno o ciklusu kao i u superkondenzatoru S1. Također krivulja pražnjenja gubi linearnost te se smanjuje vrijeme punjenja i pražnjenja superkondenzatora.

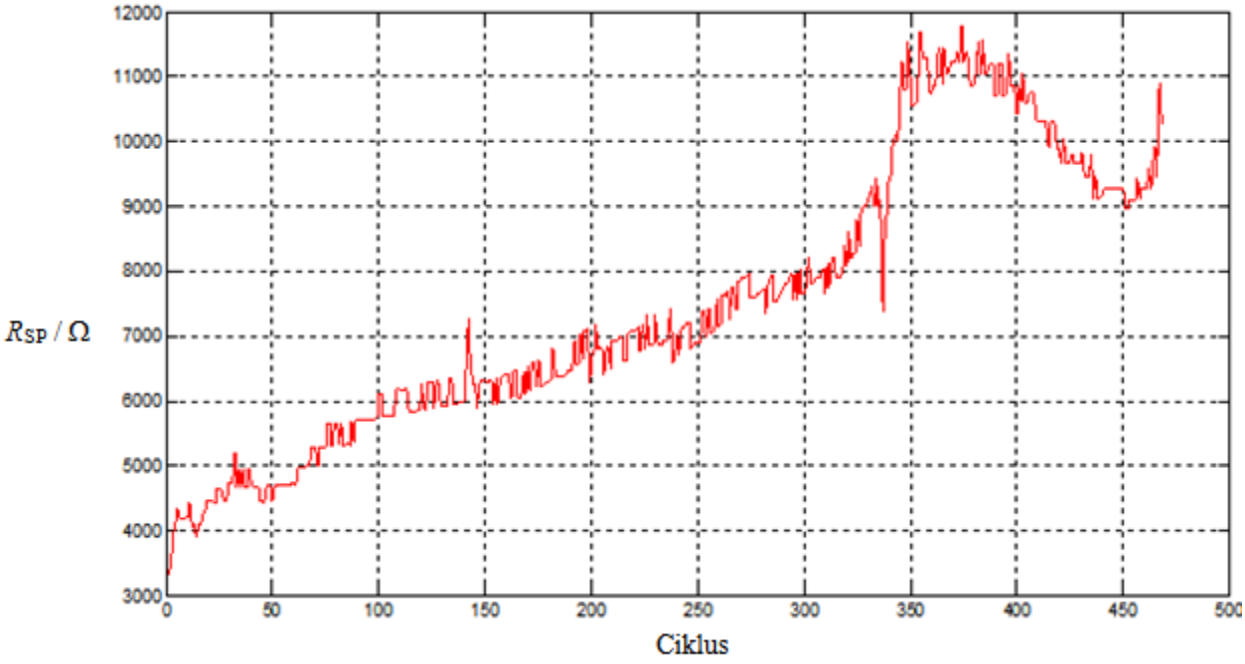
Na slikama 4.11., 4.12. i 4.13. može se vidjeti kako se mijenjaju specifični kapacitet, unutarnji otpor i otpor samopražnjenja, kroz rad samog superkondenzatora. Vidi se da superkondenzator S2 ne pokazuje svojstva kao superkondenzator S1 koji sadrži polimerni premaz. Mjerenja pokazuju da svojstva superkondenzatora S2 s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja konstantno degradiraju.



Slika 4.11. Ovisnost specifičnog kapaciteta o broju ciklusa punjenja i pražnjenja S2 superkondenzatora



Slika 4.12. Ovisnost ukupnog otpora o broju ciklusa punjenja i pražnjenja S2 superkondenzatora



Slika 4.13. Ovisnost otpora samopražnjenja o broju ciklusa punjenja i pražnjenja S2 superkondenzatora

5. RASPRAVA

Kako se današnja tehnologija razvija tako se razvija i potreba za što kvalitetnijim, jeftinijim i boljim izvorima i spremnicima energije. Mobiteli, računala, kućanski aparati, automobili te brojni drugi uređaji koriste elektrokemijske kondenzatore. Svi ti uređaji zahtjevaju sve više i više energije, zato se i superkondenzatori moraju konstantno razvijati. Elektrokemijski kondenzatori moraju osigurati vrlo visoku snagu kad je to neophodno, a u isto vrijeme imati dovoljnu količinu energije. Zato je razvoj materijala za primjenu u elektrokemijskim kondenzatorima kao i ovladavanje proizvodnje takvih uređaja danas je od velike važnosti. Razvoj elektrokemijskih kondenzatora zahtjeva široko znanje i vještine koje uključuju kemijsko inženjerstvo, elektrokemiju i elektrotehniku. Glavna svojstva koja bi se trebala unaprijediti u svakom superkondenzatoru su specifični kapacitet, specifična energija i snaga, unutarnji otpor te održavanje napona i životni vijek.

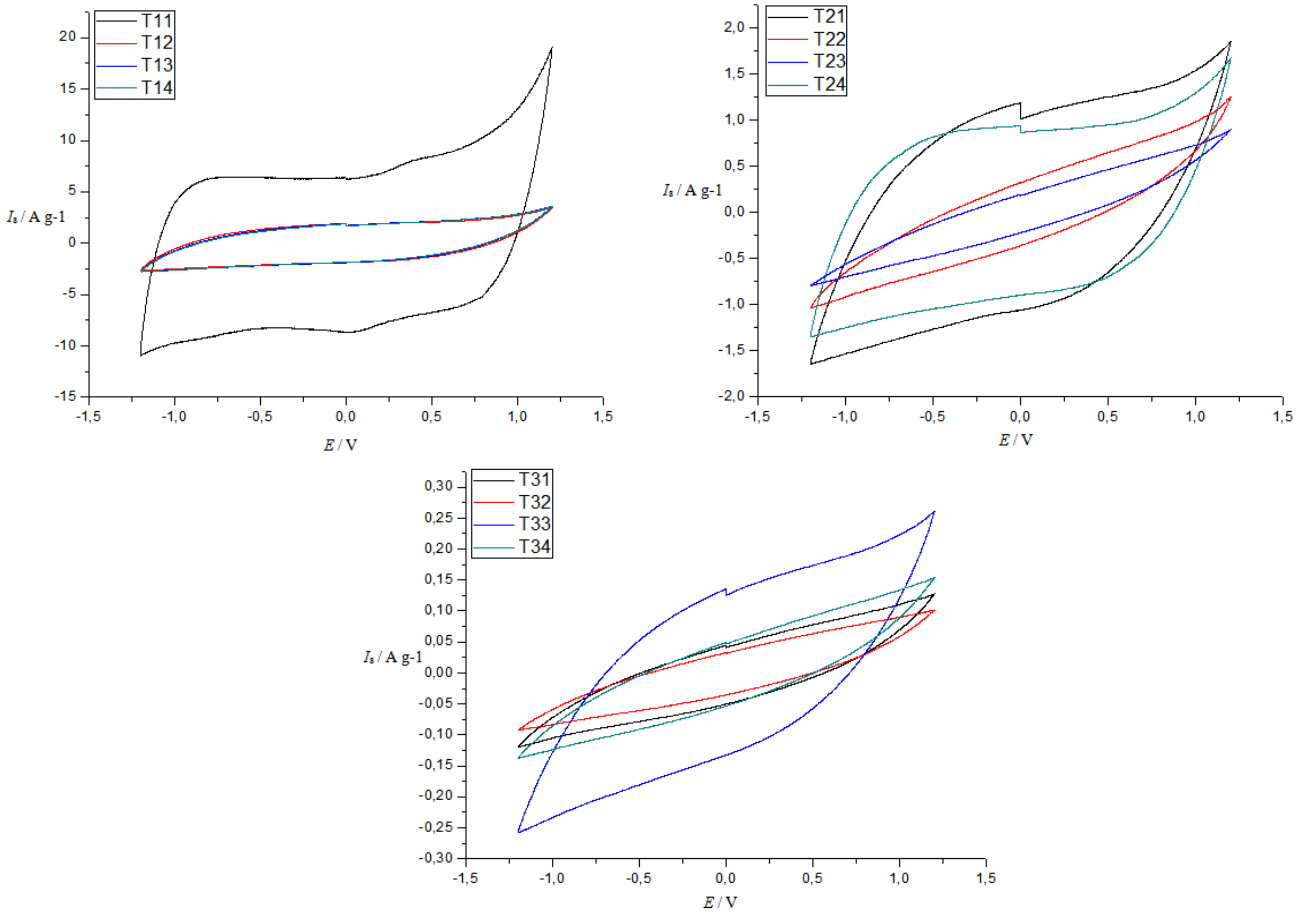
Cilj ovog rada bila je izrada superkondenzatora čiji elektrodni materijal je od aktivnog ugljena. Budući da se električna energija skladišti razvijanjem naboja na granici faza čvrsto/tekuće potrebno je koristiti aktivni ugljik što veće specifične površine. Aktivni ugljik korišten u ovim istraživanjima, Norit DLC SUPRA 30, ima aktivnu površinu od 1600 m^2/g. Polimerno vezivo PVDF korišteno je kako bi bila bolja povezanost između elektrodnog materijala i kolektora. Vezivo je važno kako bi elektrodni materijal bio postojan s većim brojem ciklusa punjenje/pražnjenje i kako ne bi došlo do lakog pucanja elektrodnog materijala. Acetilensko crnilo dodano je u maloj koncentraciji kako bi se poboljšala električna vodljivost elektrodnog materijala. Jedna od bitnih stavki superkondenzatora je kontakt između elektrodnog materijala i strujnog kolektora. PVDF je dodan kako bi omogućio bolje vezanje tvari. Samo vezanje je bitno kako bi se smanjio otpor superkondenzatora i kako bi bio bolji kapaciet jer povezanost kolektora i elektrodnog materijala direktno utječe na kapacitet superkondenzatora. U ovom radu ispitano je kako različiti načini mehaničke obrade strujnog kolektora od aluminija, način sušenja elektrodnog materijala te dodatak polimernog veziva utječu na svojstva elektroda i superkondenzatora. Prvo su elektrode ispitivane u troelektrodnom sustavu, kako bi dobili njihova osnovna svojstva poput specifičnog kapaciteta i energije te vremenske konstante. Nakon toga, odabrane su elektrode za konstrukciju superkondenzatora te testiranja trajnosti kondenzatora i toga kako se njihova svojstva mijenjaju s vremenom. U ovom ispitivanju složili smo superkondenzator od aktivnog ugljika na aluminijskom kolektoru. Aluminij i aktivni ugljik su materijali koji su široko dostupni te jeftini za proizvodnju velikog broja superkondenzatora. Aluminij i aktivni ugljik se danas koriste kao glavni materijali u izradi superkondenzatora, no u

komercijalnim izvedbama koristi se organsko otapalo kao elektrolit koji je ekološki neprihvatljiv te je štetan za zdravlje. U ovom radu ispitivana su svojstva i ponašanje superkondenzatora u vodenom elektrolitu. Svojstva priređenih superkondenzatora testirana su u troelektrodnom sustavu te je provedeno nekoliko načina poboljšanja svojstava superkondenzatora poput promjene temperature sušenja elektroda, finoća strujnog kolektora te dodatak PVDF polimernog premaza.

5.1. Testiranje elektroda u troelektrodnom sustavu

5.1.1. Svojstva elektroda u ovisnosti o načinu sušenja

Za pripremu elektroda korištene su tri temperature sušenja uzorka u vakuum sušioniku koje je trajalo 12 sati: temperatura od 60 °C , 80 °C pa 120 °C te 120 °C. Svrha korištenja različitih temperatura sušenja bila je vidjeti koliko temperatura i na neki način brzina sušenja uzorka utječe na svojstva elektrode superkondenzatora.



Slika 5.1. Ciklički voltamogram elektroda pripravljenih na: a) 60°C, b) 80-120°C, c) 120°C

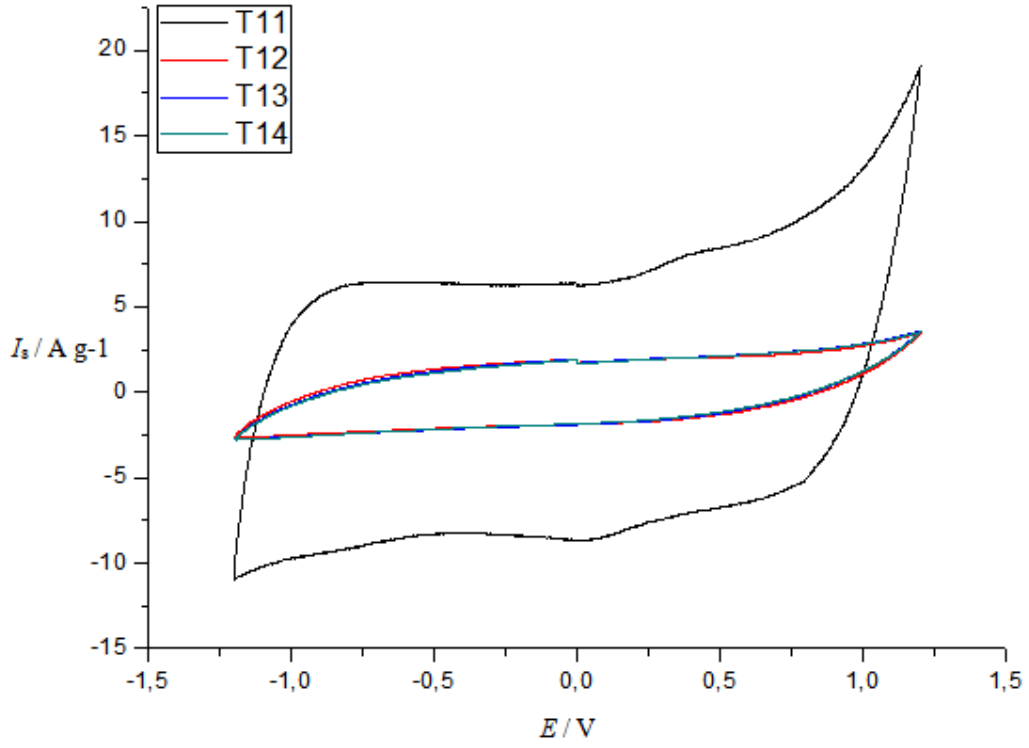
Temperatura od 60 °C viša je od temperature hlapljenja otapala, i zato neće doći do stvaranja mjehurića prilikom sušenja koji bi potencijalno mogli uništiti elektrodu. Ako dođe do pucanja elektrodnog materijala to stvara kontakt između elektrolita i strujnog kolektora. Dugoročno to nije dobro za rad elektrode jer može dovesti do neželjene reakcije na površini aluminija. Zato što dugo vremena držimo elektrodu na relativno niskoj temperaturi, dolazi do spontanog isparavanja otapala iz suspenzije, što nije negativno djelovalo na elektrodni materijal i njegovu površinu. Sušenje se odvijalo na tlaku vakuuma zbog toga što otapalo NMP teško isparava, te kako nebi došlo do eventualnog gorenja ili uništavanja elektrode na zraku zbog prisutnosti vlage i raznih nečistoća.

Kapacitivno ponašanje kod svih elektroda vidljivo je u približno pravokutnom strujnom obliku koji se postiže u cikličkim voltamogramima u rasponu napona od E_{min} = -1,2 V do E_{max} = +1,2 V. Kod pojedinih elektroda dolazi do odstupanja od pravokutnog oblika i porasta struje na cikličkim voltamogramima kod napona viših od 1 V. Ovaj porast se može pripisati početku i povećanom udjelu elektrokemijskih, faradayskih reakcija u ukupnoj struji. Budući da se mjerenja provode u vodenom elektrolitu, porast struje na potencijalu iznad 1 V može se pripisati razlaganju vode. Primjećuje se kako elektrode sušene na 60 °C pokazuju manju vremensku konstantu. Rezultati pokazuju da je temperatura od 60 °C najbolja temperatura sušenja elektroda jer ispitivane elektrode pokazuju najbolja kapacitivna svojstva. Vidljivo je na slici 5.1. da sušenje na 120 °C zapravo uništava naše elektrode. To je vidljivo iz povećanja vrijednosti vremnske konstante i smanjenja specifičnog kapaciteta elektrode. Pretpostavlja se da visoka temperatura sušenja utječe na brže isparavanje otapala iz elektrodnog materijala zbog velike razlike između temperature sušenja i temperature isparavanja otapala. Samim time, naglo isparavanje otapala dovodi do uništavanja površine elektrode i tako se gubi čvrstoća elektrodnog materijala.

5.1.2. Svojstva elektroda u ovisnosti o finoći obrade strujnog kolektora

Poznato je da na podlozi od aluminija dolazi do formiranja stabilnog oksidnog filma koji stvara otpor i na taj način onemogućuje dobar prijelaz elektrona između strujnog kolektora i elektrodnog materijala. U sljedećem koraku istraživanja želio se eliminirati utjecaj nastalog oksida, ali i ispitati utjecaj hrapavosti površine strujnog kolektora na bolju prionjivost elektrodnog materijala što direktno utječe na ukupni otpor elektrode kao i na njenu električnu

vodljivost. U tu svrhu, strujni kolektor mehanički je obrađen brusnim papirima različitih finoća: 240, 360, 400 i 800. Osnova prijanjanja elektrodnog materijala na podlogu je kvašenje podloge pri čemu sudjeluje niz čimbenika koji se odnose na svojstva površine na koju se tvar lijepi (kemijska aktivnost, hidrofilnost ili hidrofobnost, čistoća, hrapavost površine, homogenost), na svojstva ljepila (površinska napetost, viskoznost, polarnost, kiselost ili bazičnost, brzina sušenja) te fizikalna i mehanička svojstva stvorenog veznog filma. Prionjivost elektrodnog materijala na strujni kolektor može se isčitati iz odziva cikličkog voltamograma koji će zbog dobrog prijenosa naboja između kolektora i elektrodnog materijala imati veću konstantu, te će se moći donjeti zaključci o ukupnom otporu elektrode. Također, testiran je utjecaj hrapavosti na količinu naboja koja se može skladištiti na elektrodi te je u direktnoj vezi s kapacitivnim svojstvima elektrode.

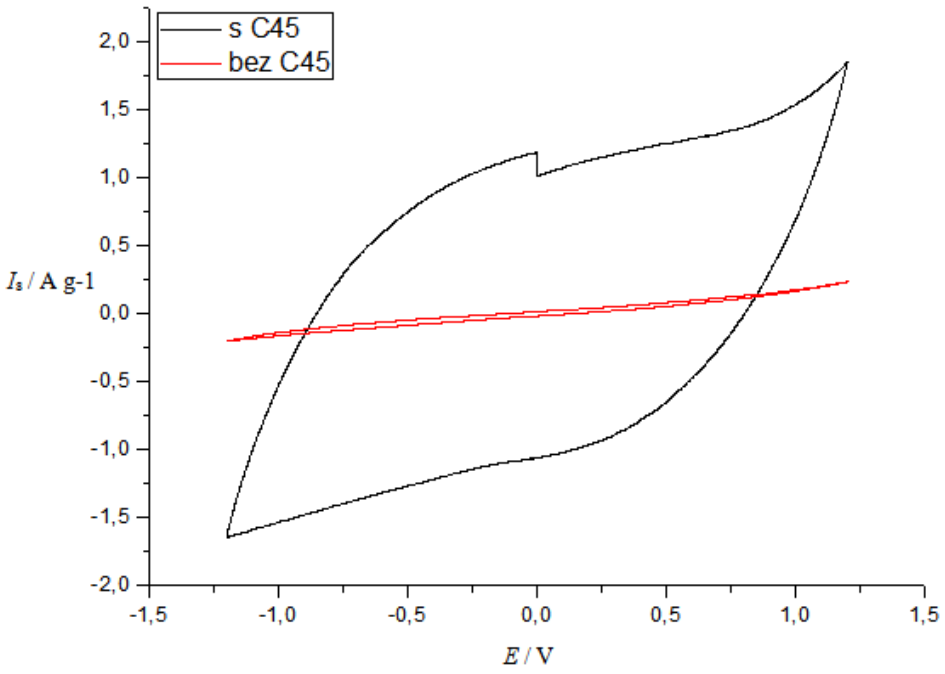


Slika 5.2. Ciklički voltamogram elektroda sušenih na 60°C čija finoća strujnih kolektora iznosi: 240 (T11), 320 (T12), 400 (T13), 800 (T14)

Na slici 5.2. vidimo kako različita hrapavost površine utječe na svojstva superkondenzatora. Kapacitet superkondenzatora je proporcionalan specifičnoj površini elektrodnog materijala, zato za izradu elektroda superkondenzatora koriste se materijali velike specifične površine kako bi se načinio dvosloj s maksimalnim brojem elektrolitskih iona. Uz to,

zbog bolje hrapavosti podloge dolazi do boljeg prijanjanja s aktivnim ugljikom i time se smanjuje unutarnji otpor elektode.

Uz dobar kontakt strujnog kolektora i elektrodnog materijala, bitan je i međusobni kontakt između čestica elektrodnog materijala jer to omogoćava bolju električnu vodljivost u materijalu i manji otpor elektrode. Sastav elektrodnog materijala uvelike ovisi o vodljivosti istog. Aktivni ugljik je glavna komponenta na kojoj dolazi do elektrostatskog privlačenja te skladištenja naboja u elektrokemijskom kondenzatoru pa je njegova osnovna karakteristika dobra električna vodljivost te velika specifična površina elektrode. PVDF polimerni premaz u ukupnom sastavu elektrode služi kao vezivo koje osigurava dobar kontakt, kako elektrodnog materijala s podlogom tako i međusobni kontakt čestica aktivnog ugljika. Treća komponenta smjese je acetilensko crnilo, a važno je jer sadrži nano čestice koje zbog svoje kristalične strukture imaju izrazito dobru električnu vodljivost. Iako se acetilensko crnilo dodaje u masenom omjeru od 0,1 s obzirom na ukupnu masu materijala. ono ima veliki utjecaj na odziv elektrode. Na slici 5.3. prikazani su ciklički voltamogrami koji daju usporedbu odziva elektrode koja sadrži (crna krivulja) i elektrode koja ne sadrži acetilensko crnilo.

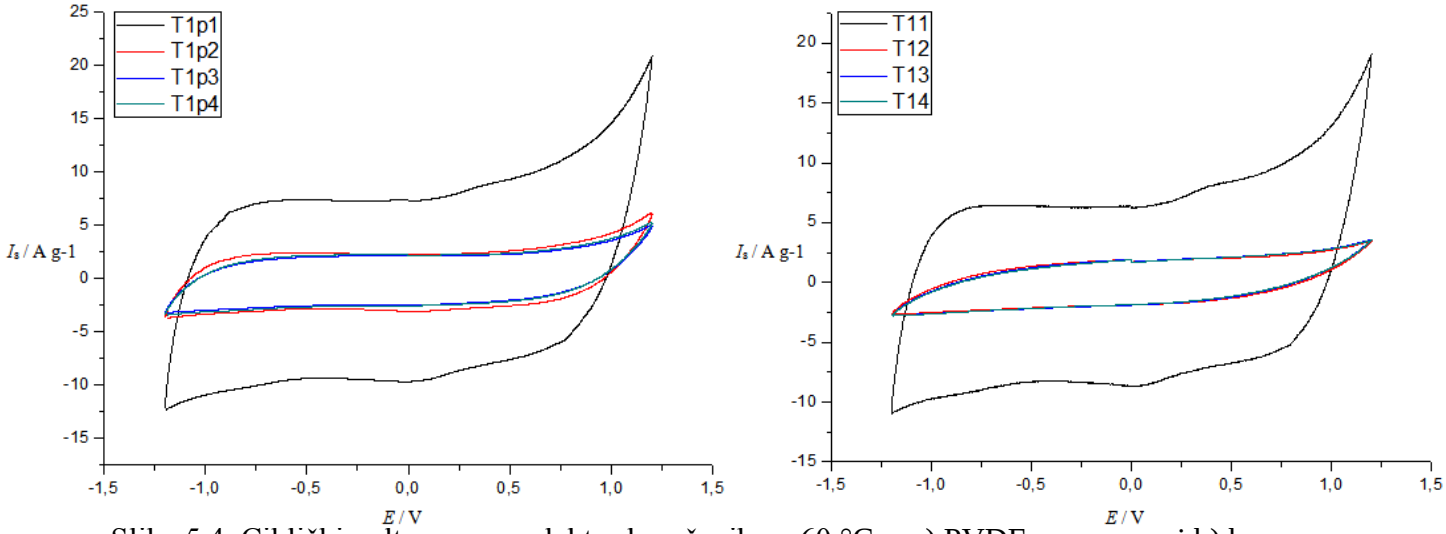


Slika 5.3. Ciklički voltamogram elektroda priređene sa acetilenskim crnilom (crna krivulja), i bez acetilenskog crnila (crvena krivulja)

Može se zaključiti da elektroda sa sredstvom za poboljšanje električne vodljivosti ima manju vremensku konstantu odnosno manje otpore te veće specifične struje. Vrijednost specifičnog kapaciteta takve elektrode 60 puta veća od specifičnog kapaciteta koji postiže elektroda bez acetilenskog crnila.

5.1.3. Svojstva elektroda u ovisnosti korištenja premaza

Nakon određivanja najpovoljnije temperature sušenja i hrapavosti strujnog kolektora elektrode, prionjivost elektrodnog materijala dodatno se željela poboljšati premazivanjem strujnog kolektora PVDF polimernim vezivom. Pretpostavka je bila da će polimerno vezivo biti „ljepilo“ između strujnog kolektora i elektrodnog materijala pri čemu će se poboljšati električna provodnost, ali i utjecati na mehaničku čvrstoću elektrode.



Slika 5.4. Ciklički voltamogram elektroda sušenih na 60 °C s: a) PVDF premazom i b) bez PVDF premaza. Finoće strujnog kolektora (1) 240, (2) 320, (3) 400 i (4) 800

Na slici 5.4. primjećuje se kako elektrode s premazom pokazuju bolja kapacitivna svojstva. Elektrode na kojima je korišten premaz imaju manju vremensku konstantu te ciklički voltamogram ima „pravokutni“ oblik odziva kakav se kod kondenzatora i očekuje. I nakon korištenja polimernog veziva može se uočiti porast struje pri većim vrijednostima napona, što se može pripisati razgradnji vode. Taj efekt bi dugoročno morao loše utjecati na superkondenzator jer je izlučivanje plinova nerijetko povezano s mehaničkim oštećenjima na elektrodi. Ovi

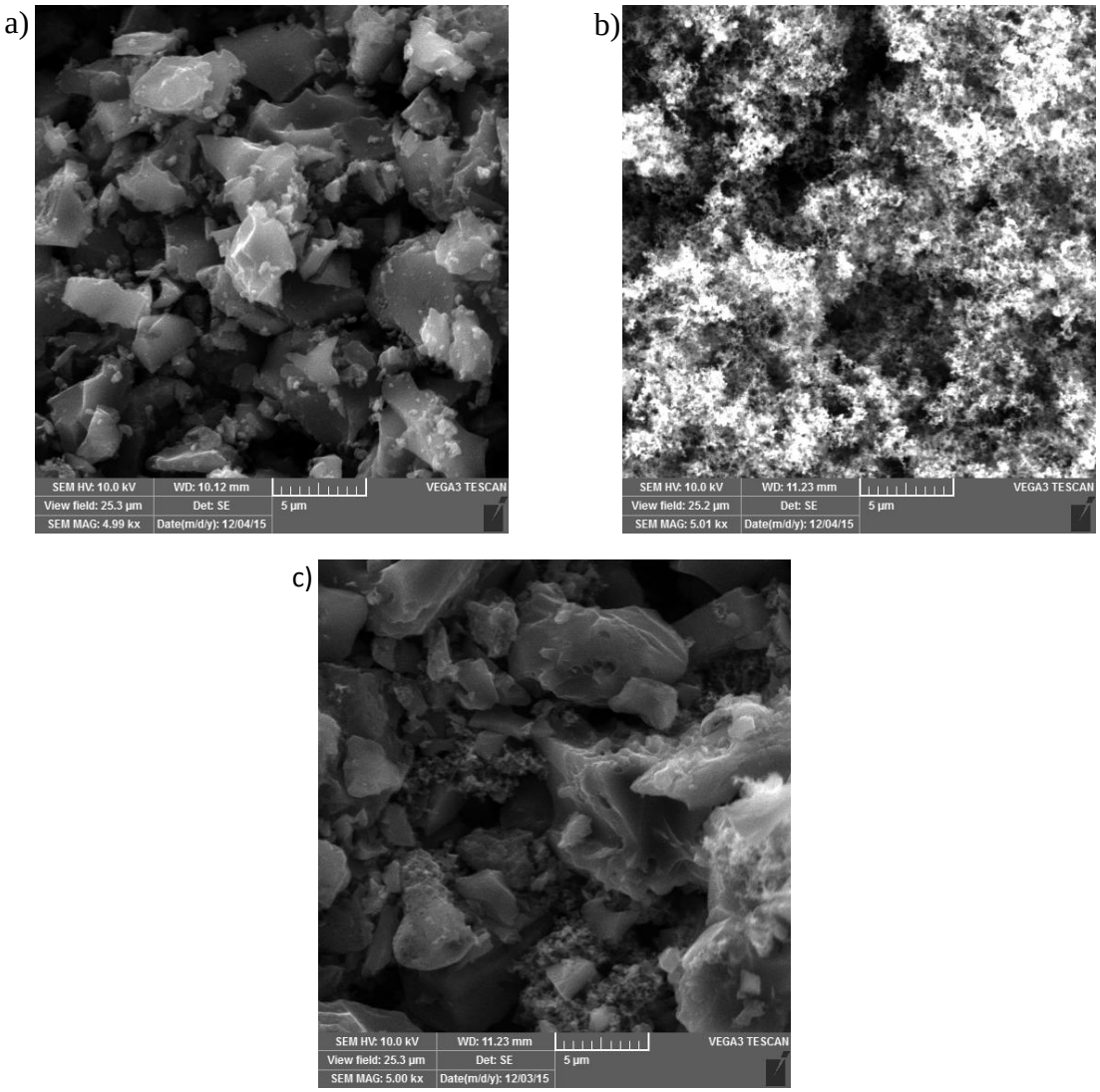
rezultati pokazuju da bi za veću dugotrajnost superkondenzatora valjalo smanjiti radni napon. U tablici 5.2. možemo vidjeti specifične kapacitete svih testiranih elektroda.

Tablica 5.1. Spacifični kapaciteti priređenih elektroda

Naziv elektrode	**Temperatura sušenja/ °C**	**Premaz**	**Finoća površine kolektora**	**Spec. kapacitet C/ Fg^{-1}**
T1p1	60	✓	240	**153,68**
T1p2		✓	320	**46,48**
T1p3		✓	400	**38,62**
T1p4		✓	800	**40,53**
T11	60	X	240	**137,33**
T12		X	320	**28,47**
T13		X	400	**28,12**
T14		X	800	**27,33**
T2p1	80, 120	✓	240	**28,40**
T2p2		✓	320	**64,15**
T2p3		✓	400	**9,32**
T2p4		✓	800	**16,07**
T21	80, 120	X	240	**16,03**
T22		X	320	**4,93**
T23		X	400	**2,91**
T24		X	800	**14,57**
T3p1	120	✓	240	**2,65**
T3p2		✓	320	**64,25**
T3p3		✓	400	**14,24**
T3p4		✓	800	**62,49**
T31	120	X	240	**0,66**
T32		X	320	**0,49**
T33		X	400	**1,54**
T34		X	800	**0,73**

Primjetno je da u svakom načinu sušenja puno bolja svojstva pokazuju elektode koje su prethodno premazane PVDF-om. Također se vidi kako se povećanjem finoće površine strujnog kolektora zapravo smanjuje specifični kapacitet pojedine elektrode, izuzev elektroda pripremljenih na temperaturi sušenja 120 °C sa premazom. Iako su elektrode T3p2 i T3p4 pokazale isto odlična svojstva, zbog činjenice da im je specifični kapacitet gotovo duplo manji i vremenska konstanta puno veća za izradu superkondenzatora korištene su elektrode T1p1 i T11.

5.1.4. SEM prikaz elektrodnih materijala



Slika 5.5. SEM prikaz : a)aktivnog ugljika Norit DLC SUPRA 30, povećanje 5000x
b) acetilenskog crnila C45, povećanje 5000x
c) elektrodnog materijala prije nakapavanja otapalom, povećanje 5000x

Na slici 5.5. nalaze se SEM prikazi pojedninih komponenti koje čine elektrodni materijal, može se vidjeti da je veličina čestica aktivnog ugljika oko 5 µm, dok je veličina čestica acetilenskog crnila oko 1 µm. Slika 5.5. c) prikazuje SEM za elektrodni materijal u masenom omjeru 80:10:10 (AC) : (CB): (PVDF). Može se vidjeti da su čestice homogeno raspoređene po cijeloj površini iz čega se zaključuje da će električne provodnost uzorka biti jednaka po cijeloj površini elektrode.

5.2. Testiranje superkondenzatora

Zbog puno većih spacifičnih kapaciteta i malih vremenskih konstanti elektrode T1p1 (elektrode s polimernim premazom) i T11 (elektrode bez polimernog premaza) su pokazale najbolja superkondenzatorska svojstva i korištene su za izradu superkondenzatora. Cilj izrade i testiranja superkondenzatora bio vidjeti kako će se elektrode ponašati u dvoelektrodnom sustavu, kakve će specifične kapacitete postići sastavljeni superkondenzatori te kakvi će biti ukupni otpori u sustavu. Sastavljeni superkondenzatori podvrgnuti su testiranjima punjenja i pražnjenja kroz 500 ciklusa kako bi se istražio utjecaj broja ciklusa na njihova svojstva, testirala njihova dugotrajnost te postojanost elektroda.

Tablica 5.2. Vrijednosti karakteristika superkondenzatora **S1** u ovisnosti o radnom ciklusu

Ciklus	**2**	**50**	**100**	**150**	**200**	**300**	**400**	**500**
C_S / Fg^{-1}	8,4	8,8	8,8	7,8	6,4	2,6	0,6	0,1
R / **Ω**	14,5	9,62	11,3	15,6	23,1	41,4	53,6	57,6
***R*sp / Ω**	6624	9366	6378	6227	7570	16705	56844	353794

Na Slici 4.5. vidi se ponašanje superkondenzatora S1 izrađenog od elektroda T1p1. Grafički prikaz ukazuje da superkondenzator ima najbolja svojstva nakon 50-tog ciklusa.. To se može vidjeti i na slikama 4.6. i 4.7. gdje vrijednosti specifičnog kapaciteta i otpora postižu najbolje vrijednosti što može pripisati boljoj vlažnosti elektrode s vremenom kako i to me da ioni koji se izmjenjuju prilikom punjenja i pražnjenja, naprave „put“ kretanja kroz pore aktivnog ugljika te na taj način njihova izmjena postane brža. Upravo zbog toga ukupni otpor u sustavu ima najmanju vrijednost, a specifični kapacitet najveću. U tablici 5.2. prikazane su pojedine vrijednosti karakteristika kondenzatora u ovisnosti o radnom ciklusu gdje se primjećuje da se s većim brojem radnih ciklusa narušavaju svojstva superkondenzatora. Na slikama 4.5, 4.6 i 4.7 uočava se da superkondenzator ima lošija svojstva nakon 300-tog ciklusa. Tada dolazi do povećanja otpora i smanjenja specifičnog kapaciteta ali i povećanja otpora samopražnjenja (slika 4.8). Otpor samopražnjenja je otpor koji kondenzator pruža da se ne gubi skladišten naboj za vrijeme mirovanja superkondenzatora. Cilj je imati što veći otpor samopražnjenja, ali ne na štetu specifičnog kapaciteta i radnog otpora.

Drugi superkondenzator S2 je napravljen od elektroda T11. Usporedbom grafičkog prikaza koji prikazuju ovisnost ukupnog otpora o broju ciklusa punjenja i pražnjenja za S1 (slika 4.6) i S2 (slika 4.11) superkondenzatora uočava se da superkondenzator S2 ima dvostruko veće otpore. Ovakvi rezultati bili su očekivani budući da su elektrode od kojih je izrađen S2 nemaju polimerni premaz koji je, kao što je pokazano, neophodan za bolji kontakt između elektrodnog materijala i strujnog kolektora.

Tablica 5.3. Vrijednosti karakteristika superkondenzatora **S1** u ovisnosti o radnom ciklusu

Ciklus	**2**	**50**	**100**	**150**	**200**	**300**	**400**	**469**
C_S **/ Fg^{-1}**	8,468	8,205	7,979	7,715	6,812	4,705	2,853	2,770
***R* / Ω**	28,5	26,1	31,8	36,5	43,9	57,4	69,2	70,9
***R*sp / Ω**	3579	4467	6104	6320	6698	7654	10430	10257

Usporedbom karakteristika superkondenzatora S1 i S2 u tablici 5.2. i tablici 5.3. vidimo da oba pokazuju slična svojstva do 300. ciklusa. Specifični kapaciteti su im gotovo jednaki, no superkondenzator S1 ima manji radni otpor prilikom punjenja i pražnjenja te veći otpor samopražnjenja. Kapacitet samih kondenzatora uvelike ovisi o svojstvima elektrodnog materijala, točnije o aktivnoj površini i o vrsti elektrolita, a budući da su ovi superkondenzatori od istog elektrodnog materijala i elektrolita, ovakvi rezultati su očekivani. Kako je kapacitet oba kondenzatora sličan može se zaključiti da dodatak premaza nema preveliki utjecaj na kapacitet, ali ima utjecaj na radni otpor i otpor samopražnjenja.

Superkondenzatori se izlažu kontinuiranom radu, gdje se ciklusi punjenja i pražnjenja odvijaju u kratkim vremenskim intervalima, te postoje slučajevi gdje superkondenzatori kad su nabijeni pohranjuju taj naboj za kasnije. Kako bi superkondenzator mogao raditi bez pretjeranog zagrijavanja mora imati mali radni otpor. Svaki otpor stvara trenjem toplinu, veći otpor znači veću količinu topline, a tako i veću temperaturu. To je problem zbog elektrolita koji je najčešće u tekućem stanju, i kada se zagrijava, elektrolit isparava.. Zato je poželjno da superkondenzatori imaju mali radni otpor.

Otpor samopražnjenja dolazi do izražaja kada superkondenzatori čuvaju naboj koji će se kasnije iskoristiti. Ako superkondenzator ima malo otpor samopražnjenja, to znači da će nakon nekog vremena mirovanja on imati manju snagu nego što bi trebao imati. Naboj se ispušta u sustav bez da se iskoristi za neki rad. Takav superkondenzator nije isplativ u sustavima gdje se treba osloniti na rad i snagu isporučenu iz takvog spremnika energije. Zato je poželjno da superkondenzatori imaju veliki otpor samopražnjenja kako nebi bilo previše gubitaka prilikom rada.

6. ZAKLJUČCI

- Pripravljeni superkondenzatori testirani su metodama cikličke voltametrije te kontinuiranim punjenjem i pražnjenjem kroz 500 ciklusa.
- Dobiveni rezultati pokazuju da svi priređeni kondenzatori pokazuju kapacitivno ponašanje što je vidljivo iz u cikličkim voltamogramima elektroda u rasponu napona od E_{min} = -1,2 V do E_{max} = +1,2 V.
- Svojstva konstruiranih kondenzatora poput specifičnog kapaciteta, specifične energije i snage te unutarnjeg otpora značajno ovise o sastavu elektrodnog materijala, mehaničkoj obradi strujnog kolektora, načinu sušenja elektroda te premazivanju kolektora polimernim vezivom PVDF.
- Najbolji rezultati dobiveni su kod kondenzatora koji se sastoji od strujnog kolektora od aluminija brušenom na finoću 240, premazanim s polimernim vezivom PVDF i telektrodnim materijalom te sušenim na temperaturi od 60 °C. Specifični kapacitet u tom slučaju je iznosio C = 153,68 Fg^{-1}, specifična energija W = 110,64 Ws/g i snaga P = 0,037 W/g, a unutarnji otpor iznosi R = 9,62 Ω.
- Iz rezultata ovog rada vidljivo je da svojstva superkondenzatora ne ovise samo o elektrodnom materijalu, već da poboljšanjem strujnog kolektora te načinom sušenja možemo uvelike utjecati na kapacitivna svojstva superkondenzatora.

7. LITERATURA

[1] J.R. Miller, *Capacitors*, JME, Inc., Shaker Heights, OH, USA, 2009

[2] M. Jayalakashmi, K. Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3** (2008) 1196-1217¸

[3] C.D. Lokhande, D.P. Dubal, Oh-Shim Joo, *Current Applied Physics* **11** (3) 255-270

[4] P. Kurzweil, *Electrochemical Double-Layer Capacitors*, Elsevier B.V., Amberg, Germany, 2009.

[5] D. Vujević, *Superkondenzatori*, 2009, Zagreb

[6] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, Chem. Soc. Rev., 2012, **41**, 797-828

[7] A. Burke, *Journal of Power Sources* **91** (2000) 37-50

[8] Gamry instruments, *Testing Electrochemical Capacitors Part 1*, 2016, http://www.gamry.com/application-notes/battery-research/testing-electrochemical-capacitors-cyclic-voltammetry-leakage-current/

[9] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., Wiley, 2001, New York

[10] I.Piljac: Elektroanlitičke metode, RMC, Zagreb, 1995.

[11] Carl H. Hamann, A. Hamnett W. Vielstich, Electrochemistry, Wiley, 1988, New York

[12] M. Metikoš-Huković: Elektrokemija, Interni udžbenik, FKIT, Zagreb, 2000.

[13] FKIT, Sveučilište u Zagrebu, https://www.fkit.unizg.hr/znanost/znanstvena_oprema

8. ŽIVOTOPIS

Jurica Bunjevac rođen je 29. travnja 1992. godine u Zagrebu. Osnovnu školu Antun Branko Šimić pohađao je u Zagrebu. 2008. godine upisao je XV. Gimnaziju u Zagrebu i završio 2012. godine. Nakon toga upisao je Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Kemijsko inženjerstvo. Stručnu praksu odradio je u Fidelta d.o.o. Obranom završnog rada na temu "Sinteza i spektroskopska karakterizacija novih 2-benzimidazolil supstituiranih benzo[*b*]tieno-2-karboksamida" 2014. godine završava preddiplomski studij. Nastavlja diplomski studij na istom smjeru, modul Kemijsko procesno inženjerstvo. Tijekom studiranja bio je demonstrator na vježbama iz kolegija Opća i anorganska kemija te je držao pripreme za natjecanje iz kemije u XV. gimnaziji u Zagrebu. Član je Hrvatskog društva kemijskih inženjera. Tijekom dosadašnjeg obrazovanja stekao je znanje u radu na računalu te se aktivno služi engleskim jezikom u govoru i pismu.