

Testiranje elektrokemijskih superkondenzatora

Farkaš, Maja

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:171538>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Maja Farkaš

TESTIRANJE ELEKTROKEMIJSKIH SUPERKONDENZATORA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr.sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof.dr.sc. Zoran Mandić,

Dr.sc. Davor Antonić

Izv. prof. dr.sc. Stjepan Milardović,

Zagreb, srpanj 2015.

Prije svega zahvaljujem svom mentoru dr.sc. Zoranu Mandiću na uloženom trudu, savjetima i pomoći pri izradi ovog rada,

veliko hvala i dr.sc. Davoru Antoniću na pomoći oko provedbe testiranja i obrade podataka,

mag.ing.cheming Denisu Sačeru zahvaljujem na pomoći, vrijednim savjetima, podršci i dobrovoljnom sudjelovanju u ostvarivanju ovog rada,

zahvaljujem se svim kolegama, prije svega prijateljima, bez kojih bi otkrivanje ovog svijeta znanosti bilo manje entuzijastično,

te naravno, od srca hvala mojoj obitelji koja me bodri i podržava tokom cijelog školovanja.

SAŽETAK RADA

U ovom radu provedeno je testiranje superkondenzatora proizvođača Bussman By Eaton, nazivnog napona od 2,5 V i kapaciteta 6 F. Testiranje je provedeno metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Korištene su struje od 10, 20, 50 i 100 mA. Iz dobivenih rezultata koji su prikazani kao ovisnosti napona o vremenu punjenja ili pražnjenja izračunati su kapacitet kondenzatora u ovisnosti o naponu, energija, snaga te energetska učinkovitost. Rezultati pokazuju da kapacitet superkondenzatora ovisi o naponu, ali i o struji punjenja i pražnjenja. Ispitivanjem stabilnosti superkondenzatora njegovim punjenjem i pražnjenjem kroz 2000 sukcesivna ciklusa nađeno je da kapacitet superkondenzatora naglo pada u prvih 500 ciklusa nakon čega se stabilizira i poprima konstantnu vrijednost neovisnu o broju ciklusa. Provedeno je također i testiranje individualnih elektroda superkondenzatora metodom cikličke voltametrije i nađeno je da nema značajne razlike u elektrokemijskom ponašanju pozitivne i negativne elektrode.

KLJUČNE RIJEČI: superkondenzator, kapacitet, napon, energija, snaga, energetska učinkovitost.

ABSTRACT

In this work the testing of supercapacitor Bussman By Eaton with nominal voltage of 2,5 V and capacitance of 6 F was carried out by constant current charging/discharging method. The currents of 10, 20, 50 and 100 mA were used. The obtained results were graphed as the dependence of voltage on time of charge/discharge and the capacitance, energy, power and energy efficiency were determined. The results showed that capacitance depended on the voltage and discharge/charge current. The stability of supercapacitor was investigated by successively charging/discharging it over 2000 cycles. It was found that the capacitance of supercapacitor rapidly deteriorated in the first 500 cycles after which it assumed constant value. Testing of individual supercapacitor electrodes by cyclic voltammetry was also carried out and it was found that there was no significant different in the electrochemical behaviour of positive and negative electrodes.

KEY WORDS: supercapacitor, capacitance, voltage, energy, power, energy efficiency.

SADRŽAJ

1. UVOD.....	7
2. TEORIJSKI DIO.....	8
2.1.Elektrokemijski spremnici energije.....	8
2.2.Galvanski članci.....	10
2.3.Dielektrični kondenzatori.....	11
2.4.Superkondenzatori.....	12
2.4.1. Elektrolit.....	17
2.4.1.1.Vodeni elektrolit.....	17
2.4.1.2.Organski elektrolit.....	18
2.4.2. Elektrode.....	18
2.4.3. Separator.....	18
2.5.Prednosti i mane, mogućnosti poboljšavanja.....	19
2.5.1. Prednosti.....	19
2.5.2. Mane.....	20
2.6.Metode testiranja superkondenzatora.....	20
2.6.1. Ciklička voltometrija i kapacitivne struje.....	20
2.6.2. Kronopotencijometrija.....	22
2.7.Metodika testiranja prema normi HRN EN 62576.....	23
2.7.1. Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage.....	23
2.7.2. Energetska učinkovitost.....	24
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1.Karakteristike ispitivanog superkondenzatora.....	25
3.2.Testiranje superkondenzatora.....	25
3.3.Aparatura.....	27
4. REZULTATI.....	28
4.1.Određivanje kapaciteta i energije superkondenzatora.....	28
4.2.Testiranje superkondenzatora kroz više ciklusa punjenja i pražnjenja.....	34
4.3.Ispitivanje pojedinačnih elektroda superkondenzatora cikličkom voltametrijom.....	36
5.RASPRAVA.....	38

6. ZAKLJUČAK.....	42
7. SIMBOLI.....	43
8. LITERATURA.....	44
9. ŽIVOTOPIS.....	45

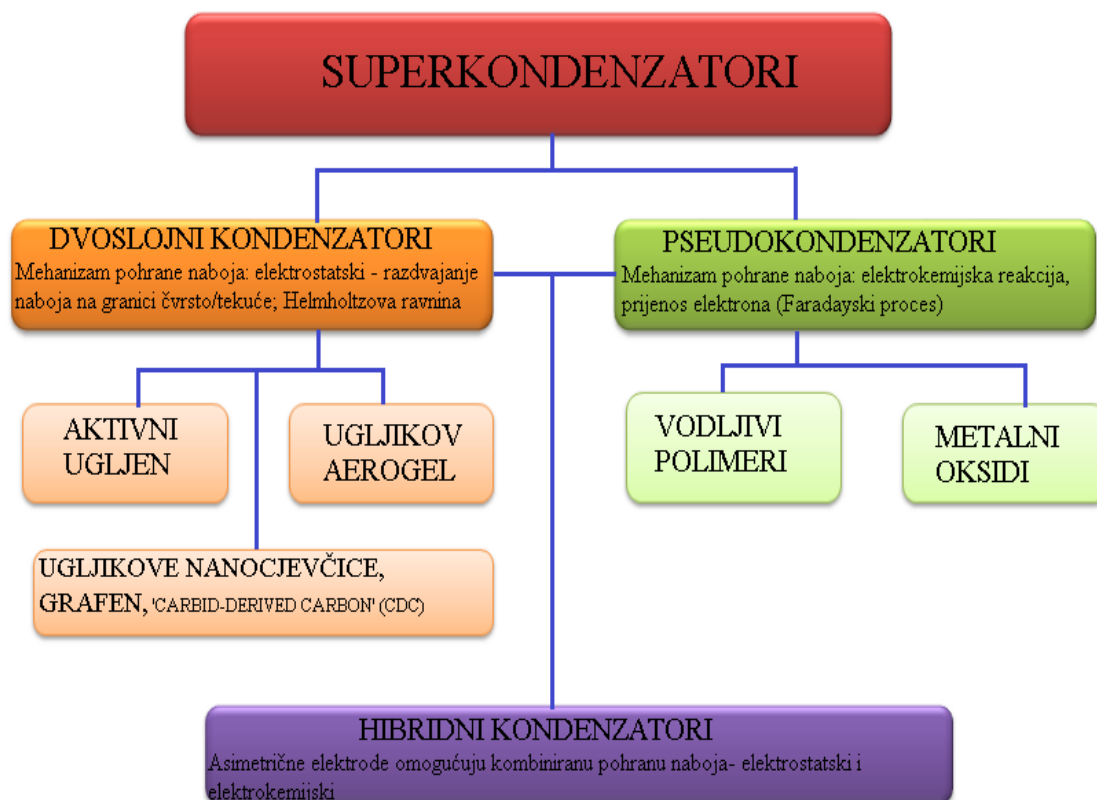
1. UVOD

Iz dana u dan sve je više novih uređaja čija funkcionalnost ovisi o električnoj energiji te o spremnicima i pretvornicima energije. Djelotvornost uređaja je veća što je brža pohrana i pretvorba energije, a pretvorba energije učinkovitija. Racionalnost nas navodi da razmišljamo u smjeru uštede, zbog čega se svaki daljnji proizvod temelji na dobro razrađenoj strategiji raspolaganja svim informacijama za čiji je protok daleko najvažnija električna energija. Superkondenzatori, ultrakondenzatori ili elektrokemijski dvoslojni kondenzatori (EDLC) električne su komponente izrazito velikog kapaciteta namijenjene pohrani električne energije. Predmet su proučavanja već dvadesetak godina i smatra se kako su upravo oni nova generacija spremnika energije. Kako je teklo proučavanje ovih obećavajućih elektrokemijskih spremnika, velika je pažnja bila posvećena i materijalima od kojih su građeni jer o njima ovise njihova svojstva. Mehanizam pohrane naboja kod superkondenzatora odvija se na granici faza elektroda/elektrolit i čim je njena površina veća, to će i kapacitet pohrane naboja biti veći, stoga razvoju superkondenzatora doprinosi razvoj nanotehnologije omogućujući izvedbu elektroda vrlo velikih površina [1]. Kao najbitnija svojstva spremnika energije ističu se gustoća energije i gustoća snage. Gustoća snage predstavlja energiju koju uređaj može predati trošilu u jedinici vremena po jedinici mase ili volumena uređaja, a gustoća energije predstavlja količinu energije koju uređaj može pohraniti po jedinici mase ili volumena uređaja. Dobra svojstva superkondenzatora, kao što su mali ekvivalentni serijski otpor (engl. Equivalent Series Resistance, ESR), dug životni vijek, mala masa i dimenzije te velika gustoća snage, ključna su motivacija za njihovo daljnje proučavanje kao i poboljšavanje svojstava koja se odnose na smanjivanje serijskog otpora te povećanje gustoće energije. Zbog znatno veće gustoće energije galvanskih članaka, superkondenzatori se koriste kao sekundarni pretvornici energije u uređajima kada primarni izvor nije u stanju dovoljno brzo predati energiju trošilu [2]. Mogu se upotrebljavati za široki raspon trošila, prvenstveno u prijenosnim električnim uređajima te u hibridnim električnim vozilima, a moguća je primjena i u elektroprivredi. Ekološki su prihvatljivi jer ne ovise o fosilnim gorivima čijim izgaranjem nastaje štetan ugljikov dioksid, a osim toga ne sadrže štetne tvari.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Elektrokemijski spremnici energije

Elektrokemijski spremnici energije su uređaji koji imaju sposobnost pohrane naboja. Osim što služe kao spremnici, oni su ujedno i pretvornici energije. Izvore električne energije možemo podijeliti na one koji kao pogonsku silu rabe razliku elektrodnih potencijala dviju redoks reakcija koje se odvijaju na dvije različite elektrode. Ovakvi uređaji uključuju galvanske i gorivne članke. Glavna razlika između galvanskih članaka i gorivnih članaka je u smještaju aktivnog materijala. Kod galvanskih članaka aktivni materijal je smješten u samoj unutrašnjosti uređaja, dok je kod gorivnih članaka aktivni materijal smješten u vanjskim spremnicima [3]. Pretvaranje energije iz kemijske u električnu i obrnuto postiže se odvijanjem faradayskih reakcija kod kojih dolazi do prijelaza elektrona. Zbog postojanja redoks reakcije njihov je kapacitet ograničen količinom aktivnog materijala, a raspoloživa snaga ovisi o kinetici odvijanja elektrokemijskih reakcija. Osim galvanskih i gorivnih članaka ovoj vrsti pretvornika i spremnika energije pripadaju i superkondenzatori kod kojih se energija skladišti putem razdvajanja naboja na granici faza čvrsto/tekuće. Kod ovih uređaja ne dolazi do elektrokemijske reakcije pa ni do prijelaza elektrona, već dolazi do fenomena raspodjele naboja pri čemu se pod primijenjenim naponom, pozitivno nabijena elektroda kompenzira negativnim ionima iz otopine, a negativna se kompenzira pozitivnim ionima. Zahvaljujući tome ovi uređaji mogu se puniti i prazniti puno većom strujom. U tu skupinu svrstavaju se dvoslojni kondenzatori, pseudokondenzatori i hibridni superkondenzatori. Pseudokondenzatori, kao predstavnici grane superkondenzatora koji u svom radu uključuju faradayske procese, postižu veću gustoću energije, međutim zbog prisutnosti redoks reakcija i prijenosa elektrona dolazi do gubitaka kapacitivnih svojstava. Hibridni kondenzatori predstavljaju kombinaciju pseudokondenzatora i dvoslojnih kondenzatora te objedinjuju faradayske i nefaradayske procese [4]. Uvjeti koje superkondenzator mora ispuniti su velika elektronska otpornost separatora, visoka električna vodljivost elektroda, visoka ionska provodnost elektrolita i separatora, mala debljina separatora, velika električna provodnost i velika površina elektroda [2]. Na slici 2.1 prikazana je podjela superkondenzatora.

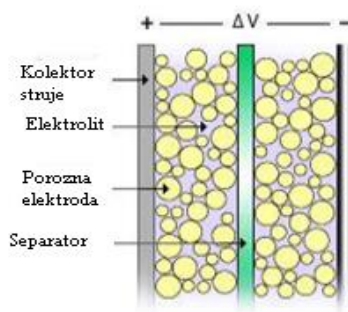


Slika 2.1. Podjela superkondenzatora na EDLC, pseudokondenzatore i hibridne kondenzatore.

Osnovne komponente superkondenzatora su dvije porozne elektrode smještene na maloj udaljenosti te separator i elektrolit. Najbitnije obilježje superkondenzatora je kapacitet koji je proporcionalan dielektričnoj konstanti ϵ_r i površini A , a obrnuto je proporcionalan udaljenosti između elektroda d (2.1).

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Na slici 2.2 prikazan je presjek superkondenzatora s naznačenim osnovnim dijelovima.



Slika 2.2. Presjek superkondenzatora

Maksimalni specifični kapacitet superkondenzatora na bazi ugljika, čije se skladištenje naboja temelji na nabijanju i izbijanju električnog dvosloja, iznosi oko 200 Fg^{-1} . Veći specifični kapaciteti dobiveni su kod pseudokondenzatora koji kao aktivni materijal koriste RuO_2 [5]. Debljina sloja na elektrodi je na nano razini, stoga je moguće pohraniti veću količinu energije. Energija je proporcionalna kapacitetu i kvadratu napona (2.2) :

$$W = \frac{1}{2} CU^2 \quad (2.2)$$

Snaga je omjer energije i vremena (2.3) :

$$P = \frac{E}{t} \quad (2.3)$$

2.2. Galvanski članci

Galvanski članci su pretvornici kemijske energije u električnu, te se njihov rad temelji na elektromotornoj sili tj. razlici elektrodnih potencijala katode i anode. Taj rad dobiva se na teret oslobođene Gibbsove energije koja je s elektromotornom silom povezana preko relacije (2.4):

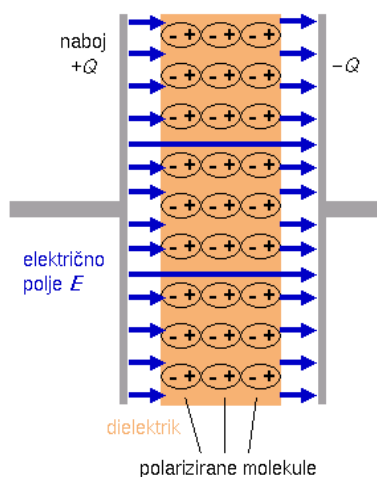
$$\Delta G = -zFE_{\text{MS}}, \quad (2.4)$$

pri čemu je z broj izmijenjenih elektrona, F je Faradayeva konstanta [$96\,485 \text{ Cmol}^{-1}$], E_{MS} je elektromotorna sila, a ΔG je slobodna entalpija odnosno Gibbsova energija. Unutar galvanskog članka odvija se niz oksido-redukcijskih reakcija na površinama elektroda uronjenih u otopinu odgovarajućih iona. Odvijanjem tih reakcija, smanjuje se pokretačka sila pa ju je nakon nekog vremena potrebno obnoviti, napuniti, odnosno spojiti na izvor istosmjerne struje kako bi reakcije

tekle u suprotnom smjeru. Jedna od dobrih strana galvanskih članaka je njihova velika gustoća energije, što bi značilo da može pohraniti veliku količinu energije po jedinici mase ili volumena. Međutim, mana im je sporost punjenja, u nekim slučajevima i do nekoliko sati.

2.3. Dielektrični kondenzatori

Kondenzator čine dvije elektrode smještene jedna nasuprot drugoj odijeljene dielektrikom. Dielektrik je izolacijski dielektrični materijal. Kad se elektrode spoje na vanjski izvor napona dolazi do akumulacije naboja različitih polariteta na svakoj elektrodi kao što je prikazano na slici 2.3.



Slika 2.3. Orijentiranje dipola unutar dielektrika pod utjecajem napona

S obzirom na to da su elektrode odvojene dielektrikom, između njih se uspostavlja električno polje kao posljedica pohrane naboja na elektrodama. Osim jednadžbe (2.1), kapacitet se može izračunati kao omjer naboja i primijenjenog napona iz relacije (2.5), a mjerna jedinica je Farad koji predstavlja omjer jedinica Coulomb i Volt:

$$C = \frac{Q}{U} \text{ [F]} \quad (2.5)$$

Već je rečeno da će energija ovisiti o kapacitetu, C i razlici potencijala između elektroda, U (2.2), dok će gustoća snage ovisiti o naponu U i ekvivalentnom serijskom otporu (2.6).

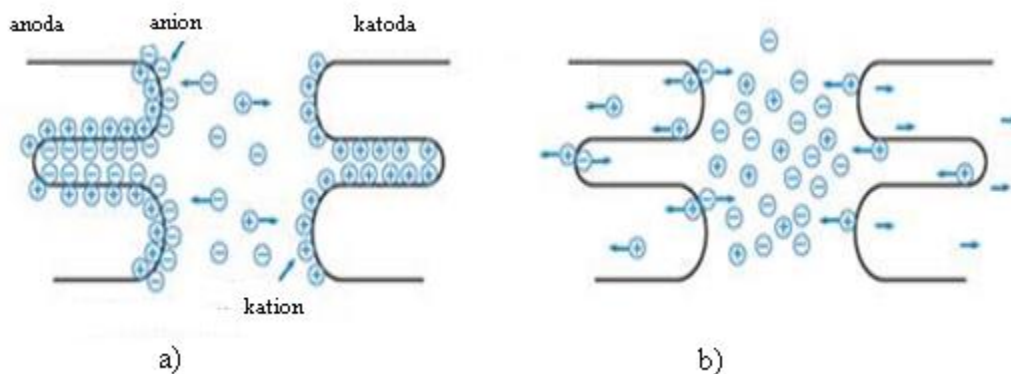
$$P = \frac{U^2}{4ESR} \text{ [W]} \quad (2.6)$$

Ekvivalentni serijski otpor ograničava maksimalnu snagu koju kondenzator može dati. Svi kondenzatori se odlikuju velikom specifičnom snagom, ali dielektrični kondenzatori imaju znatno manju gustoću energije od superkondenzatora [2].

2.4. Superkondenzatori

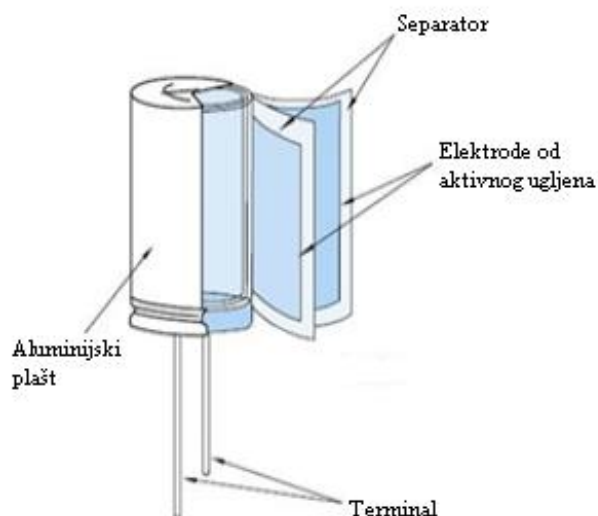
Kao što je već rečeno, superkondenzatori su uređaji koji skladište energiju putem razdvajanja naboja na granici faza elektroda/elektrolit. Budući da se razdvajanje naboja od strane elektrolita odvija u elektrokemijskom dvosloju, debljina dielektrika je u ovom slučaju puno manja od debljine dielektrika u dielektričnim kondenzatorima pa se, sukladno tome, očekuju puno veći kapaciteti. Također, važno je postići veliku aktivnu površinu.

Važan čimbenik prilikom odabira materijala elektrode je poroznost koja mora biti što veća i zbog koje se, kao elektrodni materijali, najčešće primjenjuju aktivni ugljen, grafit i grafen. Kod tih materijala aktivna površina može postići vrijednosti i do $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ što omogućuje postizavanje kapaciteta i do 200 F/g [5]. Ono što se događa na površini elektroda, posljedica je težnje sustava da dosegne dinamičku ravnotežu i odvija se svaki put kad se neki metal uroni u otopinu elektrolita tj. kad dvije različite faze dođu u dodir jedna s drugom. Dolazi do adsorpcije pozitivnih i negativnih naboja na granicama faza. Svaka faza nabija se nabojem suprotnim od druge faze, stvarajući na taj način električni dvosloj. Adsorpcija naboja je reverzibilan proces, što znači da se u slučaju nabijanja kondenzatora, pod primijenjenim naponom, adsorbira ista količina naboja koja se, kod pražnjenja pod primijenjenim naponom suprotnog predznaka, na isti način desorbira uz iste utroške energije. Razlika između klasičnih kondenzatora i superkondenzatora je, uz debljinu dielektrika, upravo u raspoloživoj površini njihovih elektroda. Na slici 2.4 prikazano je formiranje elektrokemijskog dvosloja prilikom nabijanja i izbijanja EDLC-a.



Slika 2.4. a) Punjenje i b) pražnjenje superkondenzatora

Superkondenzatore opisuju njemu svojstvene električne karakteristike kao što su velike struje nabijanja i izbijanja, dugi vijek trajanja, široki raspon radne temperature, velika jedinična snaga i brzo nabijanje i izbijanje. Nedostatak je mala količina energije koja se može uskladištiti, stoga se istraživanja usmjeruju prema materijalima s poboljšanim svojstvima za skladištenje energije. Fizikalna svojstva koja su ujedno i prednosti su: mala masa, otpornost na udarce i vibracije, odsutnost teških metala, nije potrebno održavanje. Dizajn superkondenzatora ovisit će o gustoći snage i energije, broju potrebnih ciklusa punjenja i pražnjenja te brzini punjenja i pražnjenja [2]. Na slici 2.5 dan je primjer jednog cilindričnog superkondenzatora.



Slika 2.5. Dijelovi superkondenzatora

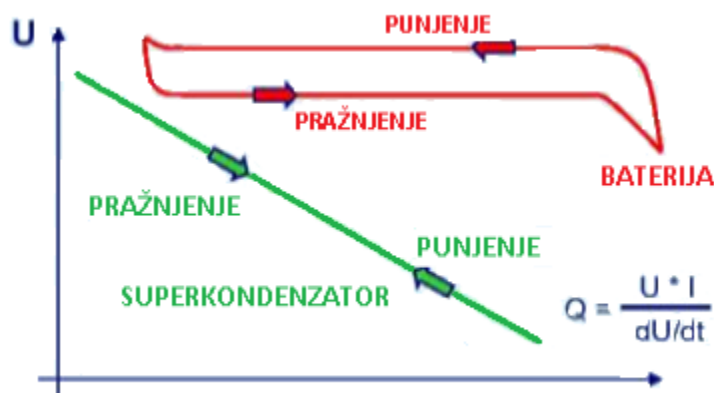
Elektrode čini aktivni ugljen na kolektoru stuje od, najčešće, aluminijske folije. Elektrode su savijene u rolu i odijeljene separatorom. Na njihovim krajevima je ekstenzija folije koja onemogućava rasipanje naboja.

Elektrokemijski dvoslojni kondenzatori imaju isti ekvivalentni krug (slika 2.6) kao i konvencionalni kondenzatori, a sastoji se od četiri idealne komponente. R_s je serijski otpor koji se još naziva i ekvivalentni serijski otpor. To je jedan od bitnijih faktora koji utječe na pad napona prilikom punjenja i pražnjenja kondenzatora. R_p je otpor prijenosu naboja na granici faza elektroda/elektrolit i on je promjenjivi otpor koji utječe na samopražnjenje, C je kapacitet kondenzatora, a L je induktivitet koji je u pravilu vrlo malen (reda veličine μH).



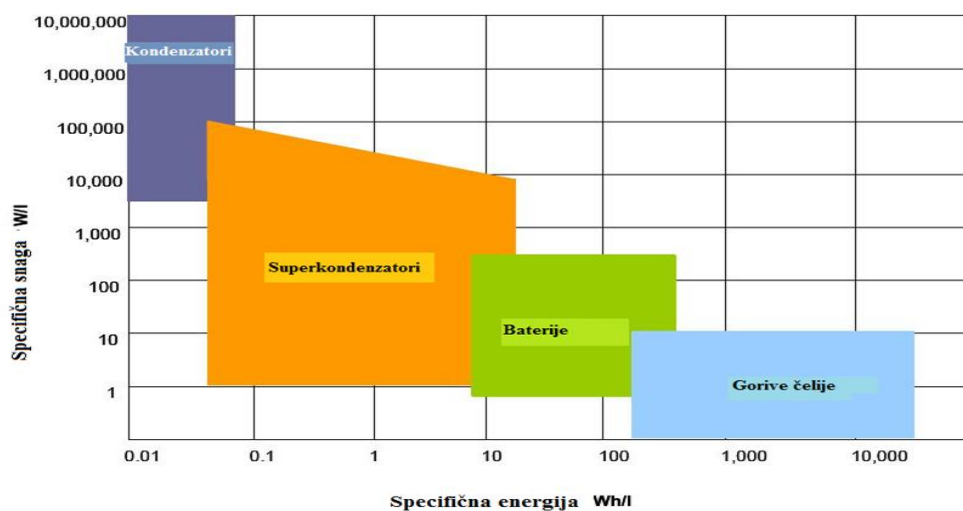
Slika 2.6. Ekvivalentni krug kondenzatora

Zbog postojećih otpora, svojstva superkondenzatora odstupaju od idealnih. Na slici 2.7 prikazana je ovisnost napona o vremenu. Za razliku od galvanskih članaka, superkondenzatori slijede ponašanje kondenzatora, te je iz slike vidljivo da, pri punjenju i pražnjenju konstantnom strujom, galvanski članak ima konstantan potencijal u širokom rasponu vremena, dok kod superkondenzatora linearno pada.



Slika 2.7. Ovisnost napona o vremenu

Još jedan kvalitetan pokazatelj razlike između pojedinih spremnika i pretvornika energije je Ragoneov graf koji daje ovisnost gustoće snage o gustoći energije. Iz grafa na slici 2. 8 vidljivo je da superkondenzatori zauzimaju područje između konvencionalnih kondenzatora i galvanskih članaka. Unatoč značajno većim kapacitetima u odnosu na konvencionalne kondenzatore, superkondenzatori još uvijek ne postižu vrijednosti gustoće energije galvanskih članaka kao ni gorivih članaka.



Slika 2.8. Ragoneov graf

U tablici 2.1 uspoređena su svojstva galvanskih članaka, kondenzatora i superkondenzatora. Prvo što je uočljivo su različita vremena punjenja i pražnjenja koja su najnepovoljnija kod galvanskih članaka, te predstavljaju njihov glavni nedostatak. Kondenzatori imaju najkraća vremena punjenja i pražnjenja, no njihov kapacitet je nekoliko redova veličina manji od kapaciteta superkondenzatora. Prednost superkondenzatora leži u njegovom velikom specifičnom kapacitetu, no vidljivo je i da postoji prostor za poboljšanja njegovih karakteristika. Mogući radni naponi pojedinog superkondenzatora pripadaju uskom intervalu napona i to u ovisnosti o elektrolitu, no taj se problem rješava spajanjem superkondenzatora u seriju (analogno kondenzatorima).

Tablica 2.1. Usporedba svojstava baterija, superkondenzatora i konvencionalnih kondenzatora [6]

SVOJSTVO	GALVANSKI ČLANCI	KONDENZATORI	SUPERKONDENZATORI
Vrijeme punjenja	1 – 5 h	10^{-3} - 10^{-6} s	0,3 – 30 s
Vrijeme pražnjenja	0,3 – 3 h	10^{-3} - 10^{-6} s	0,3 – 30 s
Gustoća energije, Wh/kg	8 – 600	0,01 – 0,05	0,5– 10
Gustoća snage, kW/kg	0,005 – 0,4	0,25 – 10 000	10 – 100
Životni vijek (broj ciklusa)	1000	>500 000	>500 000
Učinkovitost punjenja/pražnjenja	0,7 – 0,85	>0,95	0,85 – 0,98
Radna temperatura, °C	-20 do 100	-20 do 65	-40 do 65
Maksimalna impulsna struja, A	5	1000	100
Radni napon, V	1,25 – 4,2	6 – 800	2,3 – 2,75
Kapacitet, F	/	10^{-12} do $2,2 \cdot 10^{-3}$	0,1 do 1000
Masa, g	1 – 10	1 – 0,001	1 – 2

Mehanizmi pohrane naboja čine važnu razliku između pojedinih spremnika energije te određuju njihove karakteristike. Na slici 2.9 prikazani su: elektrokemijski dvoslojni kondenzator čiji se mehanizam pohrane temelji na adsorpciji odgovarajućih naboja na elektrodu, pseudokondenzator unutar kojeg se naboj pohranjuje kao posljedica kemijske reakcije i adsorpcije, te Li-ion galvanski članak gdje se pohrana ostvaruje isključivo kemijskom reakcijom.



Slika 2.9. Usporedba a) EDLC, b) pseudokondenzatora i c) Li- ionske baterije (galvanski članak)

2.4.1. Elektrolit

Elektrolit je neophodna komponenta superkondenzatora, a osnovna mu je zadaća prijenos naboja do pora elektroda. Elektrolit je otopina koja sadrži pozitivno i negativno nabijene ione (kationi i anioni) koji nastaju kao posljedica disocijacije molekula. Jaki elektroliti su one tvari koje u nekom otapalu, najčešće vodi, disociraju u potpunosti pa sukladno s tim imaju najveće vrijednosti električne provodnosti, dok s druge strane, slabi elektroliti ne disociraju u potpunosti. Naboj mogu prenositi samo nabijene čestice – ioni, dakle neutralne molekule pružaju otpor. U svrhu dobivanja što bolje ionske provodnosti teži se tvarima koje u potpunosti disociraju u mediju. Medij može biti vodeni, pa govorimo o vodenom ili anorganskom elektrolitu, a može biti i ne-vodeni medij, gdje je elektrolit organska tvar. Vodeni elektroliti se još nazivaju i anorganskim jer su jaki elektroliti sve anorganske soli, jake kiseline i jake lužine. Zbog malih otpora unutar takvog elektrolita postignuta je visoka vodljivost što omogućava brži prijenos naboja. Naboji se dopremaju iz elektrolita do površine gdje se smještaju u Helmholtzovu ravninu. Helmholtzova ravnina definira se kao mjesto uz neposrednu blizinu površine elektrode, gdje se ioni, suprotnog naboja od onog na elektrodi, adsorbiraju na površini. Kako u realnom slučaju ne postoje idealni kondenzatori, tako uz glavni mehanizam razdvajanja naboja dolazi i do pohrane naboja uslijed elektrokemijske reakcije. Većina energije pohranjuje se putem nefaradayskog procesa, međutim, neki ioni doprinose pseudokapacitetu. Elektrolit određuje karakteristike superkondenzatora: radni napon, raspon radne temperature, ekvivalentni serijski otpor i kapacitet. Da bi se očuvao životni vijek uređaja, elektrolit mora biti kemijski inertan. Viskoznost mora biti dovoljno mala da bi elektrolit u potpunosti prodro u pore na površini elektroda.

2.4.1.1. Vodeni elektroliti

Poznato je da otopinu čini otapalo i otopljena tvar. U ovom slučaju, otapalo je voda, a otopljena tvar može biti: jaka anorganska kiselina – H_2SO_4 (sumporna kiselina), jaka lužina – KOH (kalijev hidroksid), NaOH (natrijev hidroksid), soli – NaCl (natrijev klorid), NaClO_4 (natrijev perklorat), LiClO_4 (litijev perklorat), LiAsF_6 (litij heksafluoroarsenat) ali i mnogi drugi [7]. Bitno je da otopljene tvari disociraju u potpunosti kako bi bilo što više prenositelja naboja, a što manje neutralnih molekula koje bi pružale otpor. Ove otopine daju visoke vrijednosti električne provodnosti. Na razlici potencijala od 1,23 V dolazi do elektrolize vode, pri čemu se razvijaju plinoviti produkti, kisik i vodik, što je razlog uskog raspona napona. Kod previsokih napona

dolazi do razlaganja elektrolita i povećanja tlaka, a samim time i do uništenja superkondenzatora. Također, radna temperatura bi trebala biti što niža.

2.4.1.2. Organski elektroliti

Od organskih otapala najčešće se upotrebljavaju acetonitril, propilen karbonat [8], tetrahidrofuran, dietil karbonat, γ -butirolakton, a kao elektroliti litijeve soli kao npr. LiBF_4 i LiPF_6 i kvarterne amonijeve soli ili alkilirane amonijeve soli [6]. Skuplji su od vodenih elektrolita jer imaju veći raspon radnog napona i temperature. Ipak, imaju manju električnu vodljivost što uzrokuje veći serijski otpor i vodi do manje gustoće snage. No pošto se gustoća energije povećava sa kvadratom napona, manja gustoća snage kompenzira se većom gustoćom energije.

2.4.2. Elektrode

Za elektrode se koriste materijali velike poroznosti kao što su aktivni i modificirani ugljik, ugljične tkanine, vlakna, nanocijevi, oksidi prijelaznih metala (RuO_2 , Fe_2O_3 , MnO_2 , V_2O_5 , IrO_2 , NiO_2) te vodljivi polimeri poput polianilina, politiofena, polipirola i poli(etilendioksitiofena) [2]. Aktivni materijali su praškastog oblika i nanose se na metalnu podlogu u obliku paste koja sadrži oko 10% veziva [3]. Pasta se najčešće priređuje u organskim otapalima u kojima je vezivo topljivo, a nakon toga slijedi sušenje. Karakteristike koje elektrode moraju zadovoljavati su visoka električna vodljivost, elektrokemijska stabilnost i poroznost. Veličina pora ovisi o namjeni, no uobičajeni su promjeri u intervalu od 2 do 50 nm [3]. Ako se koristi aktivni ugljen mora se imati na umu da su dimenzije iona u otopini često veće od njegovih pora što dovodi do nemogućnosti prihvatanja slobodnih iona pa se na taj način smanjuje kapacitet za pohranu naboja. Specifična površina običnog ugljičnog praška je reda veličine $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, dok je kod aktivnog ugljena između 1000 i $2500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [3]. Za lakši rad dodaju se punila poput teflona i celuloze. Debljina sučelja na pojedinoj elektrodi iznose $10 \mu\text{m}$ do $100 \mu\text{m}$, pri čemu kod tankog sučelja od $10 \mu\text{m}$ otpor određuje elektrolit, a kod debljih od $100 \mu\text{m}$ otpor određuje porozni sloj [9].

2.4.3. Separator

Odabirom separatora utječemo na karakteristike superkondenzatora. Separator je porozni razdjelnik koji ima funkciju odvajanja elektroda kako nebi došlo do kratkog spoja. Mora biti čim tanji sa što manjim otporom i mehanički stabilan. U organskim elektrolitima primjenjivan je

polimerni ili papirni separator, a kod vodenih elektrolita keramički ili separator sa staklenim vlaknima [8]. Bitna je velika ionska vodljivost, a mala elektronska, kako bi se omogućio što bolji protok prenositelja naboja (iona), a spriječio prolaz elektrona. Svaki pad napona unutar uređaja dovodi do većeg utroška energije, stoga se svaki element treba pažljivo odabrati.

2.5. Prednosti i mane, mogućnosti poboljšavanja

Za svako unapređenje koje se želi uvesti potrebno je dobro ispitati svojstva superkondenzatora te sukladno s tim provesti niz testiranja. Navedene su prednosti i mane elektrokemijskih dvoslojnih kondenzatora:

2.5.1. Prednosti

- Sposobnost pohrane veće količine energije za razliku od konvencionalnih kondenzatora. To je posljedica poroznosti aktivnog ugljena, odnosno njegove velike aktivne površine.
- Mali unutarnji otpor. U usporedbi s galvanskim člancima, superkondenzatori imaju malen unutarnji otpor, stoga mogu imati visoku gustoću snage.
- Rad na niskim temperaturama. Superkondenzatori mogu dostavljati energiju do trošila na temperaturama do $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ s minimalnim smanjenjem efikasnosti.
- Brzo punjenje i pražnjenje. Zbog reverzibilne adsorpcije naboja na elektrodama te malog unutarnjeg otpora moguće je postići brzo punjenje i pražnjenje bez ikakvih štetnih posljedica na dijelove superkondenzatora.
- Pohrana energije – sprema energiju iz nisko-energetskih izvora, omogućujući na taj način veliko vršno opterećenje.
- Pulsna snaga – crpi energiju iz izvora i dostavlja je do trošila u snažnim impulsima.
- Lako korištenje – brže vrijeme punjenja i pražnjenja, osigurava energiju – nema stanke u prijenosu energije u slučaju kvara primarnog izvora, nije ih potrebno zamjenjivati jer imaju znatno veći rok trajanja odnosno broj ciklusa punjenja i pražnjenja.
- Ekološki su prihvatljivi.
- Životni vijek superkondenzatora – odnosi se na maksimalni broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Superkondenzatori imaju životni vijek od $\sim 10^5$ do 10^6 ciklusa punjenja i pražnjenja, za razliku od galvanskih članaka čiji je životni vijek znatno manji i iznosi 10^3 ciklusa [2, 10, 11].

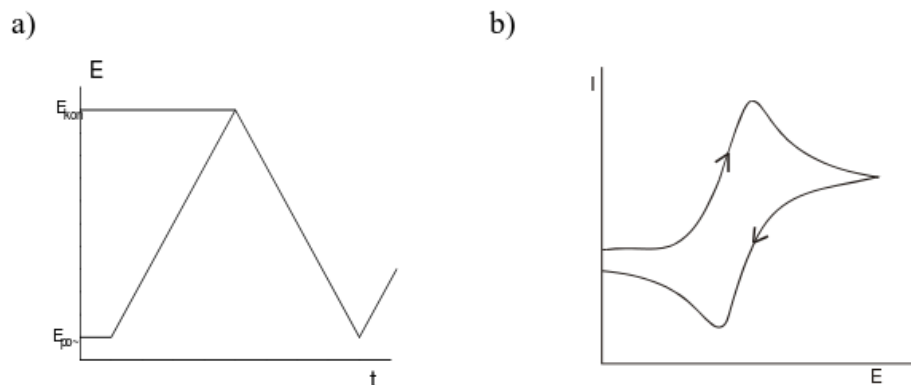
2.5.2. Mane

- Mogu podnijeti male napone jer u suprotnom dolazi do proboja struje. Ukoliko su potrebni veći naponi, superkondenzatore treba spojiti u seriju.
- S vremenom se smanjuje kapacitet ili se povećava unutarnji otpor.
- Nemogućnost korištenja izmjenične struje. Zbog velike vremenske konstante nisu pogodni za rad na frekvencijama višim od nekoliko Hz.
- Samopražnjenje. Gubitak naboja koji se javlja kod napunjenih superkondenzatora bez iniciranog pražnjenja, a uzrok tome je “parazitska” struja koja se troši na neku faradaysku reakciju ili teče između elektroda kroz elektrolit i separator [2, 10, 11].

2.6. Metode testiranja superkondenzatora

2.6.1. Ciklička voltametrija i kapacitivne struje

Ciklička voltametrija je elektroanalitička tehnika mjerenja gdje je signal pobude linearno promjenjivi potencijal, a signal odziva je struja. Potencijal radne elektrode mijenja se linearno s vremenom od početnog potencijala $E_{poč}$ do konačnog potencijala E_{kon} i natrag. Ta linearna pobuda uzrokuje elektrokemijsku reakciju na elektrodi koja se registrira kao struja-potencijal krivulja. Ciklička voltametrija koristi se za proučavanje mehanizama i kinetike reakcija na površinama elektroda [12].



Slika 2.10. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji

Kada u otopini nije prisutna elektroaktivna vrsta ili se elektrokemijska reakcija zbog termodinamičkih ili kinetičkih razloga ne može provesti, granica faza elektroda/elektrolit se ponaša kao kondenzator kod kojeg je metalna elektroda jedna ploča kondenzatora, a elektrolit je druga ploča kondenzatora. Raspodjela naboja u otopini u blizini elektrode rezultira električnim dvoslojem koji je kod svakog potencijala izražen kapacitetom električnog dvosloja, C_{dl} .

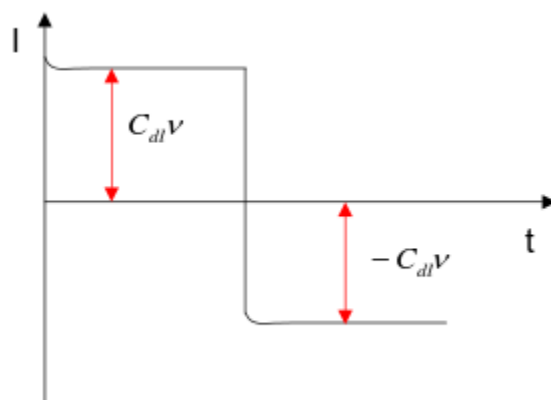
Odnos naboja u električnom dvosloju i potencijala elektrode prikazan je slijedećom jednačinom:

$$Q_{dl} = C_{dl}E \quad (2.7)$$

Deriviranjem naboja po vremenu dobiva se struja:

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = C_{dl} \frac{dE}{dt} = C_{dl} v \quad (2.8)$$

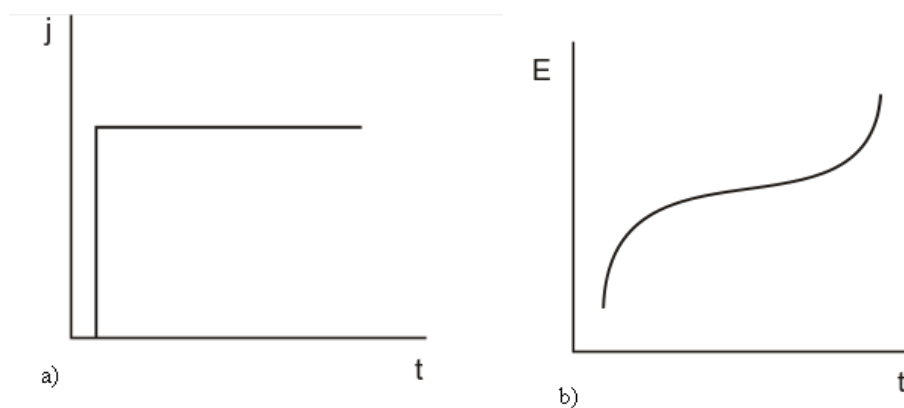
Iz jednačine (2.8) proizlazi da će kod linearne promjene potencijala dobivena struja biti konstantna i proporcionalna kapacitetu dvosloja i brzini promjene potencijala.



Slika 2.11. Kapacitivne struje

2.6.2. Kronopotenciometrija

Kronopotenciometrija je elektroanalitička tehnika gdje je signal pobude struja, a signal odziva potencijal. Struja je tokom mjerenja konstantna dok se potencijal mijenja s vremenom, zbog odvijanja elektrodnih reakcija. Kronopotenciometrija omogućuje određivanje koncentracije elektroaktivnih tvari te istraživanje mehanizama elektrokemijskih reakcija na površini elektroda [12].



Slika 2.12. Signal a) pobude i b) odziva u kronopotenciometriji

Zbog protjecanja istosmjerne struje dolazi do elektrolize, a mjerenje se provodi bez miješanja elektrolita kako bi se izbjegla konvekcija. Da bi se postigao prijenos naboja samo difuzijom, moguće je još minimalizirati prijenos naboja migracijom dodatkom osnovnog elektrolita. Za mjerenje je potreban izvor konstantne, istosmjerne struje (galvanostat), elektrolitske ćelije i uređaja za prikupljanje i obradu podataka (računalo). Registrira se promjena potencijala u funkciji vremena. U svrhu testiranja superkondenzatora koristi se kao metoda pomoću koje je moguće izračunati njegove električne značajke kao što su kapacitet, unutarnji otpor, maksimalna gustoća snage i energetska učinkovitost. Bitno je naglasiti da se mjerenje provodi pri konstantnoj zadanoj struji uz praćenje promjene napona.

2.7. Metodika testiranja prema normi HRN EN 62576 [13]

2.7.1. Kapacitet, unutarnji otpor i maksimalna gustoća snage

Kapacitet i unutarnji otpor mjere se pomoću konstantne struje metodom punjenja i pražnjenja. Za provedbu mjerenja ovom metodom, potreban je izvor konstantne struje punjenja, konstantan napon punjenja, konstantna struja pražnjenja te je potrebno kontinuirano mjeriti struju i napon između dvije elektrode u superkondenzatoru u ovisnosti o vremenu. S obzirom na navedeno, mjerenje se provodi na sljedeći način:

- a) Prije mjerenja, superkondenzator treba u potpunosti isprazniti te termostatirati 2 do 6 sata na radnoj temperaturi od $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- b) Spajanje superkondenzatorana aparaturu
- c) Testiranje

Testiranje se provodi prema sljedećim uvjetima:

- Punjenje kondenzatora konstantnom strujom. Učinkovitost punjenja trebala bi biti 95% u odnosu na nazivni unutarnji otpor, R_N . Ta vrijednost struje izračunava se prema izrazu (2.9):
$$I_C = U_R / 38 R_N \quad (2.9)$$
- Postavlja se maksimalni napon pri zadanoj konstantnoj strujikao nazivni napon U_R .
- Vrijeme trajanja punjenja superkondenzatora konstantnim naponom treba postaviti na 300 s.
- Potrebno je postaviti konstantnu struju pražnjenja na kojoj je učinkovitost pražnjenja 95% u odnosu na nominalni unutarnji otpor R_N koja se izračunava prema jednadžbi (2.10):

$$I_D = U_R / 40 R_N \quad (2.10)$$

- Interval uzorkovanja mora biti do 100 ms ili manje, a pad napona mjeri se do polovine vrijednosti nazivnog napona ($0,5 U_R$).

a) Izračun kapaciteta

$$C = 2 W / [(0,9 U_R)^2 - (0,7 U_R)^2] \quad (2.11)$$

b) Izračun unutarnjeg otpora

$$R = \Delta U_3 / I_d \quad (2.12)$$

c) Izračun maksimalne gustoće snage

$$P_{dm} = 0,25 U_R^2 / R \quad (2.13)$$

2.7.2. Energetska učinkovitost

Testiranje energetske učinkovitosti treba se provesti pri konstantnoj struji punjenja i pražnjenja sa zadanim uvjetima:

- Postaviti konstantnu struju za punjenje od 0 V do polovine vrijednosti nazivnog napona te od polovine do krajnje vrijednosti nazivnog napona. Pri ovim uvjetima, superkondenzator bi se trebao moći napuniti do 95% učinkovitosti punjenja s obzirom na nazivni unutarnji otpor R_N .
- Vrijednost struje računa se prema izrazu (2.9).
- Vrijeme punjenja pri konstantnom naponu za prvu polovicu mjerenja treba podesiti na 300, a za drugu na 10 sekundi.
- Postaviti konstantnu struju pražnjenja na kojoj je učinkovitost pražnjenja 95% u odnosu na nazivni unutarnji otpor R_N koja se izračunava prema jednadžbi (2.10).
- Pražnjenje se može smatrati gotovim kad napon između elektroda dođe do polovine vrijednosti nazivnog napona.

Energetska učinkovitost W_f izračunava se prema jednadžbi (2.14):

$$W_f = W_d / W_c \cdot 100 \quad (2.14)$$

W_d - energija pražnjenja [J] i dobiva se iz relacije (2.15):

$$W_d = \int_{t_{UR}}^{t_{0,5}} I_d U(t) dt \quad (2.15)$$

W_c – energija punjenja [J] koja se dobiva iz relacije (2.16):

$$W_c = \int_{t_{0,5}}^{t_{UR}} I_c U(t) dt \quad (2.16)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Karakteristike ispitivanog superkondenzatora

U tablici 3.1 dane su karakteristike korištenog kondenzatora.

Tablica 3.1. Karakteristike korištenog superkondenzatora [14]

Proizvođač	BUSSMAN BY EATON
Kapacitet	6 F
Napon	2,5 V
“Leadspacing”	3,5 mm
ESR (ekvivalentni serijski otpor)	0,1 Ω
Raspon radnih temperatura	-25 °C do + 70 °C
Struja samopražnjenja	11 μ A (nakon 72 sata)
Masa	2,1 g

3.2. Testiranje superkondenzatora

a) Testiranje kondenzatora punjenjem i pražnjenjem konstantnim strujama

Ciklusi punjenja i pražnjenja provedeni su na 4 različite konstantne struje. Uvjeti testiranja navedeni su u Tablici 3.2.

Tablica 3.2. Uvjeti testiranja

Punjenje, mA	-100	-50	-20	-10
Pražnjenje, mA	100	50	20	10
Zadano vrijeme*, s	200	2000	2000	2000
Broj točaka	1000	1000	1000	1000
Broj ciklusa	3	3	3	3
Napon [V]	2,5	2,5	2,5	2,5

Kapacitet superkondenzatora se izračunava prema jednadžbi (3.1):

$$C = \frac{I \cdot (t(0,7) - t(0,9))}{0,9 U - 0,7 U} \quad (3.1)$$

U ovom radu korišten je programski paket Matlab za izračun kapaciteta prema jednadžbi (3.1).

b) Testiranje kondenzatora punjenjem i pražnjenjem konstantnom strujom kroz 2000 sukcesivnih ciklusa

Testiranje kondenzatora kroz više uzastopnih ciklusa napravljeno je konstantnom strujom od 100 mA. Uvjeti testiranja dani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Uvjeti rada

Punjenje, mA	-100
Pražnjenje, mA	100
Zadano vrijeme*, s	100
Broj točaka	1000
Broj ciklusa	2000
Napon, V	2,5

*Pretpostavljeno vrijeme koje je potrebno da bi se superkondenzator napunio ili ispraznio nakon kojeg se pokreće sljedeći ciklus. Nije relevantan podatak za izračun jer je prvi uvjet prebacivanja na sljedeći ciklus zapravo napon, a s obzirom da se on prvi ispunjuje, stvarno vrijeme punjenja ili pražnjenja je manje.

c) Testiranje individualnih elektroda metodom cikličke voltametrije

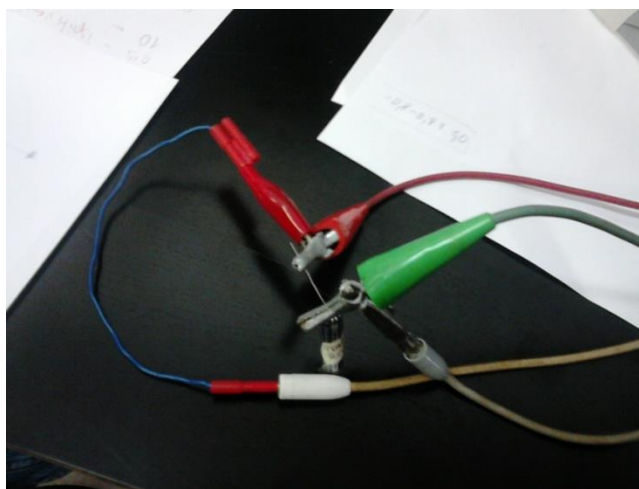
Za testiranje individualnih elektroda metodom cikličke voltametrije superkondenzator je rastavljen, a svaka od elektroda pojedinačno je testirana kao radna elektroda u tro-elektrodnom sustavu s Pt-limom kao protu-elektrodom te Ag|AgCl| 3 M KCl referentnom elektrodom. Ciklički voltamogrami su snimani u fosfatnom puferu, pH=7, i u rasponu potencijala od -1,2 do 1,2 V.

3.3. Aparatura

Kronopotenciometrijska mjerenja provodila su se na potencijostatu/galvanostatu EG&G Model 263 A



Slika 3.1. Potencijostat/galvanostat



Slika 3.2. Superkondenzator spojen na aparaturu

4. REZULTATI

4.1. Određivanje kapaciteta i energije superkondenzatora

Kapacitet i energija ispitivanog kondenzatora (Bussman By Eaton) nazivnog napona od 2,5 V i nazivnog kapaciteta od 6 F, određivani su metodom punjenja i pražnjenja konstantnom strujom. Upotrebene su struje od 10, 20, 50 i 100 mA. Rezultati su dani kao ovisnost napona o vremenu i prikazani su na slikama 4.1a-4.4a za pražnjenje kondenzatora kod navedenih struja, a na slikama 4.5a-4.8a za punjenje. Primjećuje se približno linearan pad napona s vremenom kod pražnjenja i približno linearan porast napona s vremenom prilikom punjenja kao što je i karakteristično ponašanje za kondenzatore. Odstupanje od linearnosti je izraženije prilikom punjenja što ukazuje na diferencijalni kapacitet odnosno na ovisnost kapaciteta o naponu. Diferencijalni kapacitet može se izračunati pomoću formule:

$$C(U) = \frac{I}{dU/dt} \quad (4.1)$$

Rezultati ovisnosti kapaciteta o naponu dani su na slikama 4.1b-4.4b za pražnjenje kondenzatora, a na slikama 4.5b-4.8b za punjenje. Primjećuje se da kapacitet kondenzatora nije stalna veličina već da ovisi gotovo linearno o naponu i to tako da su kapaciteti kondenzatora veći kod većih napona.

Osim derivacijom krivulje $U(t)$ kapaciteti se mogu računati pomoću ovisnosti napona o vremenu u području 70-90% nominalnog napona kako je opisano u Normi HRN EN 62576 [13] (jednadžba 4.2) ili pomoću jednadžbe (4.3).

$$C = 2 W / [(0,9 U_R)^2 - (0,7 U_R)^2] \quad (4.2)$$

$$C = I^* (t_{0,7} - t_{0,9}) / 0,9 U_R - 0,7 U_R \quad (4.3)$$

Osim kapaciteta, iz dobivenih krivulja može se izračunati energija superkondenzatora prema jednadžbi:

$$W_d = I_d \int_{U_R}^{0,5 U_R} U(t) dt \quad (4.4)$$

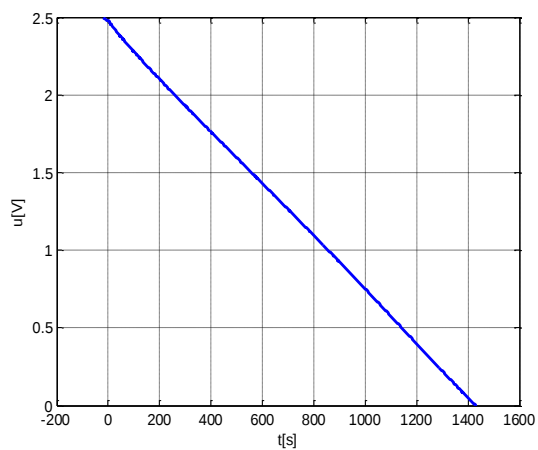
$$W_c = I_c \int_{0,5 U_R}^{U_R} U(t) dt \quad (4.5)$$

te energetska učinkovitost kondenzatora prema jednadžbi:

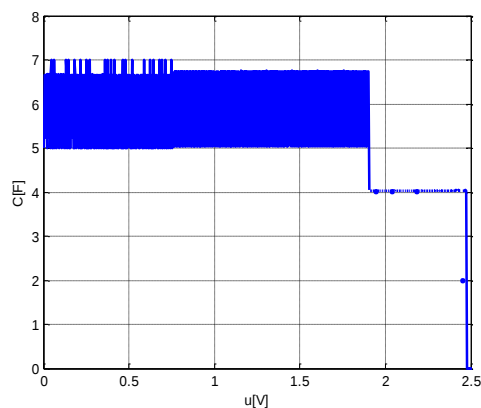
$$W_f = W_d / W_c * 100 \% \quad (4.6)$$

Ili prema jednadžbi (4.7):

$$W_f = C_d / C_c * 100 \% \quad (4.7)$$

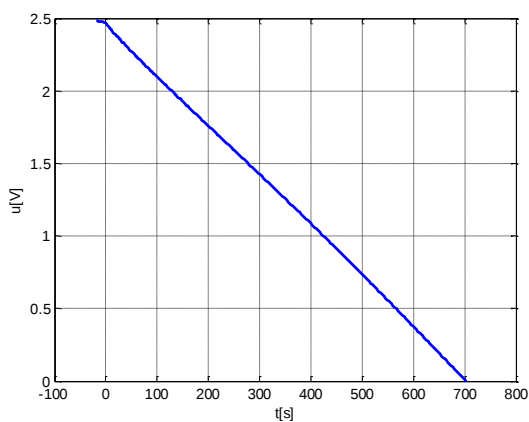


a)

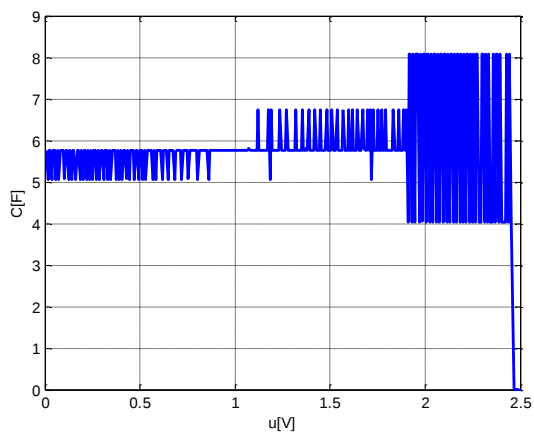


b)

Slika 4.1. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju pražnjenja od 10 mA

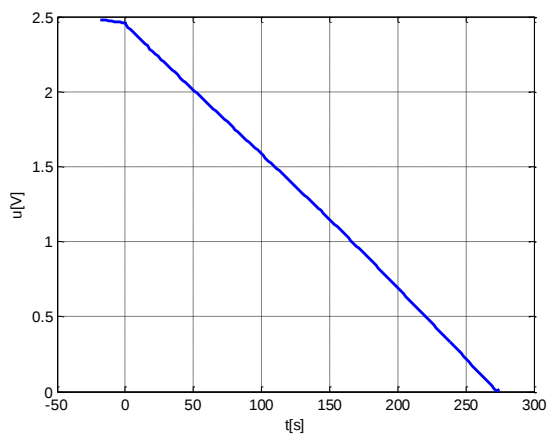


a)

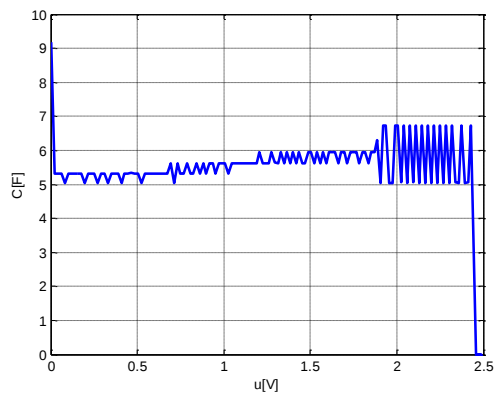


b)

Slika 4.2. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju pražnjenja od 20 mA

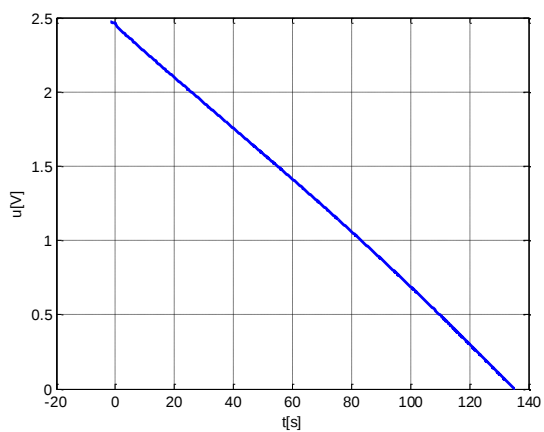


a)

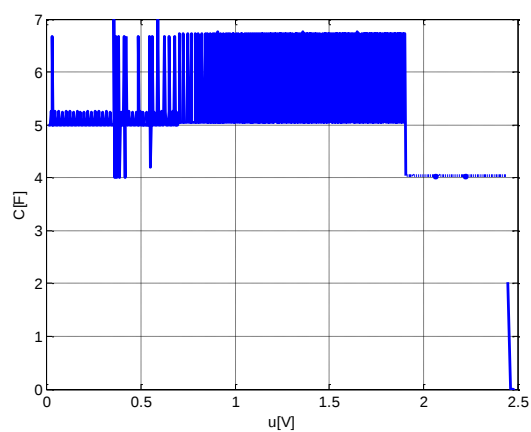


b)

Slika 4.3. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju pražnjenja od 50 mA

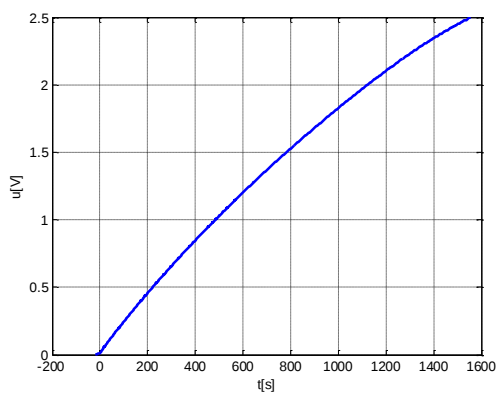


a)

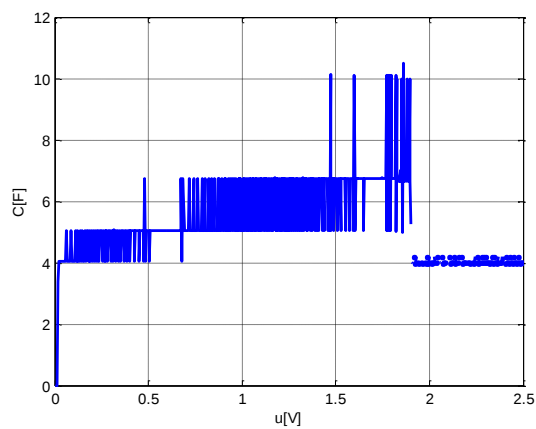


b)

Slika 4.4. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju pražnjenja od 100 mA

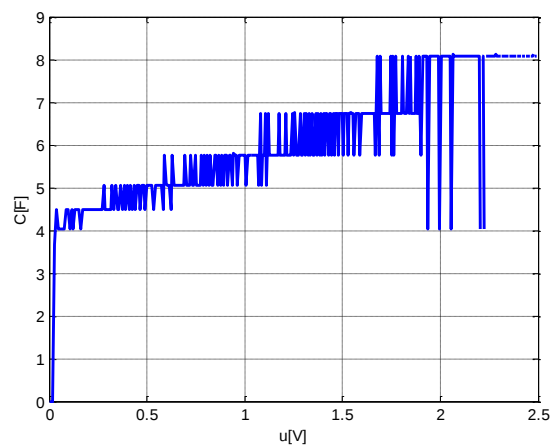
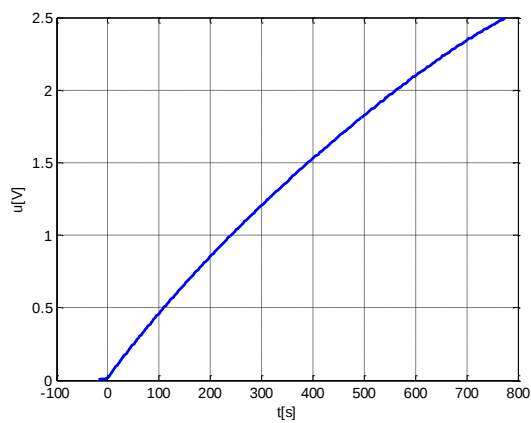


a)



b)

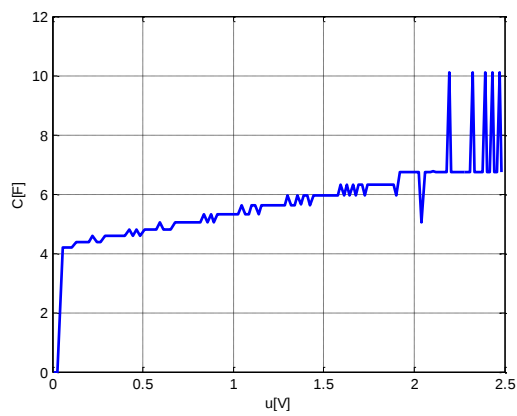
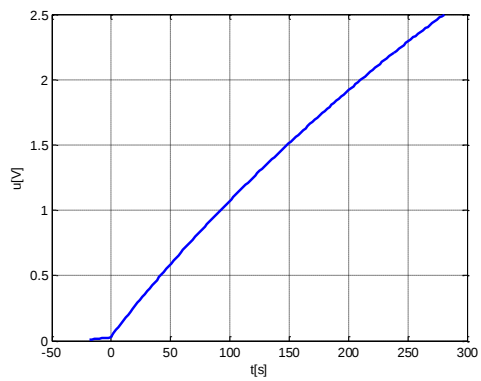
Slika 4.5. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju punjenja od -10 mA



a)

b)

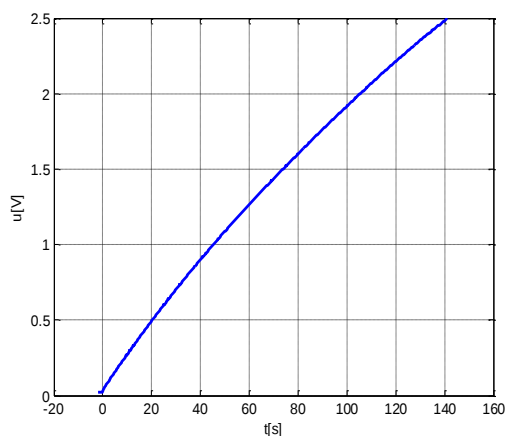
Slika 4.6. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju punjenja od -20 mA



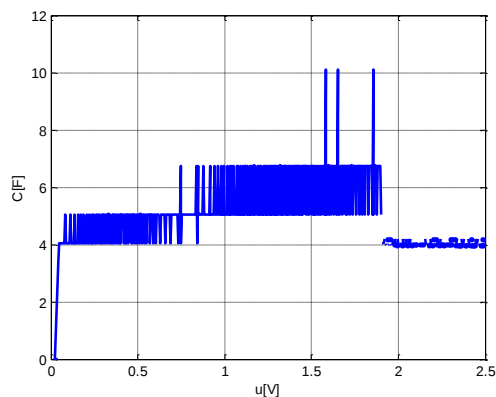
a)

b)

Slika 4.7. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju punjenja od -50 mA



a)



b)

Slika 4.8. a) Ovisnost napona o vremenu, b) ovisnost kapaciteta o naponu za struju punjenja od -100 mA

Rezultati ispitivanja obrađeni su na dva načina te su dani u tablici 4.1 i tablici 4.2.

Tablica 4.1. Kapaciteti ispitivanog superkondenzatora, energije te energetske učinkovitosti kod različitih struja.

I_d / mA	C_d / F	W_d / J	I_c / mA	C_c / F	W_c / J	E_f / %
10	5,76	18,00	- 10	6,2	19,38	92,88
20	5,6	17,50	- 20	6,08	19,00	92,10
50	5,4	16,88	- 50	5,6	17,50	96,46
100	5,4	16,88	- 100	5,6	17,50	96,46

Kapacitet je računati prema jednadžbi (2.5), energija prema jednadžbi (2.2), a energetska učinkovitost prema jednadžbi (4.6).

Primjer računa :

$$C = I \cdot t / U = (0,01 \text{ A} \cdot 1440 \text{ s}) / 2,5 \text{ V} = 5,76 \text{ F}$$

$$W_d = 0,5 \cdot U^2 \cdot C = 0,5 \cdot 2,5^2 \text{ V}^2 \cdot 5,76 \text{ F} = 18,00 \text{ J}$$

$$W_f = W_d / W_c * 100\% = 18,00 \text{ J} / 19,38 \text{ J} = 92,88 \%$$

Tablica 4.2. Kapaciteti ispitivanog superkondenzatora, energije te energetska učinkovitost kod različitih struja.

I_d / mA	W_d / J	C_d / F	I_c / mA	W_c / J	C_c / F	$W_f / \%$
10	18,00	6,0	- 10	19,38	7,2	92,88
20	17,50	6,0	- 20	19,00	7,0	92,10
50	16,88	5,5	- 50	17,50	6,5	96,46
100	16,88	6,0	- 100	17,50	6,4	96,46

Energija je izračunata pomoću jednadžbe (4.8):

$$W_d = U * I * t / 2 \quad (4.8)$$

Kapacitet je izračunat prema jednadžbi (4.3), a energetska učinkovitost prema (4.6).

Primjer računa:

$$W_d = U * I * t / 2 = (2,5 \text{ V} * 0,01 \text{ A} * 1440 \text{ s}) / 2 = 18,00 \text{ J}$$

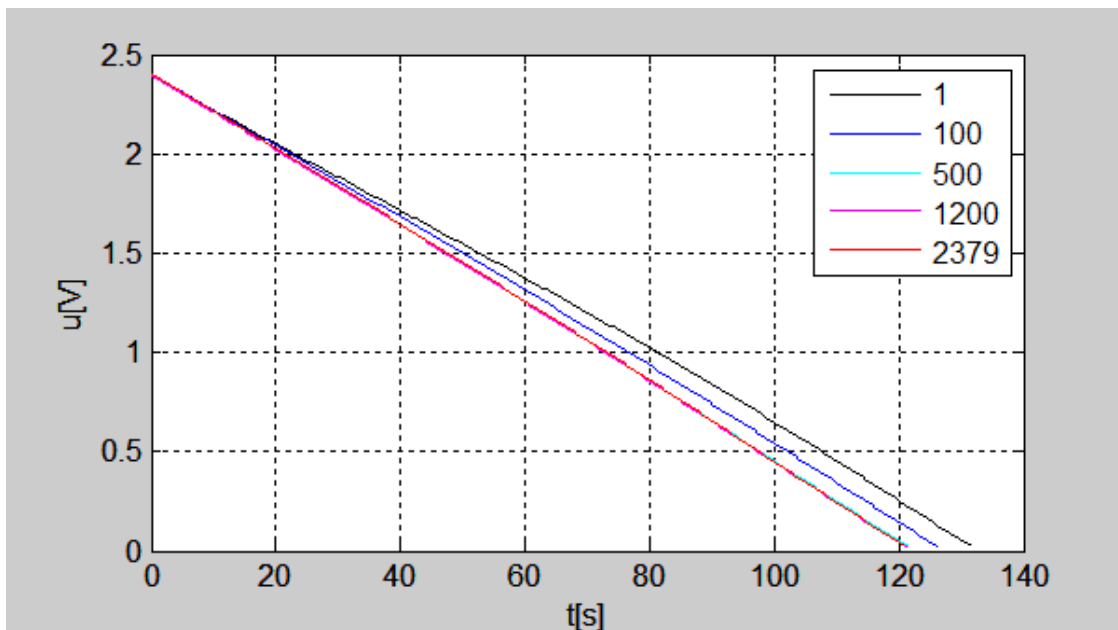
$$C = I * (t_{0,7} - t_{0,9}) / (0,9 U_R - 0,7 U_R) = 0,01 \text{ A} * (400 \text{ s} - 100 \text{ s}) / (2,25 \text{ V} - 1,75 \text{ V}) = 6,00 \text{ F}$$

$$W_f = W_d / W_c * 100\% = 18,00 \text{ J} / 19,38 \text{ J} * 100\% = 92,88 \%$$

4.2. Testiranje superkondenzatora kroz više ciklusa punjenja i pražnjenja

Da bi se provjerila stabilnost kondenzatora tijekom rada, superkondenzator je podvrgnut sukcesivnom punjenju i pražnjenju konstantnom strujom od 100 mA kroz 2397 ciklusa te je praćena ovisnost napona o vremenu.

Na slici 4.9 dane su ovisnosti napona o vremenu prilikom pražnjenja kondenzatora za pet odabranih ciklusa. Primjećuje se da je s brojem ciklusa vrijeme pražnjenja sve kraće pri čemu je ta promjena izražena u prvih 500 ciklusa nakon čega se vrijeme pražnjenja ustalilo na 120 s. To ukazuje na gubitak kapaciteta kondenzatora u prvih 500 ciklusa. U tablici 4.3 date su vrijednosti kapaciteta i energije izračunate za odabrane cikluse.



Slika 4.9. Ovisnost napona o vremenu pri struji pražnjenja od 100 mA za različite brojeve ciklusa

Tablica 4.3. Vrijednosti kapaciteta i energije za odabrani broj ciklusa

Broj ciklusa	C / F	W_d / J
1	5,4	16,88
100	5,26	15,62
500	5,14	15,12
1200	5,14	15,12
2379	5,14	15,12

Za izračun energije korištena je jednadžba (4.8), a za izračun kapaciteta (2.5).

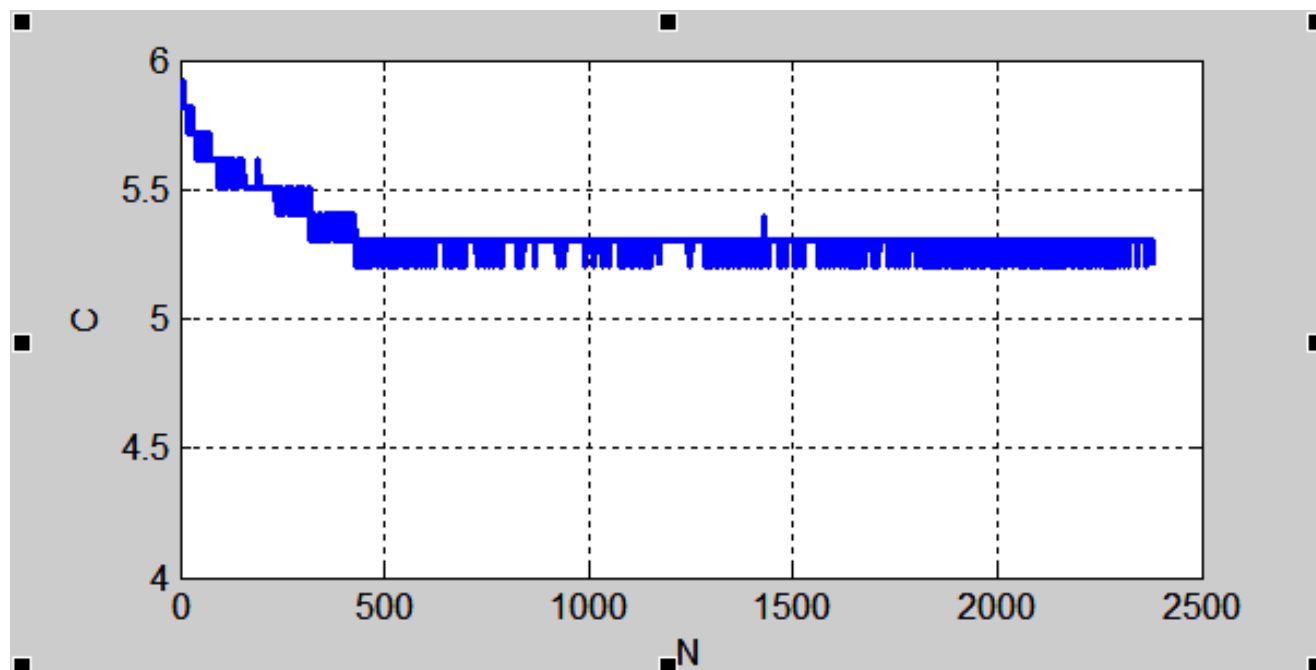
Primjer računa:

Broj ciklusa = 1

$$W_d = U \cdot I \cdot t / 2 = (2,5 \text{ V} \cdot 0,1 \text{ A} \cdot 135 \text{ s}) / 2 = 16,88 \text{ J}$$

$$C = I \cdot t / U = 0,1 \text{ A} \cdot 135 \text{ s} / 2,5 \text{ V} = 5,4 \text{ F}$$

Ovisnost kapaciteta o broju ciklusa dan je na slici 4.10.



Slika 4.10. Ovisnost kapaciteta o broju ciklusa

Prema gornjim izračunima, kapaciteti opadaju od početnih 5,4 do 5,14 F, a energije od 18 do 16,88 J.

Izračuni prema Normi HRN EN 62576 [13]:

$$I_C = U_R / 38R_N = 0,658 \text{ A}$$

$$I_d = U_R / 40R_N = 0,625 \text{ A}$$

$$R = \Delta U_3 / I_d = 0,2 \text{ } \Omega$$

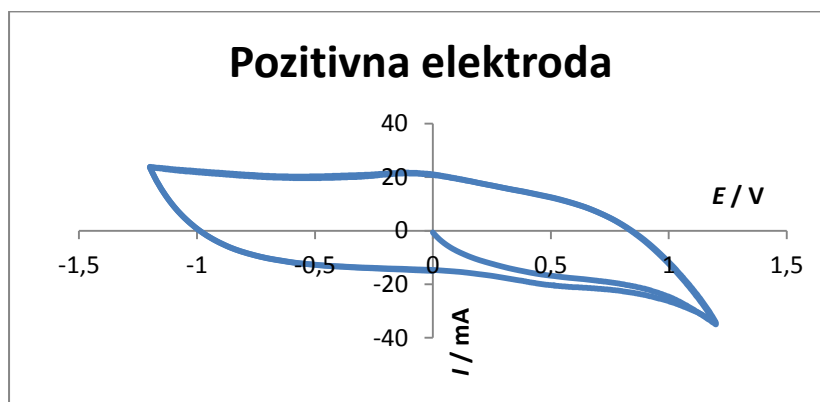
$$\Delta U_3 = 2,5 - 2,375 = 0,125 \text{ V}$$

$$P_{dm} = 0,25 U_R^2 / R_M = 3,72 \text{ kW/kg}$$

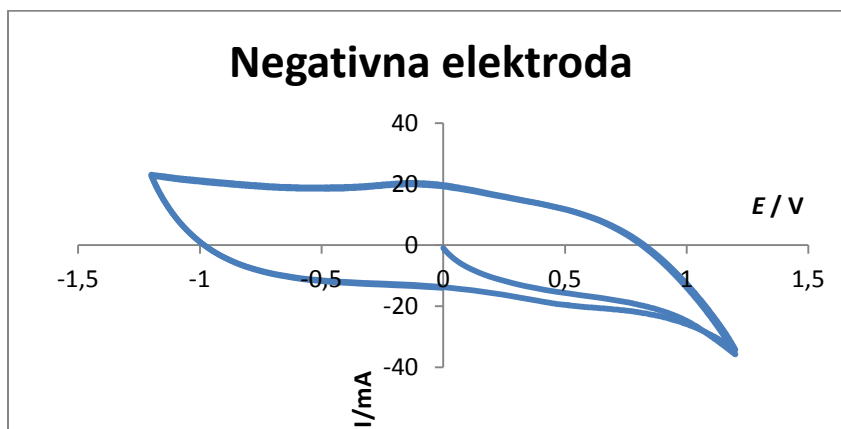
Za izračun su korištene jednačbe (2.9), (2.10), (2.12) i (2.13).

4.3. Ispitivanje pojedinačnih elektroda superkondenzatora cikličkom voltametrijom

Da bi se testirale pojedinačne elektrode cikličkom voltametrijom, superkondenzator je rastavljen i elektrode su testirane u fosfatnom puferu, $\text{pH} = 7$, u rasponu potencijala od $-1,2$ do $1,2$ V brzinom od 50 mV/s . Ciklički voltamogram pozitivne elektrode dat je na slici 4.11, a negativne elektrode na slici 4.12. Krivulje pokazuju približno konstantne struje u određenom području potencijala što je karakteristika materijala koji pokazuju kapacitivno ponašanje. Tek na potencijalima koji su bliski početnom i konačnom ispitivanom potencijalu dolazi do blagog porasta struje što je posljedica razlaganja elektrolita.



Slika 4.11. Ciklički voltamogram pozitivne elektrode



Slika 4.12. Ciklički voltamogram negativne elektrode

5. RASPRAVA

Posebna svojstva i građa superkondenzatora omogućuju veliki kapacitet skladištenja naboja, pa stoga superkondenzatori nalaze primjenu u pohrani energije. Kod hibridnih vozila, koja osim benzinskog ili dieselskog motora imaju i elektromotor, superkondenzator se može koristiti u svrhu povećavanja snage elektromotora te na taj način smanjiti potrošnju goriva jer su vozne mogućnosti hibrida ograničene kapacitetom galvanskih članaka. Osim toga, zbog dugotrajnosti superkondenzatora te velikog broja radnih ciklusa punjenja i pražnjenja, oni se mogu koristiti i za skladištenje energije prilikom regenerativnog kočenja. Na taj način rasteretili bi se galvanski članci i produžio njihov životni vijek, a ujedno bi se i povećala energetska učinkovitost.

Cilj ovog rada bio je razviti metodologiju testiranja superkondenzatora. Razvoj standardnih metoda je važan za brzo određivanje svojstava superkondenzatora, bilo da se radi o superkondenzatorima u primijeni ili o testiranju superkondenzatora pripremljenim prilikom razvoja novih naprednih materijala. Najčešće korištene tehnike za testiranje superkondenzatora su punjenje/pražnjenje kondenzatora konstantnom strujom ili metoda cikličke voltametrije ako se radi o testiranju ponašanja pojedinačnih elektroda. Rezultati koji se dobivaju ovim metodama mogu biti kvantitativni i kvalitativni. Pod kvantitativnim rezultatima podrazumijevamo određivanje parametara kao što su specifični kapacitet, energija, maksimalna snaga i unutarnji otpor. Pod kvalitativnim rezultatima podrazumijevamo oblik odziva koji govori o kapacitivnim svojstvima. Npr. što je ciklički voltamogram pravokutnijeg oblika, to su kapacitivna svojstva bolja. Testiranje kondenzatora omogućuje njihov daljnji razvoj, a glavni cilj je razvoj superkondenzatora velike specifične energije i specifične snage uz što dulji životni vijek.

Metode koje se koriste u svrhu testiranja najčešće se provode prema određenim normama. U okviru ovog rada, između ostalih tehnika spomenuta je norma HRN EN 62576 [13]. Metodologija se odnosi na testiranje superkondenzatora u svrhu određivanja sljedećih parametara koji ga opisuju :

- kapacitet
- ekvivalentni serijski otpor (unutarnji otpor)
- gustoća energija
- gustoća snage
- stupanj samopražnjenja

- životni vijek

Kako bi mjerenje bio izvedeno primjereno, prethodno je potrebno napraviti plan rada, što uključuje odabir vrijednosti struje te napon punjenja i pražnjenja.

Punjenjem i pražnjenjem superkondenzatora dobiveni su grafovi ovisnosti napona o vremenu. Podaci se prikupljaju prilikom punjenja do nominalnog napona i pražnjenja superkondenzatora do minimalnog napona, tj. do napona jednakog nuli. Vrlo je važno ograničiti napon prilikom punjenja jer uslijed elektrolize koja se može javiti kod napona iznad nominalnog može doći do uništenja superkondenzatora, ali i do eksplozije. Punjenje i pražnjenje kondenzatora konstantnom strujom je jednostavna, točna i ponovljiva metoda. Iz dobivenih podataka može se izračunati kapacitet, unutarnji otpor, stupanj samopražnjenja, gustoća energije, gustoća snage i energetska učinkovitost. Superkondenzator na izvor struje spaja se poput kompenzacijskog spoja, negativan pol sa negativnom elektrodom, a pozitivan s pozitivnom.

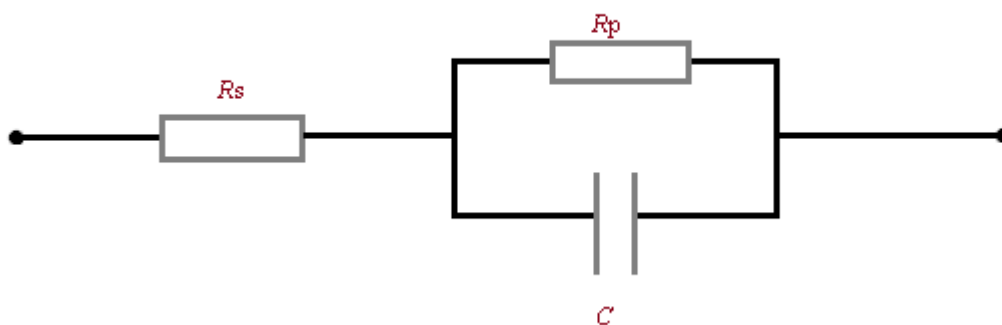
Ciklička voltametrija provedena je kako bi se ustanovilo postojanje značajne razlike između pojedinačnih elektroda s obzirom na to da su jasno određeni njihovi polariteti. Iz dobivenih cikličkih voltamograma mogao bi se izračunati specifični kapacitet korištenog materijala. Dobiveni ciklički voltamogrami za pozitivnu i negativnu elektrodu, koji su prikazani na slikama 4.11 i 4.12, ne pokazuju značajne razlike što znači da su elektrode napravljene od istih materijala i da imaju isto elektrokemijsko ponašanje. S obzirom na to da su obje elektrode iste, što je potvrđeno cikličkom voltametrijom, postavlja se pitanje da li je moguće negativan pol spojiti na pozitivnu elektrodu, a pozitivnu na negativan. Međutim, eksperimentalno je pokazano da u tom slučaju dolazi do uništavanja ćelije. Razlog tomu nije u potpunosti razjašnjen u ovom radu, ali najvjerojatnije se radi o različitim vrstama kisikovih funkcionalnih skupina na pozitivnoj i negativnoj ugljikovoj elektrodi. Koristeći samo ovu metodu, možemo zaključiti samo o karakteristikama fizikalnih veličina koje karakteriziraju uređaj, dok je informaciju o elektrolitu teško ili gotovo nemoguće dobiti.

U svrhu testiranja superkondenzatora korišteno je pet superkondenzatora proizvođača Bussman By Eaton, kapaciteta 6 F, nazivnog napona od 2,5 V. Superkondenzator ovog kapaciteta primjeren je za testiranje u okviru ovog rada. Mjerenjima se provjerava valjanost podataka koje daje proizvođač. Korišteni superkondenzatori imaju označenu pozitivnu i negativnu elektrodu kako ne bi došlo do pogreške prilikom spajanja. Svojstva korištenih superkondenzatora koje daje

prizvođač navedena su u poglavlju 3.1. u tablici 3.1. Eksperimentalno je određen kapacitet, energija, serijski otpor, gustoća snage i energetska učinkovitost.

Kod punjenja i pražnjenja superkondenzatora uz konstantnu struju dobivena je gotovo linearna krivulja odziva, tj. napon u ovisnosti o vremenu što ukazuje na dobra kapacitivna svojstva. Nazivni kapacitet superkondenzatora je 6 F, no testiranjem se pokazalo da stvarni kapacitet ovisi o metodi izračuna. Niži kapaciteti dobiveni su kad je korištena jednačba (2.5) u odnosu na kapacitete dobivene jednačbom (4.3), dok su energije dobivene pomoću jednačba (2.2) i (4.8) iste.

Kapacitet od 5,76 F dobiven je kod struje od 10 mA i to je najviši kapacitet dobiven izračunom na temelju podataka. Vrijeme pražnjenja je kraće što su struje veće (tj. negativnije), dok kapacitet i energija padaju. Također, primjećuje se da su dobiveni kapaciteti, a sukladno tome i energije, veće prilikom punjenja kondenzatora nego prilikom pražnjenja. Ovakav rezultat se može očekivati ukoliko se kod superkondenzatora javlja struja samopražnjenja. Samopražnjenje predstavlja struju izbijanja kondenzatora preko paralelnog otpora kako je prikazano na sljedećoj shemi:



Slika 5.1 Ekvivalentni krug kondenzatora

R_s je serijski otpor ili unutarnji otpor, a naziva se još i ekvivalentni serijski otpor,

R_p predstavlja otpor prijenosu naboja, on je promjenjiv te utječe na samopražnjenje,

C predstavlja kapacitet.

Pri manjim strujama punjenja kapacitet je veći zbog toga što se naboji, koji se nagomilavaju, imaju vremena rasporediti u pore porozne elektrode. U pravilu su pri manjim strujama i manja

odstupanja. Na slici 2.6 prikazana je ovisnost kapaciteta o broju ciklusa, pri čemu je primijenjena struja od 100 mA, te pokazuje da kapacitet naglo i linearno pada unutar prvih 500 ciklusa s 5,4 F na 5,14 F i dalje ostaje konstantan. Nagli pad kapaciteta s 5,4 na 5,14 F ne iznenađuje i pad je uzrokovan strujom samopražnjenja ili strujom koja se troši na neku elektrokemijsku reakciju. Dugi rok trajanja omogućen je činjenicom da se elektrode ne troše jer ne sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji.

6. ZAKLJUČAK

- Zbog odsutnosti kemijskih reakcija izbjegnuta je ovisnost o kinetici tj. brzini tih reakcija što omogućuje veću raspoloživu snagu superkondenzatora te se oni mogu puniti puno većim strujama u kraćem vremenu; isto tako ne dolazi do potrošnje aktivnog materijala, što je, uz veliku površinu i poroznost elektrode, najbitniji faktor zbog kojeg su postignuti veliki kapaciteti i vrlo dug rok trajanja.
- Ohmski, unutarnji ili ekvivalentni serijski otpor jedan je od razloga neidealnosti superkondenzatora čija je posljedica smanjenja njegove maksimalne snage, no ohmski otpor može biti smanjen pažljivim odabirom elektrolita.
- Drugi razlog neidealnosti je promijenjivi paralelni otpor na granici faze elektroda/elektrolit. Čim je on veći, tim je kapacitet superkondenzatora veći, a čim je manji, povećana je vjerojatnost odvijanja elektrokemijskih reakcija što smanjuje vrijednost kapaciteta.
- Kvantitativne karakteristike koje očekuju napredak su relativno uski radni napon kao i mala gustoća energije.
- Ispitivani superkondenzatori pokazali su gotovo linearnu ovisnost napona o vremenu prilikom punjenja i pražnjenja, što ukazuje na dobra kapacitivna svojstva; potvrdu dobrih kapacitivnih svojstava dala je i ciklička voltametrija.
- Kapacitet nije stalan, što je vidljivo prema krivuljama odziva koje nisu u potpunosti linearne, a to ukazuje na postojanje diferencijalnog kapaciteta koji se mijenja s naponom; pri višim naponima postignute su veće vrijednosti kapaciteta.
- Vrijeme pražnjenja kraće je ako su struje veće (negativnije) pri čemu se smanjuju vrijednosti kapaciteta i energije dok energetske učinkovitosti rastu.
- Veći kapaciteti dosegnuti su prilikom punjenja superkondenzatora što je i očekivano zbog pojave samopražnjenja.

7. SIMBOLI

A – površina elektrode, m^2

C – kapacitet kondenzatora, F

C_{dl} – kapacitet elektrokemijskog dvosloja, F

d – razmak između elektroda, m

E – energija, J

E_{kon} – konačni potencijal, V

E_{poc} – početni potencijal, V

F – Faradayeva konstanta, $C\ mol^{-1}$

ΔG – slobodna entalpija, Gibbsova energija, $J\ mol^{-1}$

I – struja, A

I_c – struja punjenja, A

I_d – struja pražnjenja, A

m – masa, kg

P – snaga, W

P_{dm} – maksimalna gustoća snage superkondenzatora, W/kg ili W/l

R – otpor, Ω

R_N – nominalni otpor, Ω

U – napon, V

U_R – nominalni napon, V

ΔU_3 – razlika između vrijednosti napona u trenutku prekida mjerenja i zadane vrijednosti konstantnog napona, V

W_d – energija pražnjenja, J

W_c – energija punjenja, J

W_f – energetska učinkovitost, %

z – broj izmijenjenih elektrona

ϵ_0 – električna permitivnost vakuumu, $8,854 \cdot 10^{-12}\ F\ m^{-1}$

ϵ_r – relativna permitivnost

v – brzina promjene potencijala, $V\ s^{-1}$

8. LITERATURA

- [1] G. Pitcher, "If the cap fits," New electronics, www.neon.co.uk, 2006.
- [2] <http://www.tecategroup.com/ultracapacitors-supercapacitors/ultracapacitor-FAQ.php> (preuzeto 20.5.2015.)
- [3] Sačer, D., Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [4] Robert A. Huggins, Supercapacitors and electrochemical pulse sources, Solid State 134,2000
- [5] Bjelobradić, M., Vukić P., Rektorova radnja, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [6] CAP-XX, prosinac 2012.<http://www.cap-xx.com/resources/resources.php> (pristup 20.5.2015.)
- [7] <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor> (pristup 20.5. 2015)
- [8] A. Schneuwly, R. Gallay, "Propertiesandapplicationsofsupercapacitors: Fromthestate-of-the-art to future trends," Rossens, Switzerland, 2000
- [9] Vujević,D., Superkondenzatori, Energija, 4 (2003) 295 – 303
- [10] <http://www.energycaps.eu/wp-content/uploads/2013/09/Testing-Methodologies-Manual.pdf> (pristup 20.5. 2015)
- [11] <http://www.gamry.com/application-notes/battery-research/testing-electrochemical-capacitors-cyclic-voltammetry-leakage-current/> (pristup 20.5. 2015.)
- [12] Kraljić Roković, M., Sopčić, S., Interna skripta FKIT-a, Ciklička voltametrija
- [13] Hrvatska norma, HRN EN 62576, Električni dvoslojni kondenzatori za uporabu u hibridnim električnimvozilima – Ispitne metode električnih značajki (IEC 62576:2009;EN 62576:2010)
- [14] <http://export.farnell.com/> (pristup 15.4. 2015)

9. ŽIVOTOPIS

Ime i prezime

Maja Farkaš

e-mail

majafarkas994@hotmail.com

Godina rođenja

07. veljače 1994, Varaždin, Hrvatska

Obrazovanje i osposobljavanje:

2012.-2015.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij: Primijenjena kemija

2008.- 2012.

II. Gimnazija Varaždin, Varaždin (Smjer: opća gimnazija)