

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑΣ

Ανάπτυξη ηλεκτροδίων ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών βασισμένων σε αγώγιμα πολυμερή

Διπλωματική Εργασία

Κωνσταντακόπουλος Βασίλειος

Επιβλέπων Καθηγητής
Αντώνης Καραντώνης

Σεπτέμβριος 2019

ευχαριστίες

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στον επιβλέπων καθηγητή μου κο Αντώνη Καραντώνη που πίστεψε σε εμένα από τη πρώτη στιγμή και με βοήθησε στο μέγιστο βαθμό να φέρω εις πέρας αυτή την εργασία. Η πόρτα του γραφείου ήταν πάντα ανοικτή για απορίες, ερωτήσεις, προβληματισμούς και πειραματισμούς. Δάσκαλε σε ευχαριστώ και δε θα το ξεχάσω ποτέ. Ευχαριστώ επίσης όλους ανεξαιρέτως τους συναδέλφους στο εργαστήριο της Ηλεκτροχημείας που μαζί μοιραστήκαμε όμορφες και δημιουργικές στιγμές τον τελευταίο σχεδόν ένα χρόνο, και ιδιαίτερα τους Γιάννη Αντωνόπουλο, Γιώργο Στέφα και Σωτηρία Κιάφη.

Ευχαριστώ ακόμα την κα Βουγιούκα Σταματίνα, τον κο Ζωτιάδη Χρήστο και τα μέλη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Πολυμερών γενικότερα για την πολύτιμη τους βοήθεια και το χρόνο που αφιέρωσαν για την αντιμετώπιση των τεχνικών ζητημάτων που ανέκυψαν. Οι συμβουλές και η συνεργασία μαζί τους αποτέλεσαν μια επιπλέον πηγή γνώσης και υπόδειγμα συνεργασίας.

Επιπλέον να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου στην εργασία μου για την υπομονή και τις παραχωρήσεις που έκαναν ώστε να αφοσιωθώ με τον καλύτερο δυνατό τρόπο στα πειράματα και στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Αθανασία, στον παππού και στον αγαπημένο φίλο και συνάδελφο Αντώνη Δεσποτάκη.

περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη ηλεκτροδίων από αγώγιμα πολυμερή σε μεταλλικά υποστρώματα με σκοπό την κατασκευή ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή.

Η παραγωγή των ηλεκτροδίων πραγματοποιείται με ηλεκτροχημικό πολυμερισμό, κυρίως με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας αλλά επίσης και με εφαρμογή γαλβανοστατικής και ποτενσιοστατικής μεθόδου. Επίσης γίνεται προσπάθεια για σύνθεση της ανιλίνης και άλλων αγώγιμων πολυμερών με τη μέθοδο του χημικού πολυμερισμού. Η εφαρμογή αυτών των μεθόδων έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αγώγιμης πολυανιλίνης (PAni) και PEDOT σε υπόστρωμα λευκοχρύσου, MMO (Mixed Metal Oxides) καθώς επίσης και σε κοινά μεταλλικά υποστρώματα όπως στον ανοξείδωτο χάλυβα. Οι ταχύτερες οξειδοαναγωγικές δράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του πολυμερούς και οι οποίες προσιδιάζουν σε φαινόμενα ψεύδοχωρητικότητας, εμφανίζουν τιμές ανώτερες κατά τάξεις μεγέθους της χωρητικότητας των συμβατικών ηλεκτροστατικών πυκνωτών.

Μετά τη σύνθεση των ηλεκτροδίων, ακολουθεί χαρακτηρισμός τους με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας αλλά και με καμπύλες φόρτισης – εκφόρτισης. Ταυτόχρονα με εφαρμογή αυτών των μεθόδων εξετάζονται και διάφοροι ηλεκτρολύτες, οργανικοί και υδατικοί, με σκοπό την εύρεση του ιδανικού συνδυασμού ηλεκτροδίου – ηλεκτρολύτη που θα εμφανίζει τις επιθυμητές ιδιότητες. Τα συστήματα εξετάζονται αναφορικά με τα ηλεκτρικά και χωρητικά τους χαρακτηριστικά αλλά επίσης και ως προς την ανθεκτικότητα και τον κύκλο ζωής τους. Πλην των υψηλών τιμών χωρητικότητας, αξιοπρόσεκτη είναι και η ελάχιστη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά ενός πυκνωτή κατά την αποφόρτιση, που εμφανίζουν τα ηλεκτρόδια της πολυανιλίνης και του PEDOT.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι η ανάπτυξη θετικών ηλεκτροδίων βασισμένων σε αγώγιμα πολυμερή, τα οποία εμφανίζουν επιθυμητές ιδιότητες είναι εφικτή, καθώς επίσης και η ανάπτυξη αρνητικών ηλεκτροδίων όπου σε αυτή τη περίπτωση οι εγγενείς ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών καθιστούν δυσκολότερη την κατασκευή ανταγωνιστικών αρνητικών ηλεκτροδίων με βάση αυτά τα υλικά.

abstract

The scope of the present thesis is the development of electrodes based on conductive polymers on metal substrates for the purpose of developing an electrochemical supercapacitor.

The electrodes are produced by electrochemical polymerization, mainly by the method of cycling voltammetry but also by the application of galvanostatic and potentiostatic methods. An attempt is also made to synthesize aniline and other conductive polymers by chemical polymerization method. The application of these methods results in the formation of conductive polyaniline (PAni) and PEDOT on platinum substrate, MMO (Mixed Metal Oxides) substrate as well as on common metal substrates such as stainless steel. Rapid oxidation and reduction reactions occurring on the polymer surface - which are characteristic of pseudo-capacitance phenomena - exhibit values in the order of magnitude greater than the capacitance of conventional static capacitors.

After the electrodes have been synthesized, they are also characterized by the method of cycling voltammetry and also by charge - discharge method. At the same time, various electrolytes, both organic and aqueous, are examined by applying these methods, in order to find the ideal electrode - electrolyte combination that exhibits the desired properties. The systems are examined for their electrical and capacitive characteristics but also for their durability and life cycle. Apart from the high capacitance values, the behavior of the polyaniline and PEDOT electrodes is remarkable because of the slight deviation from the ideal capacitor discharge behavior.

In conclusion, it is found that the development of positive electrodes based on conductive polymers with desirable properties is possible, as well as the development of negative electrodes which in this case, the intrinsic properties of conductive polymers make it difficult to fabricate competitive negative electrodes based on these materials.

περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1	9
Εισαγωγή	9
1.1 Αρχή λειτουργία και είδη υπερπυκνωτών	9
1.2 Βασικά αγώγιμα πολυμερή	14
1.2.1 Πολυανιλίνη	14
1.2.2 Πολυπυρρόλη	19
1.2.3 PEDOT	19
1.3 Ηλεκτρολύτες	20
1.3.1 Υδατικοί ηλεκτρολύτες	21
1.3.2 Οργανικοί ηλεκτρολύτες	21
1.3.3 Ιοντικά υγρά	22
1.3.4 Στερεοί ηλεκτρολύτες	23
Κεφάλαιο 2	24
2.1 Δομή και ιδιότητες της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	24
2.1.1 Μοντέλο Gouy - Charman	24
2.1.2 Μοντέλο Stern	27
2.1.3 Κυκλική φόρτιση ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	30
2.1.4 Αυτο – εκφόρτιση ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας	31
Κεφάλαιο 3	32
3.1 Τεχνικές προδιαγραφές ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών	32
3.1.1 Χωρητικότητα	32
3.1.2 Πυκνότητα ενέργειας και πυκνότητα ισχύος	32
3.1.3 Ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση	33
3.1.4 Κύκλος ζωής	33
3.1.5 Ρυθμός αυτοεκφόρτισης	33
3.1.6 Θερμική σταθερότητα	34
3.2 Τεχνικές χαρακτηρισμού των ηλεκτροδίων	34

3.2.1 Τεχνικές φόρτισης – εκφόρτισης	35
3.2.2 Κυκλική βολταμετρία	35
3.2.3 Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης	36
Κεφάλαιο 4	37
4.1 Ανάπτυξη του θετικού ηλεκτροδίου	37
4.1.1 Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός	37
4.1.2 Συμπολυμερισμός – Ενσωμάτωση νανοσωλήνων άνθρακα	49
4.1.3 Χημικός πολυμερισμός	53
4.2 Αξιολόγηση των ηλεκτροδίων και του ηλεκτρολύτη	60
4.3 Ανάπτυξη του αρνητικού ηλεκτροδίου	76
4.4 Ανάπτυξη υπερπυκνωτή – Μελέτη μεθόδου φόρτισης	81
Κεφάλαιο 5	92
5.1 Συμπεράσματα	92
Βιβλιογραφία	

Κεφάλαιο 1

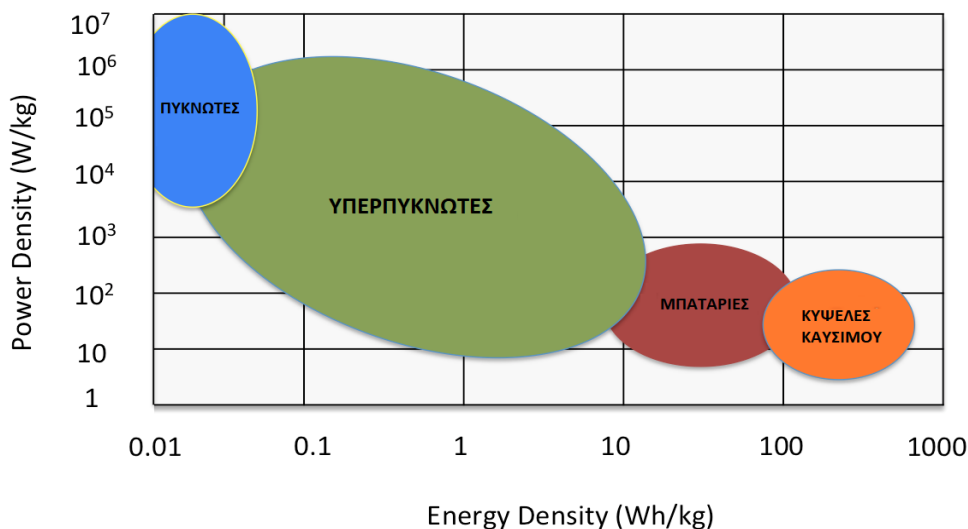
ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια γίνεται όλο και πιο εμφανής η ανάγκη για αξιόπιστη και περιβαλλοντικά φιλική αποθήκευση μεγάλης ποσότητας ηλεκτρικής ενέργειας. Η ανάγκη αυτή προκύπτει τόσο από την γενικότερη τάση για αντικατάσταση των κινητήρων εσωτερικής καύσης των οχημάτων με ηλεκτρικούς κινητήρες, οι οποίοι θα συνδυάζουν μεγάλη αυτονομία και ισχύ, καθώς επίσης και από την διακύμανση της απόδοσης των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας, η παραγωγή των οποίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από συνεχώς μεταβαλλόμενες συνθήκες και ως εκ τούτου καθίσταται αδύνατη η πλήρης αξιοποίηση τους.

Επομένως κρίνεται απαραίτητη η ανάπτυξη σχετικών συσκευών μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας και από αυτή την άποψη, οι σημαντικότερες συσκευές αυτού του τύπου είναι οι μπαταρίες, οι κυψέλες καυσίμου και οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές. Και οι τρεις αποτελούν εναλλακτικές ή μη συμβατικές πηγές με υψηλή ισχύ και πυκνότητα ενέργειας που βασίζονται στη μετατροπή της χημικής ενέργειας σε ηλεκτρική, μέσω κάποιας χημικής αντίδρασης.

1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΕΙΔΗ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

Οι υπερπυκνωτές έχουν σχεδιαστεί με σκοπό τη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ των μπαταριών και των κοινών ηλεκτροστατικών πυκνωτών με σκοπό την ανάπτυξη ταχύτατων και αποτελεσματικών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας. Δυνητική αγορά υφίσταται τόσο σε υβριδικά ηλεκτρικά οχήματα όσο και σε αμιγώς ηλεκτρικά οχήματα για βελτίωση της αναγεννητικής πέδησης, μέσω της δυνατότητας τους για ταχεία φόρτιση, καθώς και για την ικανότητα παραγωγής μεγαλύτερης επιτάχυνσης, μέσω της δυνατότητας τους για ταχεία εκφόρτιση. Οι υπερπυκνωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως βοηθητική μονάδα ισχύος αυτών των οχημάτων, καθώς η δυνατότητα άμεσης εκφόρτισης με ταυτόχρονη απόδοση ρεύματος πολύ μεγάλης έντασης για μικρό χρονικό διάστημα είναι ιδιότητα ιδιαίτερα χρήσιμη για την απαίτηση των κινητήρων για ρεύμα εκκίνησης υψηλής ισχύος (surge/inrush current). Με αυτό τον τρόπο η χρήση υπερπυκνωτών στα ηλεκτρικά οχήματα, είναι δυνατό να βελτιώσει κατά πολύ την απόδοση αλλά και το χρόνο ζωής του ηλεκτρικού συσσωρευτή ιόντων λιθίου, εφόσον αυτός θα λειτουργεί σχεδόν υπό μόνιμες συνθήκες παροχής ρεύματος. Παραδοσιακά, οι πυκνωτές αποτελούνται από παράλληλες πλάκες που χωρίζονται από μονωτικό υλικό που καλείται διηλεκτρικό. Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται μεταξύ των πλακών οδηγεί στην ακαριαία χωρητική φόρτιση των οπλισμών του πυκνωτή με φορτία κατά μέτρο ίσα και αντίθετα. Η χωρητικότητα των ηλεκτροστατικών πυκνωτών αυτού του τύπου δε ξεπερνά τα μερικά mF. Τα τελευταία χρόνια, οι διάφοροι τύποι πυκνωτών που έχουν αναπτυχθεί είναι ικανοί να αποθηκεύσουν φορτίο αρκετών kF (χιλιάδων Farads) και είναι γνωστοί ως υπερπυκνωτές (supercapacitors ή ultracapacitors), αρχικά κατασκευασμένοι από άνθρακα μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Στην πραγματικότητα, η διάταξη αυτή αποτελείται από δύο πυκνωτές συνδεδεμένους σε σειρά με υγρό ηλεκτρολύτη. Η χωρητικότητα των υπερπυκνωτών αυτού του τύπου αποδίδεται στην αποκαλούμενη και χωρητικότητα διπλού στρώματος (double-layer capacitance) και ως εκ τούτου οι συσκευές αυτού του τύπου αναφέρονται συχνά ως ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (electrochemical double-layer capacitors - EDLC). Η χωρητικότητα σε αυτές τις συσκευές προκύπτει ως συσσώρευση φορτίου στο διπλό στρώμα της διεπιφάνειας του διαλύματος στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου για την εξισορρόπηση του φορτίου που συγκεντρώνεται στο ηλεκτρόδιο άνθρακα.



Εικόνα 1-1. Γεφύρωση του χάσματος: Διάγραμμα Ragone ενεργειακής πυκνότητας – ενεργειακής ισχύος για συσκευές αποθήκευσης ενέργειας [9].

Ένας επιπλέον τύπος υπερπυκνωτή, αναφερόμενος ως ψευδοχωρητικός υπερπυκνωτής (pseudocapacitor), αποδίδει την χωρητικότητά του από την αποθήκευση του φορτίου στον όγκο ενός οξειδοαναγωγικού υλικού, ως απόκριση μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης. Αυτή η ταχύτατη οξειδοαναγωγική δράση γίνεται αντιληπτή ως χωρητικότητα και ως εκ τούτου προκύπτει ο όρος ψευδοχωρητικότητα. Ένας ψευδοχωρητικός υπερπυκνωτής εμφανίζει συνήθως μεγαλύτερη τιμή χωρητικότητας ανά μονάδα μάζας σε σύγκριση με έναν υπερπυκνωτή διπλού στρώματος, καθώς αντιδρά το μεγαλύτερο μέρος του υλικού, και όχι μόνο το επιφανειακό του στρώμα. Από την άλλη πλευρά, ένας υπερπυκνωτής διπλού στρώματος έχει ταχύτερη κινητική, καθώς μόνο η επιφάνεια του άνθρακα είναι προσβάσιμη. Συνηθισμένα ψευδοχωρητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στη κατασκευή ψευδοχωρητικών υπερπυκνωτών είναι τα αγώγιμα πολυμερή και τα οξείδια των μετάλλων [14]. Στον πίνακα 1-1 [9], εμφανίζονται ορισμένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των υπερπυκνωτών, σε σύγκριση με αυτά των μπαταριών αλλά και των συμβατικών πυκνωτών.

Αναφορικά με το χαρακτηρισμό ενός ηλεκτροδίου ως ηλεκτρόδιο ψευδοχωρητικού υπερπυκνωτή, θα πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχει σύγχυση στη βιβλιογραφία, καθώς τα ηλεκτρόδια που εμφανίζουν ψευδοχωρητική συμπεριφορά είναι στη πραγματικότητα τυπικά οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια στα οποία κατά τη λειτουργία τους πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές δράσεις όπως ακριβώς συμβαίνει και στα συμβατικά ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε συσσωρευτές. Παρόλα αυτά τα συγκεκριμένα οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια εμφανίζουν ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν σε πολύ μεγάλο βαθμό αυτά ενός πυκνωτή (π.χ. γραμμικές καμπύλες φόρτισης/εκφόρτισης, καμπύλες κυκλικής φόρτισης, χαμηλό ESR και άλλα). Για το λόγο αυτό, η δυνατότητα των ηλεκτροδίων αυτών έχει σχετιστεί με το μέγεθος της χωρητικότητας (F/g ή F/cm^2) και όχι της χωρητικότητας (C/g) όπως στους συμβατικούς συσσωρευτές.

Στην εργασία αυτή, θα θεωρήσουμε ως πυκνωτές ηλεκτρόδια τα οποία εμφανίζουν ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν ηλεκτροστατικούς πυκνωτές, ακόμα και αν τα ηλεκτρόδια αυτά είναι οξειδοαναγωγικά.

Πίνακας 1-1. Σύγκριση βασικών χαρακτηριστικών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας [9].

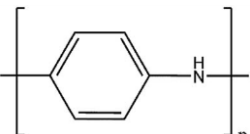
	χαρακτηριστικά	πυκνωτής	υπερπυκνωτής	μπαταρία
1	Ειδική ενέργεια (Wh/kg)	<0.1	1100	1600
2	Ειδική ισχύς (W/kg)	>10,000	19,600	<1000
3	Χρόνος εκφόρτισης	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	s to min	0.03 – 3 h
4	Χρόνος φόρτισης	$10^{-6} - 10^{-3}$ s	s to min	1 – 5 h
5	Απόδοση (%)	≈100	≈99	70 - 85
6	Κύκλος ζωής	∞	>500,000	≈ 1000

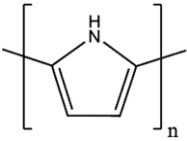
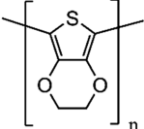
Οι ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά από τον Ιάπωνα χημικό Hideki Shirakawa και τους Αμερικανούς Alan Graham MacDiarmid και Alan J. Heeger, οι οποίοι ανέπτυξαν το πολυακετυλένιο (polyacetylene - $(C_2H_2)_n$) και με παράγοντα προσμίξεως το ιώδιο (I_2 doping) κατάφεραν να ενισχύσουν σημαντικά την αγωγιμότητα του πολυμερούς και βραβεύθηκαν για τη συμβολή τους στην ανάπτυξη των αγώγιμων πολυμερών με το Νόμπελ Χημείας 2000.

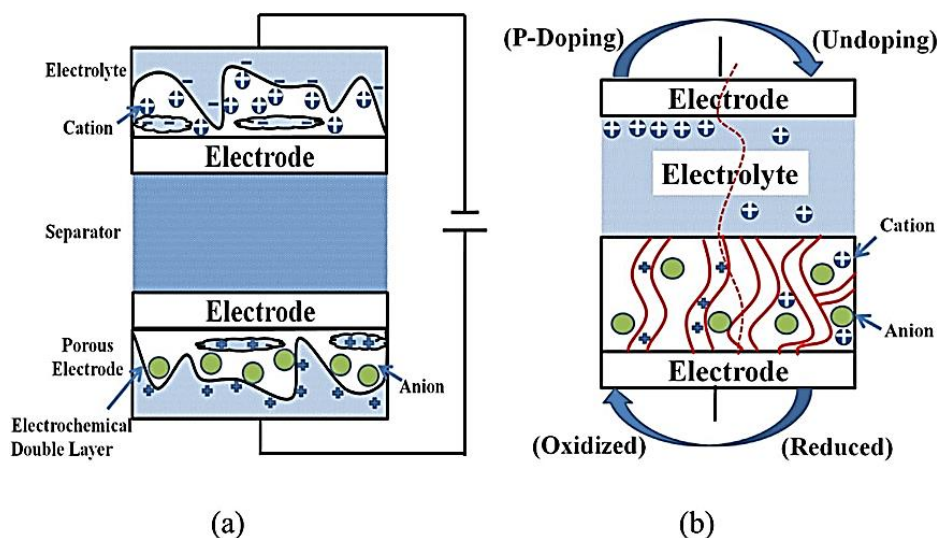
Τα αγώγιμα πολυμερή καθίστανται αγώγιμα μέσω ενός συζευγμένου δεσμού κατά μήκος της ραχοκοκαλιάς του πολυμερούς. Τυπικά σχηματίζονται είτε μέσω χημικής οξείδωσης του μονομερούς με κάποιον ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα είτε με ηλεκτροχημική οξείδωση του μονομερούς. Δύο αντιδράσεις οξείδωσης συμβαίνουν ταυτόχρονα – η οξείδωση του μονομερούς και η οξείδωση του πολυμερούς - με την ταυτόχρονη εισαγωγή ενός παράγοντα προσμίξεως (dopant) (π.χ. Cl^-). Το επίπεδο προσμίξεως (doping level) είναι τυπικά μικρότερο του ενός παράγοντα προσμίξεως ανά μονάδα πολυμερούς - περίπου 0.3 – 0.5 - δηλαδή 2-3 μονάδες μονομερούς ανά παράγοντα προσμίξεως [14].

Τα πολυμερή που μελετώνται πιο συχνά για χρήση σε υπερπυκνωτές είναι η πολυπυρρόλη, η πολυανιλίνη και παράγωγα πολυθειοφαίνης. Το τυπικό επίπεδο προσμίξεων για αυτά τα πολυμερή, καθώς επίσης και οι τυπικές ειδικές χωρητικότητες και το εύρος δυναμικού παρουσιάζονται παρακάτω, Πιν. 1-2 [5], [17].

Πίνακας 1-2. Χαρακτηριστικά μεγέθη και δομή τυπικών αγώγιμων πολυμερών [5], [17].

Αγώγιμο πολυμερές	Δομή μονομερούς	MB g/mol	Επίπεδο προσμίξεως	Εύρος δυναμικού V	Ειδική χωρητικότητα (θεωρητική) F/g
πολυανιλίνη		93	0.5	0.7	750

πολυπυρρόλη		67	0.33	0.8	620
PEDOT		142	0.33	1.2	210

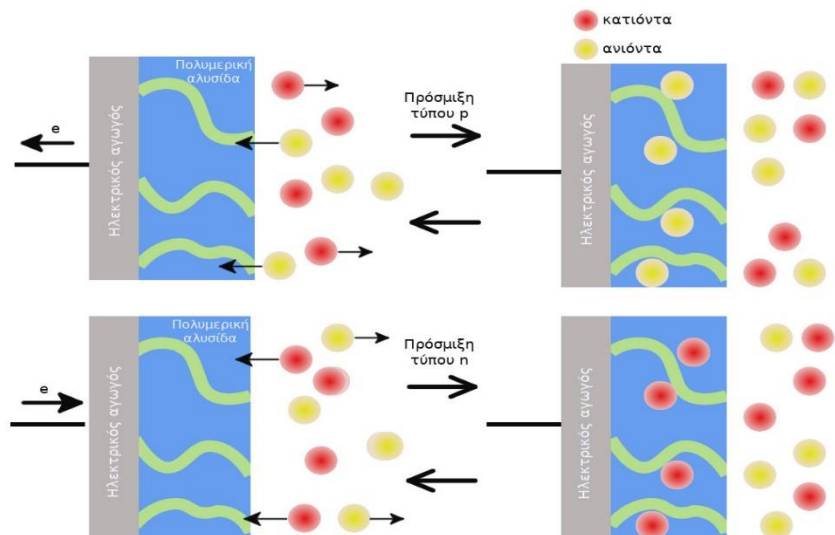


Εικόνα 1-2. Σχηματική αρχή λειτουργίας υπερπυκνωτή διπλού στρώματος (a) καθώς και ψευδοχωρητικού υπερπυκνωτή (b).

Τα αγώγιμα πολυμερή είναι ελκυστικά λόγω του ότι παρουσιάζουν υψηλή ενδογενή αγωγιμότητα, δηλαδή, από μερικά S/cm έως 500 S/cm στην αγώγιμη μορφή και επίσης εμφανίζουν χαμηλό ενεργειακό κενό (1-3 eV) σε σύγκριση με τα συμβατικά πολυμερή (10 eV). Παρουσιάζουν σχετικά γρήγορη φόρτιση – εκφόρτιση, κατάλληλη μορφολογία και γρήγορη διαδικασία προσμίξεως (doping - undoping). Τα αγώγιμα πολυμερή έχουν επίσης πλαστικές ιδιότητες και επομένως μπορούν να επεξεργαστούν με σχετική ευκολία, ιδιαίτερα ως λεπτά φιλμ.

Τα αγώγιμα πολυμερή μπορούν να υποστούν πρόσμιξη τύπου p (p-type doping) με ανιόντα όταν οξειδώνονται και πρόσμιξη τύπου n (n-type doping) με κατιόντα όταν ανάγονται. Οι απλοποιημένες χημικές εξισώσεις καθώς και η σχηματική αναπαράσταση για αυτές τις δύο διαδικασίες φόρτισης εμφανίζονται παρακάτω [12]:





Εικόνα 1-3. Σχηματική αναπαράσταση των δύο διαφορετικών τύπων προσμίξεως [12].

Οι αντιδράσεις εκφόρτισης είναι προφανώς οι αντίστροφες των ανωτέρω εξισώσεων. Επιπλοκές είναι δυνατό να συμβούν δεδομένου ότι κατά την διαδικασία της οξειδωσης ενδέχεται να συμπεριληφθούν και ορισμένα κατιόντα πλην των ανιόντων (mixed doping).

Οι υπερπυκνωτές που κατασκευάζονται αποκλειστικά από αγώγιμα πολυμερή, ανήκουν γενικά σε τρεις τύπους [12], [14]:

1. **Τύπος I** (συμμετρικός): Χρησιμοποιεί το ίδιο πολυμερές, το οποίο έχει υποστεί πρόσμιξη τύπου p, και για τα δύο ηλεκτρόδια.
2. **Τύπος II** (ασύμμετρος): Χρησιμοποιεί δύο διαφορετικά πολυμερή με πρόσμιξη τύπου p, ένα για το αρνητικό και ένα για το θετικό ηλεκτρόδιο.
3. **Τύπος III** (συμμετρικός): Χρησιμοποιεί το ίδιο πολυμερές και για τα δύο ηλεκτρόδια με τη πρόσμιξη τύπου p ως θετικό ηλεκτρόδιο και τη πρόσμιξη τύπου n, που χρησιμοποιείται ως αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Επιπλέον, είναι δυνατό να κατασκευαστούν ασύμμετροι (ή υβριδικοί) υπερπυκνωτές που χρησιμοποιούν αγώγιμα πολυμερή για το θετικό ηλεκτρόδιο και άνθρακα ή υλικά με βάση το λίθιο ως αρνητικό ηλεκτρόδιο.

Μια συσκευή τύπου III η οποία βασίζεται εξ' ολοκλήρου σε αγώγιμα πολυμερή είναι η πιο ελκυστική περίπτωση. Θεωρητικά, θα πρέπει να παρουσιάζει υψηλή αγωγιμότητα στην φορτισμένη κατάσταση καθώς και τα δύο ηλεκτρόδια θα είναι σε κατάσταση προσμίξεως (doped), δηλαδή το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι σε κατάσταση n προσμίξεως (n-doped) και το θετικό ηλεκτρόδιο είναι σε κατάσταση p προσμίξεως (p-doped). Επιπλέον, το εύρος δυναμικού αυξάνεται έως και 3 V σε σύγκριση με τις συσκευές τύπου I και τύπου II, και το μεγαλύτερο εύρος δυναμικού λειτουργίας μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες τιμές ειδικής ενέργειας και ισχύος. Στην πραγματικότητα, αυτοί οι τύποι υπερπυκνωτών βασισμένων σε αγώγιμα πολυμερή δε λειτουργούν όσο αποτελεσματικά προβλέπεται θεωρητικά, λόγω της δυσκολίας που εμφανίζει η διαδικασία προσμίξεως τύπου n.

Πρώιμες μελέτες υλικών για πρόσμιξη τύπου n πραγματοποιήθηκαν στο πολυακετυλένιο και αργότερα στο πολυ-p-φαινυλένιο. Αυτά τα πολυμερή όμως εμφανίζουν υψηλές τιμές εμπέδησης κατά την πρόσμιξη τύπου n και επομένως δεν είναι κατάλληλα για χρήση ως αρνητικά ηλεκτρόδια. Πολλά αγώγιμα πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων της πολυανιλίνης και της πολυπυρρόλης, μπορούν να εμφανίσουν μόνο πρόσμιξη τύπου p λόγω των πολύ αρνητικών τιμών δυναμικού που απαιτούνται για πρόσμιξη τύπου n σε σύγκριση με το

δυναμικό αναγωγής των υδατικών ηλεκτρολυτών. Σε αυτή τη περίπτωση, ένας πλήρως εξευγενισμένος ηλεκτρολύτης ή ένα ιοντικό υγρό με ευρύ ηλεκτροχημικό εύρος, ιδιαίτερα σε αρνητικά δυναμικά σε θερμοκρασία δωματίου, είναι απαραίτητο για να επιτευχθεί πρόσμιξη τύπου n.

Ένα παράδειγμα ενός πολλά υποσχόμενου υλικού για πρόσμιξη n τύπου είναι η πολυθειοφαίνη και τα παράγωγα της. Η ίδια η πολυθειοφαίνη δεν εμφανίζει πρόσμιξη n τύπου όμως η υποκατάσταση στη θέση 3 με μια αρυλομάδα μπορεί να οδηγήσει σε πιο θετικά δυναμικά n προσμίξεως. Αυτά τα πολυμερή δεν εμφανίζουν υψηλή αγωγιμότητα στην ανηγμένη μορφή (σε αρνητικές τιμές δυναμικού) και επιπλέον εμφανίζουν χαμηλή χωρητικότητα σε αυτή την περιοχή [2]. Συνεπώς, χρησιμοποιούνται μόνο ως υλικά για το θετικό ηλεκτρόδιο το αρνητικό ηλεκτρόδιο να είναι κατασκευασμένο από άλλο υλικό όπως ο άνθρακας.

Οι ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών μπορούν να ενισχυθούν σημαντικά με την ενσωμάτωση πρόσθετων και το σχηματισμό κατ' αυτό τον τρόπο σύνθετων υλικών με βάση το αγώγιμο πολυμερές, όπως υλικά άνθρακα (συμπεριλαμβανομένων των νανοσωλήνων άνθρακα), ανόργανα οξείδια και υδροξείδια και άλλες μεταλλικές ενώσεις. Ηλεκτρόδια σύνθετων υλικών μπορούν να επιτρέψουν στη συσκευή να είναι συμμετρική (τύπου I ή τύπου III). Τα σύνθετα υλικά εμφανίζουν βελτιωμένη αγωγιμότητα, μηχανική σταθερότητα και αυξημένη ειδική χωρητικότητα [15].

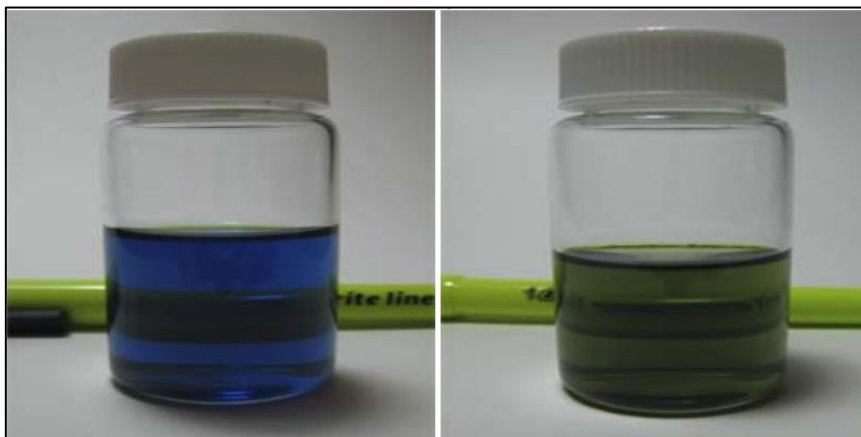
1.2 ΒΑΣΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.2.1 ΠΟΛΥΑΝΙΛΙΝΗ

Μεταξύ των αγώγιμων πολυμερών, η πολυανιλίνη (polyaniline - PANi) έχει τη μεγαλύτερη ιστορία και είναι αυτό που έχει μελετηθεί εκτενέστατα. Η ανακάλυψη της πολυανιλίνης (PANi) εντοπίζεται σχεδόν 185 χρόνια πριν από το Ferdinand Runge, ο οποίος το 1834 ανέφερε ότι κατά τη θέρμανση του μίγματος χλωριούχου χαλκού (II) και νιτρικής ανιλίνης παρατήρησε το σχηματισμό σκούρου πράσινου χρώματος, το οποίο άλλαξε σε μαύρο, σε πλάκα πορσελάνης με θέρμανση στους 100 ° C.

Διαπιστώθηκε ότι ο σχηματισμός ανιλίνης μαύρου χρώματος είναι δυνατός μόνο κάτω από όξινες συνθήκες και οι στοιχειακές συνθέσεις διαφόρων μορφών μαύρης ανιλίνης έδειξαν την ολιγομερή φύση τους. Χωρίς την ακριβή γνώση του μοριακού βάρους της ανιλίνης μαύρου χρώματος, οι όροι εμεραλδίνη (emeraldine) και νιγρανιλίνη (nigraniline) εισήχθησαν κατά το δεύτερο μισό του 19ου αιώνα για διαφορετικές οξειδοαναγωγικές μορφές μαύρης ανιλίνης, οι οποίοι και εμφανίζουν αντιστρεψιμότητα.

Οι Green και Woodhead πρότειναν το 1910 ότι ο όρος "μαύρη ανιλίνη" θα πρέπει να περιορισθεί στη μη-πράσινη μορφή της ανιλίνης. Περισσότερα από 100 χρόνια μετά την ανακάλυψη του οξεοβασικού σκούρου μπλε – πράσινου μετασχηματισμού της εμεραλδίνης, οι MacDiarmid και Travers παρατήρησαν ταυτόχρονα στα μέσα της δεκαετίας του 1980 ότι αυτός ο μετασχηματισμός συνοδεύεται από μια δραματική αύξηση της αγωγιμότητας σχεδόν κατά 10 τάξεις μεγέθους - μέχρι 1 - 5 S/cm, δημιουργώντας έτσι νέες προοπτικές στις εφαρμογές της PANi [12].

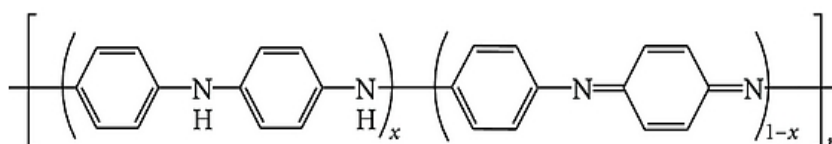


Εικόνα 1-4. Η μορφή της μη αγώγιμης εμεραλδίνης (emeraldine base) αριστερά και η αντίστοιχη αγώγιμη μορφή του άλατος δεξιά (emeraldine salt) με το χαρακτηριστικό χρωματισμό τους.

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών δεκαετιών η πολυανιλίνη έγινε ένα από τα αγώγιμα πολυμερή που έχουν μελετηθεί εκτενώς λόγω της απλής σύνθεσης, του χαμηλού κόστους, της υψηλής αγωγιμότητας και της εξαιρετικής περιβαλλοντικής σταθερότητας που εμφανίζει. Η PAni έχει ευρεία εφαρμογή σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, στη θωράκιση από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές, σε αισθητήρες και δείκτες, σε καταλύτες καθώς και σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές.

Δομή - Σύνθεση - Μηχανισμός

Η πρωτονίωση, αποπρωτονίωση καθώς και διάφορες άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες της PAni μπορούν να ερμηνευθούν με την παρουσία της ομάδας -NH- στο μόριο της ανιλίνης. Η γενική δομή της πολυανιλίνης παρουσιάζεται παρακάτω, Εικ. 1-5 [20]:

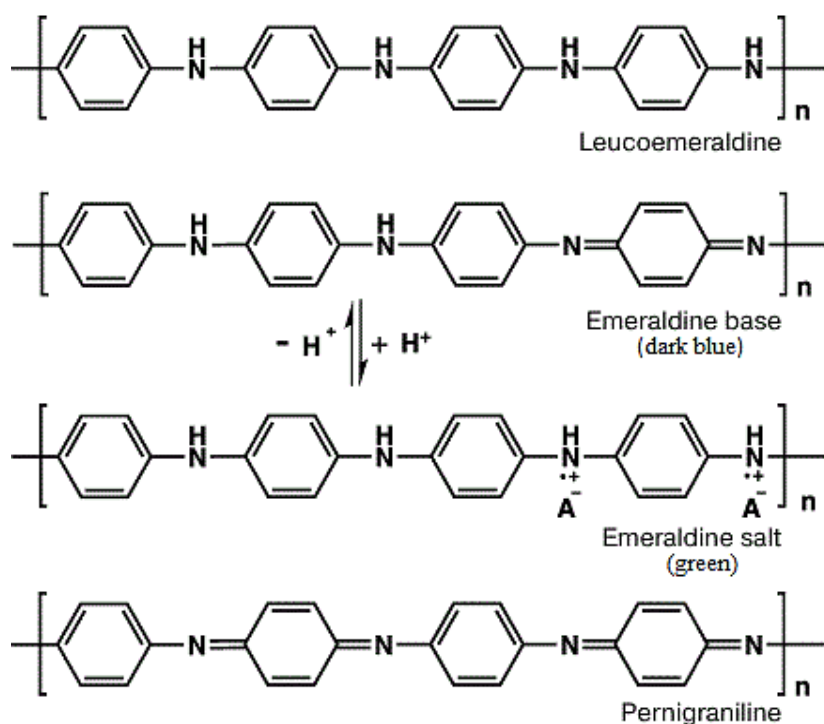


Εικόνα 1-5. Γενική δομή της πολυανιλίνης [20].

Η πολυανιλίνη, ένα τυπικό πολυμερές με βάση το φαινύλιο, εμφανίζει την ομάδα -NH- στην αλυσίδα του πολυμερούς η οποία πλαισιώνεται από δακτυλίους φαινυλίου από τις δύο πλευρές. Από τις πολλές πιθανές καταστάσεις οξειδωσης της πολυανιλίνης, το κατά 50% οξειδωμένο άλας της εμεραλδίνης (emeraldine salt) είναι η μορφή που εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα.

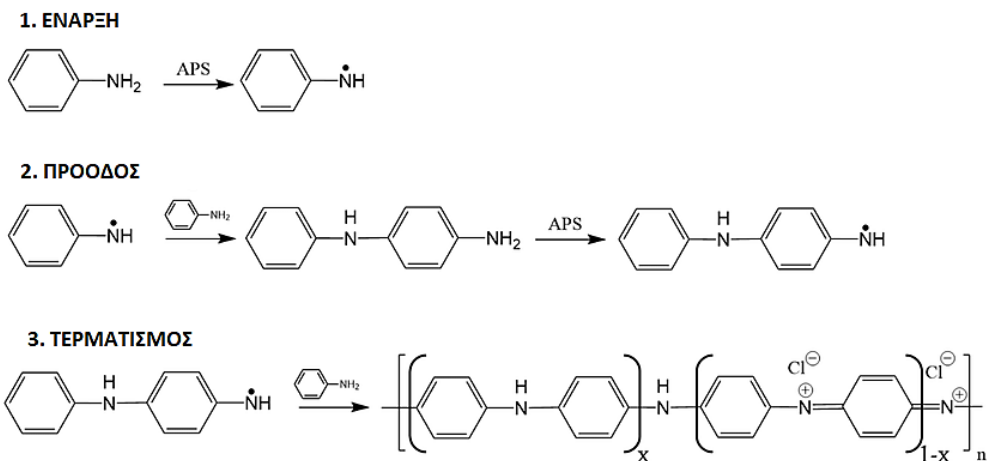
Η PAni εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις οξειδωσης (leucoemeraldine, emeraldine και pernigraniline) που διαφέρουν στις χημικές και φυσικές ιδιότητες. Όπως έχει αναφερθεί, μόνο η πράσινη πρωτονιωμένη εμεραλδίνη έχει αγωγιμότητα σε επίπεδο ημιαγωγού, περίπου 10 S/cm, τιμή κατά πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερη από εκείνη των κοινών πολυμερών (< 10⁻⁹ S/cm) αλλά χαμηλότερη από εκείνη των περισσότερων μετάλλων (> 10⁴ S/cm). Η πρωτονιωμένη πολυανιλίνη μετατρέπεται σε μια μη αγώγιμη βάση εμεραλδίνης όταν υποβάλλεται σε κατάλληλη κατεργασία. Η αγωγιμότητα της PAni μπορεί να αλλάξει με τη διαδικασία της πρόσμιξης, και εκτείνεται σε πολύ ευρύ φάσμα [12].

Η οξείδωση της μονομερούς της ανιλίνης, είτε ηλεκτροχημικά είτε με χημικό πολυμερισμό σε όξινα διαλύματα, οδηγεί σε σταθερά πολυμερή που εμφανίζονται σε τουλάχιστον τρεις διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης που κυμαίνονται από την πλήρως ανηγμένη λευκοεμεραλδίνη ως την πλήρως οξειδωμένη περνιγρανιλίνη. Οι χαρακτηριστικές διαφορετικές μορφές της πολυανιλίνης εμφανίζονται παρακάτω, Εικ. 1-6.



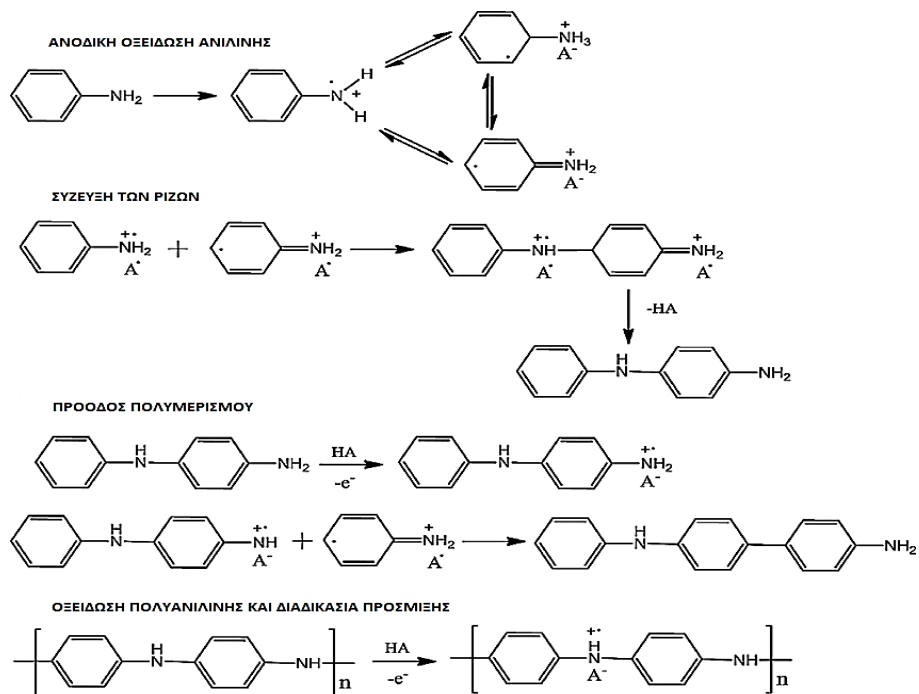
Εικόνα 1-6. Διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης της πολυανιλίνης [16].

Αναφορικά με τη σύνθεση του πολυμερούς, η πιο διαδεδομένη τεχνική περιλαμβάνει τον οξειδωτικό πολυμερισμό, όπου ο πολυμερισμός αλλά και η διαδικασία προσμίξεως πραγματοποιούνται ταυτόχρονα. Ο οξειδωτικός πολυμερισμός πραγματοποιείται με χημικό ή με ηλεκτροχημικό τρόπο. Η χημική σύνθεση περιλαμβάνει τη χρήση οξέος (συνήθως HCl ή H₂SO₄) καθώς και τη χρήση οξειδωτικού παράγοντα (συνήθως APS). Η βασική λειτουργία του οξειδωτικού παράγοντα είναι η απόσπαση ενός πρωτονίου από το μόριο της ανιλίνης, χωρίς το σχηματισμό ισχυρού δεσμού συντονισμού είτε με το ενδιάμεσο είτε το τελικό προϊόν. Οι πολυμερικές αλυσίδες αναπτύσσονται με διαδικασία οξειδοαναγωγής μεταξύ της αναπτυσσόμενης αλυσίδας και της ανιλίνης με προσθήκη ενός μονομερούς στο άκρο της αλυσίδας. Η υψηλή συγκέντρωση ενός ισχυρού οξειδωτικού παράγοντα στο αρχικό στάδιο του πολυμερισμού καθιστά δυνατή την ταχεία οξείδωση των oligομερών καθώς και την ύπαρξή τους στην οξειδωμένη μορφή [21]. Επιπλέον τεχνικές πολυμερισμού, αν και λιγότερο κοινές, είναι ο πολυμερισμός πλάσματος, ο αυτοκαταλυτικός πολυμερισμός και ο πολυμερισμός γαλακτώματος. Σχηματική αναπαράσταση του χημικού πολυμερισμού παρουσιάζεται παρακάτω, Εικ. 1-7 [21].



Εικόνα 1-7. Αναπαράσταση των σταδίων του χημικού πολυμερισμού της ανιλίνης με χρήση APS ως οξειδωτικού παράγοντα [21].

Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός της ανιλίνης είναι μια διαδικασία στην οποία δίνεται μεγαλύτερη έμφαση στην ηλεκτροχημεία παρά στην οργανική σύνθεση. Η ηλεκτροχημεία συνέβαλε σημαντικά στην εξέλιξη των αγώγιμων πολυμερών καθώς σε πολλές εφαρμογές, είναι απαραίτητο να συντίθενται τα πολυμερή σε λεπτό φιλμ με καλά καθορισμένη δομή, κατά προτίμηση με μεγάλη επιφάνεια και για τη σύνθεση αυτή η ηλεκτροχημική μέθοδος είναι η πιο κοινή. Η ηλεκτροχημική σύνθεση των αγώγιμων πολυμερών παρουσιάζει αρκετές ομοιότητες με την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων από ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα καθώς το πολυμερές εναποτίθεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και μάλιστα όντας στην κατάσταση προσμίξεως (doped form), Εικ 1-8.



Εικόνα 1-8. Αναπαράσταση των σταδίων του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού της ανιλίνης.

Τρεις ηλεκτροχημικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση της πολυανιλίνης [14]:

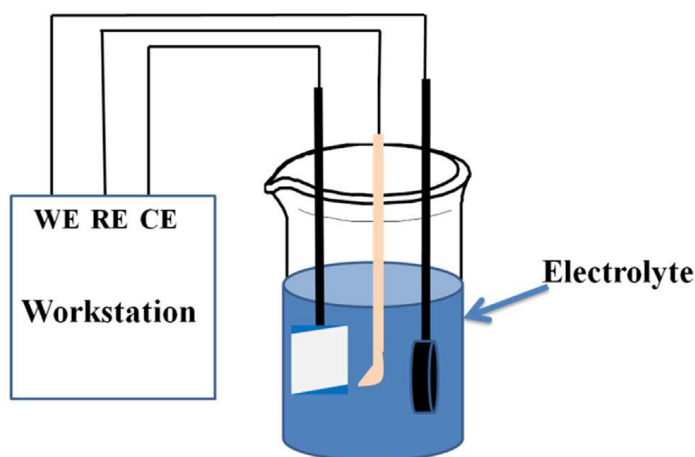
1. Γαλβανοστατική μέθοδος, όπου εφαρμόζεται σταθερή τιμή ρεύματος.
2. Ποτενσιοστατική μέθοδος με εφαρμογή σταθερού δυναμικού.
3. Κυκλική βολταμετρία, όπου το δυναμικό αυξομειώνεται μεταξύ σταθερών ορίων με συγκεκριμένο και σταθερό ρυθμό σάρωσης (scan rate).

Ανεξαρτήτως της μεθόδου, το δοχείο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα συντίθεται από σύστημα τριών ηλεκτροδίων:

α) ένα ηλεκτρόδιο εργασίας επί του οποίου εναποτίθεται το πολυμερές, β) ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο και γ) το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το πιο συνηθισμένο ηλεκτρόδιο εργασίας είναι ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, αλλά εναποθέσεις PANi έχουν επίσης πραγματοποιηθεί σε αγώγιμο γυαλί (γυαλί καλυμμένο με οξειδίο κασσιτέρου - ITO), Fe, Cu, Au, γραφίτη, ανοξείδωτο χάλυβα και άλλα.

Σε σύγκριση με τη χημική σύνθεση, η ηλεκτροχημική μέθοδος παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα:

- Είναι τεχνική απλή και με μικρότερο κόστος. Για παράδειγμα, η ηλεκτροαπόθεση του πολυμερούς σε αγώγιμο γυαλί είναι εξαιρετικά οικονομική διεργασία. Αντίθετα από τη χημική μέθοδο, δεν υπάρχει ανάγκη οξειδωτικού παράγοντα και επομένως τα παραγόμενα πολυμερή είναι ουσιαστικά καθαρά και ομοιογενή.
- Η πρόσμιξη του πολυμερούς με το επιθυμητό ιόν μπορεί να εξεταστεί εύκολα με απλή αλλαγή στη φύση των ιόντων του διαλύματος.
- Τα αγώγιμα πολυμερή μπορούν να ληφθούν απευθείας σε μορφή λεπτού φιλμ επιστρωμένο στα ηλεκτρόδια και οι ιδιότητες αυτών των επιστρώσεων μπορούν να ελεγχθούν με σωστή επιλογή των μεταβλητών της ηλεκτροχημικής διεργασίας (διάρκεια πολυμερισμού, ρυθμός σάρωσης, εύρος δυναμικού και άλλα). Επίσης το φιλμ του πολυμερούς λαμβάνεται απευθείας χωρίς να υπάρχει ανάγκη απομόνωσης όπως συμβαίνει με τη περίπτωση της χημικής μεθόδου.
- Τα σύγχρονα εξελιγμένα συστήματα ηλεκτροπολυμερισμού μειώνουν κατά πολύ μεγάλο ποσοστό την πιθανότητα ρύπανσης.

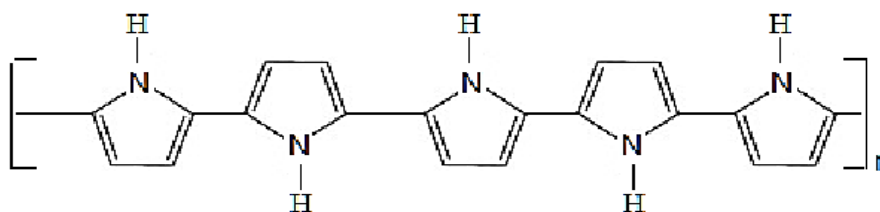


Εικόνα 1-9. Διάταξη ηλεκτροχημικού κελιού στην οποία πραγματοποιείται η ηλεκτροχημική σύνθεση των αγώγιμων πολυμερών.

1.2.2 ΠΟΛΥΠΥΡΡΟΛΗ

Η πολυπυρρόλη (polyrrrole) είναι ένα εκ των αγώγιμων πολυμερών που έχει αποτελέσει αντικείμενο έρευνας για χρήση του ως ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή ή συσσωρευτή. Στα αρνητικά στοιχεία αυτού του υλικού συγκαταλέγεται το γεγονός ότι η πολυπυρρόλη δεν μπορεί να σχηματίσει πρόσμιξη τύπου η, όπως τα παράγωγα της πολυθειοφαίνης και έτσι η χρήση της περιορίζεται ως υλικό καθόδου.

Λόγω της μεγάλης πυκνότητας της, η πολυπυρρόλη έχει υψηλή χωρητικότητα ανά μονάδα όγκου (400-500 F/cm³). Ένα σοβαρό μειονέκτημα της πυκνής δομής της πολυπυρρόλης είναι ότι περιορίζει την πρόσβαση στα ιόντα προσμίξεως εντός του σώματος του πολυμερούς, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της χωρητικότητας ανά γραμμάριο, ειδικά για παχύτερες επιστρώσεις στα ηλεκτρόδια [14]. Η βασική δομή της πολυπυρρόλης εμφανίζεται παρακάτω, Εικ. 1-10.



Εικόνα 1-10. Γενική δομή της πολυπυρρόλης.

1.2.3 PEDOT

Το PEDOT είναι ένα από τα πιο σημαντικά μέλη της οικογένειας των αγώγιμων πολυμερών καθώς επίσης και ένα από τα πιο πρόσφατα. Το δεύτερο μισό της δεκαετίας του 1980, οι επιστήμονες στα εργαστήρια έρευνας και ανάπτυξης της βιομηχανίας Bayer AG στη Γερμανία ανέπτυξαν αυτό το νέο παράγωγο της πολυθειοφαίνης, γνωστό ως PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)). Αυτό το υλικό, αναπτύχθηκε αρχικά για να δώσει ένα διαλυτό αγώγιμο πολυμερές το οποίο δε θα εμφάνιζε τα ανεπιθύμητα α, β- και β, β-σύμπλοκα στο εσωτερικό του πολυμερικού σκελετού. Οι αρχικές προσπάθειες παρασκευής με τις συνήθεις μεθόδους οξειδωτικού χημικού ή ηλεκτροχημικού πολυμερισμού, έδειξαν ότι το PEDOT είναι ένα αδιάλυτο σε υδατικούς ηλεκτρολύτες πολυμερές καθώς εμφανίζεται να είναι ισχυρά υδρόφοβο, γεγονός που αποτελεί το μεγάλο μειονέκτημα αυτού του υλικού. Το PEDOT όμως παρουσιάζει μερικές πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, που το καθιστούν αρκετά ελπιδοφόρο για πρακτικές εφαρμογές όπως:

- Αναστρέψιμη κατάσταση προσμίξεως, καθώς το PEDOT μπορεί να προσμιχθεί επανειλημμένα με τρόπο αναστρέψιμο. Είναι σχεδόν διαφανές και ανοικτό μπλε στην οξειδωμένη κατάσταση και μπορεί εύκολα να αλλάξει σε αδιαφανή και σκούρα μπλε εμφάνιση στην ουδέτερη κατάσταση. Έτσι, όπως συμβαίνει και στην πολυανιλίνη, υπάρχει ορατή αλλαγή χρώματος με αλλαγή της κατάστασης προσμίξεως γεγονός που το καθιστά κατάλληλο για οπτικές εφαρμογές.
- Εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα. Οι θερμικές μελέτες δείχνουν ότι η αποικοδόμηση του πολυμερούς πραγματοποιείται πάνω από τους 150 °C ενώ η πλήρης αποσύνθεση πάνω από τους 390 °C. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του φαίνεται να παραμένει σχεδόν αμετάβλητη μετά τη γήρανση σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Η υψηλή σταθερότητά του αποδίδεται στην ευνοϊκή γεωμετρία του δακτυλίου καθώς

και στην συνεισφορά των ηλεκτρονίων από τα άτομα οξυγόνου στις 3,4 θέσεις που σταθεροποιούν το θετικό φορτίο στην ραχοκοκαλιά του πολυμερούς.

- Το PEDOT εμφανίζει χαμηλό ενεργειακό κενό, της τάξης των 1,5 - 1,6 eV. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι μετά τη διαδικασία προσμίξεως, το PEDOT εμφανίζει μειωμένη απορρόφηση στο ορατό φάσμα καθώς το ενεργειακό κενό μετατοπίζεται από περίπου 1,5 eV σε τιμές χαμηλότερες από 1 eV στη μεταλλική κατάσταση. Το φαινόμενο αυτό ερμηνεύει και την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα ($\approx 550 \text{ S/cm}$) που εμφανίζει το υλικό στην κατάσταση πρόσμιξης.

1.3 ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Ο ηλεκτρολύτης, δηλαδή το άλας του ηλεκτρολύτη σε συνδυασμό με το διαλύτη, είναι ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών, που παρέχουν ιοντική αγωγιμότητα και διευκολύνουν έτσι την αντιστάθμιση του φορτίου σε κάθε ηλεκτρόδιο εντός του κελιού. Ο ηλεκτρολύτης εντός του υπερπυκνωτή, εκτός ότι αποτελεί ένα θεμελιώδες στοιχείο στον σχηματισμό της χωρητικότητας διπλού στρώματος και στην αντιστρέψιμη οξειδοαναγωγική διεργασία για την αποθήκευση του φορτίου στους ψευδοχωρητικούς υπερπυκνωτές, καθορίζει σε μεγάλο βαθμό και την ολική απόδοση της συσκευής. Η πλειοψηφία των εμπορικών υπερπυκνωτών χρησιμοποιεί οργανικούς ηλεκτρολύτες με τάση λειτουργίας 2.5 - 2.8 V. Οι περισσότεροι οργανικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούν ως διαλύτη το αιθανονιτρίλιο (ACN). Η φύση του ηλεκτρολύτη περιλαμβάνει [1]:

(α) τον τύπο και το μέγεθος των ιόντων,

(β) τη συγκέντρωση των ιόντων και τον τύπο του διαλύτη

(γ) την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων και του διαλύτη

(δ) την αλληλεπίδραση μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του υλικού των ηλεκτροδίων

(ε) το εύρος δυναμικού

Όλες οι παραπάνω παράμετροι επηρεάζουν τη χωρητικότητα, την πυκνότητα ενέργειας και την πυκνότητα ισχύος καθώς και τον κύκλο ζωής. Για παράδειγμα, η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση ενός υπερπυκνωτή, σχετίζεται άμεσα με την ιοντική αγωγιμότητα του. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και του διαλύτη και μεταξύ του ηλεκτρολύτη και του υλικού των ηλεκτροδίων ενδέχεται να επηρεάσουν τη διάρκεια ζωής και το ρυθμό αυτοεκφόρτισης των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών.

Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι τύποι ηλεκτρολυτών, οι οποίοι γενικά ταξινομούνται ως υγροί ηλεκτρολύτες και στερεοί ηλεκτρολύτες. Ειδικότερα, οι υγροί ηλεκτρολύτες μπορούν να ομαδοποιηθούν περαιτέρω ως υδατικοί ηλεκτρολύτες, οργανικοί ηλεκτρολύτες και ιοντικά υγρά, ενώ οι στερεοί ηλεκτρολύτες σε οργανικούς και ανόργανους. Μέχρι σήμερα, δεν έχει αναπτυχθεί ο ιδανικός ηλεκτρολύτης που να ικανοποιεί ταυτόχρονα όλα τα κριτήρια. Για παράδειγμα, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές που χρησιμοποιούν υδατικούς ηλεκτρολύτες διαθέτουν υψηλή αγωγιμότητα αλλά και χωρητικότητα, όμως η τάση λειτουργίας τους περιορίζεται από το μικρό εύρος δυναμικού. Αντίστοιχα, αν και οι οργανικοί ηλεκτρολύτες και τα ιοντικά υγρά μπορούν να λειτουργούν σε υψηλότερες τιμές τάσης, συνήθως παρουσιάζουν πολύ χαμηλότερη ιοντική αγωγιμότητα. Οι ηλεκτρολύτες στερεάς κατάστασης αποφεύγουν λόγω της φύσης τους το πιθανό πρόβλημα διαρροής των υγρών ηλεκτρολυτών, αλλά επίσης πάσχουν από χαμηλή αγωγιμότητα. Για να ξεπεραστούν τα μειονεκτήματα των συγκεκριμένων ηλεκτρολυτών, έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες προσπάθειες στην αναζήτηση νέων υλικών ηλεκτρολυτών για τη βελτίωση της συνολικής απόδοσης των

ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών. Υπό αυτό το πρίσμα, γίνονται προσπάθειες για την πλήρη κατανόηση της επίδρασης του ηλεκτρολύτη στην απόδοση των υπερπυκνωτών μέσω προηγμένων πειραμάτων, μοντελοποίησης και προσομοίωσης μεθόδων σε ηλεκτρονικό υπολογιστή [1].

1.3.1 ΥΔΑΤΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Στη προσπάθεια για την επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη, με κριτήριο την ενεργειακή πυκνότητα, οι υδατικοί ηλεκτρολύτες βρίσκονται χαμηλά στην επιλογή για ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές εμπορικής χρήσης λόγω του μικρού εύρους δυναμικού. Αν και η συντριπτική πλειοψηφία εμπορικών υπερπυκνωτών χρησιμοποιεί οργανικούς ηλεκτρολύτες αντί για υδατικούς, εντούτοις οι υδατικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται εκτενώς στην έρευνα και την ανάπτυξη. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι υδατικοί ηλεκτρολύτες έχουν χαμηλό κόστος και μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν στο εργαστήριο χωρίς την απαίτηση ειδικών συνθηκών, απλοποιώντας με αυτό το τρόπο τις διαδικασίες κατασκευής και συναρμολόγησης. Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες και τα ιοντικά υγρά, από την άλλη πλευρά, γενικά απαιτούν πολύπλοκες διαδικασίες καθαρισμού υπό αυστηρά ελεγχόμενες ατμοσφαιρικές συνθήκες για να αποφευχθεί η εισαγωγή υγρασίας.

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες παρουσιάζουν υψηλές τιμές αγωγιμότητας τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους υψηλότερη από την αγωγιμότητα των ιοντικών υγρών και των οργανικών ηλεκτρολυτών. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τη μείωση της ισοδύναμης εσωτερικής αντίστασης και της πυκνότητας ισχύος. Γενικά, οι υδατικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε όξινα, αλκαλικά και ουδέτερα διαλύματα εκ των οποίων το H_2SO_4 , το KOH και το Na_2SO_4 είναι αντίστοιχα οι πιο χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι και επίσης οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες. Όπως έχει επισημανθεί, το κύριο μειονέκτημα των υδατικών ηλεκτρολυτών είναι το σχετικά μικρό εύρος δυναμικού που περιορίζεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Για να αποφευχθεί αυτό το φαινόμενο, η τάση των κελιών με υδατικό ηλεκτρολύτη περιορίζεται συνήθως σε περίπου 1.0 V και δεν ξεπερνά τα 1.3 V ανεξαρτήτως του υλικού του ηλεκτροδίου. Επιπλέον, το εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας των υπερπυκνωτών με υδατικούς ηλεκτρολύτες περιορίζεται από το σημείο ψύξης και το σημείο βρασμού του νερού [1].

1.3.2 ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Παρά το γεγονός ότι αρκετές ακαδημαϊκές μελέτες έχουν επικεντρωθεί στους υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές με βάση τους οργανικούς ηλεκτρολύτες έχουν αυτή τη στιγμή το μεγαλύτερο μερίδιο στην εμπορική αγορά λόγω του υψηλού εύρους δυναμικού λειτουργίας τους συνήθως κυμαίνεται από 2,5 έως 2,8 V. Η αυξημένη τάση λειτουργίας του ηλεκτροχημικού κελιού οδηγεί σε σημαντική βελτίωση τόσο της πυκνότητας ενέργειας όσο και της ισχύος. Επιπλέον, η χρήση οργανικών ηλεκτρολυτών επιτρέπει τη χρήση φθηνότερων υλικών (για παράδειγμα Al) για τα υποστρώματα και τη συσκευασία. Οι τυπικοί οργανικοί ηλεκτρολύτες για τους εμπορικούς υπερπυκνωτές διπλού στρώματος, αποτελούνται από αγώγιμα άλατα (π.χ. $TEABP_4$) σε διαλύτη αιθανονιτριλίου (ACN).

Ωστόσο, υπάρχουν και σημαντικά θέματα που πρέπει να εξεταστούν αναφορικά με τη χρήση των οργανικών ηλεκτρολυτών. Σε σύγκριση με τους υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι οργανικοί ηλεκτρολύτες συνήθως έχουν υψηλότερο κόστος, μικρότερη ειδική χωρητικότητα, χαμηλότερη αγωγιμότητα και επίσης υπάρχουν προβληματισμοί σχετικά με την ασφάλεια τους, εφόσον είναι ιδιαίτερα εύφλεκτοι και τοξικοί. Επιπλέον, ένας οργανικός ηλεκτρολύτης απαιτεί πολύπλοκες διαδικασίες καθαρισμού και συναρμολόγησης σε ένα αυστηρά

ελεγχόμενο περιβάλλον για τη αφαίρεση τυχόν υπολειμμάτων υγρασίας που μπορούν να οδηγήσουν σε χαμηλή απόδοση, υποβάθμιση και υψηλό ρυθμό αυτοεκφόρτισης. Επίσης, ο εξειδικευμένος εξοπλισμός και οι πολύπλοκοι χειρισμοί που απαιτούνται για την επεξεργασία των μη υδατικών ηλεκτρολυτών, έχουν επιπλέον επίπτωση στο κόστος του τελικού προϊόντος.

1.3.3 ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

Τα ιοντικά υγρά (ionic liquids), επίσης γνωστά και ως τηγμένα άλατα, ορίζονται ως τα άλατα που αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα - κατιόντα και ανιόντα - με σημεία τήξης κάτω από τους 100 °C. Συνήθως ένα ιοντικό υγρό αποτελείται από ένα μεγάλο ασύμμετρο οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν, και αυτός ο ειδικός συνδυασμός ορισμένων κατιόντων και ανιόντων συμβάλλει στο χαμηλό σημείο τήξης. Λόγω της μοναδικής δομής και των ιδιοτήτων τους, τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν σημαντικό ενδιαφέρον ως εναλλακτικοί ηλεκτρολύτες για τους ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές. Τα ιοντικά υγρά εμφανίζουν σημαντικά πλεονεκτήματα όπως υψηλή θερμική, χημική και ηλεκτροχημική σταθερότητα καθώς και μη αναφλεξιμότητα (ανάλογα με τον συνδυασμό ανιόντων και κατιόντων). Επιπλέον, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών μπορούν να ρυθμιστούν με κατάλληλο τρόπο λόγω της σχεδόν απεριόριστης ποικιλίας των συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων.

Αυτή η ιδιότητα των ιοντικών υγρών είναι ιδιαίτερα ελκυστική, επειδή η σύνθεση του ηλεκτρολύτη μπορεί να βελτιστοποιηθεί ή να προσαρμοστεί ώστε να ανταποκρίνεται σε ορισμένες απαιτήσεις απόδοσης των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών, όπως είναι η τάση λειτουργίας του κελιού, το θερμοκρασιακό εύρος, η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση και άλλα. Τυπικά ανιόντα των ιοντικών υγρών είναι το τετραφθοροβορικό ιόν (BF_4^-), το εξαφθοροφωσφορικό ^{ιόν} (PF_6^-), το δικυαναμίδιο ιόν (DCA) και άλλα.

Όπως έχει αναφερθεί, το δυναμικό λειτουργίας των εμπορικών οργανικών ηλεκτρολυτών (π.χ. ACN και PC) γενικά περιορίζονται σε 2,5 - 2,8 V και μια αύξηση της τάση του κελιού πέρα από αυτό το όριο θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρή αποσύνθεση των οργανικών διαλυτών. Ωστόσο, σε αρκετές μελέτες που χρησιμοποιούν ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές που βασίζονται σε ιοντικά υγρά επιτεύχθηκαν λειτουργικές τάσεις των κελιών άνω των 3 V. Εκτός αυτού, η προσπάθεια για χρήση ιοντικών υγρών χωρίς να απαιτείται η χρήση οργανικού διαλύτη μπορεί να οδηγήσει στην επίλυση των προβλημάτων ασφαλείας που σχετίζονται με τους οργανικούς διαλύτες.

Όπως αναμένεται υπάρχουν και μειονεκτήματα που αφορούν τη χρήση των περισσότερων ιοντικών υγρών, όπως το υψηλό ιξώδες, η χαμηλή ιοντική αγωγιμότητα και το υψηλό κόστος, τα οποία μπορεί να περιορίσουν την πρακτική χρήση τους σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές. Ακόμη και για τον ηλεκτρολύτη [EMIM] BF_4^- , ο οποίος έχει αρκετά υψηλή ιοντική αγωγιμότητα μεταξύ των κοινών ιοντικών υγρών (14 mS/cm στους 25 °C), εξακολουθεί να είναι πολύ χαμηλότερη από την αγωγιμότητα του TEABF₄/ACN, (59,9 mS/cm στους 25 °C). Επιπλέον το ιξώδες αυτών των ιοντικών υγρών, καθώς το ιξώδες του [EMIM] BF_4^- και [BMIM] BF_4^- είναι 41 cp και 219 cp αντίστοιχα, είναι πολύ υψηλότερο από εκείνο των οργανικών ηλεκτρολυτών (π.χ. 0.3 cp για τον οργανικό διαλύτη αιθανονιτρίλιου). Η χαμηλή αγωγιμότητα και το υψηλό ιξώδες ηλεκτρολυτών με βάση τα ιοντικά υγρά μπορούν να αυξήσουν σημαντικά τις τιμές της ισοδύναμης εσωτερικής αντίστασης, περιορίζοντας με αυτό τον τρόπο της πυκνότητα ισχύος σε βαθμό που είναι εξαιρετικό δύσκολο να εξισοροποιηθεί αυτή η μείωση από αντίστοιχη αύξηση της τάσης λειτουργίας του κελιού.

1.3.4 ΣΤΕΡΕΟΙ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Τα τελευταία χρόνια, με την ταχεία αύξηση της ζήτησης φορητών ηλεκτρονικών, οι ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας με βάση ηλεκτρολύτες σε στερεή κατάσταση έχουν προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Οι ηλεκτρολύτες στερεής κατάστασης μπορούν να χρησιμεύσουν ως ιοντικά αγώγιμα μέσα αλλά και ως μεμβράνες διαχωρισμού των ηλεκτροδίων.

Τα κύρια πλεονεκτήματα της χρήσης ηλεκτρολυτών στερεής κατάστασης είναι η απλούστευση των διαδικασιών συσκευασίας και κατασκευής των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών και η αποφυγή διαρροών από τους υγρούς ηλεκτρολύτες. Μέχρι σήμερα, οι κύριοι τύποι ηλεκτρολυτών στερεής κατάστασης που έχουν αναπτυχθεί για υπερπυκνωτές βασίζονται σε ηλεκτρολύτες πολυμερών, και ελάχιστη προσοχή έχει δοθεί σε ανόργανα στερεά υλικά όπως για παράδειγμα κεραμικοί ηλεκτρολύτες [22], [1].

Κεφάλαιο 2

2.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, η χωρητική συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας προκύπτει λόγω του διαχωρισμού φορτίου που παρατηρείται όταν ένα αγώγιμο σώμα έρχεται σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στο κεφάλαιο αυτό, θα γίνει μια απόπειρα να περιγραφεί η δομή και οι ιδιότητες της διεπιφάνειας μεταξύ στερεού και ηλεκτρολυτικού διαλύματος με έναν τρόπο που απουσιάζει ως ένα βαθμό από τη βιβλιογραφία [12], [23], [24].

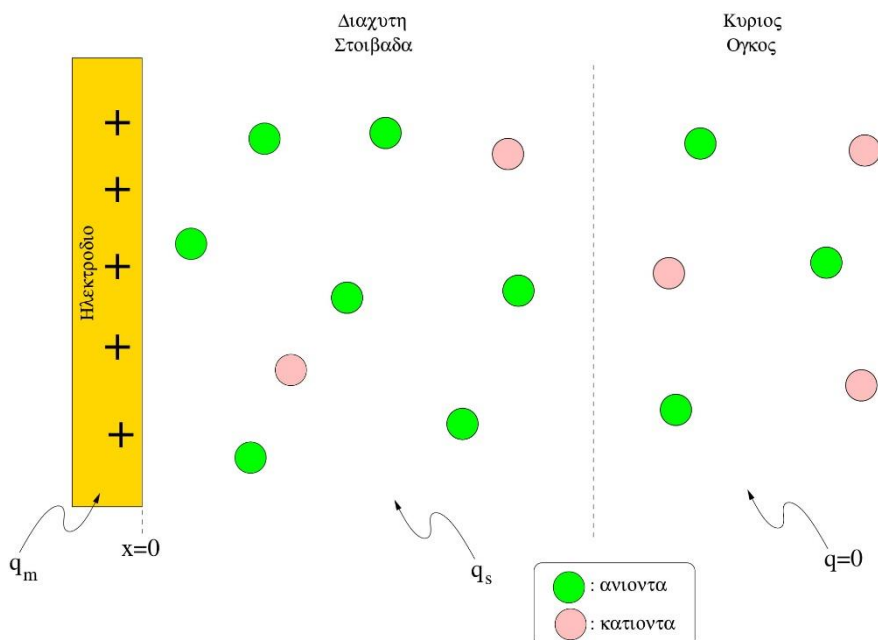
2.1.1 ΜΟΝΤΕΛΟ GOUY – CHAPMAN

Σύμφωνα με τη θεωρία των Gouy – Chapman, Εικ. 2-1, κατά την εμβάπτιση ενός ηλεκτρονιακού αγωγού σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, δημιουργείται μια διεπιφάνεια μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης όπου συμβαίνει διαχωρισμός φορτίου. Στη στερεή φάση παρατηρείται περίσσεια (έλλειψη) ηλεκτρονίων, ενώ στην υγρή φάση περίσσεια θετικών (αρνητικών) ιόντων. Ο διαχωρισμός φορτίου έχει ως αποτέλεσμα η διεπιφάνεια να έχει δομή πυκνωτή, η διαφορική χωρητικότητα του οποίου για z : z ηλεκτρολύτη συγκέντρωσης c^* (εκφρασμένη σε mol/L) να δίνεται από τη σχέση,

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{k^{-1}} \cosh \left[\frac{zF(E - E_{pzc})}{2RT} \right] \quad (2-1)$$

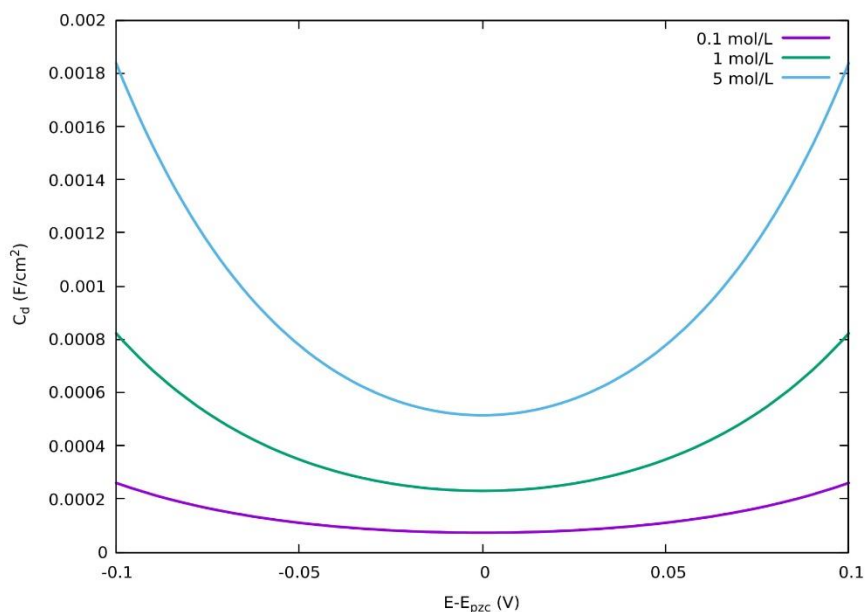
Όπου $\epsilon_0 = 8.8 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$, η διαπερατότητα του κενού, ϵ_r η σχετική διαπερατότητα του διαλύτη (περίπου ίση με 80 για το νερό), E το δυναμικό του ηλεκτροδίου, E_{pzc} το δυναμικό μηδενικού φορτίου και k^{-1} είναι το μήκος Debye για z : z ηλεκτρολύτη, εκφρασμένο σε cm,

$$k^{-1} = \sqrt{\frac{1000 \epsilon_0 \epsilon_r RT}{2F^2 z^2 c^*}} \quad (2-2)$$

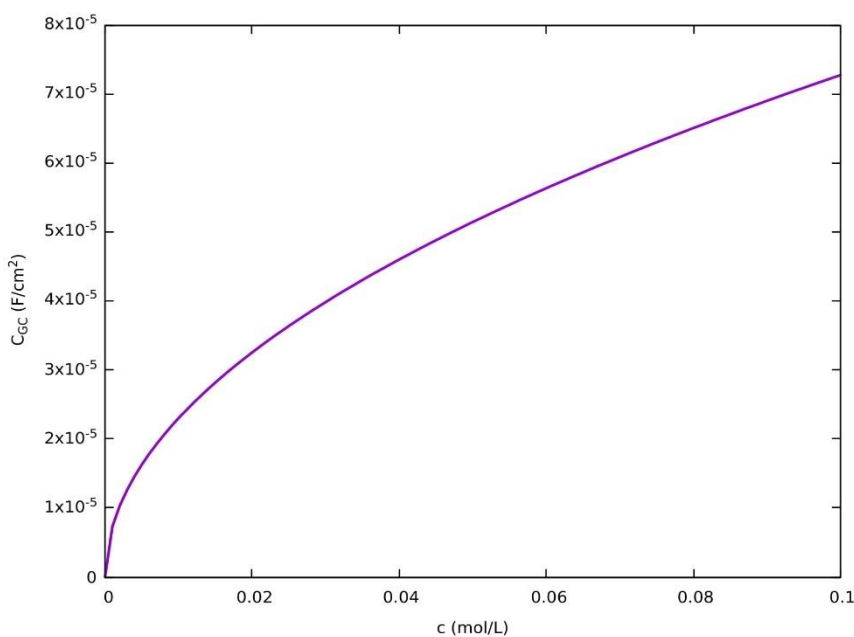


Εικόνα 2-1: Δομή ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας με το μοντέλο Gouy – Charman. Στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει περίσσεια θετικού φορτίου, q_m . Στη διάχυτη στοιβάδα συμβαίνει περίσσεια αρνητικού φορτίου, $q_s = -q_m$. Τα ιόντα είναι σημειακά και μπορούν να πλησιάσουν το ηλεκτρόδιο ως την απόσταση $x=0$. Ο κύριος όγκος του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερος.

Στο Σχ. 2-1 παρουσιάζεται η εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας C_d από το δυναμικό του ηλεκτροδίου για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες εμφανίζουν ελάχιστο στην τιμή $E = E_{pzc}$. Με δεδομένο ότι η θεωρία των Gouy – Charman αναμένεται να ισχύει σε αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών (δηλαδή για συγκεντρώσεις μικρότερες από 0.1 M), αναμένεται ότι η διαφορική χωρητικότητα θα έχει τιμές μικρότερες των $100 \mu F/cm^2$ στο σύννηθες εύρος δυναμικού.



Σχήμα 2-1: Εξάρτηση της διαφορικής χωρητικότητας από το δυναμικό του ηλεκτροδίου σύμφωνα με το μοντέλο των Gouy – Charman για διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης z : z ηλεκτρολύτη. Τιμές παραμέτρων: $\epsilon_r = 80, T = 298 K, z = 1$.



Σχήμα 2-2: Εξάρτηση της χωρητικότητας από τη συγκέντρωση z : z ηλεκτρολύτη σύμφωνα με το μοντέλο των Gouy – Charman. Τιμές παραμέτρων: $\epsilon_r = 80$, $T = 298 K, z = 1$.

Το μοντέλο Gouy – Charman, περιγράφει την εξάρτηση της χωρητικότητας από το δυναμικό, αλλά εμφανίζει το παράδοξο ότι για μεγάλες διαφορές δυναμικού από την τιμή δυναμικού μηδενικού φορτίου η χωρητικότητα τείνει στο άπειρο. Η εξάρτηση αυτή δεν παρατηρείται πειραματικά, συνεπώς το μοντέλο βρίσκει εφαρμογή για πολύ περιορισμένα εύρη δυναμικού. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται ως ένα βαθμό με το μοντέλο του Stern.

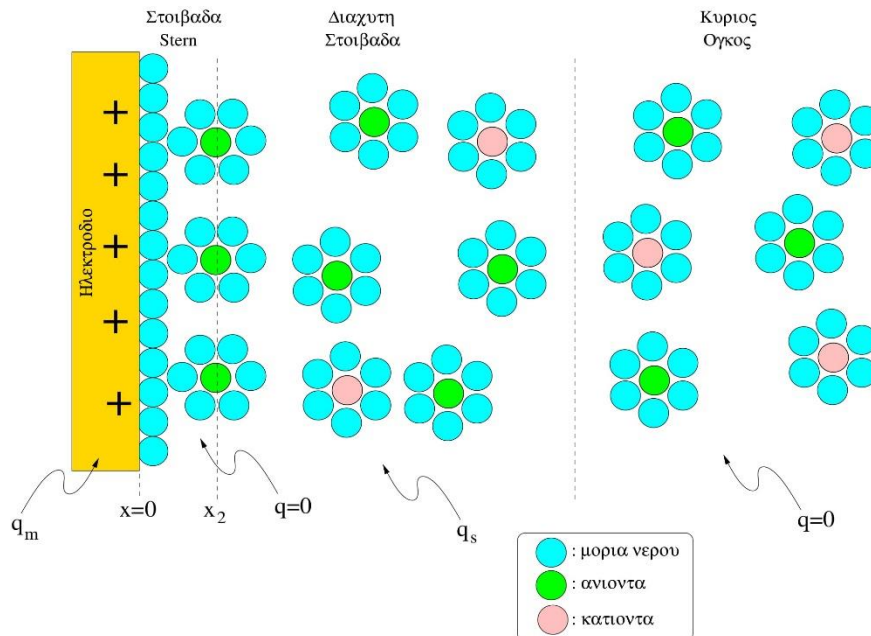
2.1.2 ΜΟΝΤΕΛΟ STERN

Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση μικρότερη από την ιοντική τους ακτίνα. Επίσης, αν παραμένουν ενυδατωμένα, δεν μπορούν να πλησιάσουν σε απόσταση μικρότερη από την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Η απόσταση αυτή είναι x_2 (και είναι της τάξης των 0.2 έως 0.5 nm) και το δυναμικό σε αυτή την απόσταση είναι ϕ_2 . Ας θεωρήσουμε τις παρακάτω παραδοχές, βλ. Εικ. 2-2:

1. Κατά την εμβάπτιση του ηλεκτροδίου στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα παρατηρείται διαχωρισμός φορτίου. Το σύστημα είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε η περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην πλευρά του μετάλλου q_m είναι ίση κατά απόλυτη τιμή με την περίσσεια φορτίου ανά μονάδα επιφάνειας στην πλευρά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος q_s ,

$$q_m = -q_s$$

2. Το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία, οπότε η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα ακολουθεί την κατανομή Boltzmann.
3. Τα ιόντα δεν μπορούν να πλησιάσουν την ηλεκτροδιακή επιφάνεια σε απόσταση μικρότερη από x_2 .
4. Στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου δε συμβαίνει ειδική προσρόφηση ιόντων. Μεταξύ της απόστασης $x=0$ και $x=x_2$ υπάρχουν μόνο - ουδέτερα - μόρια νερού. Δηλαδή στην περιοχή αυτή παρατηρείται απουσία φορτίου.
5. Το ηλεκτρόδιο θεωρείται μια επίπεδη επιφάνεια απείρων διαστάσεων, άρα το πρόβλημα είναι μονοδιάστατο.
6. Το δυναμικό σε άπειρη απόσταση από το ηλεκτρόδιο είναι μηδέν.



Εικόνα 2-2: Δομή ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας σύμφωνα με το μοντέλο του Stern. Στο ηλεκτρόδιο συμβαίνει περίσσεια θετικού φορτίου, q_m . Στη στοιβάδα Stern υπάρχει μια μονοστοιβάδα νερού. Τα ιόντα μπορούν να πλησιάσουν όσο τους επιτρέπει η ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος. Το φορτίο στη στοιβάδα αυτή είναι μηδενικό. Στη διάχυτη στοιβάδα συμβαίνει περίσσεια αρνητικού φορτίου $q_s = -q_m$. Ο κύριος όγκος του διαλύματος είναι ηλεκτρικά ουδέτερος.

Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern, η διαφορική χωρητικότητα της διεπιφάνειας, είναι,

$$\frac{1}{C} = \frac{x_2}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{\frac{\epsilon_r \epsilon_0}{k^{-1}} \cosh \left[\frac{zF \phi_2}{2RT} \right]} \quad (2-3)$$

Παρατηρούμε ότι η διαφορική χωρητικότητα μπορεί να γραφεί [12],

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_d} \quad (2-4)$$

όπου ο πρώτος όρος αντιστοιχεί με τη χωρητικότητα του μοντέλου Helmholtz, και είναι ανεξάρτητη του δυναμικού, ενώ ο δεύτερος με τη χωρητικότητα του μοντέλου Gouy – Chapman.

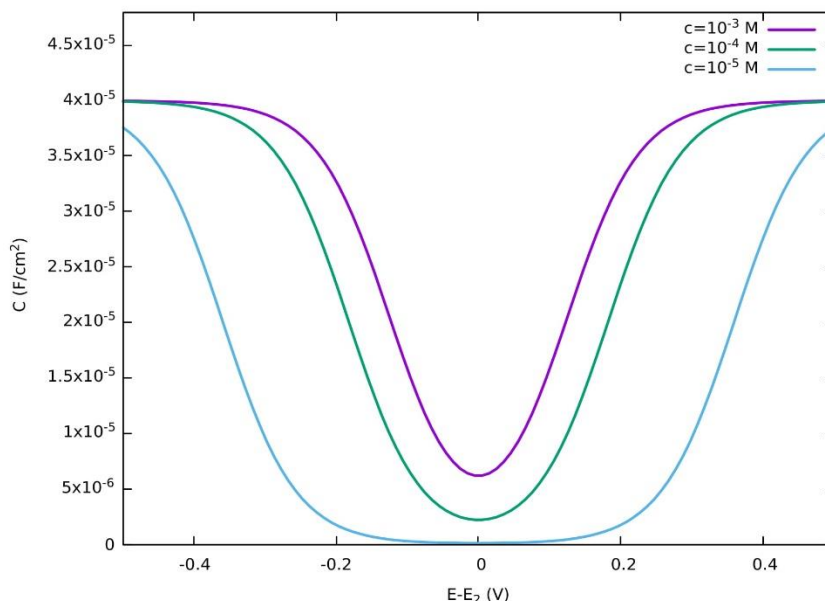
Η συνολική χωρητικότητα γράφεται και ως εξής:

$$C = \frac{C_H C_d}{C_H + C_d} \quad (2-5)$$

Παρατηρούμε ότι η πιο μικρή χωρητικότητα καθορίζει την τιμή της συνολικής χωρητικότητας καθώς, για μεγάλη τιμή της C_d η συνολική χωρητικότητα είναι C_H ενώ για μικρή χωρητικότητα C_d η συνολική χωρητικότητα είναι C_d .

Στο Σχ. 2-3, παρουσιάζεται η εξάρτηση της χωρητικότητας από το δυναμικό του ηλεκτροδίου σύμφωνα με το μοντέλο Stern. Παρατηρούμε ότι το μοντέλο αυτό αντιμετωπίζει το πρόβλημα του μοντέλου Gouy – Chapman, καθώς η χωρητικότητα δεν τείνει στο άπειρο για ορισμένες τιμές του δυναμικού. Επίσης παρατηρούμε ότι

καθώς η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη αυξάνεται, η συμπεριφορά της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας τείνει στη συμπεριφορά ενός κλασσικού πυκνωτή καθώς το ελάχιστο τείνει να εξαληφθεί. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι συμβατές με πειραματικές μετρήσεις.

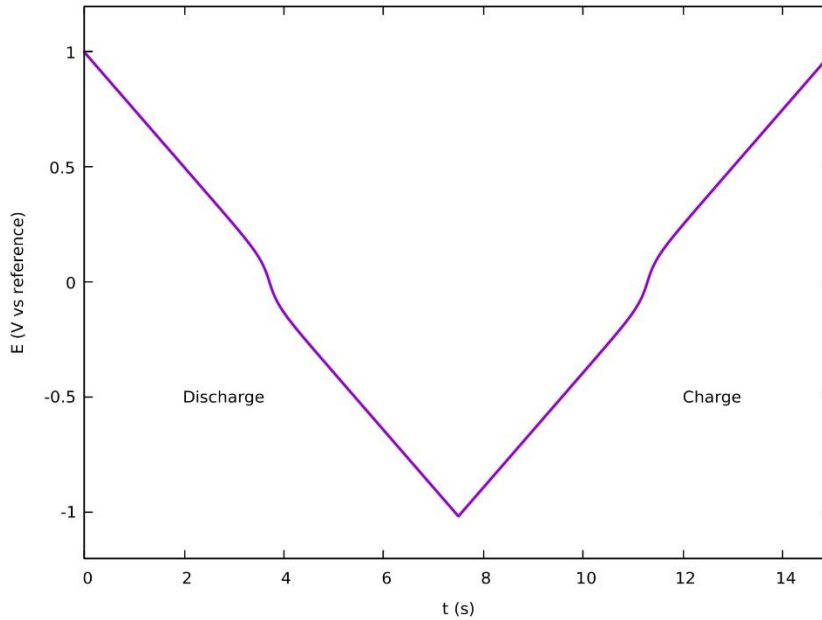


Σχήμα 2-3: Εξάρτηση της χωρητικότητας από τη συγκέντρωση $z : z$ ηλεκτρολύτη σύμφωνα με το μοντέλο Stern. Τιμές παραμέτρων: $\epsilon_r = 80, T = 298, z = 1, C_H = 4 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2$

Η εκφόρτιση/φόρτιση υπό σταθερό ρεύμα μιας ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας που ακολουθεί το μοντέλο του Stern θα υπακούει την παρακάτω σχέση:

$$\frac{dE}{dT} = - \frac{i_{app}[C_H + C_d(E)]}{C_H C_d(E)} \quad (2-6)$$

Στο Σχ. 2-4, παρουσιάζεται μια καμπύλη εκφόρτισης/φόρτισης για $C_H = 4 \times 10^{-5} \text{ F/cm}^2, \epsilon_r = 80, c = 0.01 \text{ M}$ και $i_{app} = \pm 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (θετικό για την εκφόρτιση, αρνητικό για την φόρτιση). Παρατηρούμε ότι η καμπύλη ακολουθεί την κλασσική καμπύλη φόρτισης/εκφόρτισης πυκνωτή, εκτός από τις περιοχές πλησίον των 3.5 s και 11.5 s όπου διακρίνουμε αλλαγή της κλίσης λόγω της μεταβολής της τιμής της χωρητικότητας για τιμές δυναμικού στην περιοχή των 0 V vs reference.



Σχήμα 2-4: Καμπύλη φόρτισης / εκφόρτισης για $C_H = 4 \times 10^{-5} F/cm^2$, $\epsilon_r = 80$, $c = 0.01 M$, $i_{app} = 10^{-5} A/cm^2$, $T = 298$, $z = 1$

2.1.3 ΚΥΚΛΙΚΗ ΦΟΡΤΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Συνήθη πειράματα για τον προσδιορισμό της χωρητικότητας βασίζονται στην κυκλική φόρτιση της διεπιφάνειας. Ας θεωρήσουμε λοιπόν την κυκλική φόρτιση μια ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας με ειδική χωρητικότητα C_H . Ας θεωρήσουμε επίσης ότι η συγκέντρωση στο διάλυμα είναι επαρκώς μεγάλη ώστε να αγνοηθεί η διάχυτη στοιβάδα. Η χωρητικότητα της διεπιφάνειας θα είναι $C = C_H \cdot A$, όπου A η επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Έτσι κατά τη σάρωση από το αρχικό δυναμικό προς το δυναμικό αναστροφής έχουμε για την ανοδική σάρωση,

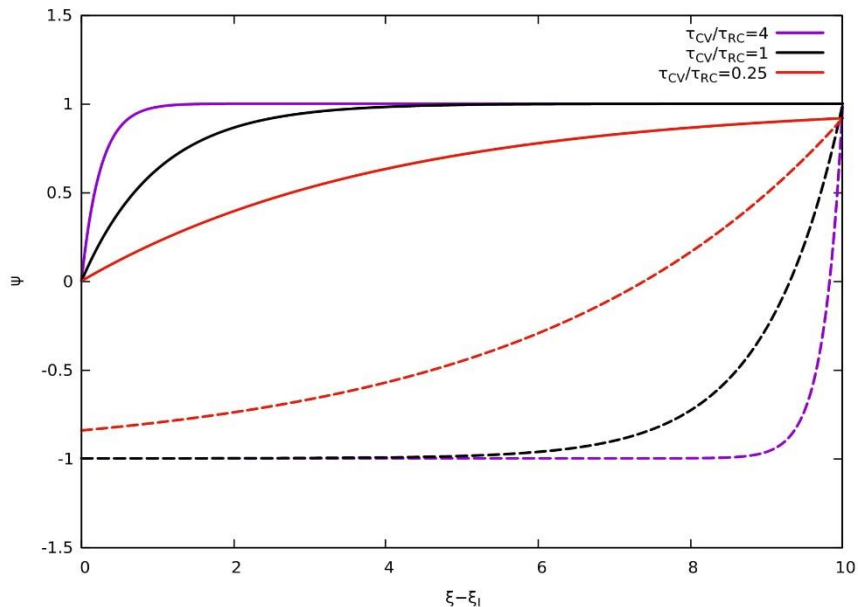
$$I = Cv - Cve^{-\frac{CR_s}{v} \cdot (V-V_1)} \quad (2-7)$$

και κατά την αντίστροφη σάρωση,

$$I = -Cv + Cve^{\frac{(V-V_1-2t_R)}{vCR_s}} (2e^{\frac{-t_R}{vCR_s}} - 1) \quad (2-8)$$

όπου $t_R = \frac{E_R - E_i}{v}$ ο χρόνος που απαιτείται για την αναστροφή του δυναμικού.

Στο Σχ. 2-5 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμογραφήματα για διαφορετικούς λόγους, τ_{cv}/τ_{RC} . Παρατηρούμε ότι όταν ο λόγος είναι μεγάλος, δηλαδή η χωρητικότητα και η ταχύτητα σάρωσης είναι μικρή, ο πυκνωτής φορτίζεται πολύ γρήγορα και το ρεύμα μεταβαίνει απότομα προς τις οριακές τιμές του. Η μετάβαση είναι πιο αργή για μικρότερους λόγους. Καθώς ο λόγος μικραίνει, παύει να παρατηρείται το οριακό ρεύμα καθώς εντός των ορίων δυναμικού που γίνεται η φόρτιση, ο πυκνωτής δεν προλαβαίνει να φορτιστεί πλήρως.



Σχήμα 2-5: Αδιάστατες καμπύλες κυκλικής φόρτισης της ηλεκτρικής διεπιφάνειας για διαφορετικούς λόγους τ_{cv}/τ_{RC} . Οι συνεχόμενες καμπύλες παριστάνουν την ανοδική σάρωση και οι διακεκομμένες την καθοδική, όπου $\psi = I/cv$, $\xi = FV/RT$, $\tau_{cv}/\tau_{RC} = 1/CR_s v$

2.1.4 ΑΥΤΟΕΚΦΟΡΤΙΣΗ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Στην περίπτωση που η διεπιφάνεια είναι ιδανικά πολούμενη, τότε μετά τη φόρτιση της σε δυναμικό E_i , το δυναμικό αυτό διατηρείται στο χρόνο. Επίσης, αν το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι σχετικά πυκνό, η χωρητικότητα είναι $C \approx C_H$, δηλαδή ανεξάρτητη του δυναμικού. Στην περίπτωση που στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορούν να συμβούν οξειδοαναγωγικές δράσεις, τότε η ηλεκτροχημική διεπιφάνεια μπορεί να αυτοεκφορτιστεί. Ας θεωρήσουμε ότι αυτή η οξειδοαναγωγική δράση ακολουθεί την γραμμικοποιημένη εξίσωση Butler – Volmer της μορφής,

$$i_F = \frac{Fi^0}{RT} E \quad (2.9)$$

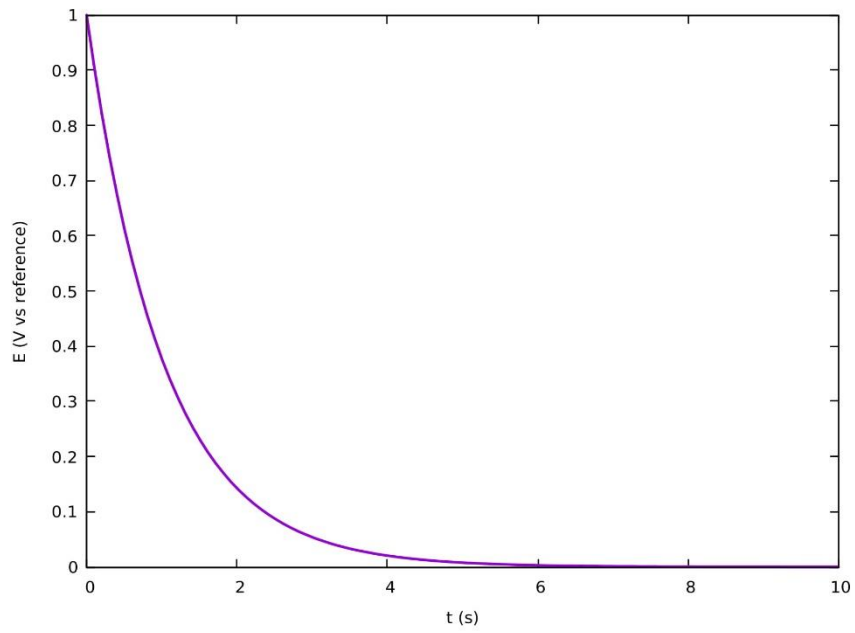
τότε η εκφόρτιση του πυκνωτή θα ακολουθεί τη σχέση,

$$C_H \frac{dE}{dt} = - \frac{Fi^0}{RT} E \quad (2.10)$$

Η λύση της εξίσωσης αυτής είναι,

$$E(t) = E_i e^{-\frac{Fi^0}{RT C_H} t} \quad 2.11$$

Στο Σχ. 2-6 παρουσιάζεται η καμπύλη αυτοεκφόρτισης για $i^0 = 10^{-6} A/cm^2$, $C_H = 4 \times 10^{-5} F/cm^2$, και $E_i = 1 V$. Παρατηρούμε την εκθετική μείωση του δυναμικού στο χρόνο. Ο ρυθμός της μεταβολής αυτής εξαρτάται από την ταχύτητα της οξειδοαναγωγικής δράσης (δηλαδή την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής) και την τιμή της ειδικής χωρητικότητας.



Σχήμα 2-6: Καμπύλη αυτοεκφόρτισης για $C_H = 4 \times 10^{-5} F/cm^2$, $i^0 = 10^{-6} A/cm^2$, $T = 298$, και $E_i = 1 V$.

Κεφάλαιο 3

3.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

3.1.1 ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ολόκληρη η συσκευή του υπερπυκνωτή μπορεί να θεωρηθεί ως δύο πυκνωτές σε σειρά, εφόσον η διεπιφάνεια του κάθε ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη αντιπροσωπεύει ουσιαστικά έναν πυκνωτή. Αν οι χωρητικότητες των δύο ηλεκτροδίων εκφραστούν ως C_1 και C_2 , αντίστοιχα, η συνολική χωρητικότητα (C_T) μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (3-1)$$

Για ένα συμμετρικό υπερπυκνωτή, δεδομένου ότι $C_1 = C_2$, η συνολική χωρητικότητα (C_T) θα ήταν το ήμισυ της χωρητικότητας του κάθε ηλεκτροδίου. Στην περίπτωση ενός ασύμμετρου υπερπυκνωτή, η C_T επηρεάζεται κυρίως από το ηλεκτρόδιο με τη μικρότερη χωρητικότητα [1].

3.1.2 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΙΣΧΥΟΣ

Όταν ένας ηλεκτροχημικός υπερπυκνωτής φορτιστεί, θα δημιουργηθεί μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων μια διαφορά δυναμικού (V). Η θεωρητική (μέγιστη) ενεργειακή πυκνότητα (E) και η πυκνότητα ισχύος (P) του ηλεκτρολυτικού κελιού μπορούν να εκφραστούν από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$E = \frac{1/2 C_T V^2}{m} \quad (3-2)$$

$$P = \frac{1}{1/4 m R_{cell}} V^2 \quad (3-3)$$

όπου R_{cell} είναι η ισοδύναμη αντίσταση (ESR) του κελιού. Η ενεργειακή πυκνότητα έχει γενικά μονάδες $W \cdot h/kg$ ενώ η πυκνότητα ισχύος έχει μονάδες W/kg . Αυτές οι δύο εξισώσεις αποδεικνύουν ότι η V , C_T και R_{cell} είναι σημαντικές μεταβλητές που καθορίζουν την απόδοση ενός υπερπυκνωτή. Προκειμένου να βελτιωθούν τόσο η πυκνότητα ενέργειας όσο και η ισχύς ενός υπερπυκνωτή, είναι απαραίτητη η αύξηση των τιμών της V και της C_T με ταυτόχρονη μείωση των τιμών της R_{cell} αλλά και της μάζας της συσκευής. Και η πυκνότητα ενέργειας όσο και η ισχύς είναι ανάλογες με το τετράγωνο της τάσης λειτουργίας, και η παράμετρος αυτή έχει τη μεγαλύτερη συμβολή στη βελτίωση της ισχύος και της ενεργειακής απόδοσης. Γενικά η μέγιστη τάση λειτουργίας ενός υπερπυκνωτή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το σταθερό ηλεκτροχημικό δυναμικό (ESPW) και το εύρος δυναμικού του ηλεκτρολύτη.

3.1.3 ΙΣΟΔΥΝΑΜΗ ΕΣΩΤΕΡΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ

Η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση (ESR) είναι μια σημαντική παράμετρος για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ισχύος του ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή η οποία, βάση και της σχέσης (3-3), δείχνει ότι η πυκνότητα ισχύος συνδέεται με την ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση με τρόπο αντιστρόφως ανάλογο. Όπως συμβαίνει και με άλλες συσκευές

αποθήκευσης ενέργειας οι υψηλές τιμές της ισοδύναμης εσωτερικής αντίστασης μειώνουν το ρυθμό φόρτισης/εκφόρτισης και οδηγούν σε χαμηλή πυκνότητα ισχύος. Επομένως, για ορισμένες εφαρμογές παλμικής ισχύος, η τιμή της ESR ενός υπερπυκνωτή τείνει να είναι σημαντικότερη από την τιμή της χωρητικότητας. Η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση είναι το άθροισμα των διαφόρων τύπων αντιστάσεων, συμπεριλαμβανομένων της εγγενούς αντίστασης του υλικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, της αντίστασης στη μεταφορά μάζας των ιόντων καθώς και της αντίστασης που εμφανίζεται στην επαφή μεταξύ του υποστρώματος και του υλικού του ηλεκτροδίου. Έχει προσδιορισθεί ότι η αντίσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και του ηλεκτρολύτη στο εσωτερικό των πόρων του υλικού του ηλεκτροδίου τείνουν να κυριαρχούν στη διαμόρφωση της τελικής ισοδύναμης αντίστασης, ειδικότερα όταν γίνεται χρήση μη υδατικών ηλεκτρολυτών, όπως οργανικοί ηλεκτρολύτες και ιοντικά υγρά. Επομένως, για την επίτευξη υψηλής πυκνότητας ισχύος από τον υπερπυκνωτή, είναι απαραίτητη η χρήση ενός ηλεκτρολύτη με υψηλή ιοντική αγωγιμότητα. Πρακτικά ωστόσο απαιτείται ένας συμβιβασμός μεταξύ της ιοντικής αγωγιμότητας και του δυναμικού λειτουργίας των ηλεκτρολυτών. Υδατικοί ηλεκτρολύτες, όπως το H_2SO_4 και το KOH , εμφανίζουν υψηλές ιοντικές αγωγιμότητες, αλλά ταυτόχρονα και χαμηλό εύρος δυναμικού λειτουργίας. Αντίθετα, οι μη υδατικοί ηλεκτρολύτες, προσφέρουν το πλεονέκτημα της υψηλής τάσης λειτουργίας, όμως η ιοντική αγωγιμότητα τους είναι τουλάχιστον κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή των υδατικών ηλεκτρολυτών, με αποτέλεσμα υψηλότερες τιμές ESR, και ταυτόχρονα μείωση της πυκνότητας ισχύος. Επομένως είναι απαραίτητη η ανάπτυξη ηλεκτρολυτών που να συνδυάζουν την υψηλή τάση λειτουργίας και τη μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα [1].

3.1.4 ΚΥΚΛΟΣ ΖΩΗΣ

Ο κύκλος ζωής, είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους για την εκτίμηση της συνολικής απόδοσης των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών. Οι διαδικασίες δοκιμής για την ανάλυση της σταθερότητας του ηλεκτροδίου περιλαμβάνουν τις συνεχείς φορτίσεις/εκφορτίσεις του ηλεκτροδίου σε συγκεκριμένο ηλεκτρολύτη και τη σύγκριση της αρχικής και τελικής χωρητικότητας μετά το πέρας της δοκιμής. Για παράδειγμα, οι υπερπυκνωτές διπλού στρώματος, όπου βασικό υλικό των ηλεκτροδίων είναι ο άνθρακας, εμφανίζουν γενικά πολύ υψηλή σταθερότητα όταν υποβάλλονται σε επαναλαμβανόμενες κυκλικές δοκιμές. Ωστόσο, στην περίπτωση των ψευδοπυκνωτών, όπου λαμβάνουν χώρα φαρανταϊκές δράσεις ψευδοχωρητικού χαρακτήρα, η αντοχή στις κυκλικές δοκιμές γενικά μειώνεται λόγω της μη ιδανικής αντιστρεψιμότητας των οξειδοαναγωγικών δράσεων που προκύπτουν από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του ηλεκτρολύτη και των υλικών των ηλεκτροδίων. Στην πραγματικότητα, ο κύκλος ζωής του ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως το υλικό των ηλεκτροδίων, η φύση του ηλεκτρολύτη, ο ρυθμός φόρτισης/εκφόρτισης, η τάση λειτουργίας και η θερμοκρασία [1].

3.1.5 ΡΥΘΜΟΣ ΑΥΤΟΕΚΦΟΡΤΙΣΗΣ

Ένα σημαντικό θέμα που αφορά την απόδοση των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών είναι ο ρυθμός αυτοεκφόρτισης, ο οποίος σχετίζεται με τις απώλειες στη τάση ενός φορτισμένου ηλεκτροδίου για μια χρονική περίοδο αποθήκευσης. Κατά τη διαδικασία της αυτοεκφόρτισης, η διαρροή ρεύματος οδηγεί σε μείωση της τάσης του κελιού, η οποία με τη σειρά της μπορεί να περιορίσει τη χρήση του ηλεκτροχημικού υπερπυκνωτή για ορισμένες εφαρμογές που απαιτούν σταθερή ποσότητα ηλεκτρικής ενέργειας για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα. Αρκετές υποθέσεις έχουν διατυπωθεί για να εξηγήσουν την πτώση τάσης κατά τη διαδικασία της αυτοεκφόρτισης, αλλά τα δεδομένα συγκλίνουν στο γεγονός ότι ο μηχανισμός της αυτοεκφόρτισης εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ηλεκτρολύτη και τις πιθανές προσμίξεις του καθώς και από τυχόν υπολειμματικά αέρια [1].

3.1.6 ΘΕΡΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Οι περισσότερες εφαρμογές των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών εμφανίζονται στη θερμοκρασιακή περιοχή από -30 °C έως 70 °C, και ως εκ τούτου η πιθανή επέκταση του υπάρχοντος θερμοκρασιακού εύρους λειτουργίας των υπερπυκνωτών μπορεί να διευρύνει ακόμη περισσότερο το πεδίο εφαρμογής τους. Για παράδειγμα, τα περισσότερα ηλεκτρονικά συστήματα που σχετίζονται με διαστημικές εφαρμογές, απαιτείται να λειτουργούν σε ιδιαίτερα χαμηλές θερμοκρασίες έως και -55 °C. Από την άλλη πλευρά, οχήματα που βασίζονται σε κυψέλες καυσίμου, μπορεί να απαιτούν υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας για τους υπερπυκνωτές. Η θερμοκρασία λειτουργίας μπορεί να επηρεάσει πολλές από τις ιδιότητες των πυκνωτών, όπως η πυκνότητα ενέργειας και ισχύος, η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση και ο ρυθμός αυτοεκφόρτισης [1].

3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ

Ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός των υπερπυκνωτών που βασίζονται σε αγωγίμα πολυμερή πραγματοποιείται κατά βάση με τη χρήση των εξής τεχνικών:

- (α) Φόρτιση – εκφόρτιση (charge – discharge)
- (β) Κυκλική βολταμετρία (cyclic voltammetry)
- (γ) Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης (Electrochemical impedance spectroscopy)

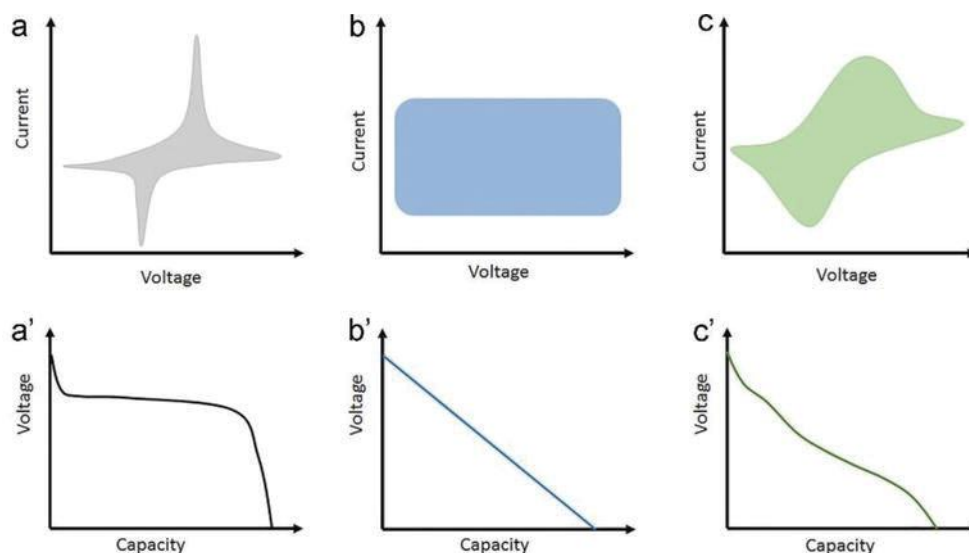
Στην πραγματικότητα, αυτές οι τεχνικές λειτουργούν συμπληρωματικά στο πλαίσιο του σχεδιασμού των υπερπυκνωτών, εφόσον η κάθε τεχνική εμφανίζει τα δικά της ξεχωριστά πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα η τεχνική της φόρτισης – εκφόρτισης, με χρήση κατάλληλης διάταξης τριών ηλεκτροδίων (ηλεκτρόδιο εργασίας, αναφοράς και βοηθητικό ηλεκτρόδιο) χρησιμοποιείται προκειμένου να ληφθούν αξιόπιστες προκαταρκτικές εκτιμήσεις της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου. Η κυκλική βολταμετρία παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις αντιστρέψιμες οξειδοαναγωγικές δράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ του ψευδοχωρητικού υλικού του ηλεκτροδίου και συγκεκριμένου ηλεκτρολύτη και γενικότερα για το κύκλο ζωής του ηλεκτροδίου. Η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία εμπέδησης, έχει τη δυνατότητα ακριβούς εκτίμησης της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου, αλλά επίσης βοηθά στην κατανόηση των αλληλεπιδράσεων των διεπιφανειών του συστήματος.

Οι τιμές της χωρητικότητας που υπολογίζονται με τη χρήση αυτών των τεχνικών σε σύστημα τριών ηλεκτροδίων, αποτελούν κατά προσέγγιση εκτιμήσεις καθώς εξαρτώνται από τις λειτουργικές μεταβλητές (ρυθμός σάρωσης στην κυκλική βολταμετρία, πυκνότητα ρεύματος και άλλα). Στην πραγματικότητα, οι τιμές της χωρητικότητας διαφοροποιούνται σε συστήματα δύο ηλεκτροδίων, εφόσον ένα τέτοιο σύστημα αποτελείται ουσιαστικά από δύο υπερπυκνωτές σε σειρά. Σε αυτή τη περίπτωση η κατασκευή κατάλληλων συσκευών και η δοκιμή τους υπό συγκεκριμένες συνθήκες φόρτισης – εκφόρτισης, αποτελεί και το μοναδικό κριτήριο για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας και της σταθερότητας του υπερπυκνωτή.

Παρόλο που η τιμή της χωρητικότητας αποτελεί το πιο ουσιαστικό από τα κριτήρια για το σχεδιασμό των υπερπυκνωτών, εντούτοις δεν είναι και το μοναδικό καθώς και άλλες ιδιότητες όπως η πυκνότητα ισχύος, η ενεργειακή πυκνότητα και ο αριθμός των επαναλαμβανόμενων κύκλων είναι επίσης κρίσιμοι παράγοντες.

3.2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΟΡΤΙΣΗΣ – ΕΚΦΟΡΤΙΣΗΣ

Στα συγκεκριμένα πειράματα πραγματοποιείται φόρτιση του ηλεκτροδίου, ποτενσιοστατικά ή γαλβανοστατικά, με παράλληλη καταγραφή του χρόνου και στη συνέχεια ακολουθεί γαλβανοστατική αποφόρτιση του ηλεκτροδίου επίσης με καταγραφή του χρόνου.



Εικόνα 3-1. Ενδεικτικό κυκλικό βολταμογράφημα και καμπύλη αποφόρτισης για διάφορους τύπους συσκευών αποθήκευσης ενέργειας.

Στα σχήματα της Εικ 3-1. , παρατηρείται το κυκλικό βολταμογράφημα αλλά και η γαλβανοστατική αποφόρτιση a, a') ενός συσσωρευτή, b, b') ενός ιδανικού πυκνωτή, και c, c') ενός ψευδοχωρητικού υπερπυκνωτή. Προκύπτει ότι η καμπύλη αποφόρτισης ενός ψευδοπυκνωτή, μπορεί με καλή προσέγγιση να θεωρηθεί γραμμική. Η γραμμική προσέγγιση κατά την εκτέλεση της γαλβανοστατικής αποφόρτισης δίνει τη δυνατότητα για έναν έμμεσο υπολογισμό της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου [9].

3.2.2. ΚΥΚΛΙΚΗ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑ

Η κυκλική βολταμετρία είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται συνήθως για την έρευνα των διαδικασιών μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ωστόσο στην ανάλυση των υπερπυκνωτών είναι χρήσιμη για:

- (i) την επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη
- (ii) την εξακρίβωση της σταθερότητας του ηλεκτροδίου
- (iii) τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη

Όπως είναι γνωστό, το εύρος δυναμικού πρέπει να είναι μεγάλο στο κυκλικό βολταμετρικό πείραμα και επομένως οργανικοί ηλεκτρολύτες προτιμώνται περισσότερο, εφόσον οι υδατικοί ηλεκτρολύτες περιορίζουν το εύρος δυναμικού. Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μπορεί να προκύψει από το κυκλικό βολταμογράφημα μέσω του κατάλληλου υπολογισμού της επιφάνειας της ανοδικής περιοχής στο διάγραμμα $I=f(t)$. Η τιμή της χωρητικότητας που υπολογίζεται από το κυκλικό βολταμογράφημα εξαρτάται από το ρυθμό σάρωσης (scan rate) και με αυτόν τον τρόπο, ο ρυθμός σάρωσης αποτελεί μια μεταβλητή ελέγχου του πειράματος [3], [9].

3.2.3 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΗΣ ΕΜΠΕΔΗΣΗΣ

Μία από τις βασικές ηλεκτροχημικές τεχνικές μελέτης των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών αποτελεί η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης. Κατά την τεχνική αυτή, μετράται η εμπέδηση ηλεκτροχημικών συστημάτων και η εξάρτηση αυτής από τη συχνότητα. Πρακτικά, καταγράφεται, κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, η απόκριση του προς μελέτη συστήματος όταν σε αυτό εφαρμόζεται ένα περιοδικό σήμα δυναμικού, μικρού πλάτους. Ως εμπέδηση ορίζεται ο λόγος της τάσης προς την ένταση ηλεκτρικού ρεύματος για μία συγκεκριμένη συχνότητα εναλλασσόμενου ρεύματος. Η εμπέδηση αναπαρίσταται ως μιγαδικός αριθμός, ο οποίος στην καρτεσιανή μορφή του, το πραγματικό μέρος αντιστοιχεί στην ωμική συνιστώσα της αντίστασης ενώ το φανταστικό μέρος αντιστοιχεί στην επαγωγική ή στην χωρητική συνιστώσα της αντίστασης. Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης μπορεί να προσφέρει πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά της ηλεκτροχημικής διεπιφάνειας και τις αντιδράσεις που συμβαίνουν σε αυτήν [8].

Η αναπαράσταση των δεδομένων της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας:

- (i) Διάγραμμα Nyquist, δηλαδή αναπαράσταση του φανταστικού ως προς το πραγματικό μέρος της εμπέδησης ($-Z''$ ως προς Z'),
- (ii) Διάγραμμα γωνίας φάσης Bode (θ ως προς $\log \omega$) και
- (iii) Διάγραμμα Bode ($|Z|$ ως προς $\log \omega$)

Ωστόσο, για την εκτίμηση της χωρητικότητας χαράσσεται η μεταβολή του φανταστικού μέρους της εμπέδησης ($-Z''$) ως προς την αντίστροφη συχνότητα ($1/f$) για τον υπολογισμό της κλίσης μέσω της σχέσης [8]:

$$\frac{d(-Z'')}{d(1/f)} = \frac{1}{2\pi C} \quad (3-4)$$

όπου f υποδηλώνει τη συχνότητα. Η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης αποτελεί την ακριβέστερη μέθοδο υπολογισμού της χωρητικότητας του υπερπυκνωτή και ταυτόχρονα οδηγεί σε συμπεράσματα αναφορικά με την ιδανικότητα ενός υπερπυκνωτή. Όμως αποτελεί μια χρονοβόρα μέθοδος υπολογισμού, στην περίπτωση που τα μετρούμενα συστήματα εμφανίζουν μεγάλες τιμές χωρητικότητας.

Κεφάλαιο 4

4.1 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΘΕΤΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ

4.1.1 ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακό ποτενσιοστάτη τύπου BANK Electronik με τη βοήθεια γεννήτριας και το εκάστοτε γράφημα καταγράφηκε με κατάλληλο πρόγραμμα σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Στον ίδιο ποτενσιοστάτη πραγματοποιήθηκαν και οι δοκιμές της κυκλικής βολταμετρίας (CV), με σκοπό την αξιολόγηση του πολυμερικού φιλμ που είχε ήδη συντεθεί.

Αντίστοιχα, σε ποτενσιοστάτη - γαλβανοστάτη πραγματοποιήθηκαν δοκιμές της φόρτισης – εκφόρτισης των ηλεκτροδίων, για τον υπολογισμό της χωρητικότητας αλλά και ως γενική αξιολόγηση τόσο των ηλεκτροδίων όσο και όλου του συστήματος ηλεκτρόδια – ηλεκτρολύτης εν γένει. Οι δοκιμές φόρτισης - εκφόρτισης, καταγράφησαν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη βοήθεια του προγράμματος PowerSuite. Οι πειραματικές τιμές που καταγράφησαν σε κάθε περίπτωση επεξεργάστηκαν στο περιβάλλον αριθμητικής υπολογιστικής MATLAB, με χρήση του οποίου πραγματοποιήθηκε η χάραξη των διαγραμμάτων.

Παρόλο που για την αξιολόγηση των υπερπυκνωτών η τεχνική της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης είναι μια εκ των μεθόδων που χρησιμοποιείται ευρύτατα, στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας έγινε μόνο περιορισμένη χρήση αυτής της τεχνικής. Αυτό συνέβη διότι οι πολύ υψηλές τιμές χωρητικότητας που εμφανίζουν τα ηλεκτρόδια του υπερπυκνωτή απαιτούν πολύ μεγάλο χρόνο υπολογισμού (>48h) για κάθε μέτρηση. Υπό αυτό το πρίσμα, επιλέχθηκε ο έμμεσος τρόπος υπολογισμού της χωρητικότητας των ηλεκτροδίων καθώς και της εσωτερικής αντίστασης (ESR) μέσω των διαγραμμάτων αποφόρτισης και της πτώσης τάσης αντίστοιχα. Ο έμμεσος υπολογισμός μάλιστα διευκολύνεται από το γεγονός της, κατά προσέγγιση, ιδανικής αποφόρτισης σε ευθεία γραμμή, όπως προβλέπεται και θεωρητικά.

Εμφανίζεται επίσης η διάταξη στην οποία πραγματοποιείται ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός, Εικ. 4-1. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς (reference electrode) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο Ag/AgCl κορεσμένο σε KCl, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο (counter electrode) χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο άνθρακα. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας (working electrode) χρησιμοποιείται η εκάστοτε επιφάνεια στην οποία πραγματοποιείται ο πολυμερισμός.

Χρησιμοποιήθηκαν επίσης ανιλίνη ($C_6H_5NH_2$, ACS reagent, $\geq 99.5\%$), H_2SO_4 (ACS reagent, 95.0-98.0%), HCl (ACS reagent, 37%), αιθανονιτρίλιο (CH_3CN dried, max 0.005% H_2O), NBu_4PF_6 (98.0%), $K_3Fe(CN)_6$ (ACS reagent, $\geq 99.0\%$), πυρρόλη (C_4H_4NH), Na_2SO_4 , APS (Ammonium persulfate), $FeCl_3$, SnO_2 , MWCNT (Multi-walled carbon nanotubes), SDS (Sodium dodecyl sulfate), υδροκινόνη ($C_6H_6O_2$), $LiClO_4$, Teflon (PTFE), EDOT ($C_2H_4O_2C_4H_2S$).



Εικόνα 4-1. Διάταξη τριών ηλεκτροδίων για την πραγματοποίηση του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού.

Η ηλεκτροχημική σύνθεση της πολυανιλίνης πραγματοποιήθηκε με τρεις μεθόδους:

- (α) κυκλική βολταμετρία (επιβολή γραμμικά μεταβαλλόμενου δυναμικού μεταξύ δύο ορίων),
- (β) ποτενσιοστατικά (επιβολή σταθερού δυναμικού) και
- (γ) γαλβανοστατικά (επιβολή σταθερού ρεύματος).

Στις περισσότερες των περιπτώσεων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας. Δοκιμές σύνθεσης πραγματοποιήθηκαν με επιτυχία σε μια σειρά από μεταλλικά υποστρώματα (metal substrates), όπως:

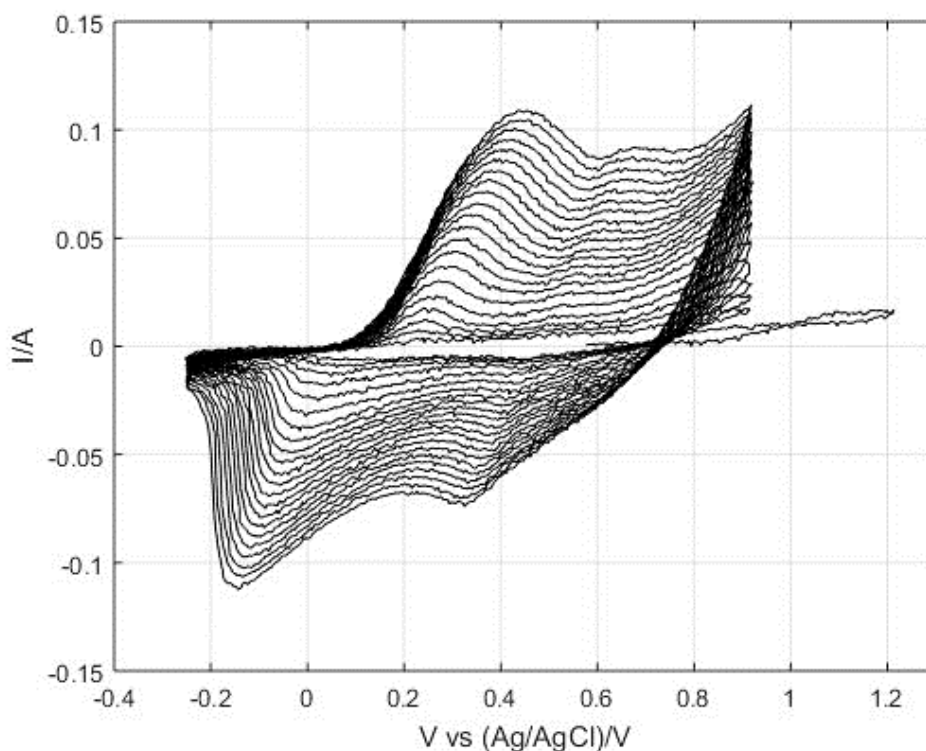
- (α) έλασμα λευκόχρυσου (Pt foil),
- (β) πλέγμα λευκόχρυσου (Pt mesh),
- (γ) έλασμα MMO (Mixed Metal Oxides),
- (δ) έλασμα ανοξείδωτου χάλυβα τύπου 304 (SS 304) και
- (ε) έλασμα νικελίου (Ni).

Στην περίπτωση της κυκλικής βολταμετρίας, τα όρια του δυναμικού επιλέχθηκαν μεταξύ των τιμών δυναμικού $E_{init} = -0.25 \text{ V}$ ή -0.2 V και $E_{rev} = 0.9 \text{ V}$ για τις επιφάνειες του λευκόχρυσου και $E_{init} = -0.35 \text{ V}$ ή -0.3 V και $E_{rev} = 1 \text{ V}$ για τις επιφάνειες MMO. Και στις δυο περιπτώσεις τα όρια του 1ου κύκλου εκτείνονταν έως την τιμών $E_{rev} = 1.2 \text{ V}$. Τα ηλεκτρόδια συντίθενται κατά τη διάρκεια 15 έως και 20 κύκλων δυναμικού με ρυθμό σάρωσης 50 mV/s . Ρυθμός σάρωσης 50 mV/s εφαρμόζεται και στις κυκλικές δοκιμές των ηλεκτροδίων στους διάφορους τύπους ηλεκτρολυτών. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα είχε συγκέντρωση 1 M ως προς H_2SO_4 και 0.2 M ως προς ανιλίνη.

Το εμβαδό των διαφόρων ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πιν. 4-1.

Πίνακας 4-1. Τύποι επιφανειών πολυμερισμού και το αντίστοιχο εμβαδόν τους.

ΤΥΠΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	ΕΜΒΑΔΟΝ ΕΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ (Α)
Έλασμα Pt	1.767 cm ²
Έλασμα ΜΜΟ	4 cm ²
Πλέγμα λευκόχρυσου	3 cm ²
Επιφάνεια ανοξειδωτου χάλυβα	4 cm ²

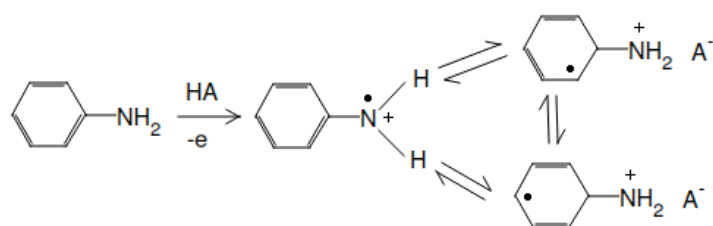


Σχήμα 4-1. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια ελάσματος λευκόχρυσου. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 20 κύκλους με όρια -0.25 V έως και 0.9 V. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H₂SO₄ – 0.2 M C₆H₅NH₂.

Στο Σχ. 4-1 παρουσιάζεται το κυκλικό βολταμογράφημα κατά τον ηλεκτροχημικό πολυμερισμό της ανιλίνης σε έλασμα λευκόχρυσου. Θετικά (ανοδικά) ρεύματα αντιστοιχούν στις διεργασίες οξείδωσης του μονομερούς σε πολυμερές, ενώ αρνητικά (καθοδικά) ρεύματα αντιστοιχούν στην αναγωγή του σχηματισμένου πολυμερούς.

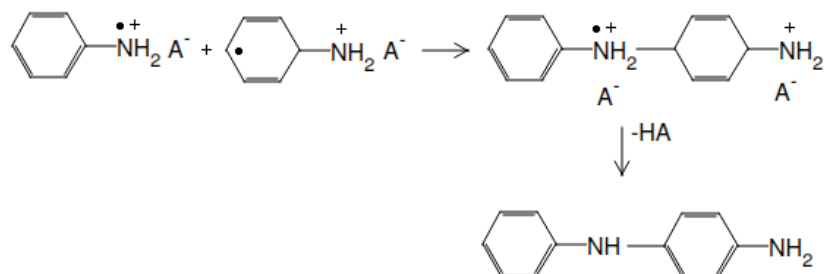
Στο σχήμα αυτό παρατηρείται η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών στο κυκλικό βολταμογράφημα του αγώγιμου πολυμερούς σε όξινο ηλεκτρολύτη. Επίσης η παρατηρούμενη αύξηση των τιμών του ρεύματος ύστερα από κάθε κύκλο υποδηλώνει και την συνεχή αύξηση της ποσότητας του πολυμερικού φιλμ στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή η ένταση του ρεύματος αυξάνεται καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων.

Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός της ανιλίνης είναι μία αντίδραση πολλαπλών σταδίων. Κατά το πρώτο στάδιο, συμβαίνει η ανοδική οξείδωση του μονομερούς μέσω μίας αντίδρασης ενός ηλεκτρονίου,

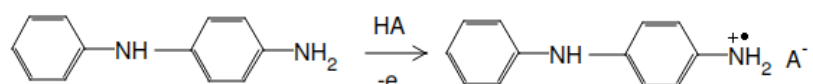


όπου HA, το οξύ που βρίσκεται στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Παρατηρούμε ότι κατά το στάδιο αυτό σχηματίζεται μία ελεύθερη ρίζα.

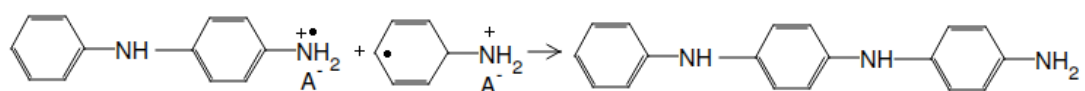
Κατά το δεύτερο στάδιο, συμβαίνει σύζευξη των ελευθέρων ριζών που οδηγεί στη δημιουργία του διμερούς της ανιλίνης.



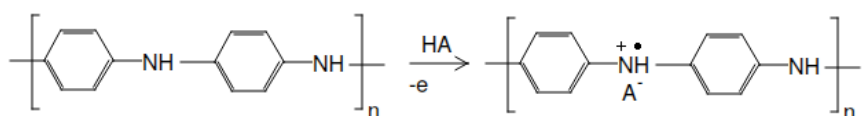
Στην συνέχεια, κατά το τρίτο στάδιο, το διμερές μετατρέπεται στην αντίστοιχη ελεύθερη ρίζα μέσω της ανοδικής οξειδωσης ενός ηλεκτρονίου,



η οποία αντιδρά με την ελεύθερη ρίζα του μονομερούς και προκύπτει το τριμερές της ανιλίνης,

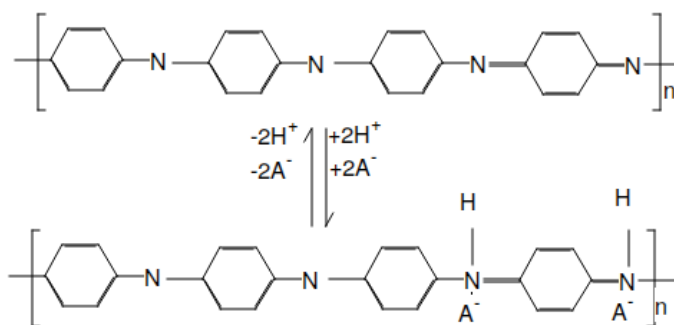


Η αλληλουχία των παραπάνω αντιδράσεων συνεχίζεται ώστε να δημιουργηθεί το πολυμερές της ανιλίνης (πολυανιλίνη) το οποίο μπορεί να οξειδωθεί παρουσία το ανιόντος πρόσμειξης (dopant), A⁻,



Η πολυανιλίνη (βάση) βρίσκεται σε ισορροπία με το άλας της πολυανιλίνης, όπως φαίνεται παρακάτω,

Βάση της κυανής εμεραλδίνης

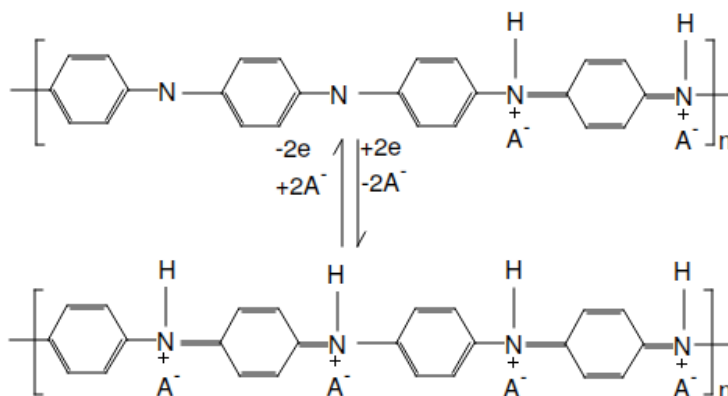


Άλας της πράσινης εμεραλδίνης

Σύμφωνα με την ισορροπία αυτή, σε όξινο περιβάλλον αναμένεται το άλας της πολυανιλίνης, γνωστή και ως πράσινη εμεραλδίνη, λόγω του χαρακτηριστικού πράσινου χρώματος που έχει. Το άλας της πράσινης εμεραλδίνης είναι αγώγιμο.

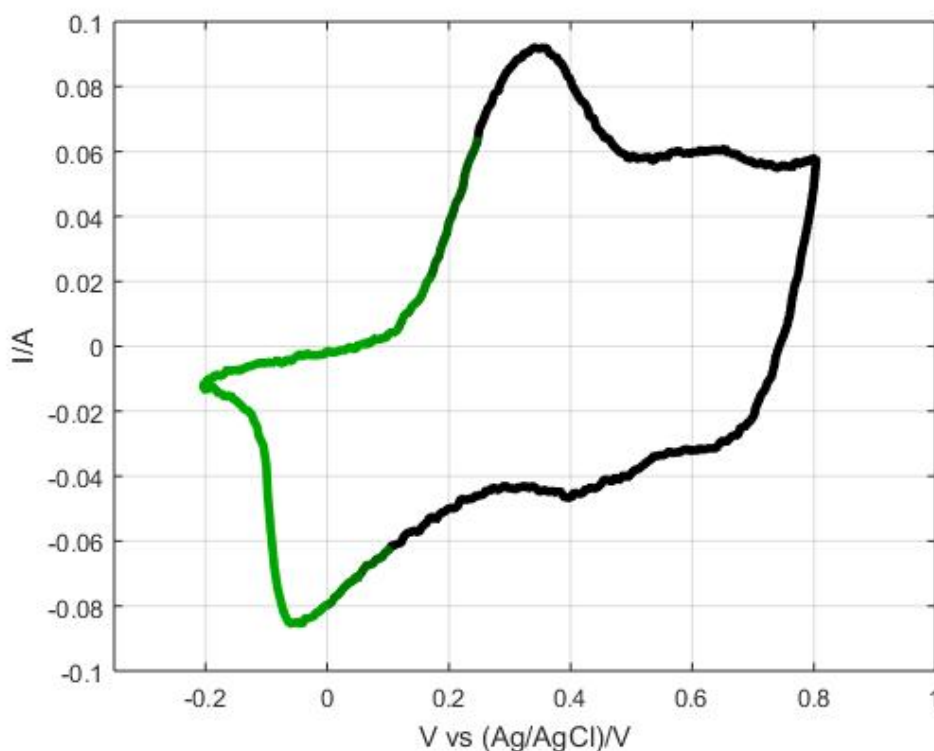
Το άλας της πράσινης εμεραλδίνης μπορεί να οξειδωθεί προς το άλας της σκούρας κυανής περνιγρανιλίνης (με χρώμα πολύ σκούρο κυανό, σχεδόν μαύρο). Αντίστροφα, η αναγωγή του άλατος της περνιγρανιλίνης οδηγεί σε άλας της πράσινης εμεραλδίνης.

Άλας της πράσινης εμεραλδίνης

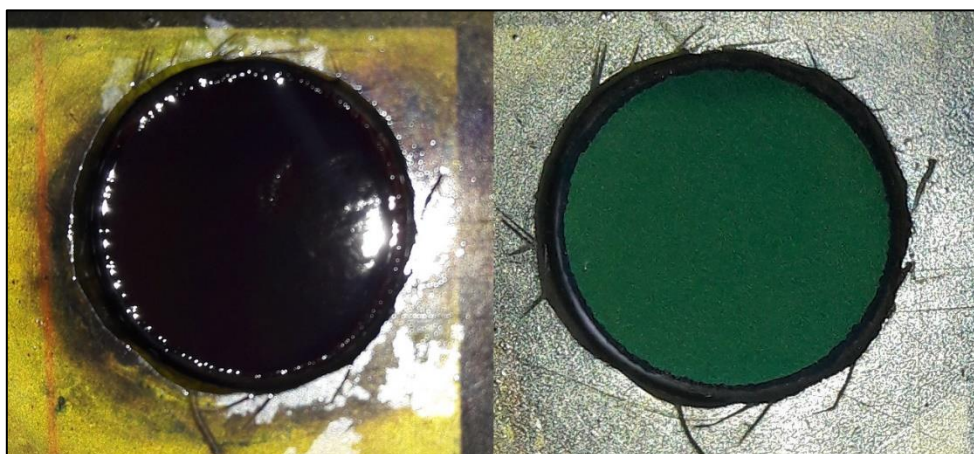


Άλας της σκούρης κυανής περνιγρανιλίνης

Έτσι, καθώς το πολυμερές της ανιλίνης οξειδοαναγεται, μεταβαίνει από την ανηγμένη στην οξειδωμένη κατάσταση και αντίστροφα, εμφανίζοντας διαφορετικό χαρακτηριστικό χρωματισμό σε κάθε κατάσταση, όπως φαίνεται στο Σχ. 4-2 και την αντίστοιχη Εικ. 4-2. Να σημειωθεί ότι το κυκλικό βολταμογράφημα του Σχ. 4-2 αφορά της οξειδοαναγωγή ενός ηλεκτροδίου πολυανιλίνης (μετά το πέρας του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού κι απουσία μονομερούς στο όξινο διάλυμα).

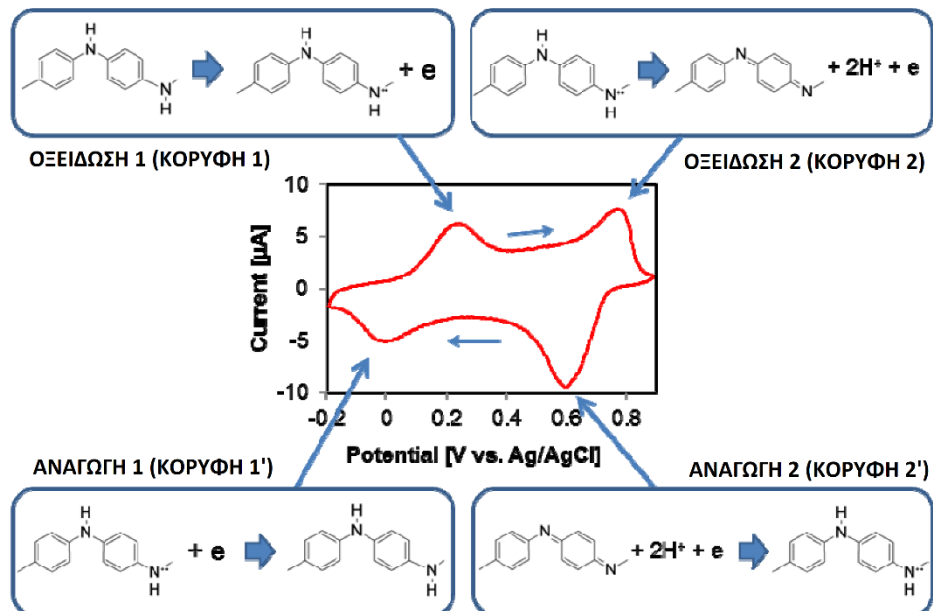


Σχήμα 4-2. Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου Pt - PANi σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M. Εμφανίζονται τα όρια του δυναμικού στα οποία η πολυανιλίνη μεταβαίνει από την ανοικτή πράσινη στην μαύρη μορφή και εναλλάξ.



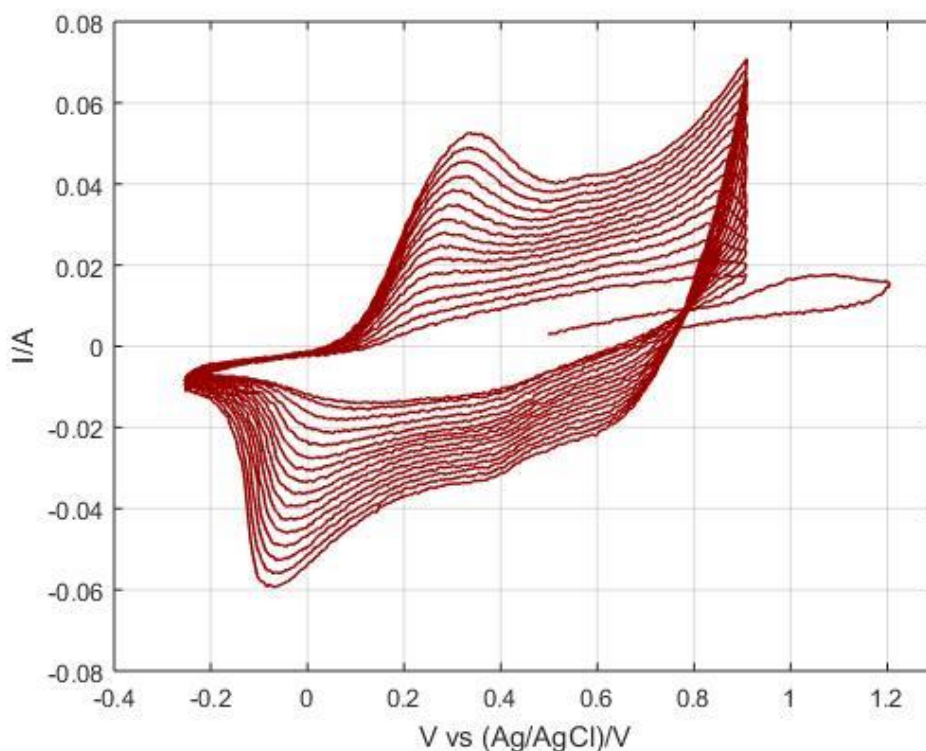
Εικόνα 4-2. Το ηλεκτρόδιο Pt – PANi όπως εμφανίζεται μετά το πέρας του πολυμερισμού στην οξειδωμένη (μαύρη) και στην ανηγμένη (ανοικτή πράσινη) μορφή.

Ο μηχανισμός που περιγράφεται παραπάνω, συνδέεται με το κυκλικό βολταμογράφημα του πολυμερούς σε όξινο ηλεκτρολύτη με βάση το διάγραμμα, Εικ. 4-3. Παρατηρείται ότι ο μηχανισμός της οξειδοαναγωγής του άλατος πραγματοποιείται σε δύο διακριτά στάδια, τα οποία γίνονται ορατά στο κυκλικό βολταμογράφημα ως ζεύγη κορυφών στην ανοδική αλλά και στη καθοδική περιοχή.

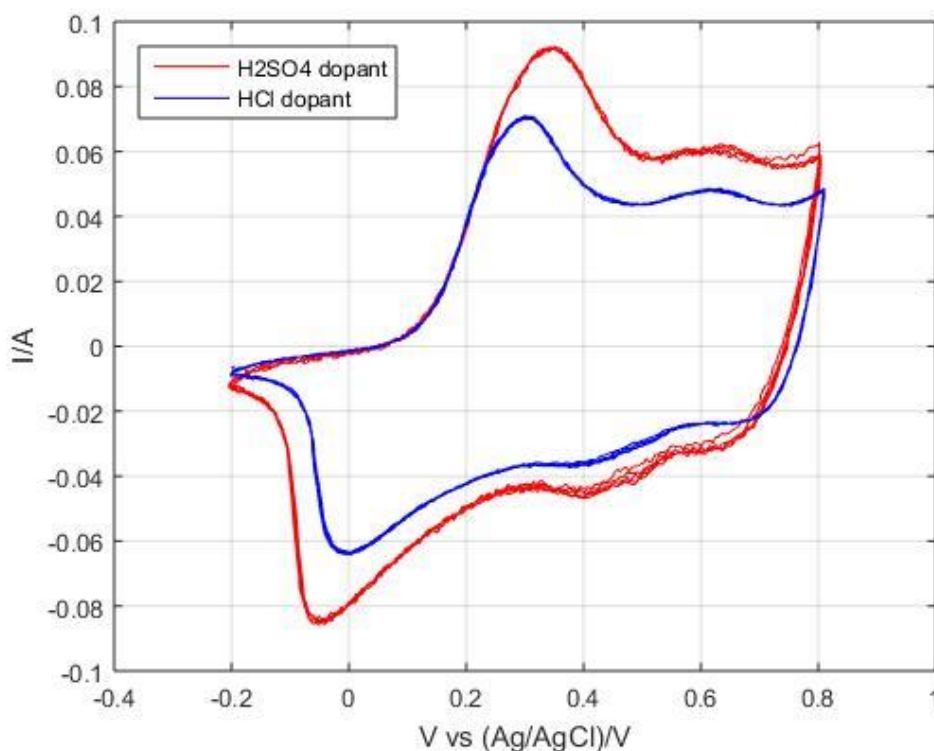


Εικόνα 4-3. Συσχέτιση των κορυφών του κυκλικού βολταμογραφήματος της πολυανιλίνης σε όξινο περιβάλλον με το μηχανισμό της διαδικασίας προσμίξεως και την ακόλουθη μεταβολή του χρωματισμού [16].

Η επίδραση του ιόντος πρόσμιξης (dopant ion) μπορεί να διερευνηθεί αν επιλεγεί άλλο οξύ για το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Στο Σχ. 4-3 παρουσιάζεται ο κυκλικό βολταμογράφημα κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό σε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 1 M ως προς υδροχλωρικό οξύ και 0.2 M ως προς ανιλίνη. Προφανώς, στην περίπτωση αυτή, το ιόν πρόσμιξης είναι το Cl⁻ αντί του SO₄²⁻.



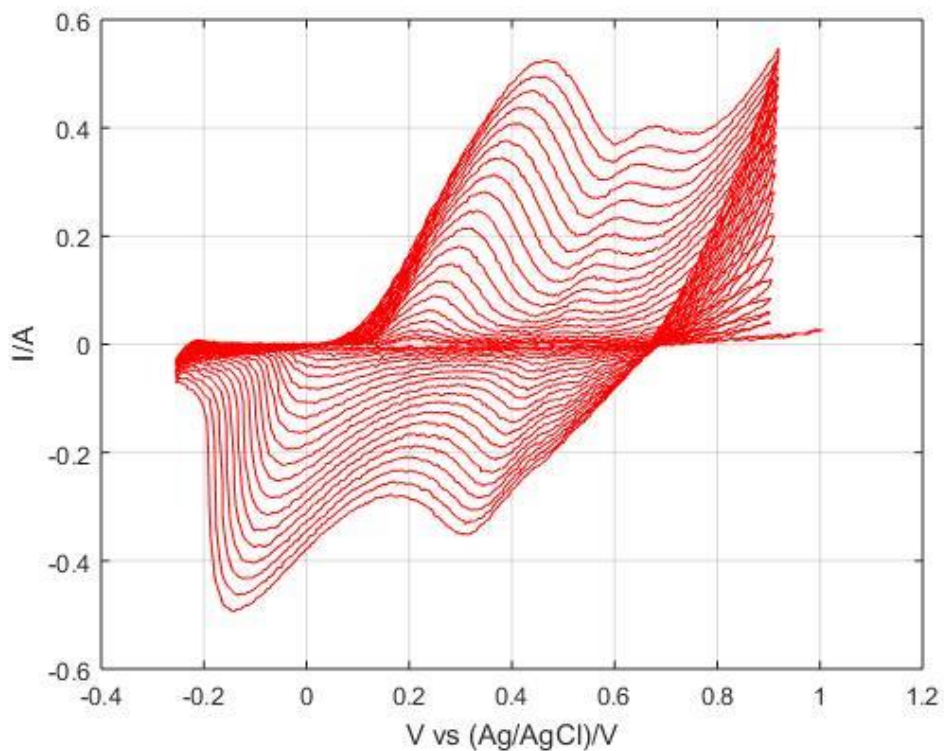
Σχήμα 4-3. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια ελάσματος λευκόχρυσου. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 15 κύκλους με όρια - 0.25 V έως και 0.9 V. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M HCl – 0.2 M C₆H₅NH₂.



Σχήμα 4-4. Συγκριτικό κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια ελάσματος λευκόχρυσου ύστερα από 5 κύκλους σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M. Και τα δύο ηλεκτρόδια έχουν συντεθεί ύστερα από 15 κύκλους με όρια -0.25 V έως και 0.9 V. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M $C_6H_5NH_2$ στην πρώτη περίπτωση (κόκκινη καμπύλη) και 1 M HCl – 0.2 M $C_6H_5NH_2$ στη δεύτερη περίπτωση (μπλε καμπύλη).

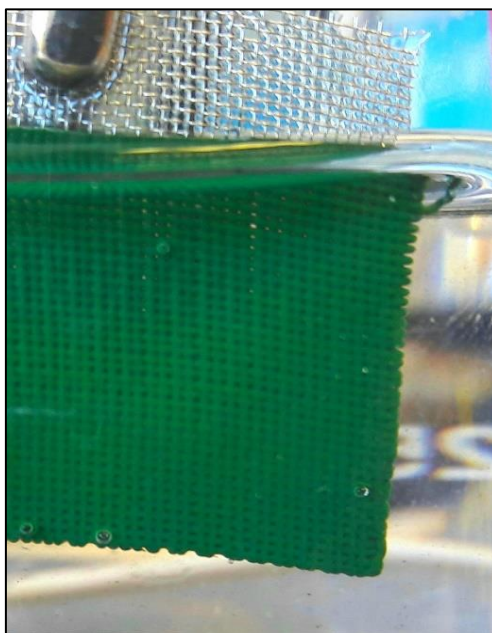
Με βάση το Σχ. 4-1, Σχ. 4-2, αλλά και το συγκριτικό διάγραμμα του Σχ. 4-4, παρατηρείται η μεγάλη ομοιότητα του κυκλικού βολταμογραφήματος στις δύο περιπτώσεις, γεγονός που αποσυνδέει το μηχανισμό σχηματισμού του πολυμερούς από τον τύπο του ιόντος προσμίξεως. Επίσης είναι εμφανείς οι υψηλότερες τιμές ρεύματος που εμφανίζονται στην περίπτωση του θειϊκού οξέος ως ιόντος προσμίξεως, Σχ. 4.4, γεγονός που συνδέεται άμεσα με την οξειδοαναγωγική δράση του πολυμερούς που γίνεται αντιληπτή ως χωρητικότητα.

Πολυμερισμός της ανιλίνης πραγματοποιήθηκε και σε επιφάνεια λευκόχρυσου υπό μορφή πλέγματος (Pt mesh), Σχ. 4-5. Η μεταλλική επιφάνεια υπό μορφή πλέγματος (metal mesh) καθώς επίσης και η σπογγοειδής μεταλλική επιφάνεια (metal foam) προτιμώνται στην πράξη σε σύγκριση με τα λεπτά μεταλλικά ελάσματα (metal foils) και χρησιμοποιούνται ευρέως σε εμπορικές εφαρμογές, καθώς η μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που εξασφαλίζεται από τη μορφολογία αυτών των υποστρωμάτων, διαθέτει μεγαλύτερη ποσότητα ενεργού υλικού ανά μονάδα επιφανείας προς αντίδραση -στη συγκεκριμένη περίπτωση για την οξειδοαναγωγή του πολυμερούς- και άρα κρίνονται ως πιο αποτελεσματικά υποστρώματα.



Σχήμα 4-5. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια πλέγματος λευκόχρυσου. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 20 κύκλους με όρια - 0.25 V έως και 0.9 V. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M $C_6H_5NH_2$.

Υπολογίζεται ότι η μέγιστη τιμή ρεύματος I_{max} ανά μονάδα επιφανείας, είναι 85.9 mA/cm^2 για την περίπτωση του φύλλου λευκόχρυσου και 91.25 mA/cm^2 για το πλέγμα λευκόχρυσου. Στον υπολογισμό του εμβαδού του πλέγματος έχει ληφθεί υπόψιν και ο κενός χώρος μεταξύ του πλέγματος και του σύρματος που το αποτελεί. Η πράσινη εμεραλδίνη που προκύπτει μετά τον πολυμερισμό φαίνεται στην Εικ. 4-4.



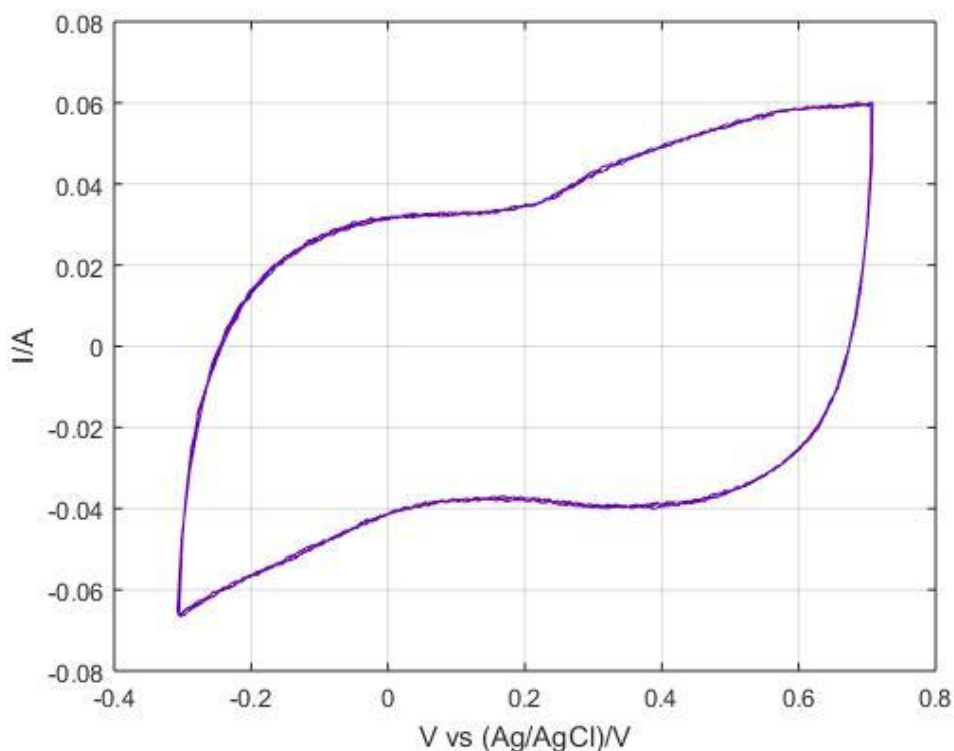
Εικόνα 4-4. Το ηλεκτρόδιο Pt mesh– PANi όπως εμφανίζεται μετά το πέρασ του πολυμερισμού στην ανηγμένη (ανοικτή πράσινη) μορφή.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η πολυανιλίνη μπορεί να συντεθεί και σε μεταλλικά υποστρώματα λιγότερο ευγενή από το λευκόχρυσο. Στο σημείο αυτό θα παρουσιασθούν αποτελέσματα για επιφάνεια MMO. Ο όρος MMO αναφέρεται σε ηλεκτρόδια στα οποία η επιφάνεια περιέχει διάφορα είδη οξειδίων μετάλλων. Τα οξείδια αυτά είναι συνήθως το RuO_2 , IrO_2 ή το PtO_2 καθώς και το TiO_2 που δεν καταλύει κάποια αντίδραση, αλλά είναι φθηνότερο και εμποδίζει τη διάβρωση του εσωτερικού. Οι εφαρμογές των ηλεκτροδίων αυτών περιλαμβάνουν τη χρήση τους ως ανόδων για καθοδική προστασία υποθαλάσσιων κατασκευών.

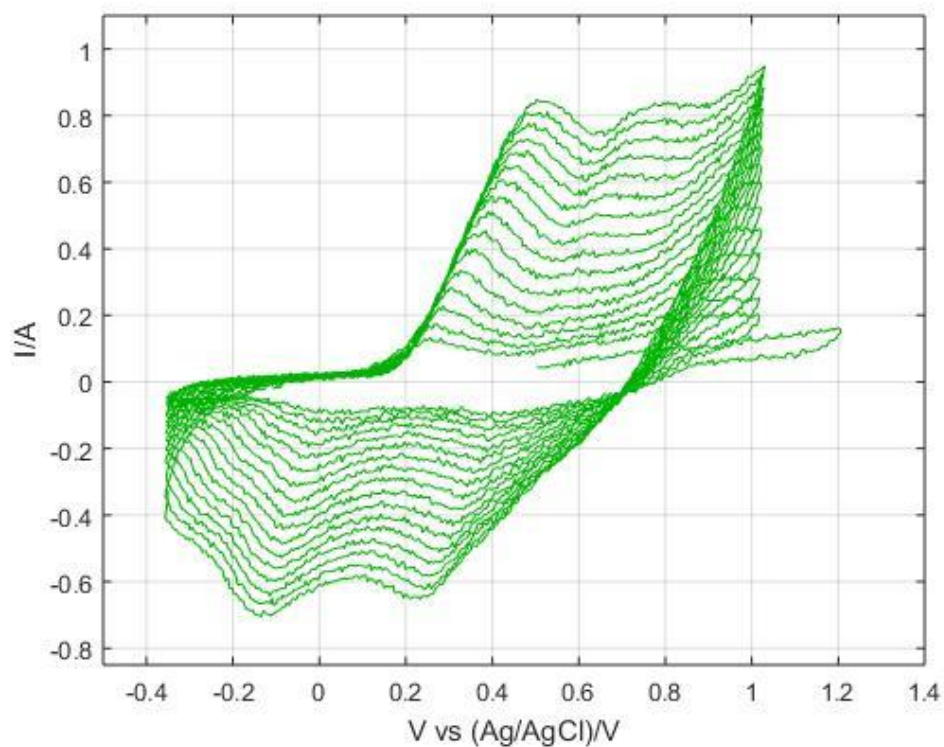
Το υλικό αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί τα οξείδια των μετάλλων που το αποτελούν παρουσιάζουν τα ίδια ψευδοχωρητική συμπεριφορά, γεγονός που επαληθεύεται και από το κυκλικό βολταμογράφημα του καθαρού ηλεκτροδίου MMO, Σχ. 4-6. Ένας πρόχειρος υπολογισμός της χωρητικότητας για το ηλεκτρόδιο αυτό φανερώνει χωρητικότητα περίπου 0.1 F.

Ο πολυμερισμός στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου MMO, πραγματοποιήθηκε είτε ταυτόχρονα και στις δύο πλευρές του ηλεκτροδίου, Σχ. 4-7 είτε μόνο στη μία (εφαρμόζοντας κατάλληλη μόνωση στην άλλη πλευρά), Σχ. 4-8. Και στις δύο περιπτώσεις η μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος είναι παρόμοια με αυτή της επιφάνειας Pt. Η σύνθεση των ηλεκτροδίων Pani σε MMO πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια 15 κύκλων και 20 κύκλων αντίστοιχα. Στην Εικ. 4-5 παρουσιάζεται το άλας της εμεραλδίνης σε επιφάνεια MMO.

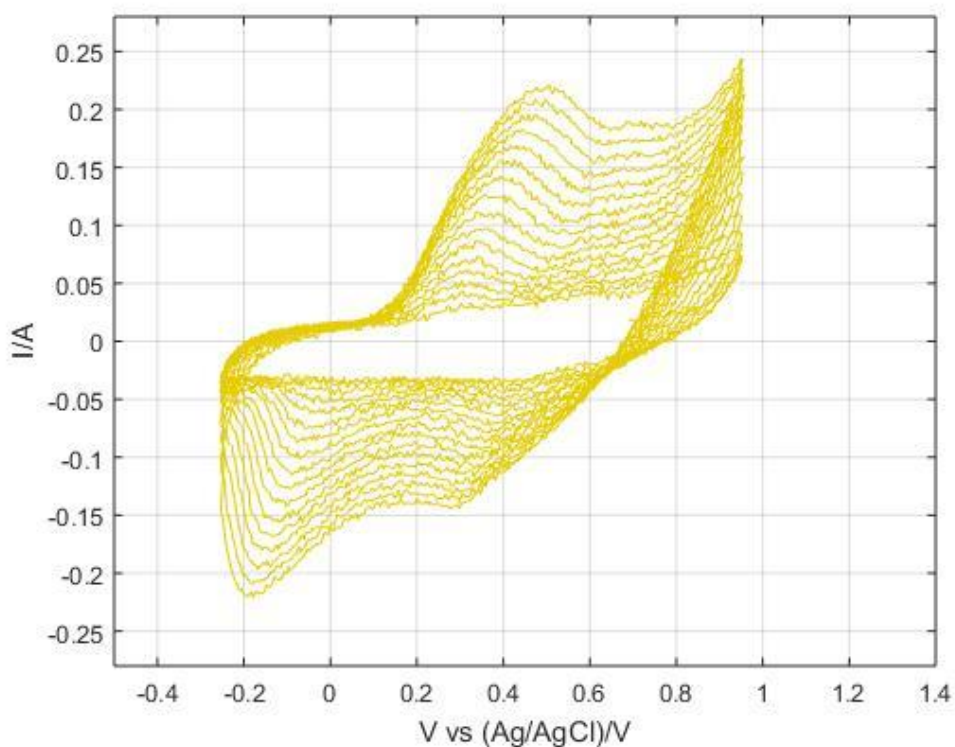
Βιβλιογραφικά, ο πολυμερισμός σε μεταλλική επιφάνεια η οποία αρχικά έχει επεξεργαστεί με κατάλληλο τρόπο ώστε να επικαλύπτεται από οξείδια μετάλλων ή ακόμα και ο συμπολυμερισμός οξειδίου μετάλλου – αγώγιμου πολυμερούς είναι μια αρκετά συνηθισμένη πρακτική με σκοπό να επιτύχει βελτιωμένες ιδιότητες στο τελικό ηλεκτρόδιο. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι οξείδια μετάλλων όπως το MnO_2 και το WO_3 χρησιμοποιούνται ως υλικά για θετικά ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών είτε αυτόνομα είτε μαζί με άλλα υλικά που εμφανίζουν ψευδοχωρητικό χαρακτήρα ή ακόμα και με υλικά άνθρακα με χωρητικότητα διπλού στρώματος ηλεκτροστατικής φύσεως.



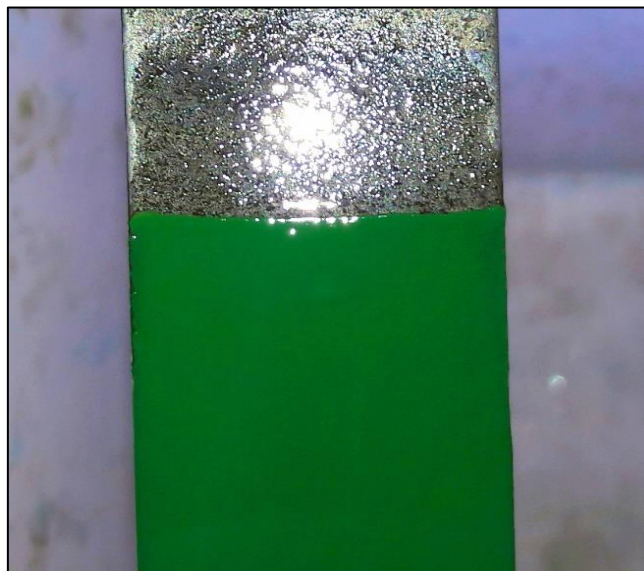
Σχήμα 4-6. Κυκλικό βολταμογράφημα καθαρού ηλεκτροδίου MMO σε ηλεκτρολύτη 1 M H_2SO_4 με όρια -0.3 V έως και 0.7 V για 5 κύκλους.



Σχήμα 4-7. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια MMO. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 15 κύκλους με όρια -0.35 V έως και 1 V και στις δύο πλευρές του ηλεκτροδίου. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 - 0.2\text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

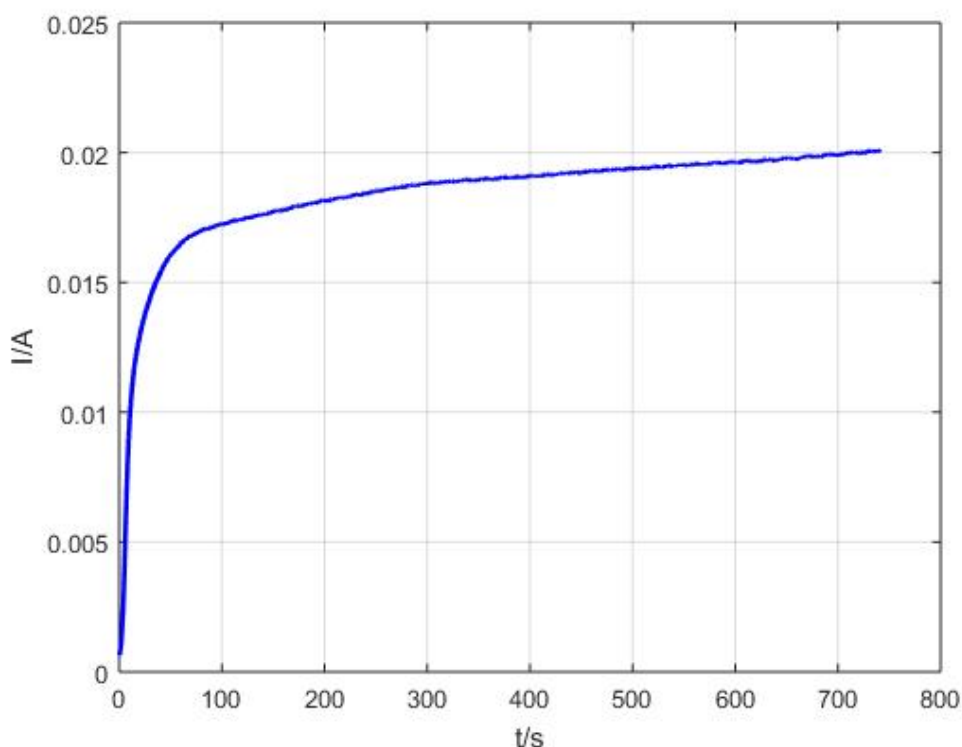


Σχήμα 4-8. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια MMO. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 15 κύκλους με όρια -0.25 V έως και 0.9 V με εφαρμογή μόνωσης στη μια πλευρά του ηλεκτροδίου. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 - 0.2\text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.



Εικόνα 3-5. Το ηλεκτρόδιο MMO – PAI όπως εμφανίζεται μετά το πέρας του πολυμερισμού στην ανηγμένη (ανοικτή πράσινη) μορφή.

Πέραν της ανιλίνης, μελετήθηκε και ο πολυμερισμός ενός επιπλέον πολυμερούς που ανήκει στην οικογένεια των αγώγιμων πολυμερών, της πυρρόλης (C_4H_4NH). Παρόλο που έγιναν προσπάθειες για κυκλικό πολυμερισμό της πυρρόλης με διαδικασία αντίστοιχη με τον πολυμερισμό της ανιλίνης, δεν κατέστη εφικτό να σχηματιστεί αξιόλογης ποιότητας φιλμ σε κάποια από τις επιφάνειες που χρησιμοποιήθηκαν ως υποστρώματα με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας.

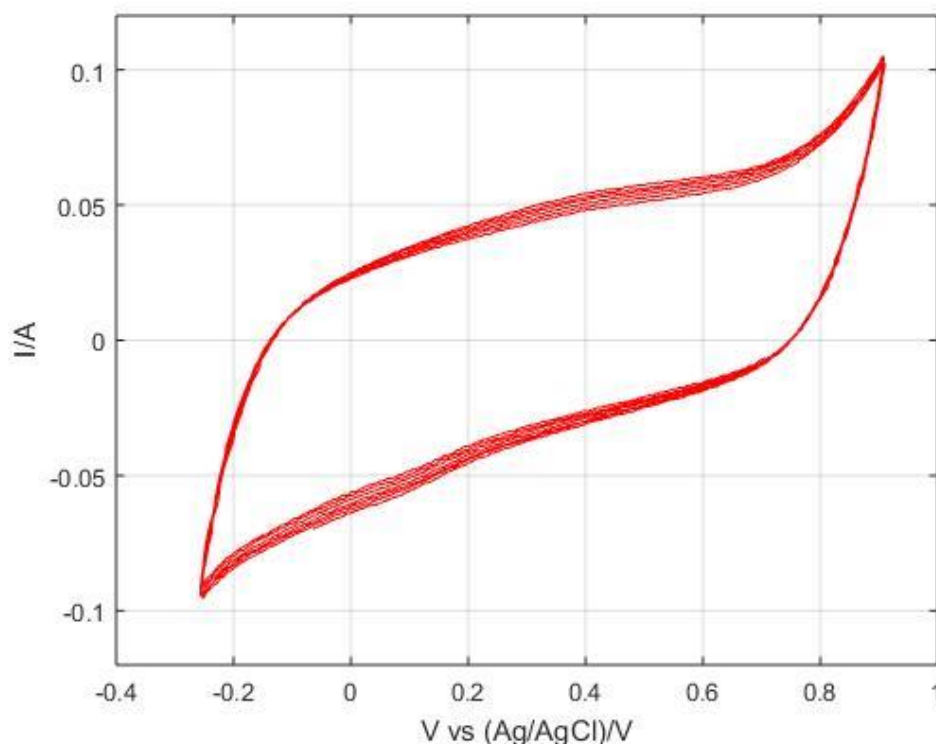


Σχήμα 3-9. Ποτενσιοστατικό γράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυπυρρόλης σε επιφάνεια ανοξείδωτου χάλυβα. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για χρόνο $t=750$ s υπό σταθερό δυναμικό 0.9 V με εφαρμογή μόνωσης στη μια πλευρά του ηλεκτροδίου. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M C_4H_4NH .

Ο πολυμερισμός της πυρρόλης πραγματοποιήθηκε υπό σταθερό δυναμικό στα 0.9 V (ποτενσιοστατική μέθοδος) με παράλληλη καταγραφή των τιμών του ρεύματος ως προς το χρόνο, για χρόνο $t=750$ s, Σχ. 3-9. Η επιφάνεια που πραγματοποιήθηκε ο πολυμερισμός ήταν ηλεκτρόδιο ανοξειδωτού χάλυβα τύπου 304 (stainless steel 304) και το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M C_4H_4NH .

Αντίστοιχα εμφανίζεται το κυκλικό βολταμογράφημα του ηλεκτροδίου της πυρρόλης σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M, Σχ. 4-10.

Είναι ορατή η ομοιότητα του κυκλικού βολταμογραφήματος της πυρρόλης σε όξινο ηλεκτρολύτη με αυτό ενός μη ιδανικού πυκνωτή. Όμως οι τιμές χωρητικότητας του ηλεκτροδίου είναι μικρότερες σε σύγκριση με τα ηλεκτρόδια της πολυανιλίνης, καθώς στην περίπτωση της πυρρόλης παρουσιάζεται δυσκολία αύξησης του πάχους του πολυμερικού φιλμ σε επιθυμητή τιμή μέσω της ποτενσιοστατικής μεθόδου, στοιχείο που δεν εμφανίζεται στην περίπτωση του πολυμερισμού της ανιλίνης.



Σχήμα 4-10. Κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου πολυπυρρόλης σε επιφάνεια ανοξειδωτού χάλυβα σε ηλεκτρολύτη 1M H_2SO_4 . Τα όρια δυναμικού είναι από -0.25 V έως και 0.9 V με εφαρμογή μόνωσης στη μια πλευρά του ηλεκτροδίου.

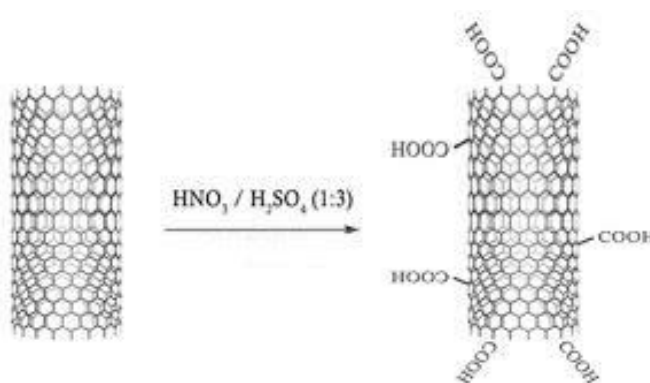
4.1.2 ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ – ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι ιδιότητες ηλεκτροδίων βασισμένων σε αγώγιμα πολυμερή για χρήση σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά, στην περίπτωση που το σώμα του πολυμερούς τροποποιηθεί κατάλληλα με την ενσωμάτωση διαφόρων πρόσθετων υλικών. Υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται συχνότερα για αυτό το σκοπό είναι είτε οξειδία διαφόρων μετάλλων, κυρίως MnO_2 , WO_3 και V_2O_5 είτε διάφορα υλικά άνθρακα όπως MWCNT ή SWCNT. Η ενσωμάτωση αυτών των υλικών γίνεται με κατάλληλη μέθοδο συμπολυμερισμού, χημική ή ηλεκτροχημική, με αποτέλεσμα τη βελτίωση τόσο των ηλεκτρικών ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα αύξηση της χωρητικότητας, καθώς και των δομικών ιδιοτήτων με θωράκιση του πολυμερούς και μεγαλύτερη αντοχή σε επαναλαμβανόμενους κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης και κατ' επέκταση αύξηση του χρόνου ζωής του ηλεκτροδίου.

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής πραγματοποιήθηκε ηλεκτροχημικός συμπολυμερισμός της ανιλίνης με MWCNT τόσο σε επιφάνεια λευκόχρυσου όσο και σε επιφάνεια ΜΜΟ.

Αρχικά για τον συμπολυμερισμό, απαραίτητη είναι η σωστή διασπορά και η αιώρηση των νανοσωλήνων άνθρακα στο διάλυμα σύνθεσης, για χρόνο αρκετό ώστε να σχηματιστεί φιλμ κατάλληλου πάχους. Για το σκοπό αυτό απαιτείται κατάλληλη διαδικασία ενεργοποίησης των νανοσωλήνων (MWCNT functionalization) για το σχηματισμό ενεργών χημικά ομάδων -COOH, που θα επιτρέψουν την ευκολότερη ενσωμάτωση στο πολυμερές και την καλύτερη αιώρηση στο διάλυμα. Για την ενεργοποίηση των MWCNT ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

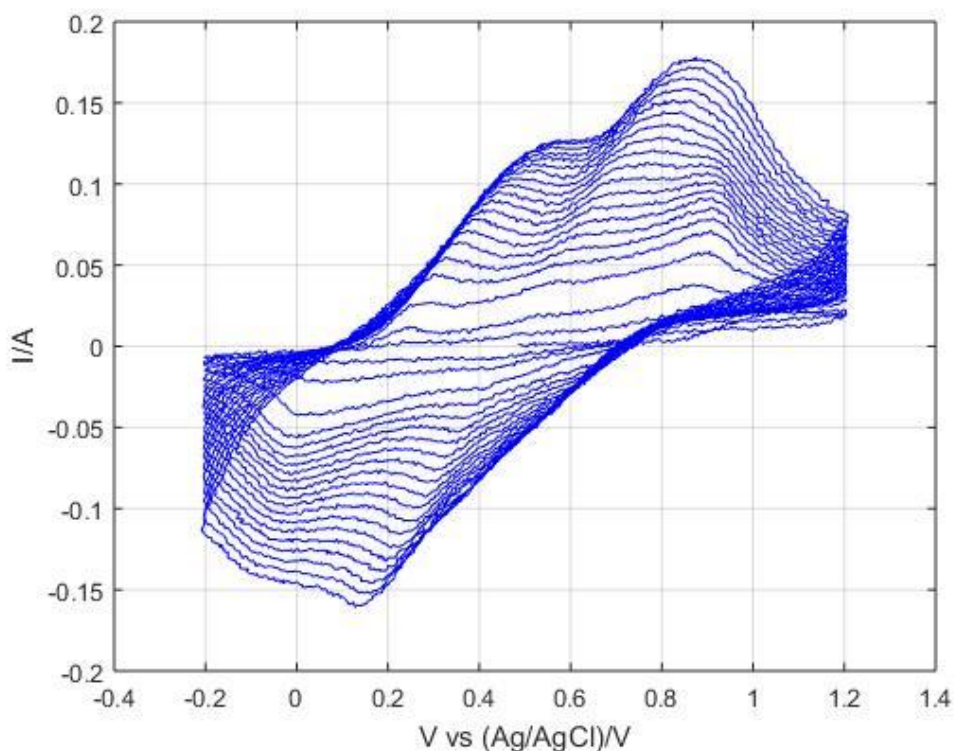
Αρχικά, ποσότητα MWCNT ($\approx 50\text{mg}$) ζυγίζεται και στη συνέχεια τοποθετείται σε ποτήρι ζέσεως όπου προϋπάρχει διάλυμα ισχυρών οξέων $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{HNO}_3$ σε αναλογία 3:1 χωρίς επιπλέον αραιώση, Εικ. 4-6. Στη συνέχεια ακολουθεί έντονη ανάδευση και θέρμανση στους 60°C για χρονικό διάστημα 5 h και έπειτα, αφού το διάλυμα αραιωθεί με κατάλληλο τρόπο, οι ενεργοποιημένοι νανοσωλήνες άνθρακα (functionalized MWCNT - fMWCNT) απομονώνονται μέσω διήθησης υπό κενό. Στη συνέχεια ικανή ποσότητα των ενεργοποιημένων MWCNT διαλύεται στο αρχικό διάλυμα σύνθεσης H_2SO_4 - ανιλίνη το οποίο και τοποθετείται σε λουτρό υπερήχων για περίπου 1 h. Η χρήση των υπερήχων βοηθά στη διάσπαση τυχόν συσσωματώσεων που δημιουργούν οι νανοσωλήνες και επιπλέον οδηγεί σε καλύτερη διασπορά τους εντός του διαλύματος. Στη συνέχεια ακολουθεί επιπλέον ανάδευση και ύστερα το διάλυμα οδηγείται στον ποτενσιοστάτη όπου πραγματοποιείται ο πολυμερισμός στην εκάστοτε επιφάνεια με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας [25], [27].



Εικόνα 4-6. Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας ενεργοποίησης των νανοσωλήνων άνθρακα υπό την επίδραση ισχυρών οξέων, ανάδευσης και θέρμανσης [27].

Επίσης στην επιφάνεια του λευκόχρυσου πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση MWCNT, χωρίς να προηγηθεί η διαδικασία της ενεργοποίησης. Η χρήση έντονης ανάδευσης, λουτρού υπερήχων αλλά και της τασιενεργού ενώσεως SDS (sodium dodecyl sulfate surfactant) συγκέντρωσης 0.01 M, επέτρεψε τη διασπορά και αιώρηση των νανοσωλήνων, με μικρότερη όμως αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με τη διαδικασία ενεργοποίηση τους.

Για τον σχηματισμό του φιλμ PANi - MWCNT, ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 20 κύκλους με όρια -0.2 V έως και 1.2 V από το διάλυμα σύνθεσης $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 - 0.2\text{ M C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 - \text{MWCNT}$, Σχ. 4-11. Όπως παρατηρείται από το βολταμογράφημα, η σημαντική αύξηση του ρεύματος κατά τη διάρκεια των αρχικών κύκλων, υποδεικνύει την ενσωμάτωση των νανοσωλήνων στο φιλμ του πολυμερούς που σχηματίζεται στην μεταλλική επιφάνεια.

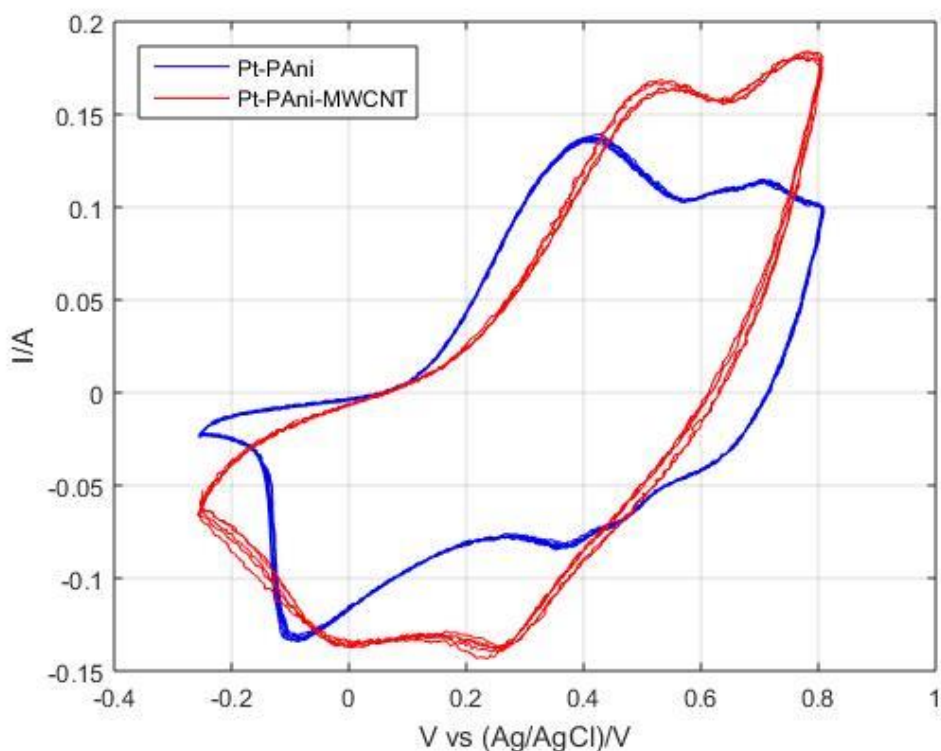


Σχήμα 4-11. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης - MWCNT σε επιφάνεια ελάσματος λευκόχρυσου. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 20 κύκλους με όρια -0.2 V έως και 1.2 V. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M $C_6H_5NH_2$ – MWCNT.

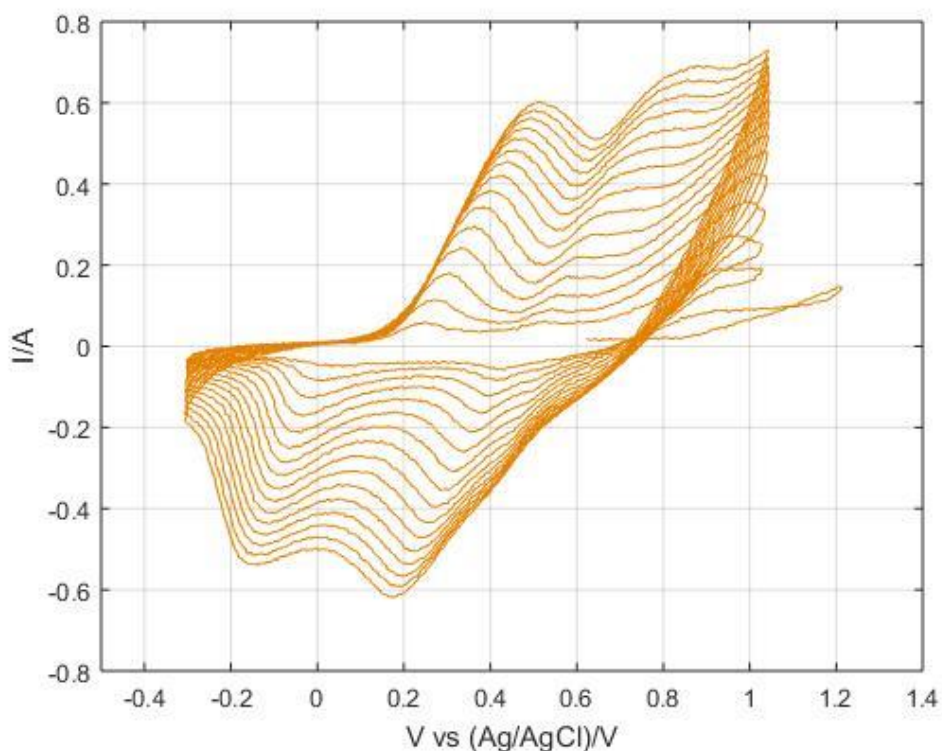
Όπως αναμένεται, η ενσωμάτωση των MWCNT, οδηγεί σε αυξημένες τιμές ρεύματος σε σύγκριση με το ηλεκτρόδιο Pt – PANi, γεγονός που πιστοποιείται και από το αντίστοιχο κοινό κυκλικό βολταμογράφημα, για 5 κύκλους σε ηλεκτρολύτη 1 M H_2SO_4 , Σχ. 4-12.

Αντίστοιχη ενσωμάτωση πραγματοποιήθηκε και για την επιφάνεια MMO. Στην περίπτωση αυτή προηγήθηκε η διαδικασία της ενεργοποίησης των νανοσωλήνων που περιγράφηκε παραπάνω, με αποτέλεσμα η αιώρηση τους εντός του όγκου του διαλύματος να έχει μεγαλύτερη διάρκεια και να επιτυγχάνεται καλύτερη διασπορά, Σχ. 4-13.

Όπως διακρίνεται στο γράφημα του σχήματος 4-13, η αρχική ενσωμάτωση των MWCNT οδηγεί σε αύξηση των τιμών ρεύματος μεταξύ των κύκλων πολυμερισμού, φαινόμενο που περιορίζεται καθώς ο αριθμός των κύκλων αυξάνεται, σε αντιστοιχία με την ενσωμάτωση στην επιφάνεια λευκόχρυσου που εμφανίζεται στο γράφημα του σχήματος 4-11.



Σχήμα 4-12. Συγκριτικό κυκλικό βολταμογράφημα ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε επιφάνεια ελάσματος λευκόχρυσου ύστερα από 5 κύκλους σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M. Και τα δύο ηλεκτρόδια έχουν συντεθεί ύστερα από 20 κύκλους και το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ - MWCNT (κόκκινη καμπύλη) και 1 M H_2SO_4 – 0.2 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (μπλε καμπύλη).



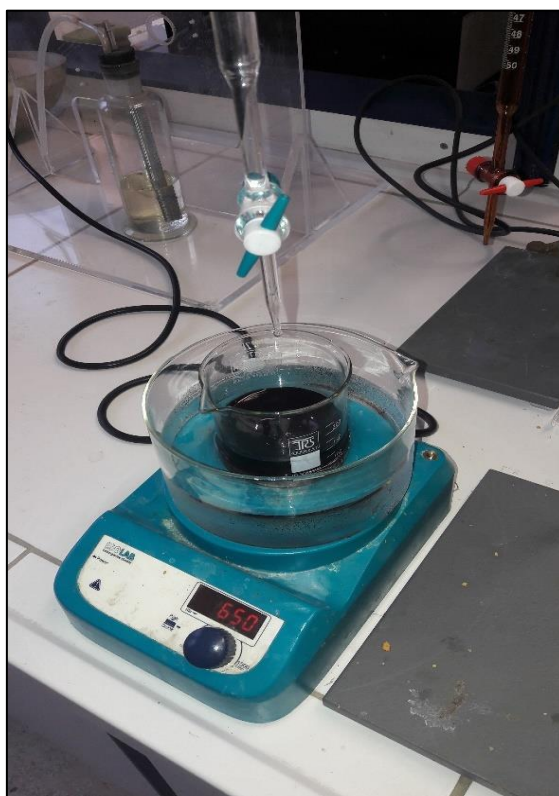
Σχήμα 4-13. Κυκλικό βολταμογράφημα σύνθεσης ηλεκτροδίου πολυανιλίνης - fMWCNT σε επιφάνεια MMO. Ο πολυμερισμός πραγματοποιήθηκε για 15 κύκλους με όρια -0.3 V έως και 1 V. Το διάλυμα σύνθεσης ήταν 1 M H_2SO_4 – 0.2 M $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – fMWCNT.

4.1.3 ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

Εκτός από τις ηλεκτροχημικές μεθόδους σύνθεσης των ηλεκτροδίων, είναι επίσης δυνατή η πραγματοποίηση της σύνθεσης των ηλεκτροδίων με χημικό οξειδωτικό πολυμερισμό (chemical oxidative polymerization) του μονομερούς και στη συνέχεια με τοποθέτηση του στο επιλεγμένο μεταλλικό υπόστρωμα μέσω κατάλληλης μεθόδου.

Για την πραγματοποίηση του χημικού πολυμερισμού, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα σύνθεσης με ανιλίνη σε συνδυασμό με κάποιο ιόν προσμίξεως (H_2SO_4 , pTSA) καθώς επίσης και συμπολυμερισμός ανιλίνης με οξείδια μετάλλων (SnO_2 , MnO_2). Η διαδικασία του χημικού πολυμερισμού περιγράφεται ως εξής:

Αρχικά, ποσότητα ανιλίνης προστίθεται σε υδατικό διάλυμα οξέος, H_2SO_4 ή pTSA (p-toluenesulfonic acid - $CH_3C_6H_4SO_3H$) συγκέντρωσης 0.5 M και όγκου 150 ml. Η συγκέντρωση της ανιλίνης στο διάλυμα ρυθμίζεται ώστε να είναι 0.2 M. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα σε χαμηλή θερμοκρασία (0-5 °C), που επιτυγχάνεται με τη βοήθεια παγόλουτρου και ύστερα από μικρό χρονικό διάστημα παρατηρείται η πλήρης διάλυση του μονομερούς στο διάλυμα, Εικ. 4-7. Η χαμηλή θερμοκρασία είναι απαραίτητη διότι ο χημικός πολυμερισμός της ανιλίνης είναι εξώθερμο φαινόμενο. Στη συνέχεια, και με τη βοήθεια προχοΐδας, προστίθεται στάγδην με αργό ρυθμό στο διάλυμα ιόντος προσμίξεως - μονομερούς το διάλυμα του εκκινητή (redox initiator). Το υδατικό διάλυμα του εκκινητή αποτελείται από κάποιο ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα (oxidizing agent) συνήθως APS συγκέντρωσης 0.2 M (ammonium persulfate - $(NH_4)_2S_2O_8$) αλλά και άλλες ενώσεις με ισχυρό οξειδωτικό χαρακτήρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν επίσης (πχ $FeCl_3$) [13], [15].



Εικόνα 4-7. Διάταξη για τον χημικό πολυμερισμό της ανιλίνης που περιλαμβάνει παγόλουτρο, ανάδευση και προχοΐδα για στάγδην προσθήκη του οξειδωτικού παράγοντα για την εκκίνηση του πολυμερισμού.

Η στάγδην προσθήκη του οξειδωτικού παράγοντα συνεχίζεται για χρονικό διάστημα περίπου 5h με αποτέλεσμα το σχηματισμό της πολυανιλίνης εντός του διαλύματος, Εικ. 4-8.



Εικόνα 4.8. Χημικός πολυμερισμός της ανιλίνης – Εικόνα του διαλύματος λίγο πριν το πέρας της διαδικασίας πολυμερισμού.

Επιπλέον επιχειρήθηκε συμπολυμερισμός της ανιλίνης με οξείδια μετάλλων και συγκεκριμένα με SnO_2 . Η διαδικασία του χημικού συμπολυμερισμού της ανιλίνης και οξειδίων μετάλλων/νανοσωλήνων άνθρακα είναι μια ιδιαίτερα απλή διαδικασία που περιγράφεται ως εξής:

Αρχικά, ποσότητα ανιλίνης προστίθεται σε υδατικό διάλυμα θεικού οξέος με μέθοδο πανομοιότυπη με αυτή που έχει ήδη περιγραφεί. Επιπλέον προστίθεται ποσότητα SnO_2 μάζας 250 mg και ακολουθεί ισχυρή μαγνητική ανάδευση σε χαμηλή θερμοκρασία (0-5 °C).

Το αρχικό διάλυμα H_2SO_4 – ανιλίνη – SnO_2 παρουσιάζει χαρακτηριστικό γαλακτώδη χρωματισμό λόγω του λευκού χρώματος του SnO_2 , που αιωρείται λόγω ανάδευσης εντός του διαλύματος, Εικ. 4-9.



Εικόνα 4-9. Αρχικό διάλυμα συμπολυμερισμού H_2SO_4 – ανιλίνη – SnO_2 όπως εμφανίζεται πριν την προσθήκη του οξειδωτικού παράγοντα και της έναρξης του πολυμερισμού.

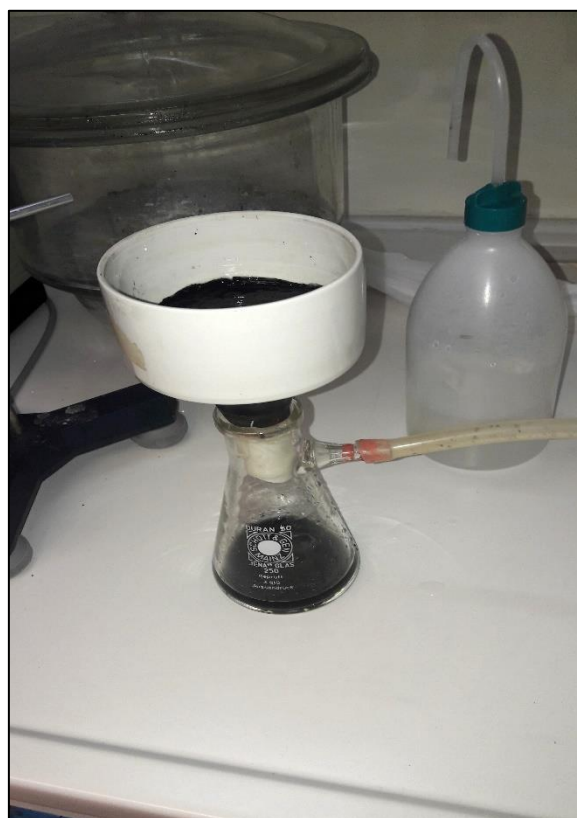
Στη συνέχεια, και με τη βοήθεια προχοϊδας, προστίθεται στάγδην στο διάλυμα με αργό ρυθμό υδατικό διάλυμα $FeCl_3$ συγκέντρωσης 0.3 M, το οποίο και επιτελεί το ρόλο του οξειδωτικού παράγοντα για την εκκίνηση του πολυμερισμού.

Ύστερα από το πέρας της διαδικασίας, που διαρκεί περίπου 5h, είναι εμφανής η ολοκλήρωση του συμπολυμερισμού καθώς πλέον ως χρωματισμός του διαλύματος εμφανίζεται ο χαρακτηριστικός ανοικτός πράσινος του ανηγμένου πολυμερούς, Εικ. 4-10.



Εικόνα 3-10. Διάλυμα συμπολυμερισμού H_2SO_4 – πολυανιλίνη – SnO_2 όπως εμφανίζεται μετά το πέρας της διαδικασίας του πολυμερισμού.

Στη συνέχεια, μετά το πέρας της διαδικασίας, ακολουθεί απομόνωση του πολυμερούς μέσω διήθησης υπό κενό, Εικ. 4-11.



Εικόνα 4-11. Διαδικασία διήθησης υπό κενό για την απομόνωση του πολυμερούς από το διάλυμα πολυμερισμού.

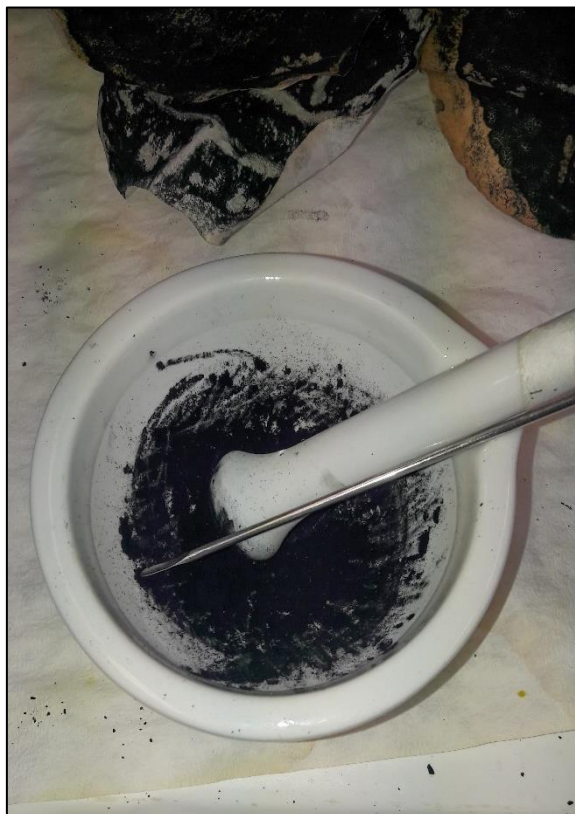
Η διαδικασία της διήθησης επαναλαμβάνεται σε συνδυασμό με πλύσεις του πολυμερούς με νερό και ακετόνη, για την απομάκρυνση των μονομερών που δεν αντέδρασαν, ως του σημείου που το διήθημα παραλαμβάνεται διαυγές.

Ακολουθεί διαδικασία απομάκρυνσης της υγρασίας από το ίζημα μέσω ξήρανσης. Το πολυμερές που απομονώθηκε τοποθετείται σε φούρνο και θερμαίνεται στους 50 °C για περίπου 12 ώρες. Η χαμηλή θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η απομάκρυνση της υγρασίας από το σώμα του υλικού, οφείλεται στο γεγονός ότι υψηλότερες θερμοκρασίες ενδεχόμενα να επηρεάσουν αρνητικά την αγωγιμότητα του πολυμερούς, ιδιότητα ιδιαίτερα κρίσιμη για την μετέπειτα λειτουργία του ως ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή.

Μετά το πέρας της διαδικασίας ξήρανσης, το πολυμερές - πλέον σε μορφή σκόνης - τοποθετείται σε γουδί και λειοτριβείται για το σχηματισμό λεπτόκοκκης σκόνης, Εικ. 4-12 και 4-13.



Εικόνα 4-12. Σκόνη πολυανιλίνης μετά το πέρας της διαδικασίας ξήρανσης και πριν τη διαδικασία της λειοτρίβησης.



Εικόνα 4-13. Λεπτόκοκκη σκόνη πολυανιλίνης μετά το πέρας της διαδικασίας λειοτριβήσης.

Αφού παραχθεί η σκόνη του καθαρού πολυμερούς ή του πολυμερούς με το ενσωματωμένο πρόσθετο, είναι απαραίτητο να αξιοποιηθεί το υλικό με τρόπο κατάλληλο ώστε να παραχθεί το ηλεκτρόδιο του υπερπυκνωτή. Η διαδικασία που ακολουθείται περιγράφεται ως εξής:

Αρχικά, σκόνη του πολυμερούς προστίθεται στο γουδί μαζί με ποσότητα ενεργού άνθρακα (activated carbon) ή acetylene black και με ποσότητα σκόνης Teflon (Polytetrafluorethylene – PTFE) σε αναλογία μάζας 80:10:10. Η προσθήκη των δύο υλικών κρίνεται απαραίτητη, καθώς ο ενεργός άνθρακας αυξάνει την αγωγιμότητα του μίγματος ενώ η σκόνη Teflon λειτουργεί ως υλικό συναρμογής (binder) και αυξάνει την ισχύ πρόσδεσης του μίγματος στην μεταλλική επιφάνεια. Επίσης είναι ιδιαίτερα κρίσιμο η ποσότητα του υλικού συναρμογής να μην ξεπερνά το 10-15% της συνολικής μάζας του μίγματος καθώς μεγαλύτερη ποσότητα μονωτικής σκόνης Teflon μειώνει την αγωγιμότητα του ενεργού υλικού. Στη συνέχεια, και εφόσον το μίγμα λειοτριβηθεί και αναμιχθεί περαιτέρω, ακολουθεί προσθήκη μικρής ποσότητας διαλύτη NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone) ώστε το μίγμα να λάβει τη μορφή πάστας. Η πάστα αυτή, που αποτελεί και το ενεργό συστατικό του ηλεκτροδίου, απλώνεται στην επιφάνεια του επιθυμητού μεταλλικού υποστρώματος και με χρήση κατάλληλων οδηγών, πρεσάρεται με τη βοήθεια υδραυλικής πρέσας υπό πίεση 10 MPa. Ακολουθεί διαδικασία ξήρανσης του ηλεκτροδίου σε φούρνο στους 50 °C [13], [15].

Η χρήση κατάλληλου φθοριοπολυμερούς (fluoropolymer – Teflon, PVDF) σε μορφή σκόνης ως υλικού συναρμογής κρίνεται απαραίτητη για τη σωστή πρόσδεση ενεργού μίγματος – μεταλλικού υποστρώματος και ως εκ τούτου για την γενικότερη μηχανική αντοχή του ηλεκτροδίου. Λόγω της μη δυνατότητας προμήθειας σκόνης Teflon, έγινε χρήση κονιορτοποιητή (pulverizer) για τη μετατροπή στερεών δακτυλίων Teflon σε μορφή σκόνης, Εικ. 4-14.



Εικόνα 4-14. Κονιορτοποιητής (pulverizer) μετά τη χρήση του για παραγωγή Teflon υπό μορφή λεπτόκοκκης σκόνης.

Η διαδικασία μετατροπής των δακτυλίων σε σκόνη, απαιτεί επίσης την χρήση υγρού αζώτου, καθώς η θερμοκρασία βρασμού του (77.1 °K) αποτρέπει την ύπαρξη υγρασίας που θα οδηγούσε σε πιθανή δυσλειτουργία του κονιορτοποιητή. Υγρό άζωτο προστέθηκε σε περίπου 10 δόσεις κατά την κονιορτοποίηση για αποφυγή αύξησης της θερμοκρασίας, λόγω τριβών εντός της συσκευής.

Ύστερα από το πέρας της διαδικασίας, η σκόνη συγκεντρώθηκε προσεκτικά από τον κατάλληλο χώρο εντός της συσκευής, Εικ. 4-15.



Εικόνα 4-15. Λεπτόκοκκη σκόνη Teflon μετά τη διαδικασία της κωνιορτοποίησης.

Στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας δεν κατέστη δυνατό να παραχθούν ηλεκτρόδια με τη μέθοδο του χημικού πολυμερισμού. Η έλλειψη ειδικού τύπου πρέσας για τα ηλεκτρόδια καθώς και η μη δυνατότητα κατασκευής κατάλληλων οδηγών για το επιθυμητό πάχος (0.1 - 0.3 mm) εμπόδισαν τη σωστή τοποθέτηση της πάστας του ενεργού υλικού στην επιφάνεια του μεταλλικού υποστρώματος με τρόπο ανταγωνιστικό ως προς την ηλεκτροχημική μέθοδο.

Αξίζει να αναφερθεί ότι στο μεγαλύτερο ποσοστό των εφαρμογών, προτιμάται η χημική μέθοδο παρασκευής των ηλεκτροδίων συγκριτικά με την ηλεκτροχημική μέθοδο. Αυτό συμβαίνει διότι, η εγγενής δυσκολία ενσωμάτωσης διαφόρων πρόσθετων (οξειδίων μετάλλων, νανοσωλήνων άνθρακα) με ηλεκτροχημικό τρόπο λειτουργεί αποτρεπτικά εις βάρος αυτής της μεθόδου, καθώς η ενσωμάτωση γίνεται με πιο απλό και ελεγχόμενο τρόπο μέσω του χημικού πολυμερισμού. Δεδομένου ότι οι υπερπυκνωτές που βασίζονται σε αγώγιμα πολυμερή εμφανίζουν ανώτερα χαρακτηριστικά όταν τα ηλεκτρόδια τους αποτελούνται από σύνθετα υλικά, συγκριτικά με συσκευές που χρησιμοποιούν αποκλειστικά πολυμερή υλικά, καταδεικνύεται η ανάγκη για χρήση απλών μεθόδων ενσωμάτωσης για την κατασκευή ανταγωνιστικών ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών.

4.2 ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΩΝ ΚΑΙ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ

Ύστερα από το πέρας της διαδικασίας σύνθεσης ακολουθεί η διαδικασία της αξιολόγησης των ηλεκτροδίων αλλά και των ηλεκτρολυτών. Όπως έχει επισημανθεί, για την αξιολόγηση των υπερπυκνωτών χρησιμοποιούνται οι εξής μέθοδοι:

- Κυκλική βολταμετρία
- Μέθοδοι φόρτισης – εκφόρτισης
- Φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής εμπέδησης

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της φόρτισης – εκφόρτισης καθώς και της κυκλικής βολταμετρίας και δευτερευόντως η μέθοδος της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης .

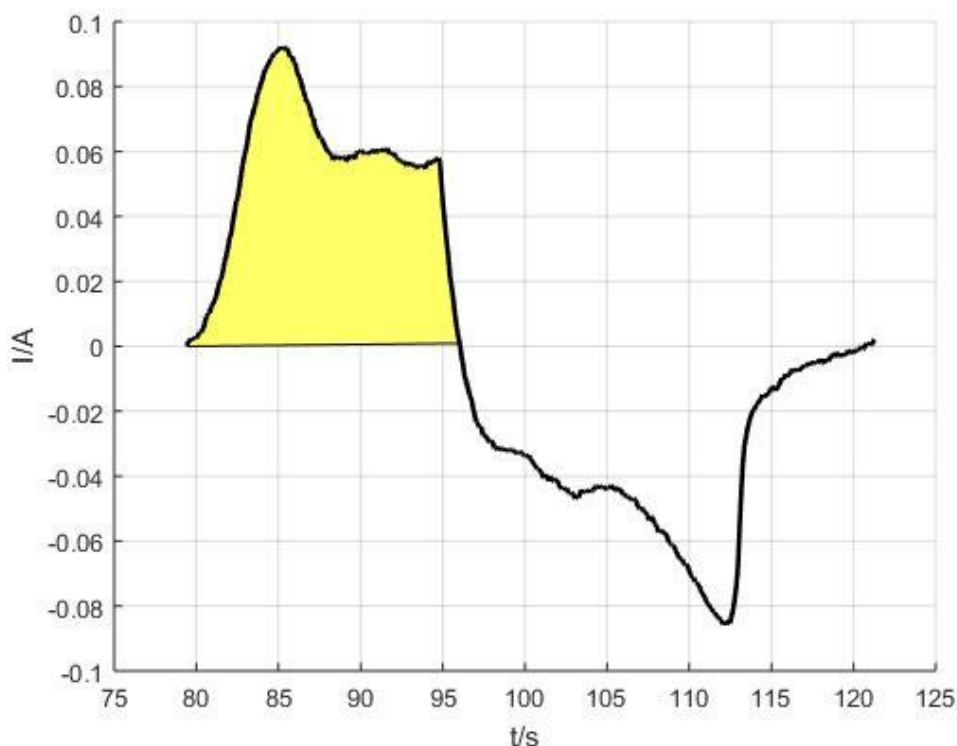
Αναφορικά με τον ηλεκτρολύτη του υπερπυκνωτή, υπάρχει δυνατότητα χρήσης τόσο οργανικών ηλεκτρολυτών (ACN/LiPF₆) όσο και υδατικών, όξινων (H₂SO₄), βασικών (KOH) αλλά και ουδέτερων αλάτων (Na₂SO₄). Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται ευρέως σε εμπορικές εφαρμογές υπερπυκνωτών, καθώς πλεονεκτούν έναντι των υδατικών λόγω του μεγαλύτερου εύρους δυναμικού στο οποίο λειτουργούν (voltage window), το οποίο φθάνει και ξεπερνά τα 4 V. Αντιθέτως το εύρος δυναμικού των υδατικών ηλεκτρολυτών περιορίζεται από την ηλεκτρόλυση του νερού, που πραγματοποιείται για διαφορά δυναμικού 1.23 V. Το γεγονός της αύξησης του εύρους δυναμικού προσδίδει στους υπερπυκνωτές με οργανικούς ηλεκτρολύτες μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας (energy density) καθώς και μεγαλύτερη πυκνότητα ισχύος (power density) σε σχέση με τους υπερπυκνωτές με υδατικό ηλεκτρολύτη. Οι οργανικοί ηλεκτρολύτες όμως μειονεκτούν έναντι των υδατικών, τόσο από πλευράς κόστους όσο και από άποψη επικινδυνότητας καθώς είναι περισσότερο τοξικοί, εύφλεκτοι και περιβαλλοντικά ζημιογόνοι. Επίσης οι οργανικοί ηλεκτρολύτες απαιτούν αυστηρές συνθήκες μηδενικής σχετικής υγρασίας κατά την επεξεργασία τους, γεγονός που καθιστά το χειρισμό τους ιδιαίτερα δύσκολο, καθώς απαιτεί ειδικό εξοπλισμό για την επίτευξη των ιδανικών συνθηκών. Στα μειονεκτήματα των οργανικών ηλεκτρολυτών καταγράφεται επίσης το γεγονός της μικρότερης αγωγιμότητας σε σχέση με τους υδατικούς ηλεκτρολύτες, τουλάχιστον κατά μια τάξη μεγέθους, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλης πτώσης τάσης (IR drop) κατά την εκφόρτιση του ηλεκτροδίου [1].

Παρόλο που στα πλαίσια του πειράματος πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με οργανικούς ηλεκτρολύτες, ο ηλεκτρολύτης του τελικού υπερπυκνωτή αποφασίσθηκε να είναι υδατικός, καθώς η τοξικότητα των οργανικών ηλεκτρολυτών καθώς και η απουσία κατάλληλων μέσων για την εξασφάλιση των ιδανικών συνθηκών υγρασίας κατά τις δοκιμές, αποτέλεσε κρίσιμο ανασταλτικό παράγοντα για την επιλογή τους.

Η μέθοδος της κυκλικής βολταμετρίας χρησιμοποιήθηκε για ποιοτικό χαρακτηρισμό των ηλεκτροδίων, καθώς επίσης και για την εξέταση της επίδρασης των επαναλαμβανόμενων κύκλων στα χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου. Ο υπολογισμός της χωρητικότητας των ηλεκτροδίων είναι επίσης εφικτός μέσω της μεθόδου της κυκλικής βολταμετρίας μέσω της σχέσης:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (4-1)$$

όπου C η χωρητικότητα του υπερπυκνωτή, Q η ποσότητα του φορτίου που διαρρέει το σύστημα και ΔV η διαφορά δυναμικού στην οποία πραγματοποιείται ο υπολογισμός. Χαρακτηριστικά εμφανίζεται στο γράφημα I/t του ηλεκτροδίου Pt – PAni σε ηλεκτρολύτη H₂SO₄ , το εμβαδόν της υποκίτρινης περιοχής που αντιστοιχεί στο φορτίο Q, ο υπολογισμός του οποίου οδηγεί στην εύρεση της χωρητικότητας C με χρήση της σχέσης (4-1), Σχ. 4-14.



Σχήμα 4-14. Εμβαδόν (υποκίτρινη περιοχή του γραφήματος) που αντιστοιχεί στην ποσότητα φορτίου Q , απαραίτητη για τον υπολογισμό της χωρητικότητας στο κυκλικό βολταμογράφημα.

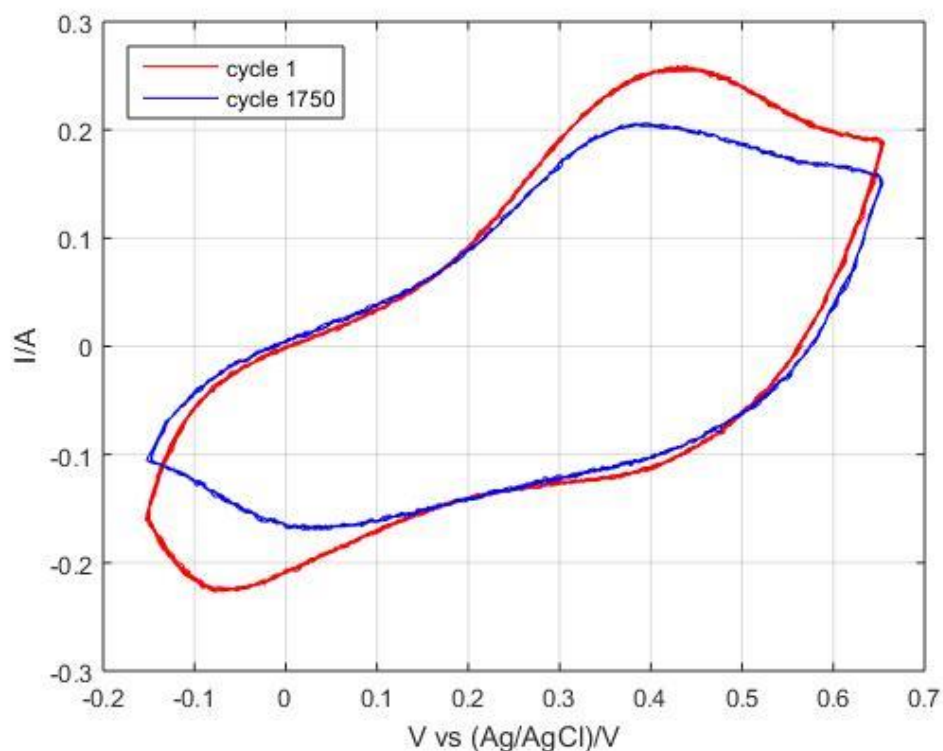
Ο υπολογισμός του φορτίου Q με βάση το εμβαδό του γραφήματος I/t βασίζεται στη σχέση:

$$Q_{12} = \int_{t_1}^{t_2} I dt \quad (4-2)$$

Ωστόσο ο υπολογισμός με τη μέθοδο αυτή υστερεί σε σχέση με την απλούστερη και ακριβέστερη μέθοδο υπολογισμού της χωρητικότητας που προκύπτει από τις καμπύλες φόρτισης – εκφόρτισης η οποία και προτιμάται. Ωστόσο, όπως προκύπτει και από τη σχέση (4-1), το εμβαδόν της ανοδικής περιοχής σχετίζεται άμεσα με τη χωρητικότητα, γεγονός που πιστοποιεί ποιοτικά την ανωτερότητα ενός ηλεκτροδίου συγκριτικά με κάποιο άλλο ως προς την παράμετρο της χωρητικότητας με απλή σύγκριση του κυκλικού βολταμογραφήματος.

Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου MMO – PAni – fMWCNT υπολογίστηκε περίπου 4 F με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, και 4.71 F με τη μέθοδο φόρτισης – εκφόρτισης και για πυκνότητα ρεύματος αποφόρτισης 25 A/m² σε ηλεκτρολύτη H₂SO₄ και για παρεμφερή διαφορά δυναμικού $\Delta V \approx 0.54$ V.

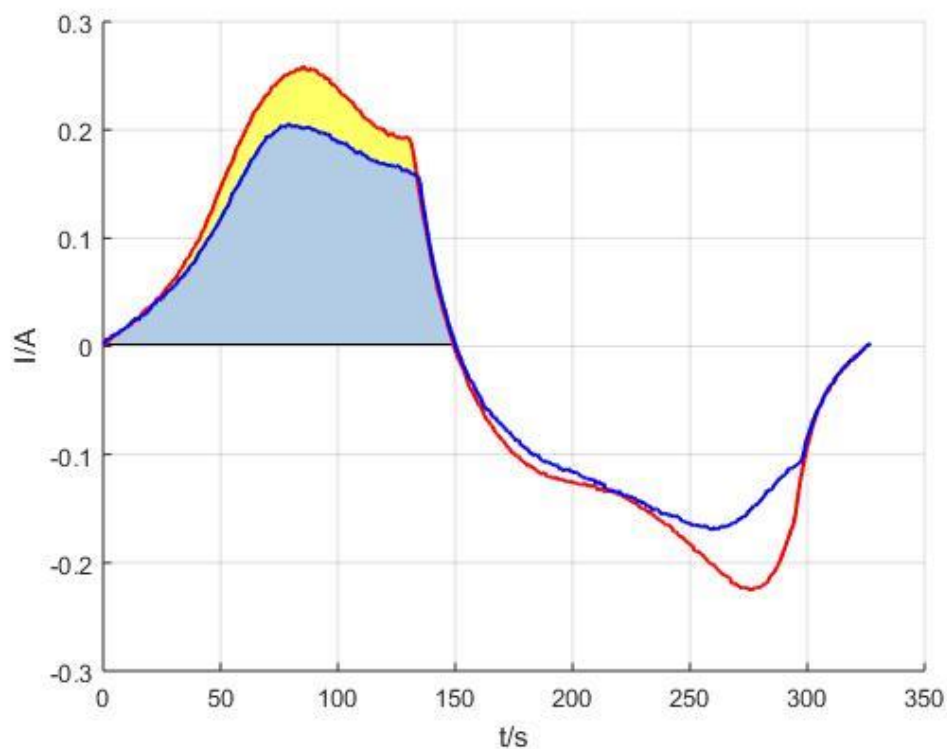
Με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας, είναι δυνατό να εκτιμηθεί η επιρροή που έχουν οι συνεχείς κύκλοι οξειδωσης - αναγωγής στη χωρητικότητα του ηλεκτροδίου. Εξετάστηκε η επίδραση στη χωρητικότητα ηλεκτροδίου MMO – PAni – fMWCNT που υπεβλήθη σε δοκιμή 1750 κύκλων σε ηλεκτρολύτη H₂SO₄ συγκέντρωσης 1 M, Σχ. 4-15.



Σχήμα 4-15. Επίδραση επαναλαμβανόμενων κύκλων σε ηλεκτρόδιο MMO – PANi – fMWCNT. Εμφανίζονται οι πρώτοι κύκλοι του ηλεκτροδίου (κόκκινη καμπύλη) καθώς και η μορφή του γραφήματος ύστερα από 1750 κύκλους (μπλε καμπύλη).

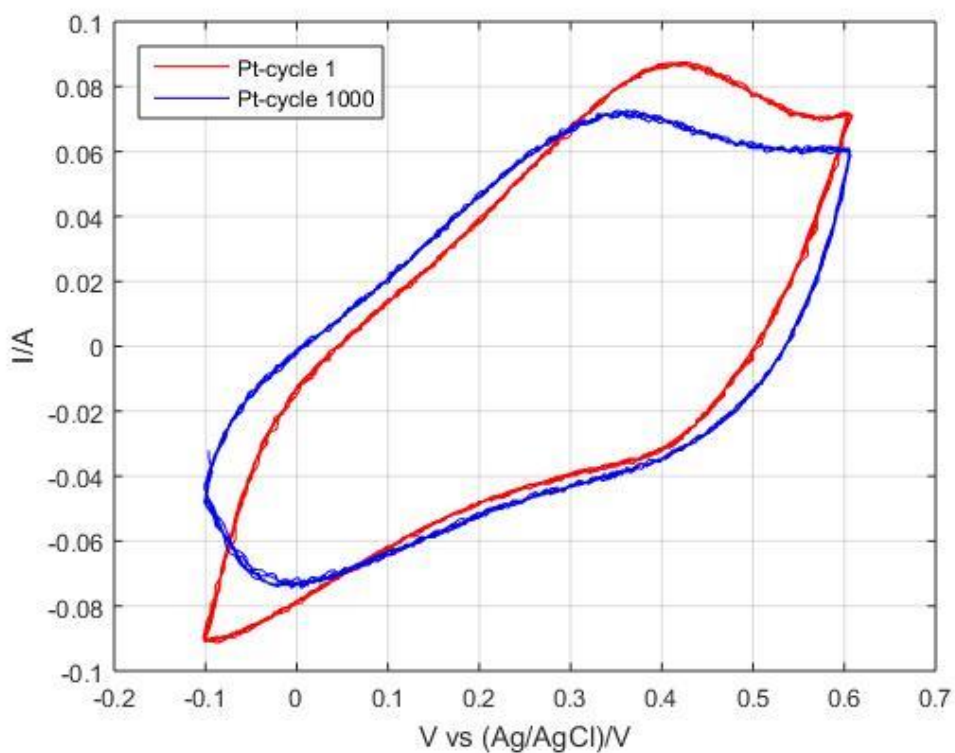
Όπως αναμένεται, οι συνεχείς κύκλοι οδηγούν στην υποβάθμιση του ενεργού υλικού με αποτέλεσμα τη μείωση της χωρητικότητας. Μέσω της κυκλικής βολταμετρίας είναι δυνατό να υπολογιστεί η μείωση, με χρήση μεθόδου που περιγράφηκε παραπάνω. Η ποσοστιαία μείωση της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου ύστερα από 1750 κύκλους ανέρχεται σε 19.55% (αρχική τιμή: 4F – τελική τιμή: 3.21F), Σχ. 4-16. Η μείωση εμφανίζεται στο διάγραμμα ως αντίστοιχη ελάττωση στο φορτίο Q, ελάττωση που αντιπροσωπεύεται από την υποκίτρινη περιοχή του γραφήματος. Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι οι μπαταρίες λιθίου (Li-ion batteries) εμφανίζουν γραμμική πτώση της χωρητικότητας στο 80% της αρχικής τιμής ύστερα από 500 κύκλους και κατά μέσο όρο, η διάρκεια ζωής τους ανέρχεται σε 1000 – 1200 κύκλους.

Ενώ η θεωρητική διάρκεια ζωής των υπερπυκνωτών ανέρχεται σε σχεδόν 500,000 κύκλους, ο πραγματικός χρόνος ζωής των συσκευών που βασίζονται σε αγώγιμα πολυμερή είναι μικρότερος. Η ελάττωση οφείλεται στο μηχανισμό εισόδου – εξόδου των ιόντων στο σώμα του πολυμερούς που οδηγεί σταδιακά στην μηχανική καταπόνηση και εν τέλει στην αποδόμηση του ηλεκτροδίου.



Σχήμα 4-16. Μείωση του φορτίου Q (υποκίτρινη περιοχή) ύστερα από 1750 επαναλαμβανόμενους κύκλους του ηλεκτροδίου MMO – PANi – fMWCNT.

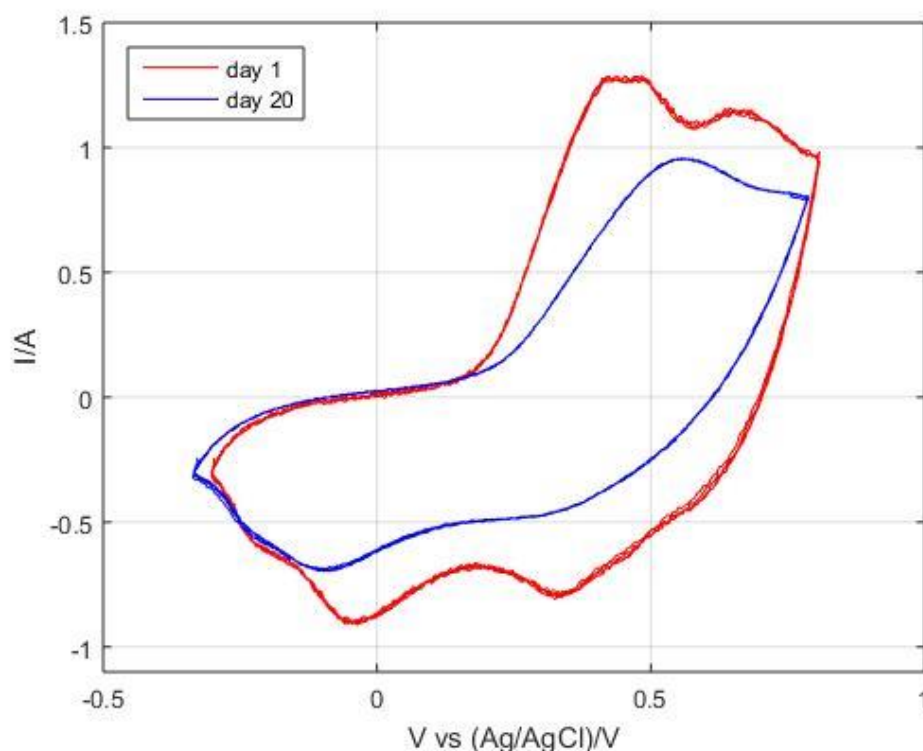
Αντίστοιχη μείωση παρατηρείται και για το ηλεκτρόδιο Pt – PANi, το οποίο δοκιμάστηκε για 1000 επαναλαμβανόμενους κύκλους σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M, Σχ. 4-17.



Σχήμα 4-17. Επίδραση επαναλαμβανόμενων κύκλων σε ηλεκτρόδιο Pt – PANi. Εμφανίζονται οι πρώτοι κύκλοι του ηλεκτροδίου (κόκκινη καμπύλη) καθώς και η μορφή του γραφήματος ύστερα από 1000 κύκλους (μπλε καμπύλη).

Στο συγκεκριμένο ηλεκτρόδιο η ποσοστιαία μείωση της χωρητικότητας ύστερα από 1000 κύκλους ανέρχεται σε 20.62% (αρχική τιμή: 1.6F – τελική τιμή: 1.27F). Η μεγαλύτερη ποσοστιαία μεταβολή της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου Pt – PAni, σε μικρότερο αριθμό κύκλων συγκριτικά με το ηλεκτρόδιο MMO – PAni – fMWCNT (μείωση 19.55% - αρχική τιμή: 4F – τελική τιμή: 3.21F), πιθανώς υποδηλώνει και την μεγαλύτερη αντοχή που προσδίδουν τα ενσωματωμένα σωματίδια σε σχέση με το καθαρό πολυμερές, που αποδεδειγμένα υποβαθμίζεται με μεγαλύτερο ρυθμό όταν υποβάλλεται σε επαναλαμβανόμενες κυκλικές δοκιμασίες.

Αντίστοιχη μέτρηση για δοκιμή του ηλεκτροδίου πραγματοποιήθηκε και σε ηλεκτρόδιο MMO – PAni σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 , το οποίο εκτέθηκε στις ατμοσφαιρικές συνθήκες όπου και παρέμεινε για χρονικό διάστημα 20 ημερών, Σχ. 4-18.



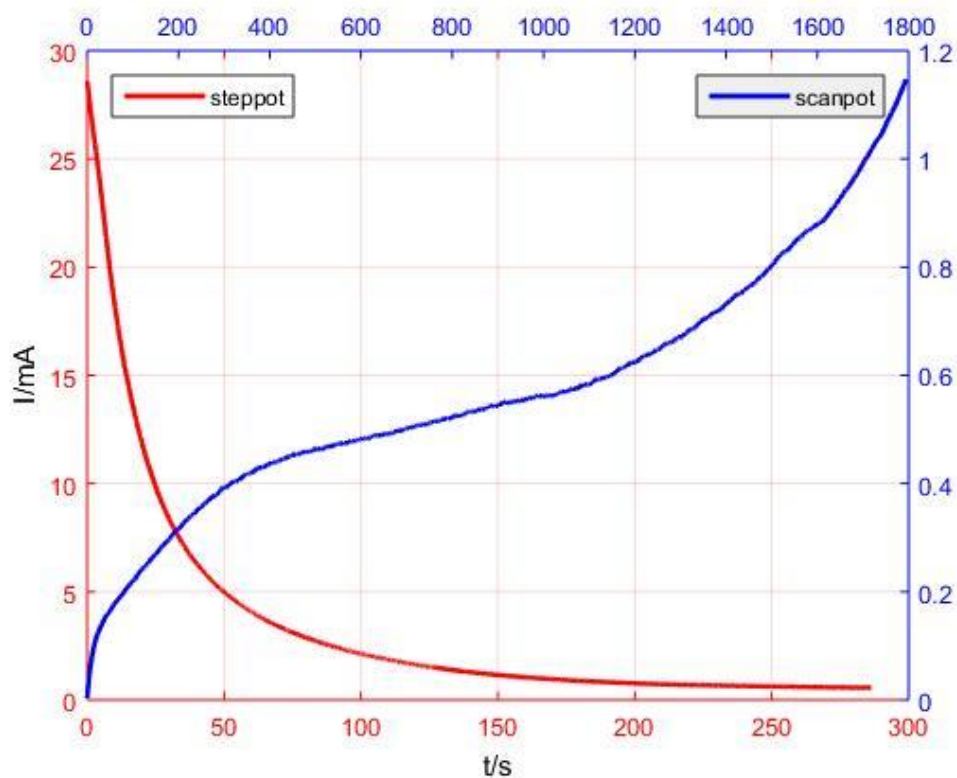
Σχήμα 4-18. Επίδραση από την παραμονή σε ατμοσφαιρικές συνθήκες για χρονικό διάστημα 20 ημερών σε ηλεκτρόδιο Pt – PAni. Εμφανίζονται οι πρώτοι κύκλοι του ηλεκτροδίου (κόκκινη καμπύλη) καθώς και η μορφή του γραφήματος ύστερα από 20 ημέρες (μπλε καμπύλη).

Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ποσοστιαία μεταβολή της χωρητικότητας εμφανίζει μείωση που ανέρχεται σε 30.24% της αρχικής τιμής.

Δοκιμές πραγματοποιήθηκαν επίσης και με την τεχνική της φόρτισης – εκφόρτισης. Κατά τη μέθοδο της φόρτισης - εκφόρτισης, εφαρμόζεται σταθερή τιμή δυναμικού κατά τη φόρτιση του ηλεκτροδίου με ταυτόχρονη καταγραφή των τιμών του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα συναρτήσει του χρόνου (potentiostatic charging). Επίσης πραγματοποιήθηκε διαδικασία φόρτισης με σάρωση του δυναμικού με σταθερό ρυθμό. Κατ' αντιστοιχία, κατά την εκφόρτιση του ηλεκτροδίου, εφαρμόζεται σταθερή τιμή ρεύματος αποφόρτισης και γίνεται καταγραφή των τιμών του δυναμικού που εμφανίζονται στα άκρα του συστήματος συναρτήσει του χρόνου (galvanostatic discharging).

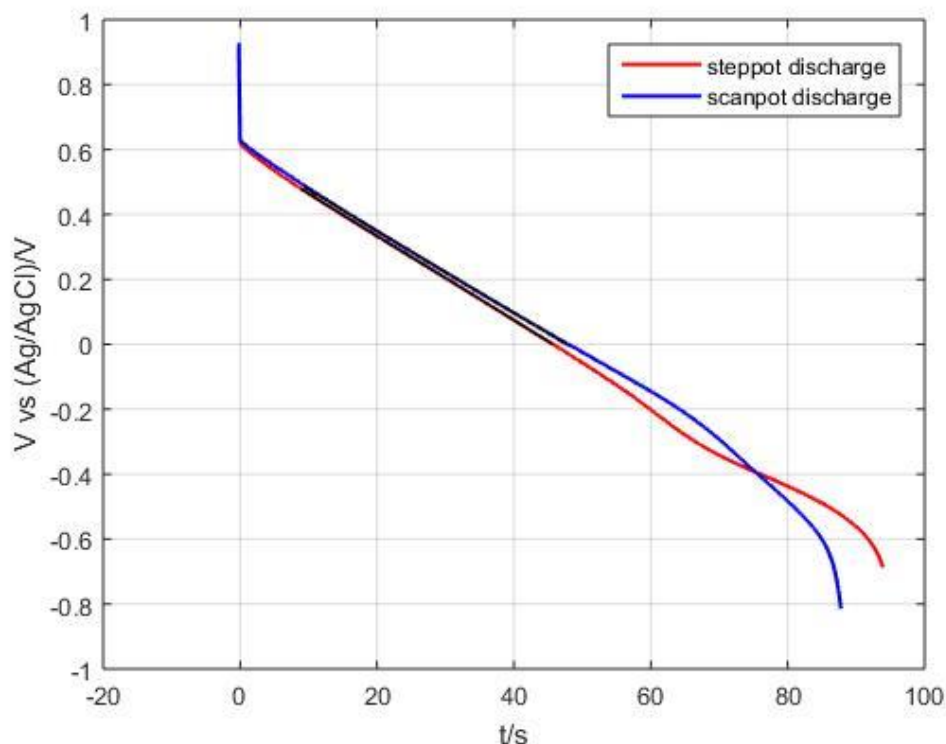
Αρχικά ελέγχθηκε η υπόθεση της ισοδυναμίας των δύο διαφορετικών τρόπων φόρτισης, είτε με παλμό σε σταθερή τιμή δυναμικού και παραμονή σε αυτή μέχρι το ρεύμα να εμφανίζει αμελητέα τιμή, είτε με αργή σάρωση όλου του φάσματος του δυναμικού με ρυθμό 0.5 mV/s

ως την τελική τιμή. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε για το ηλεκτρόδιο Pt – PANi σε οργανικό ηλεκτρολύτη ACN/NBu₄PF₆, 0.15 M με δυναμικό – στόχο το 1 V, Σχ. 4-19.



Σχήμα 4-19. Καμπύλη φόρτισης του ηλεκτροδίου με σάρωση (μπλε) και η αντίστοιχη καμπύλη φόρτισης με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού (κόκκινη). Η σάρωση πραγματοποιήθηκε με ρυθμό 0.5 mV/s. Το δυναμικό φόρτισης και στις δύο περιπτώσεις είναι 1 V, και ο ηλεκτρολύτης αντίστοιχα είναι ACN/NBu₄PF₆.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκφόρτιση στον ίδιο ηλεκτρολύτη υπό σταθερό ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -10$ mA, Σχ. 4-20.



Σχήμα 4-20. Καμπύλη αποφόρτισης ηλεκτροδίου Pt - PANi σε ηλεκτρολύτη ACN/ NBu_4PF_6 0.15 M, για ρεύμα αποφόρτισης $I_{\text{app}} = -10$ mA. Εμφανίζονται ταυτόχρονα η εκφόρτιση του ηλεκτροδίου μετά από φόρτιση με σάρωση (μπλε καμπύλη) καθώς και μετά από φόρτιση με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού 1 V (κόκκινη καμπύλη).

Από το γράφημα της κοινής αποφόρτισης του ηλεκτροδίου, ύστερα από φόρτιση με παλμό και από φόρτιση με σάρωση, προκύπτει ότι η διαδικασία φόρτισης του θετικού ηλεκτροδίου – ηλεκτρόδιο που συμπεριφέρεται ως άνοδος κατά τη φόρτιση – οφείλεται καθαρά σε οξειδοαναγωγικά/χημικά φαινόμενα και ως εκ τούτου ο τρόπος φόρτισης δεν επηρεάζει την τελική κατάσταση που εμφανίζει το ηλεκτρόδιο στο δυναμικό – στόχο της φόρτισης. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από την ομοιότητα των δύο καμπυλών αποφόρτισης, καθώς και από τις τιμές της χωρητικότητας που εμφανίζει το ηλεκτρόδιο στις δύο περιπτώσεις, $C_1 = 0.77$ F για τη φόρτιση με παλμό και $C_2 = 0.79$ F για τη φόρτιση με σάρωση, τιμές μέσα στα όρια του πειραματικού σφάλματος. Επίσης από το γράφημα της κοινής αποφόρτισης είναι εμφανής η χαμηλή αγωγιμότητα του οργανικού ηλεκτρολύτη, γεγονός που αυξάνει την ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση του συστήματος (ESR) και αντικατοπτρίζεται στο γράφημα από τη σχετικά υψηλή τιμή της πτώσης τάσης, $IR_{\text{drop}} = 0.3$ V.

Η συμπεριφορά που παρουσιάζει το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης προσεγγίζει αυτή ενός ιδανικού πυκνωτή, εφόσον η αποφόρτιση πραγματοποιείται με σχεδόν γραμμικό τρόπο. Η χωρητικότητα του πυκνωτή μπορεί να υπολογιστεί με ικανοποιητική ακρίβεια με βάση τη σχέση:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V} \quad (4-3)$$

όπου I το ρεύμα αποφόρτισης, ΔV το εύρος του δυναμικού και Δt το χρονικό διάστημα της αποφόρτισης.

Η σχέση (3-3) προκύπτει από τη σχέση (3-1), εφόσον στις συγκεκριμένες μετρήσεις το ρεύμα αποφόρτισης έχει σταθερή τιμή και άρα η σχέση (3-2) μπορεί να γραφεί απλούστερα ως εξής:

$$Q = I \times \Delta t \quad (4-4)$$

Η αποφόρτιση του ηλεκτροδίου περιγράφεται ικανοποιητικά από μια ευθεία γραμμή της μορφής $y = \alpha x + \beta$. Ο όρος $\Delta V / \Delta t$, αντιπροσωπεύει την κλίση της ευθείας αποφόρτισης και ταυτόχρονα τον συντελεστή του παράγοντα x και άρα η σχέση (3) μετασχηματίζεται:

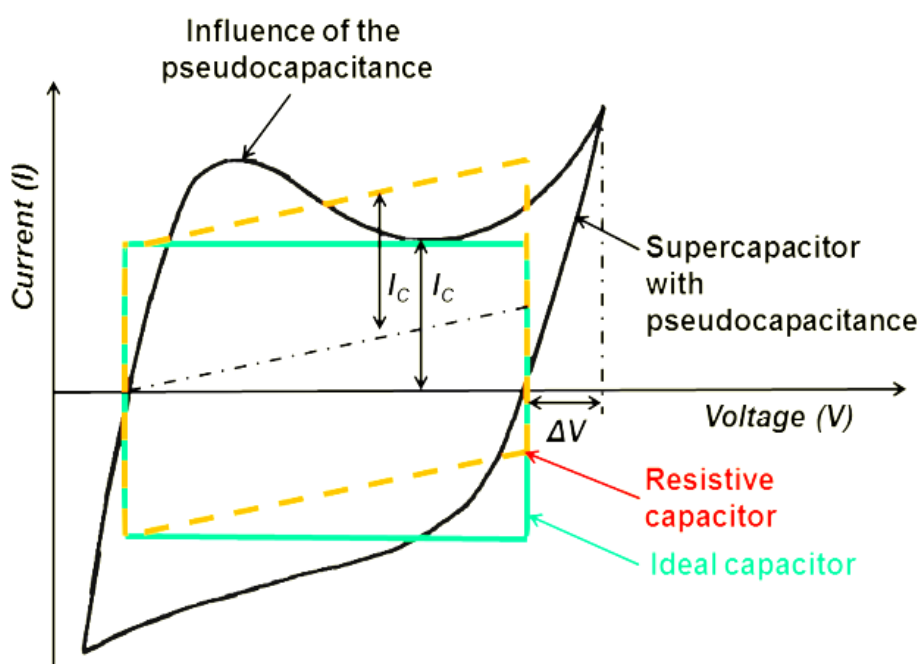
$$C = \frac{I}{\alpha} \quad (4-5)$$

Άρα προκύπτει ότι κατά τις μετρήσεις φόρτισης – εκφόρτισης, αρκεί η εύρεση της κλίσης της ευθείας αποφόρτισης ώστε να υπολογιστεί η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου σε συγκεκριμένο εύρος δυναμικού, μέθοδος πιο απλή, αξιόπιστη και λιγότερο χρονοβόρα συγκρινόμενη με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας και της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης.

Αναφορικά με την ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση (ESR), αφορά μέγεθος που εμφανίζεται σε κάθε μη ιδανικό πυκνωτή, αλλά και μπαταρία, και γενικότερα σε κάθε γαλβανικό κελί και σχετίζεται άμεσα με την πτώση τάσης που εμφανίζεται στο κελί καθώς και με το ρεύμα αποφόρτισης μέσω απλής εφαρμογής του νόμου του Ohm, όπως φαίνεται στη παρακάτω σχέση:

$$ESR = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (4-6)$$

όπου ΔV είναι η πτώση τάσης που εμφανίζεται στο κελί για ρεύμα αποφόρτισης ΔI . Γενικά οι εμπορικοί υπερπυκνωτές εμφανίζουν εξαιρετικά χαμηλές τιμές ESR, γεγονός που ερμηνεύει τη δυνατότητα τους να αποφορτιστούν στιγμιαία δίνοντας πολύ υψηλό ρεύμα αποφόρτισης (>20 A).



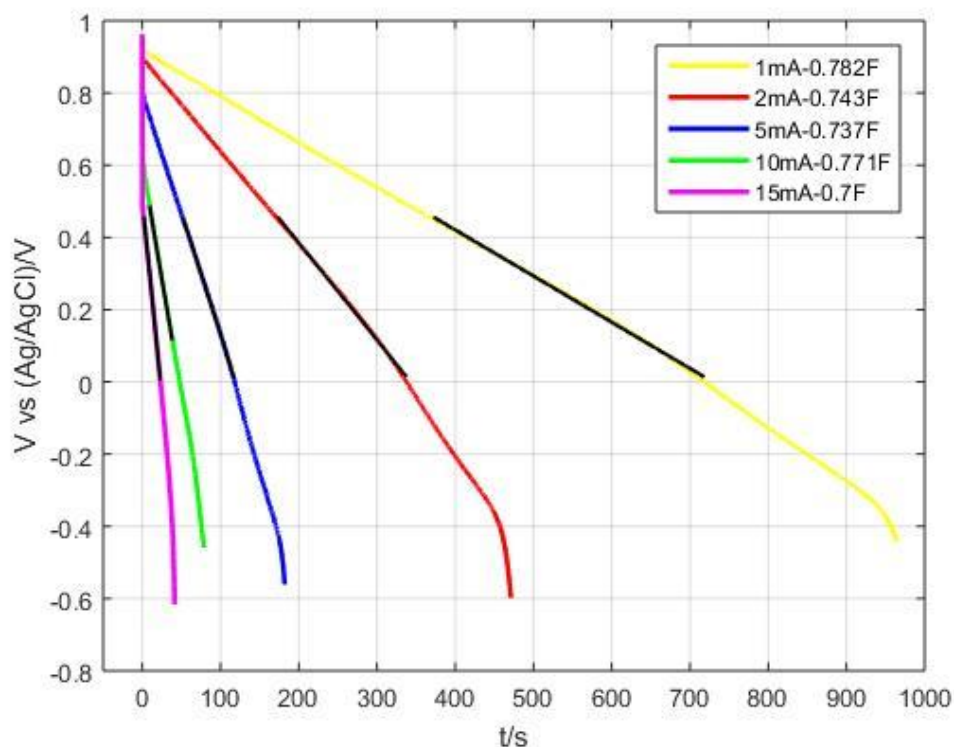
Εικόνα 4-16. Συγκριτικό διάγραμμα ενός ιδανικού πυκνωτή, ενός μη ιδανικού πυκνωτή και ενός ψεδοχωρητικού υπερπυκνωτή [22].

Όπως φαίνεται και στο συγκριτικό διάγραμμα, Εικ. 4-16, η επιρροή του ψευδοχωρητικού χαρακτήρα γίνεται εμφανής ως καμπύλη στην ανοδική περιοχή του διαγράμματος $I = f(V)$. Αντίστοιχη καμπύλη είναι ορατή στα κυκλικά βολταμογράφημα της πολυανιλίνης, γεγονός αναμενόμενο εφόσον η PANi χαρακτηρίζεται ως ψευδοχωρητικό υλικό.

Με βάση τη σχέση (4-6), η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση για το κελί Pt – PANi//ACN/NBu₄PF₆ υπολογίζεται να είναι $ESR = 30 \Omega$, τιμή που χαρακτηρίζεται ως εξαιρετικά υψηλή. Επισημαίνεται ότι σε υπερπυκνωτές εμπορικής χρήσης, σχετικά χαμηλής χωρητικότητας ($maxC < 450 F$) η μέγιστη τιμή της ESR είναι 0.02Ω , τη στιγμή που σε υπερπυκνωτές υψηλής χωρητικότητας ($maxC > 1000 F$) η τιμή της ESR δεν ξεπερνά τα 0.001Ω . Αναφέρεται χαρακτηριστικά ότι κοινές μπαταρίες αλκαλικού τύπου (κελί Zn//KOH//MnO₂) εμφανίζουν $ESR = 0.9 \Omega$ σε θερμοκρασία $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, 0.15Ω σε θερμοκρασία δωματίου και 0.1Ω σε θερμοκρασία $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Η εξαιρετικά υψηλή τιμή ESR που υπολογίστηκε οφείλεται κυρίως στη σχετικά μεγάλη απόσταση ($\approx 1 \text{ cm}$) του ηλεκτροδίου αναφοράς από το ηλεκτρόδιο εργασίας, καθώς η διάταξη του κελίου καθιστά δύσκολη την μείωση της απόστασης χωρίς να αυξηθεί παράλληλα η πιθανότητα μηχανικής καταπόνησης της επιφάνειας του πολυμερούς από την επαφή των δύο ηλεκτροδίων. Σε εμπορικές εφαρμογές υπερπυκνωτών και μπαταριών, η απόσταση των ηλεκτροδίων σχεδιάζεται όσο το δυνατόν μικρότερη, για να αποφευχθεί το φαινόμενο της αύξησης της ισοδύναμης εσωτερικής αντίστασης.

Παρουσιάζεται επίσης η επίδραση που έχει η ένταση του ρεύματος αποφόρτισης I_{app} , στη χωρητικότητα καθώς και στο χρόνο αποφόρτισης, Σχ. 4-21. Η αποφόρτιση πραγματοποιήθηκε στο ηλεκτρόδιο Pt – PANi, σε οργανικό ηλεκτρολύτη ACN/NBu₄PF₆, 0.15 M .

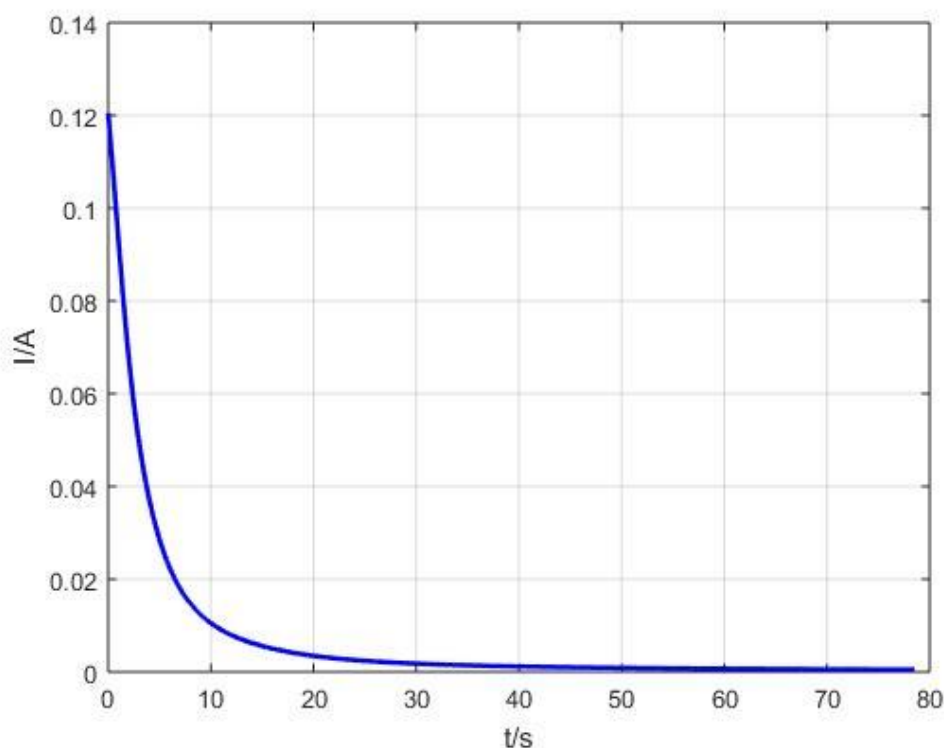


Σχήμα 4-21. Συγκεντρωτικό γράφημα καμπυλών αποφόρτισης ηλεκτροδίου Pt - PANi σε ηλεκτρολύτη ACN/NBu₄PF₆ 0.15 M , για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -1 \text{ mA}$ έως -15 mA .

Όπως εμφανίζεται και στο υπόμνημα του διαγράμματος, η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μεταβάλλεται ελαφρώς, ανάλογα με την ένταση του ρεύματος αποφόρτισης.

Μετρήσεις φόρτισης – εκφόρτισης πραγματοποιήθηκαν κυρίως με υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών, τόσο με όξινα (H_2SO_4 , HCl) όσο και με ουδέτερα άλατα (Na_2SO_4).

Εφόσον υφίσταται ισοδυναμία μεταξύ των τρόπων φόρτισης επιλέγεται η μέθοδος φόρτισης με παλμό στο επιθυμητό δυναμικό με παράλληλη πτώση του ρεύματος συναρτήσεως του χρόνου, η οποία απαιτεί σημαντικά μικρότερο χρονικό διάστημα. Η φόρτιση θεωρείται πλήρης όταν η μεταβολή στην ένταση του ρεύματος γίνεται πρακτικά αμελητέα, όπως φαίνεται και στο Σχ. 4-22.



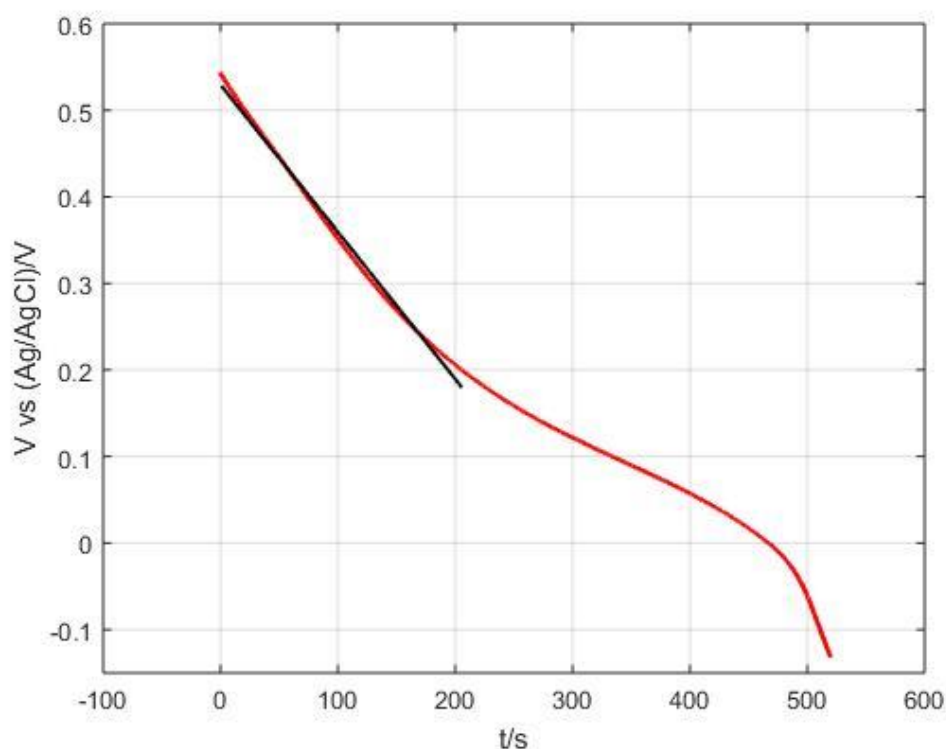
Σχήμα 4-22. Καμπύλη φόρτισης του ηλεκτροδίου Pt – PANi με απευθείας εφαρμογή του δυναμικού σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M. Το δυναμικό φόρτισης είναι 0.5 V.

Όπως φαίνεται από το Σχ. 4-22, πρακτικά η μεταβολή στην ένταση του ρεύματος ΔI μηδενίζεται μετά το 55^ο sec της φόρτισης, οπότε και θεωρείται ότι όλη η ποσότητα του ενεργού υλικού του ηλεκτροδίου βρίσκεται πλήρως στην επιθυμητή οξειδωμένη κατάσταση.

Αντίστοιχα παρουσιάζεται το διάγραμμα αποφόρτισης ηλεκτροδίου MMO – PANi (με εφαρμογή μόνωσης στη μια πλευρά του ηλεκτροδίου), για ρεύμα αποφόρτισης $i_{app} = -5$ mA και αντίστοιχη πυκνότητα ρεύματος αποφόρτισης $i_{app} = -12.5$ A/m² σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M, Σχ. 4-23.

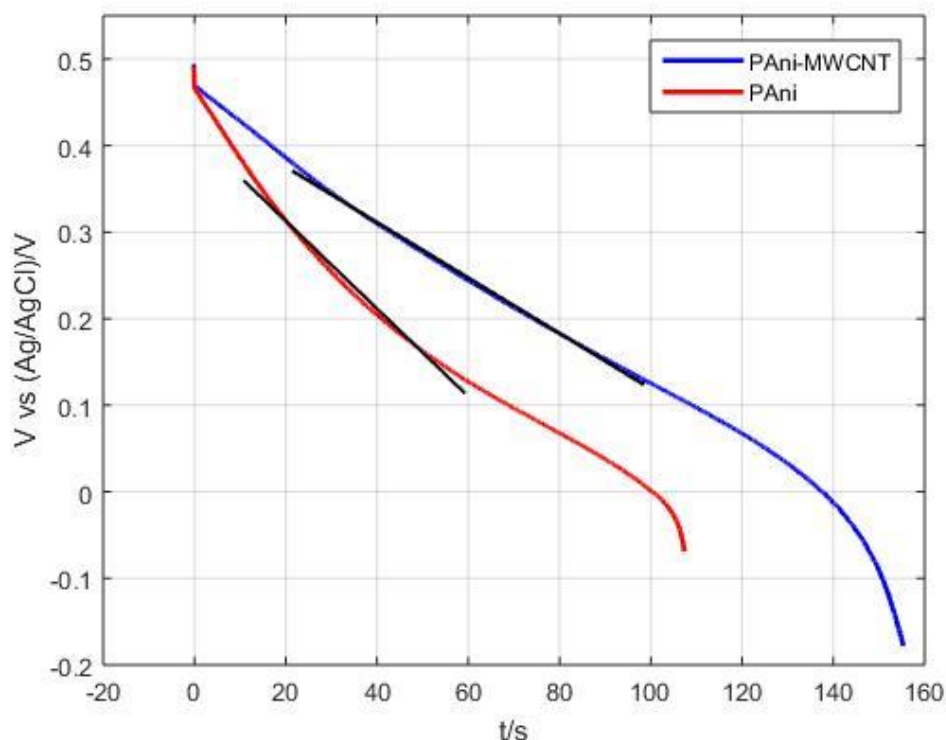
Όπως φαίνεται στο γράφημα του Σχ. 4-23, η αποφόρτιση του ηλεκτροδίου δεν πραγματοποιείται με γραμμικό τρόπο σε όλο το εύρος του δυναμικού, όπως αναμένεται για την εκφόρτιση ενός ιδανικού πυκνωτή. Όμως το άνω τμήμα της καμπύλης μπορεί να θεωρηθεί ευθεία με καλή προσέγγιση, και είναι το τμήμα αυτό που χαράσσεται η ευθεία της οποίας υπολογίζεται η κλίση και τελικά η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου. Το τμήμα αυτό εκτείνεται ως το δυναμικό των 0.2 V και στη συνέχεια η καμπυλότητα αλλάζει με συνέπεια να απαιτείται χάραξη νέας ευθείας για επαναυπολογισμό της χωρητικότητας. Κάτι τέτοιο όμως δεν κρίνεται απαραίτητο εφόσον μόνο η χωρητικότητα σε υψηλότερες τιμές δυναμικού είναι κρίσιμη για τη λειτουργία του υπερπυκνωτή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση με βάση τη

σχέση (4-5), η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου υπολογίζεται $C = 5.88 \text{ F}$. Το τελευταίο τμήμα της καμπύλης που εμφανίζει μεγάλη κλίση και εκτείνεται πλέον σε περιοχή αρνητικού δυναμικού, αφορά στην πλήρη αποφόρτιση και αναγωγή του ηλεκτροδίου και πιστοποιείται και οπτικά με την εμφάνιση της χαρακτηριστικής πράσινης ανηγμένης μορφής.



Σχήμα 4-23. Καμπύλη αποφόρτισης ηλεκτροδίου MMO – PAI σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M, για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -5 \text{ mA}$. Φόρτιση με παλμό έως τα 0.55 V.

Όπως συνέβη και με την περίπτωση της κυκλικής βολταμετρίας, με τις μεθόδους φόρτισης – εκφόρτισης πραγματοποιείται συγκριτικός έλεγχος των ιδιοτήτων των ηλεκτροδίων και ιδιαίτερα της χωρητικότητας τους.

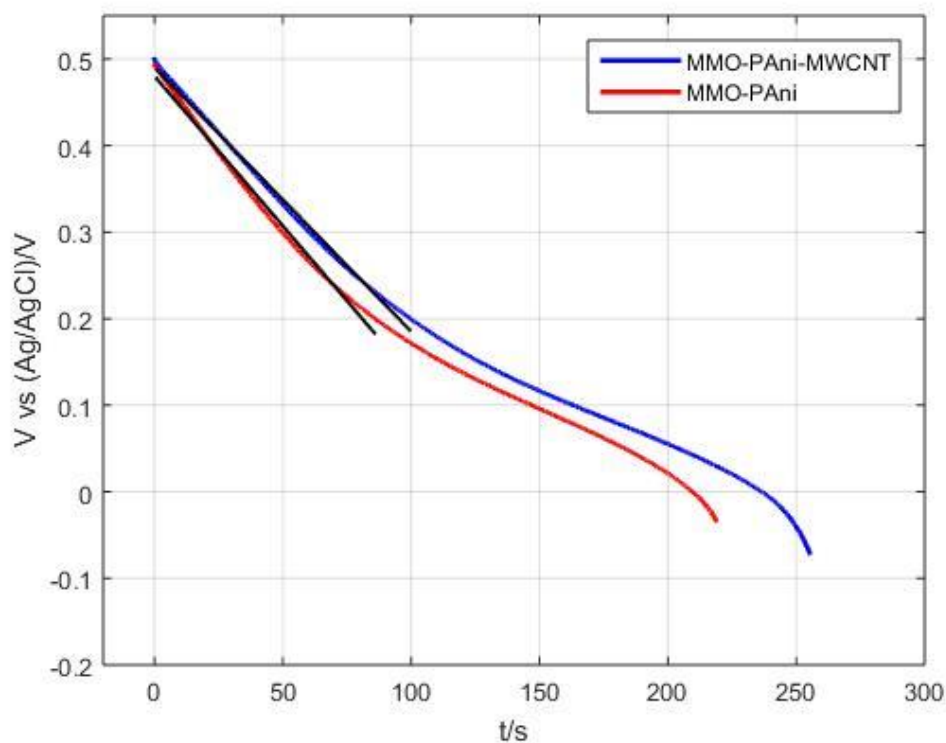


Σχήμα 4-24. Κοινή αποφόρτιση ηλεκτροδίων Pt – PANi (κόκκινη καμπύλη) και Pt – PANi – MWCNT (μπλε καμπύλη).

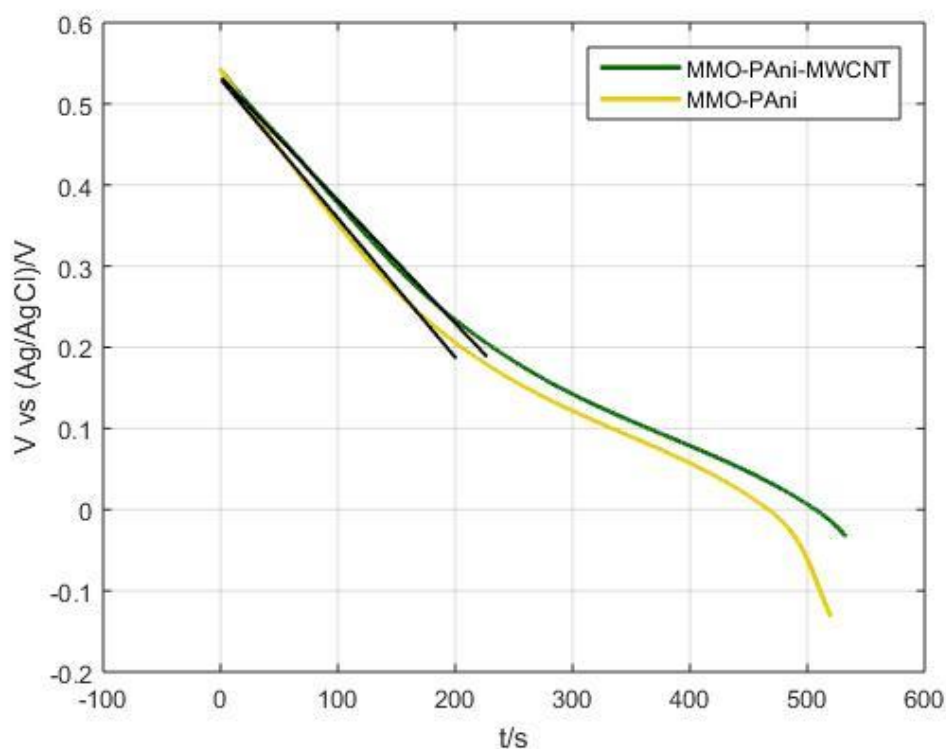
Στο Σχ. 4-24, εμφανίζεται η κοινή αποφόρτιση των ηλεκτροδίων Pt – PANi και Pt – PANi – MWCNT που συντέθηκαν για 20 κύκλους, σε ηλεκτρολύτη H₂SO₄ για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -10$ mA.

Όπως φαίνεται και στο γράφημα, η προσθήκη νανοσωλήνων άνθρακα οδήγησε σε αύξηση της χωρητικότητας του ηλεκτροδίου κατά 63%, καθώς η χωρητικότητα Pt – PANi υπολογίστηκε $C_1 = 1.97$ F ενώ η χωρητικότητα Pt – PANi – MWCNT υπολογίστηκε $C_2 = 3.12$ F. Χαρακτηριστική είναι επίσης και η πολύ μικρή πτώση τάσης που εμφανίζεται στο συγκεκριμένο γράφημα (=24 mV), αλλά και σε κάθε περίπτωση όπου γίνεται χρήση υδατικού ηλεκτρολύτη. Με χρήση της σχέσης (6), μπορεί να γίνει υπολογισμός της ισοδύναμης εσωτερικής αντίστασης του συστήματος, η οποία και υπολογίζεται, $ESR = 2.4$ Ω. Αν συνυπολογιστεί η απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων εργασίας και αναφοράς (≈ 1 cm) καθώς και η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη H₂SO₄ για συγκέντρωση 1 M (≈ 430 mS/cm), προκύπτει ότι η ισοδύναμη εσωτερική αντίσταση του ηλεκτροδίου αν η απόσταση θεωρηθεί αμελητέα είναι της τάξης των 0.08 Ω, τιμή συγκρίσιμη με αυτή των εμπορικών υπερπυκνωτών χαμηλής χωρητικότητας.

Αντίστοιχος υπολογισμός πραγματοποιήθηκε και για τις υπόλοιπες επιφάνειες των υποστρωμάτων. Χαρακτηριστικά παρουσιάζονται τα κοινά διαγράμματα αποφόρτισης για τα ηλεκτρόδια MMO – PANi και MMO – PANi – fMWCNT σε ηλεκτρολύτη 1 M H₂SO₄, Σχ. 4-25 και Σχ. 4-26. Στο Σχ. 3-25 το ρεύμα αποφόρτισης είναι $I_{app} = -10$ mA και το δυναμικό φόρτισης 0.5 V, ενώ στο Σχ. 4-26 το ρεύμα αποφόρτισης είναι $I_{app} = -5$ mA και το δυναμικό φόρτισης 0.55 V.



Σχήμα 4-25. Κοινή αποφόρτιση ηλεκτροδίων MMO – PAni (κόκκινη καμπύλη) και MMO – PAni – fMWCNT (μπλε καμπύλη) για $I_{app} = -10 \text{ mA}$.



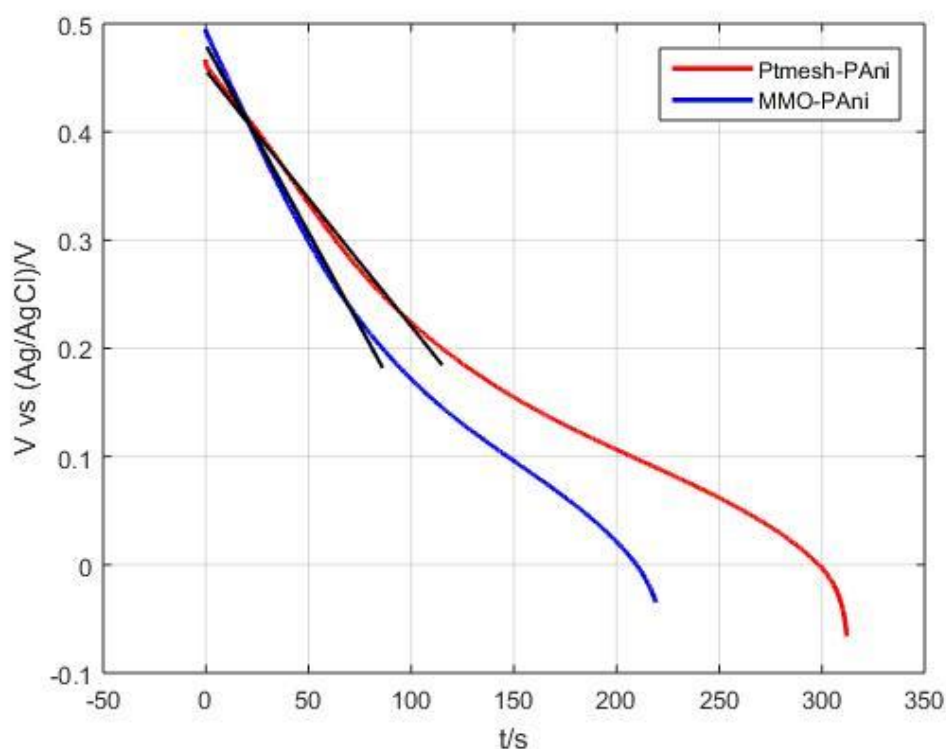
Σχήμα 4-26. Κοινή αποφόρτιση ηλεκτροδίων MMO – PAni (κίτρινη καμπύλη) και MMO – PAni – fMWCNT (πράσινη καμπύλη) για $I_{app} = -5 \text{ mA}$.

Και στα δύο σχήματα φαίνεται ότι η προσθήκη των νανοσωλήνων άνθρακα, ενώ οδήγησε σε αύξηση της χωρητικότητας, η αύξηση αυτή είναι μικρότερη από την περίπτωση του ηλεκτροδίου λευκόχρυσου. Στην περίπτωση του Σχ. 4-25, η αύξηση υπολογίστηκε 13.5% της

αρχικής τιμής καθώς η χωρητικότητα MMO – PAni υπολογίστηκε $C_1 = 2.89$ F ενώ η χωρητικότητα MMO – PAni – fMWCNT υπολογίστηκε $C_2 = 3.28$ F. Αντίστοιχα, στην περίπτωση του Σχ. 4-26, η αύξηση υπολογίστηκε 13% της αρχικής τιμής καθώς η χωρητικότητα MMO – PAni υπολογίστηκε $C_1 = 2.94$ F ενώ η χωρητικότητα MMO – PAni – fMWCNT αντίστοιχα υπολογίστηκε $C_2 = 3.32$ F.

Η συνεισφορά των νανοσωλήνων άνθρακα στο αγώγιμο πολυμερές, οδηγεί αποδεδειγμένα σε αύξηση της χωρητικότητας, όμως η αύξηση αυτή έχει δεδομένα ανώτατο όριο. Στο ηλεκτρόδιο MMO, η χωρητικότητα του οποίου ήδη είναι θεωρητικά αυξημένη λόγω της ψευδοχωρητικής συμπεριφοράς των οξειδίων μετάλλων της επιφάνειας του υποστρώματος, η εισαγωγή επιπλέον MWCNT οδηγεί σε μικρή μόνο αύξηση της συνολικής χωρητικότητας του ηλεκτροδίου.

Όπως αναμένεται, η μορφή της επιφάνειας έχει σημαντική συνεισφορά στην τιμή της χωρητικότητας. Παρουσιάζεται στο Σχ. 4-27, η κοινή αποφόρτιση των ηλεκτροδίων Pt mesh – PAni που συντέθηκε για 20 κύκλους και MMO – PAni που συντέθηκε για 15 κύκλους, για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -10$ mA σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M.



Σχήμα 4-27. Κοινή αποφόρτιση ηλεκτροδίων Pt mesh – PAni (κόκκινη καμπύλη) και MMO – PAni (μπλε καμπύλη) για $I_{app} = -10$ mA.

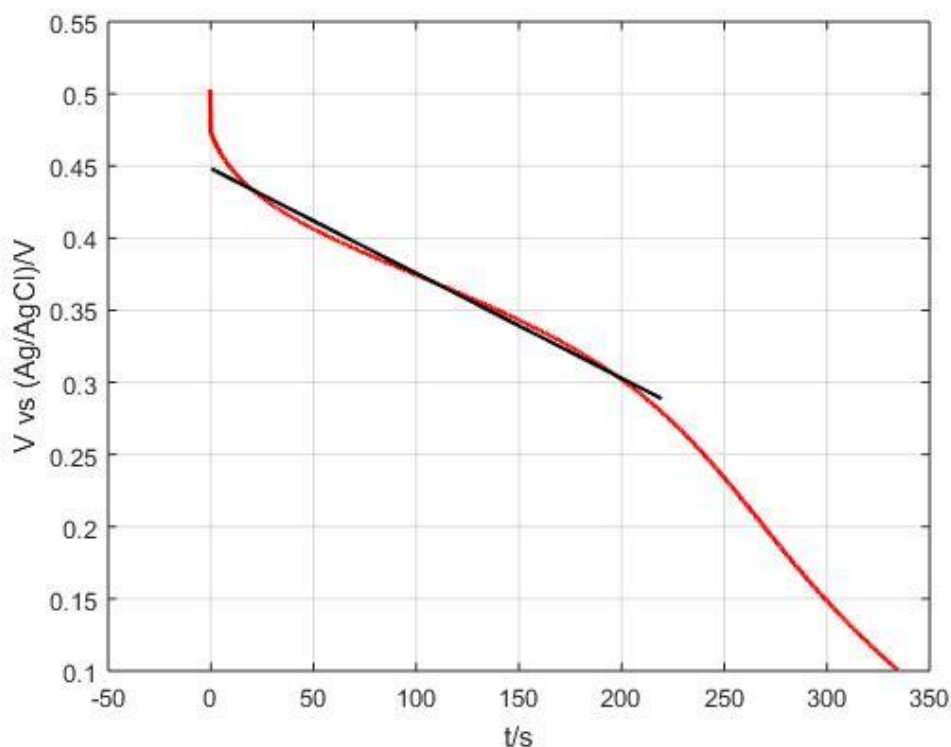
Όπως φαίνεται και στο γράφημα, η μορφολογία της επιφάνειας πολυμερισμού είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς ο τύπος του υποστρώματος που οδηγεί σε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα και αύξηση της χωρητικότητας. Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου Pt mesh– PAni είναι αυξημένη κατά 46.4%, καθώς η χωρητικότητα Pt mesh– PAni υπολογίστηκε $C_1 = 4.23$ F ενώ η χωρητικότητα MMO – PAni υπολογίστηκε $C_2 = 2.89$ F, παρόλο που η επιφάνεια του πλέγματος είναι μικρότερη από αυτή του ηλεκτροδίου MMO, όπως επίσης η ποσότητα του υλικού του υποστρώματος αλλά και το βάρος, σημαντική παράμετρος εφόσον η συσκευή απαιτείται να είναι φορητή.

Εκτός από τις διάφορες τροποποιήσεις που μπορούν να πραγματοποιηθούν στο ηλεκτρόδιο, τόσο στο ίδιο το πολυμερές όσο και στην επιφάνεια του, η χωρητικότητα μπορεί να αυξηθεί

και μέσω του ηλεκτρολύτη. Οι ψευδοχωρητικοί υπερπυκνωτές οφείλουν τη χωρητικότητα τους σε οξειδοαναγωγικά φαινόμενα, τα οποία μπορούν να ενισχυθούν από την επίδραση του ηλεκτρολύτη.

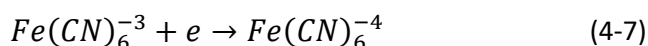
Ορισμένες χημικές ενώσεις οι οποίες εμφανίζουν οξειδοαναγωγική δράση και καλούνται οξειδοαναγωγικά πρόσθετα (redox additives) μπορούν να προστεθούν στον ηλεκτρολύτη αυξάνοντας έτσι την συνολική χωρητικότητα του συστήματος. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ενώσεων είναι η υδροκινόνη (hydroquinone – C₆H₆O₂), το K₃[Fe(CN)₆], το ιώδιο και άλλες [6], [13].

Εμφανίζεται χαρακτηριστικά η αποφόρτιση του ηλεκτροδίου Pt – PANi, για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -10$ mA, αυτή τη φορά σε ηλεκτρολύτη HCl 0.5 M - K₃[Fe(CN)₆] 0.2 M, Σχ. 4-28.



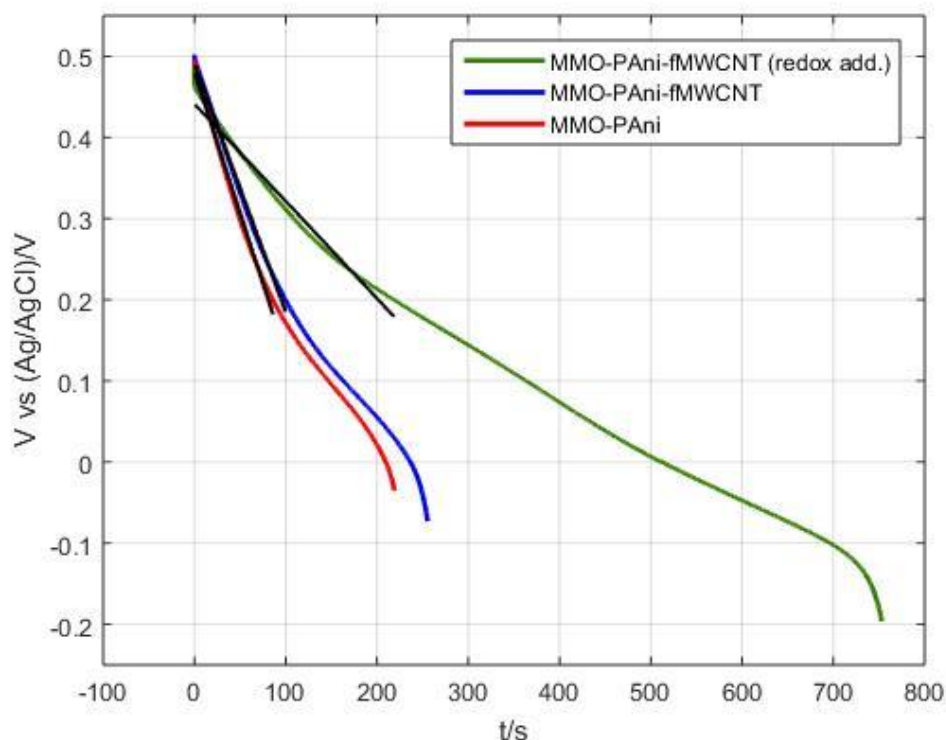
Σχήμα 4-28. Καμπύλη αποφόρτισης ηλεκτροδίου Pt – PANi σε ηλεκτρολύτη HCl 0.5 M -, K₃[Fe(CN)₆] 0.2 M για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = -10$ mA. Φόρτιση με παλμό έως τα 0.5 V.

Η χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μετά και την προσθήκη του οξειδοαναγωγικού προσθέτου σημείωσε σημαντική αύξηση στα 15.53 F. Η αύξηση αυτή ερμηνεύεται με την ταυτόχρονη αναγωγή τόσο του πολυμερούς όσο και του πρόσθετου του ηλεκτρολύτη, μια διαδικασία που δεν είναι εφικτή χωρίς την προσθήκη του οξειδοαναγωγικού προσθέτου. Συγκεκριμένα η προσθήκη K₃[Fe(CN)₆], έχει ως αποτέλεσμα την παρακάτω δράση κατά την αποφόρτιση του συστήματος:



Κατ' επέκταση, η συνδυασμένη αναγωγική δράση στην οποία υπόκεινται ηλεκτρολύτης και ηλεκτρόδιο γίνεται τελικά αντιληπτή ως υψηλότερη χωρητικότητα. Ο χειρισμός του K₃[Fe(CN)₆] υπό ισχυρές οξειδωτικές συνθήκες είναι δυνατό να οδηγήσει σε απελευθέρωση τοξικού αερίου HCN. Για το λόγο αυτό προτιμάται ηλεκτρολύτης ουδέτερου άλατος και συγκεκριμένα Na₂SO₄ στο οποίο η προσθήκη K₃[Fe(CN)₆] δε φέρει επικινδυνότητα [11].

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η συγκριτική απόδοση των ηλεκτροδίων MMO σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M καθώς και στον ηλεκτρολύτη άλατος Na_2SO_4 1 M – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0.01 M, Σχ. 4-29.



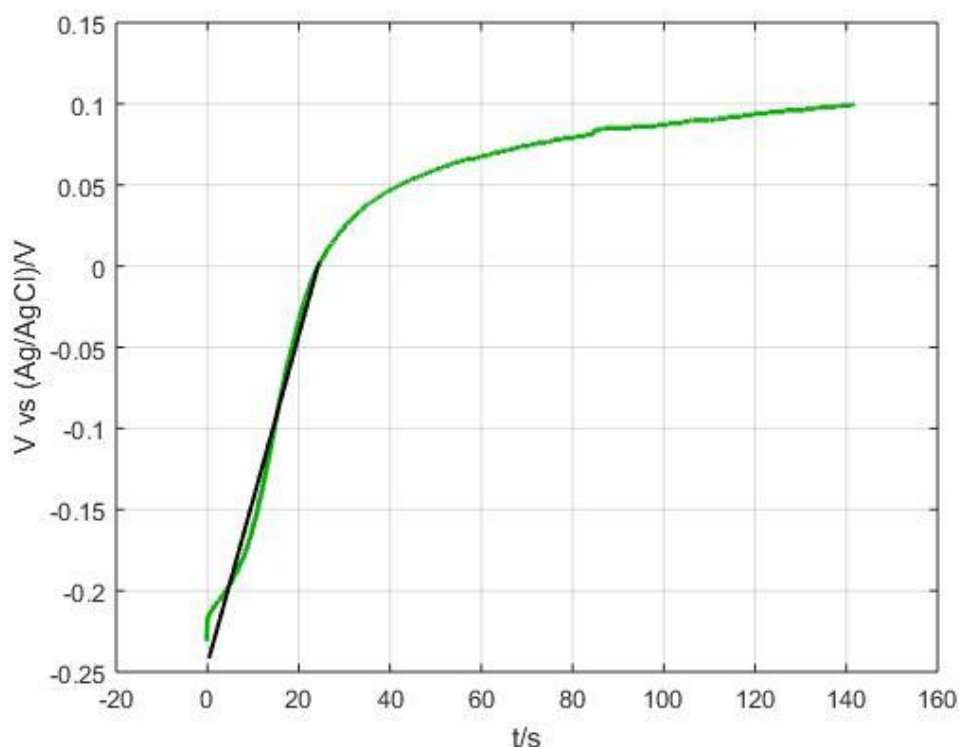
Σχήμα 4-29. Κοινή αποφόρτιση ηλεκτροδίων MMO – PANi (κόκκινη καμπύλη), MMO – PANi – fMWCNT (μπλε καμπύλη) καθώς και MMO – PANi – fMWCNT σε ηλεκτρολύτη με οξειδοαναγωγικό πρόσθετο (πράσινη καμπύλη) για $I_{app} = -10$ mA.

Από το Σχ. 4-29, φαίνεται η μεγάλη αύξηση της χωρητικότητας που εμφανίζει το σύστημα MMO – PANi – fMWCNT// Na_2SO_4 – $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ σε σχέση με τον απλό όξινο ηλεκτρολύτη H_2SO_4 . Η τελική χωρητικότητα του συστήματος ανέρχεται σε $C_3 = 8.35$ F, τιμή ανώτερη κατά 154.5% σε σχέση με το σύστημα MMO – PANi – fMWCNT// H_2SO_4 . Η μικρότερη τιμή χωρητικότητας σε σχέση με το ηλεκτρόδιο Pt – PANi, οφείλεται στην πολύ μικρότερη συγκέντρωση του οξειδοαναγωγικού προσθέτου στο σύστημα του ηλεκτροδίου MMO – PANi – fMWCNT (0.2 M έναντι 0.01 M).

4.3 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΑΡΝΗΤΙΚΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ

Η ανάπτυξη του αρνητικού ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή (άνοδος του γαλβανικού κελιού), αποτελεί μια περισσότερο πολύπλοκη διαδικασία συγκριτικά με την ανάπτυξη του θετικού ηλεκτροδίου. Αυτό συμβαίνει διότι κανένα από τα συνηθισμένα αγώγιμα πολυμερή (PANi, PPy, PT ή PEDOT) δεν έχουν την ικανότητα για πρόσμιξη τύπου n (n type doping) σε εύρος δυναμικού τέτοιο που να μην παρεμποδίζεται από την ηλεκτρόλυση του νερού. Τα πολυμερή που συντίθενται με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας (PANi) ή με γαλβανοστατική – ποτενσιοστατική μέθοδο (PPy, PANi) εμφανίζουν χαρακτηριστικά που τα καθιστούν ακατάλληλα για χρήση ως αρνητικά ηλεκτρόδια, καθώς στους συνηθισμένους υδατικούς ηλεκτρολύτες η μέγιστη δυνατή τιμή φόρτισης δεν ξεπερνά το όριο των $V = -0.25$ V, και επιπλέον ακόμα και με φόρτιση σε αυτή την τιμή, το πολυμερές αδυνατεί να παραμείνει σταθερό στην ανηγμένη κατάσταση, επιστρέφοντας σε θετική τιμή δυναμικού όπου και ισορροπεί.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 4-30, το ηλεκτρόδιο Pt mesh – PANi, παρέμεινε σχετικά σταθερό σε αρνητική τιμή δυναμικού όπου και πραγματοποιήθηκε δοκιμή εκφόρτισης για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = 5 \text{ mA}$ σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M.

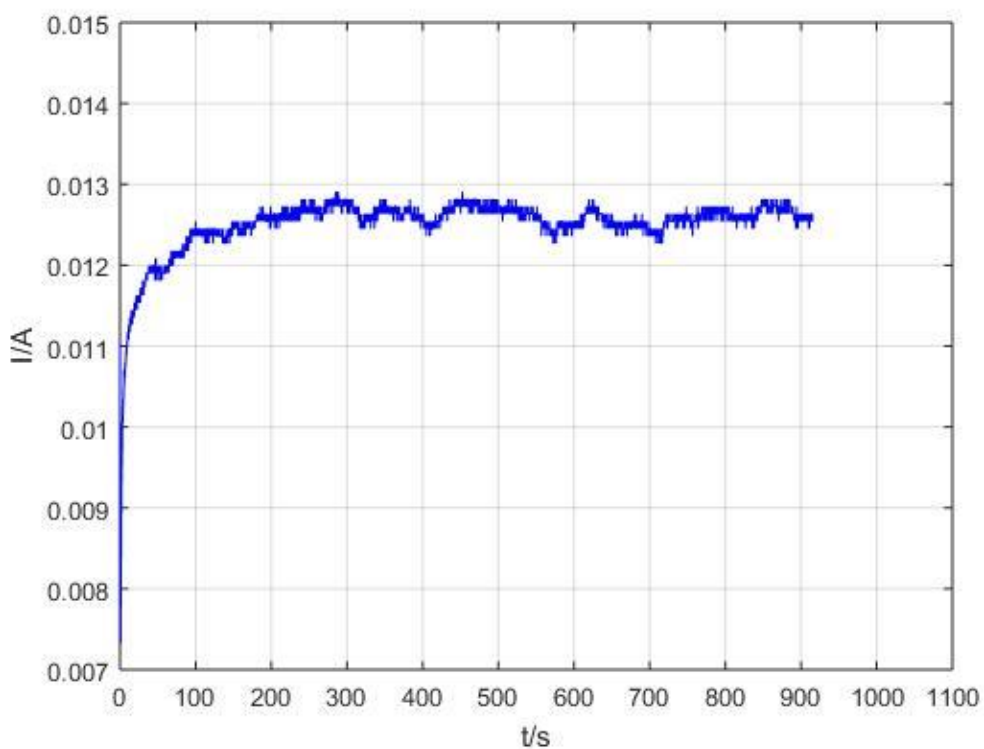


Σχήμα 4-30. Καμπύλη αποφόρτισης ηλεκτροδίου Pt – PANi σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M, για ρεύμα αποφόρτισης $I_{app} = 5 \text{ mA}$. Φόρτιση με παλμό έως τα -0.25 V .

Όπως παρατηρείται η απόδοση του ηλεκτροδίου Pt mesh – PANi, λειτουργώντας πλέον ως άνοδος, απέχει από την απόδοση του κατά τη λειτουργία του ως καθόδου γεγονός που πιστοποιείται και από την τιμή της χωρητικότητας που υπολογίστηκε στο γραμμικό τμήμα της καμπύλης αποφόρτισης και αντιστοιχεί σε $C_1 = 0.5 \text{ F}$, τη στιγμή που για το ίδιο ηλεκτρόδιο η τιμή χωρητικότητας της καθόδου ήταν $C_1' = 4.23 \text{ F}$.

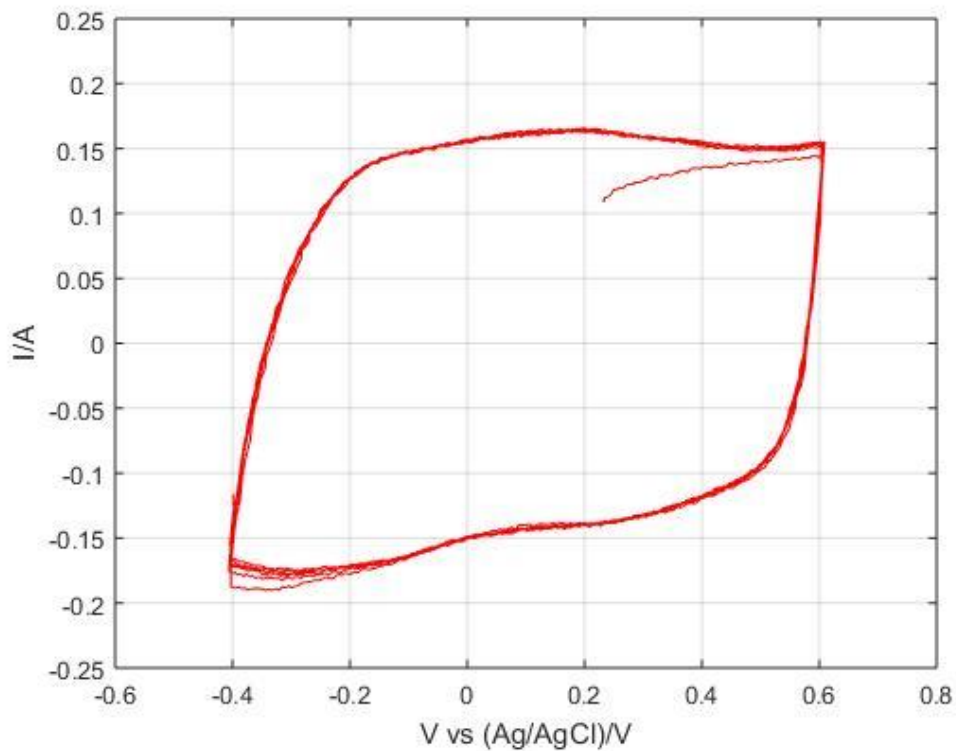
Ένα πολυμερές που εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για χρήση ως αρνητικό ηλεκτρόδιο σε υπερπυκνωτές είναι το PEDOT, το οποίο προκύπτει από τον πολυμερισμό του EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene), παραγώγου του μονομερούς θειοφαίνης (thiophene). Το πολυμερές αυτό χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές υπερπυκνωτών από αμιγώς αγώγιμα πολυμερή ως υλικά καθώς έχει δυνατότητα φόρτισης σε χαμηλότερη τιμή δυναμικού ($V \approx -0.5 \text{ V}$) [2]. Όμως το υψηλό κόστος του, σε σύγκριση με αυτό της ανιλίνης, καθώς και η σχεδόν μηδενική διαλυτότητα του μονομερούς σε υδατικά διαλύματα καθιστά δύσκολη τη μελέτη του.

Μια απόπειρα για τη μελέτη ηλεκτροδίων βασισμένων στο PEDOT έγινε με τη σύνθεση αυτών των ηλεκτροδίων μέσω οργανικού διαλύματος, ώστε να αποφευχθούν τα προβλήματα της μη διαλυτότητας του μονομερούς EDOT στα υδατικά διαλύματα. Το διάλυμα σύνθεσης αποτελούνταν από 100 mM LiClO_4 και 10 mM EDOT σε διαλύτη αιθανονιτρίλιο. Η σύνθεση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή ποτενοισοστατικής μεθόδου σε τιμή δυναμικού 1.4 V για χρόνο $t = 900 \text{ s}$ σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα (SS), Σχ. 4-31.



Σχήμα 4-31. Σύνθεση PEDOT σε επιφάνεια ανοξειδωτου χάλυθα με εφαρμογή σταθερού δυναμικού 1.4 V για χρόνο $t=900$ s.

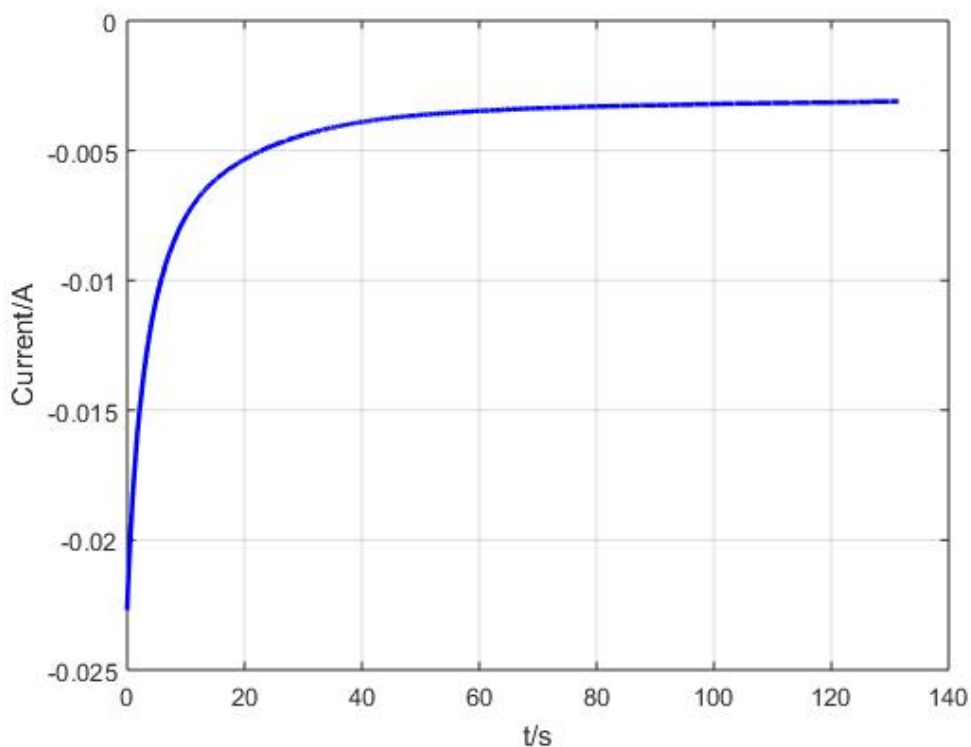
Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο SS – PEDOT, δοκιμάστηκε κυκλικά σε συνήθη ηλεκτρολύτη H_2SO_4 συγκέντρωσης 1 M για όρια δυναμικού -0.4 V έως 0.6 V, Σχ. 4-32.



Σχήμα 4-32. Δοκιμή ηλεκτροδίου SS – PEDOT με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M. Τα όρια του δυναμικού εκτείνονται από -0.4 V έως 0.6 V.

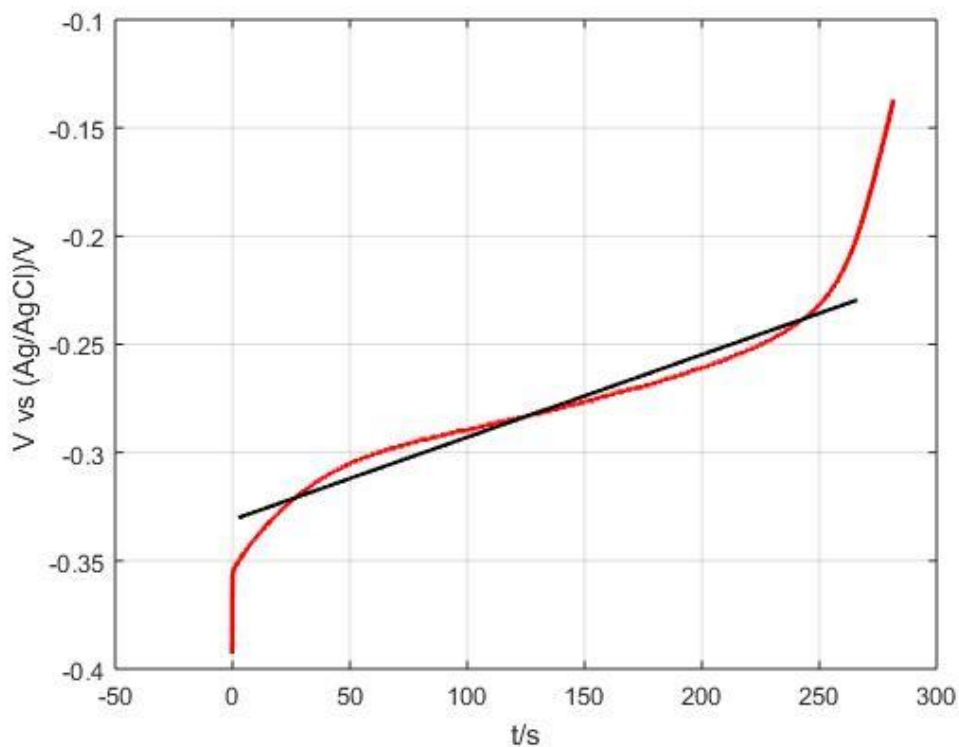
Παρατηρείται η ομοιότητα του κυκλικού βολταμογραφήματος του ηλεκτροδίου SS – PEDOT με το κυκλικό βολταμογράφημα σχήματος ορθογωνίου που παρατηρείται και στη περίπτωση του μη ιδανικού ηλεκτροστατικού πυκνωτή.

Ακολουθεί δοκιμή του ηλεκτροδίου SS – PEDOT με χρήση μεθόδου φόρτισης – εκφόρτισης. Αρχικά πραγματοποιείται η ποτενσιοστατική φόρτιση του ηλεκτροδίου έως την τιμή των -0.4 V, Σχ 4-33.

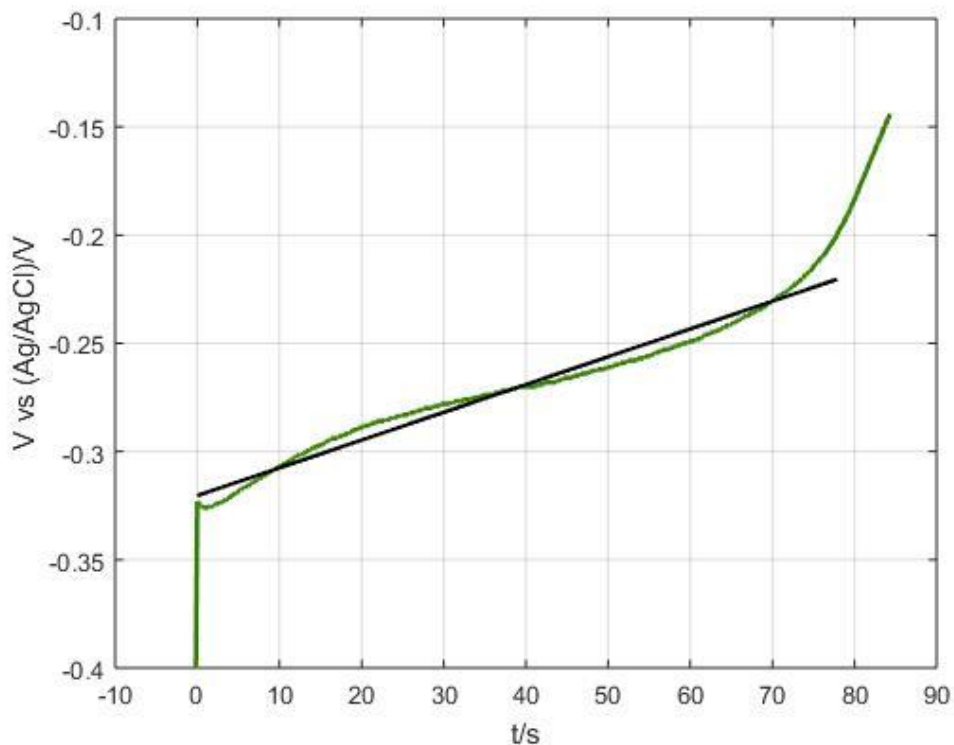


Σχήμα 4.33. Καμπύλη φόρτισης ηλεκτροδίου SS – PEDOT με εφαρμογή παλμικής επιβολής ως το δυναμικό -0.4 V και παράλληλη καταγραφή του ρεύματος.

Αντίστοιχα ακολουθεί εκφόρτιση του ηλεκτροδίου αρχικά υπό σταθερό ρεύμα 5 mA, Σχ. 4-34 και στη συνέχεια, σε δεύτερη δοκιμή, εκφόρτιση του ηλεκτροδίου υπό σταθερό ρεύμα 10 mA σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M, Σχ. 4-35.



Σχήμα 4-34. Καμπύλη εκφόρτισης ηλεκτροδίου SS – PEDOT υπό σταθερή τιμή ρεύματος 5 mA σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 .

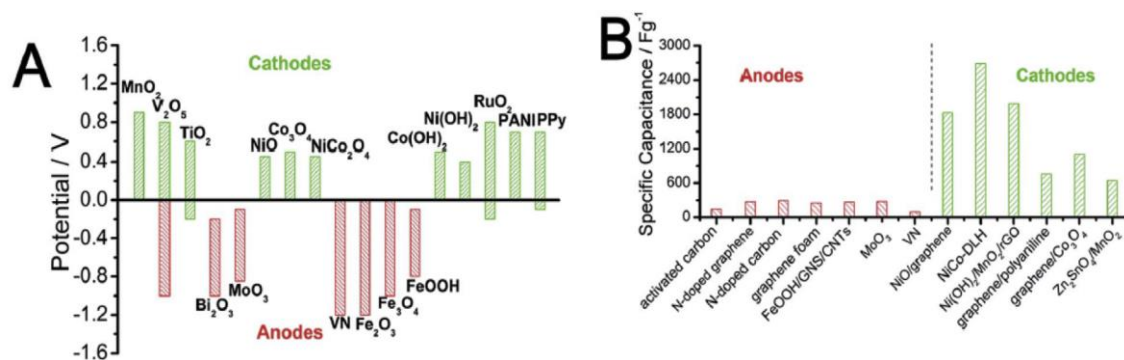


Σχήμα 4-35. Καμπύλη εκφόρτισης ηλεκτροδίου SS – PEDOT υπό σταθερή τιμή ρεύματος 10 mA σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 .

Παρατηρείται υψηλή τιμή χωρητικότητας για το ηλεκτρόδιο SS – PEDOT, αρχικά στα 13.1 F για την εκφόρτιση υπό σταθερή τιμή ρεύματος 5 mA και 7.8 F για την περίπτωση εκφόρτισης

υπό σταθερή τιμή ρεύματος 10 mA, τιμές συγκρίσιμες με αυτές των ηλεκτροδίων MMO – PANi – MWCNT αν και οι παρατηρήσιμες τιμές χωρητικότητας, όπως και η γραμμική εκφόρτιση, εμφανίζονται για μικρότερο εύρος δυναμικού (≈ 150 mV) σε σύγκριση με αυτό του θετικού ηλεκτροδίου.

Αν και το ηλεκτρόδιο SS – PEDOT εμφανίζει ενδιαφέροντα χαρακτηριστικά για τη χρήση του ως αρνητικό ηλεκτρόδιο, τα θετικά ηλεκτρόδια εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές χωρητικότητας και καλύτερα χαρακτηριστικά. Στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στην Εικ. 4-17, γίνεται ορατή η γενικότερη ανωτερότητα των θετικών ηλεκτροδίων συγκρινόμενα με τα αρνητικά ηλεκτρόδια [10].



Εικόνα 4-17. Συγκριτικά διαγράμματα χωρητικότητας και δυναμικού για τα υλικά των καθόδων και των ανόδων υπερπυκνωτών [10].

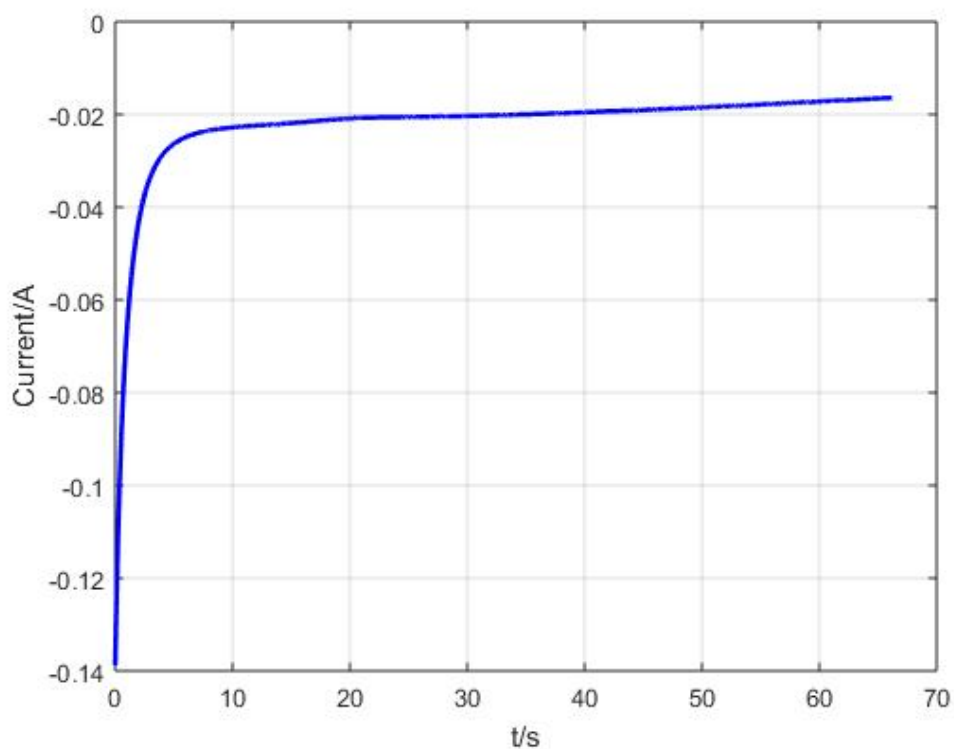
Στο γράφημα Α, παρουσιάζεται το μέγιστο εύρος δυναμικού λειτουργίας ψευδοχωρητικών υλικών για χρήση σε ανόδους και καθόδους υπερπυκνωτών σε υδατικούς ηλεκτρολύτες. Τα αγώγιμα πολυμερή που εμφανίζονται ως κάθοδοι (PANi, PPy) εμφανίζουν μέγιστο εύρος δυναμικού όχι ανώτερο από $V \approx 0.7$ V. Επιπλέον, κανένα από τα αγώγιμα πολυμερή δεν εμφανίζεται να έχει εύρος δυναμικού κατάλληλο για χρήση του ως άνοδος.

Αντίστοιχα στο γράφημα Β, παρουσιάζεται η μέγιστη χωρητικότητα υλικών για χρήση σε ανόδους και καθόδους υπερπυκνωτών. Όπως φαίνεται, τα υλικά που λειτουργούν ως κάθοδοι εμφανίζουν τιμές χωρητικότητας κατά πολύ ανώτερες από τις τιμές χωρητικότητας των ανόδων. Επιπλέον ως άνοδοι με ανταγωνιστική χωρητικότητα εμφανίζονται κυρίως υλικά με χωρητικότητα διπλού στρώματος ηλεκτροστατικής φύσεως όπως το γραφένιο και εν γένει υλικά άνθρακα. Μόνο ελάχιστα οξειδία μετάλλων, όπως το MoO₃ και άλλα ψευδοχωρητικά υλικά όπως το VN εμφανίζουν ανταγωνιστικές τιμές χωρητικότητας ως προς τα υλικά άνθρακα [10].

4.4 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΗ – ΜΕΛΕΤΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΦΟΡΤΙΣΗΣ

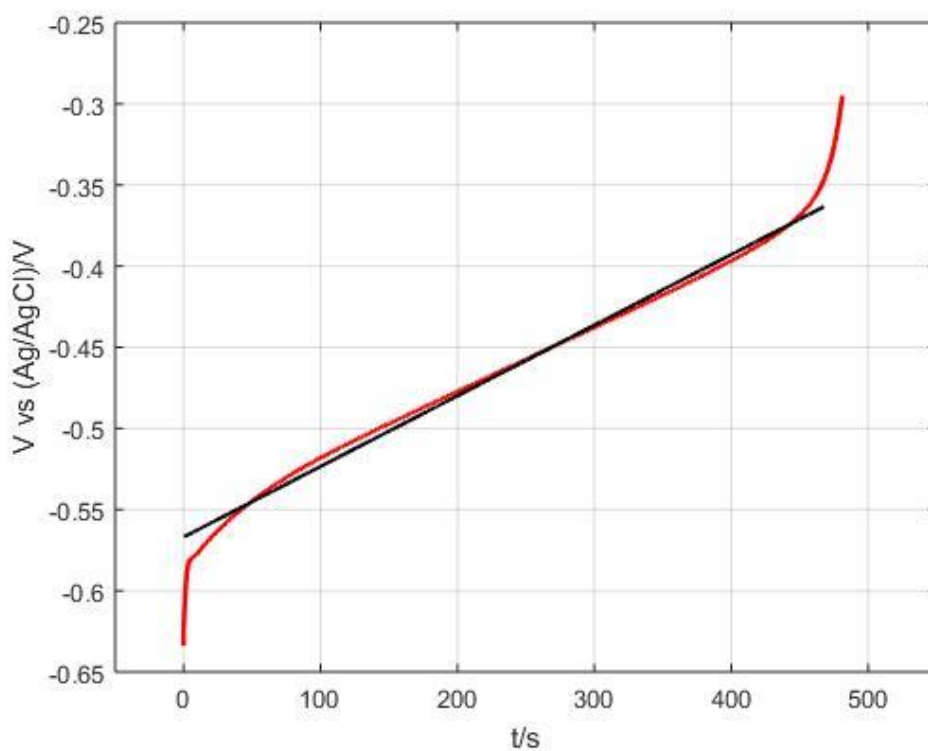
Με τη κατασκευή του θετικού αλλά και του αρνητικού ηλεκτροδίου, είναι εφικτή η ανάπτυξη μιας συσκευής υπερπυκνωτή, κατασκευασμένου αμιγώς από αγώγιμα πολυμερή. Η διάταξη προς δοκιμή αναφέρεται ως MMO/PANi//H₂SO₄//SS/PEDOT, δηλαδή μια συσκευή που ως θετικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιεί πολυανιλίνη σε υπόστρωμα MMO, ως αρνητικό ηλεκτρόδιο PEDOT σε υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα, έχοντας ως ηλεκτρολύτη H₂SO₄, 1 M. Αυτή η συσκευή αναφέρεται και ως υπερπυκνωτής τύπου II, εφόσον χρησιμοποιεί δύο διαφορετικά πολυμερή με πρόσμιξη τύπου p, ένα για το αρνητικό και ένα για το θετικό ηλεκτρόδιο.

Η φόρτιση πραγματοποιείται με βηματική επιβολή στο δυναμικό – στόχο -0.7 V, με ταυτόχρονη καταγραφή του ρεύματος, Σχ. 4-36.



Σχήμα 4-36. Καμπύλη φόρτισης υπερπυκνωτή MMO/PANI//H₂SO₄//SS/PEDOT με εφαρμογή παλμικής επιβολής ως το δυναμικό -0.7 V και παράλληλη καταγραφή του ρεύματος.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκφόρτιση της συσκευής υπό σταθερή τιμή ρεύματος 5 mA, όπως εμφανίζεται στο Σχ. 4-37.



Σχήμα 4-37. Καμπύλη εκφόρτισης υπερπυκνωτή MMO/PANI//H₂SO₄//SS/PEDOT υπό σταθερή τιμή ρεύματος 5 mA.

Όπως παρατηρείται και στο διάγραμμα, αν και για μικρό εύρος δυναμικού, η παραδοχή της γραμμικής εκφόρτισης ισχύει σε μεγάλο βαθμό. Η χωρητικότητα για το συγκεκριμένο σύστημα υπολογίστηκε στα 11.49 F.

Η μέθοδος της ποτενσιοστατικής φόρτισης που χρησιμοποιείται στη περίπτωση δοκιμής τριών ηλεκτροδίων αποδεικνύεται ακατάλληλη για την περίπτωση δοκιμής δύο ηλεκτροδίων, δηλαδή της δοκιμής της συσκευής του υπερπυκνωτή. Αυτό συμβαίνει διότι η τιμή δυναμικού που εφαρμόζεται με τη μέθοδο της βηματικής επιβολής δεν κατανέμεται με τον επιθυμητό τρόπο μεταξύ των ηλεκτροδίων. Αυτό το γεγονός έχει ως αποτέλεσμα τη διεξαγωγή ανεπιθύμητων δράσεων στο ένα ηλεκτρόδιο με σοβαρή πιθανότητα να επηρεαστούν αναντίστρεπτα τα χαρακτηριστικά του. Επίσης, ακόμα και στο δεύτερο ηλεκτρόδιο, το ποσοστό της οξειδοαναγωγής του υλικού πιθανώς δεν είναι το ιδανικό με αποτέλεσμα τη συνολική υποβάθμιση των χαρακτηριστικών της συσκευής.

Απαιτείται άρα η υιοθέτηση κατάλληλης μεθόδου φόρτισης η οποία πραγματοποιείται με εφαρμογή σταθερής τιμής ρεύματος, ώστε να εξασφαλίζεται η μη διεξαγωγή ανεπιθύμητων δράσεων στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και ταυτόχρονα τα ηλεκτρόδια της συσκευής να βρίσκονται στο ιδανικό επίπεδο ανηγμένης/οξειδωμένης κατάστασης.

Κατά τη διαδικασία φόρτισης υπό σταθερή τιμή ρεύματος, και θεωρώντας ότι το ηλεκτρόδιο με τη μικρότερη χωρητικότητα είναι το θετικό ηλεκτρόδιο, είναι δυνατό να υπολογιστεί η μάζα του ηλεκτροενεργού υλικού του ηλεκτροδίου, εφόσον το κελί διαρρέεται από σταθερό απαιτούμενο ρεύμα $I > 0$, μέσω του νόμου του Faraday:

$$m_{Red1} = m_{Red1}^* - \frac{I}{C_a} t \quad (4-8)$$

όπου m_{Red1}^* είναι η αρχική ποσότητα του πλήρως ανηγμένου υλικού του ηλεκτροδίου. Η εξάρτηση της υπέρτασης από το ρεύμα θα είναι:

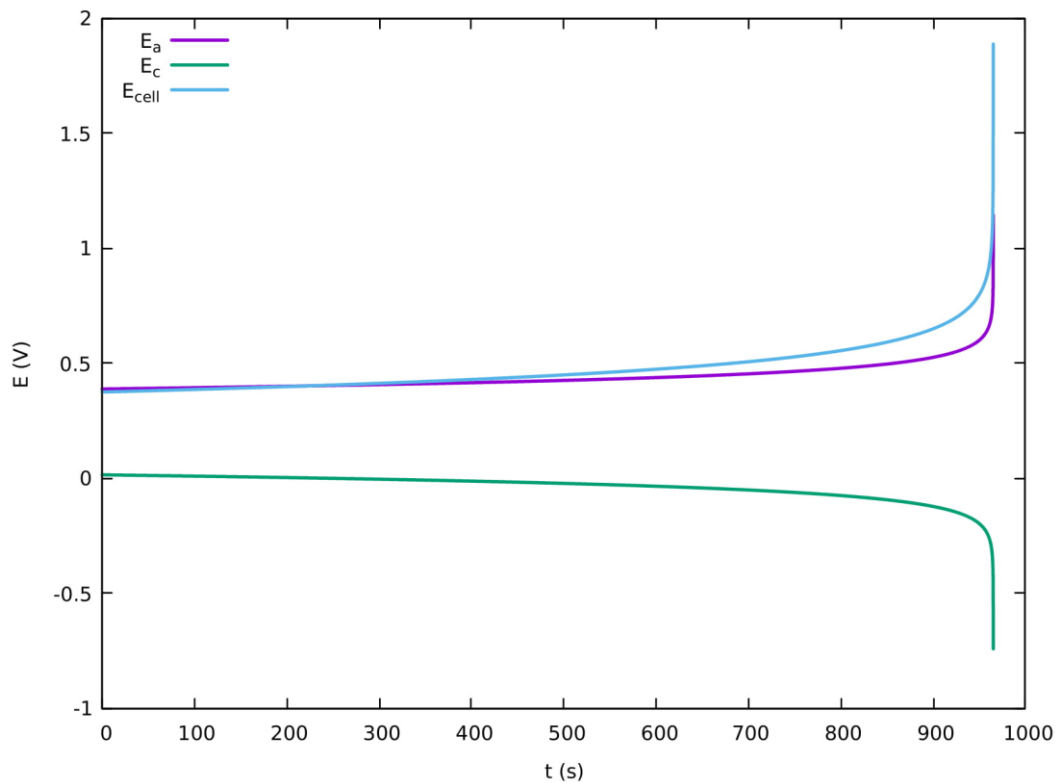
$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{A_a i_a^0} - \beta_a \log \frac{m_{Red1}}{m_{Red1}^*} \quad (4-9)$$

όπου με βάση τη σχέση 4-8 προκύπτει ότι:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{A_a i_a^0} - \beta_a \log \left(1 - \frac{I}{C_a m_{Red1}^*} t \right) \quad (4-10)$$

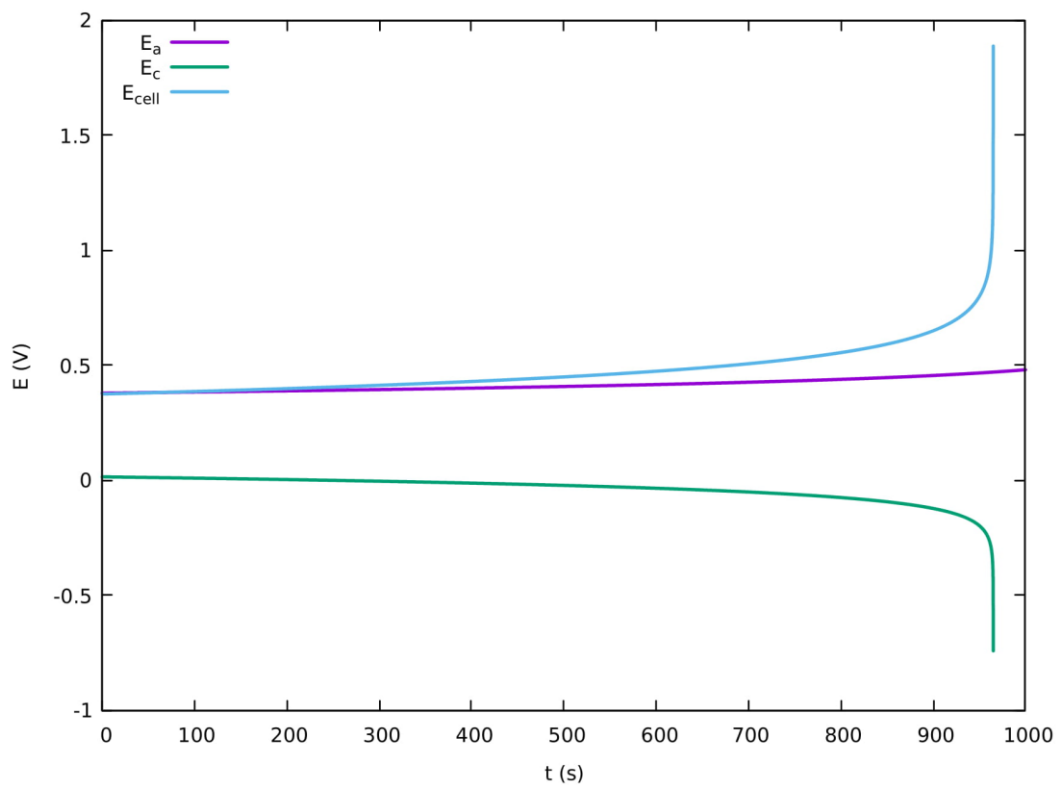
Συνεπώς, το δυναμικό του ηλεκτροδίου θα καθίσταται ανοδικότερο καθώς εξελίσσεται ο χρόνος, αρχικά με αργό ρυθμό. Όταν η ανηγμένη μορφή του υλικού του ηλεκτροδίου εξαντληθεί, το δυναμικό θα αυξηθεί απότομα και θα σταθεροποιηθεί σε άλλη ανοδική τιμή όπου θα πραγματοποιείται μια άλλη οξειδωτική δράση η οποία ενδέχεται να είναι και ανεπιθύμητη, π.χ. η οξείδωση του διαλύτη. Άρα στην περίπτωση της φόρτισης υπό σταθερή τιμή ρεύματος, η απότομη μεταβολή του δυναμικού αποτελεί μια ασφαλή ένδειξη για την πλήρη φόρτιση του ηλεκτροδίου ή/και της συσκευής.

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις, προκύπτει το Σχ. 4-38, όπου εμφανίζεται η φόρτιση υπό σταθερή τιμή ρεύματος συσκευής με αμιγώς οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια τα οποία εμφανίζουν ίδια κινητική. Όπως περιγράφηκε, αρχικά παρατηρείται η αύξηση του δυναμικού και των δύο ηλεκτροδίων με αργό ρυθμό, συνεπώς και της συσκευής, ως την πλήρη οξείδωση/αναγωγή του ενεργού υλικού όπου εμφανίζεται η απότομη μεταβολή του δυναμικού, γεγονός που υποδεικνύει και την πλήρη φόρτιση.



Σχήμα 4-38. Φόρτιση συσκευής υπό σταθερή τιμή ρεύματος με οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια που εμφανίζουν ίδια κινητική.

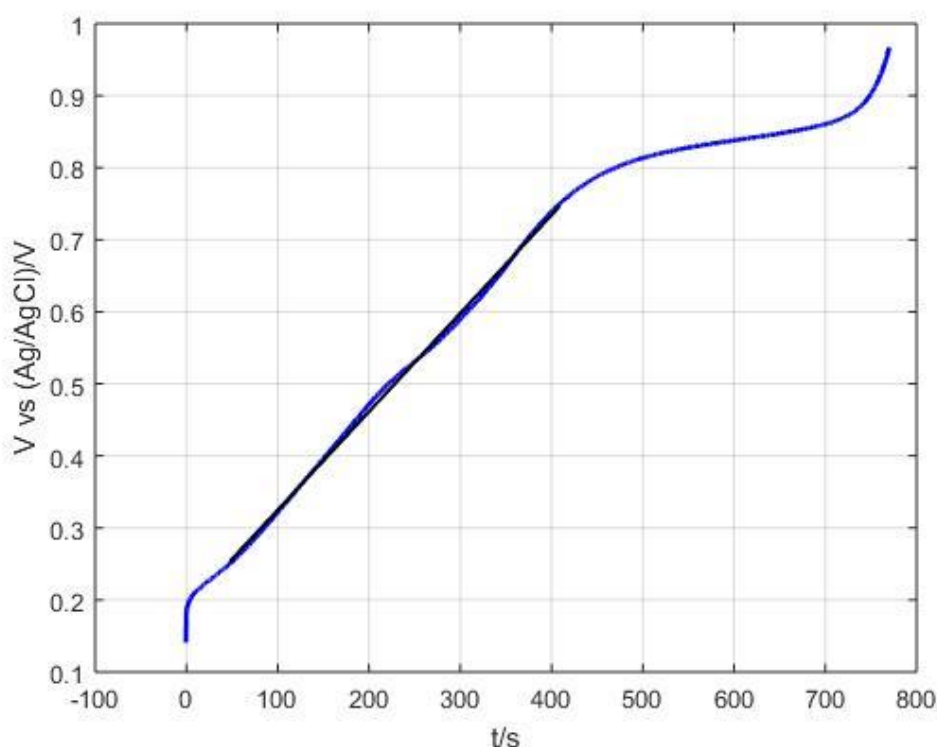
Αντίστοιχα, στο Σχ. 4-39 εμφανίζεται η περίπτωση φόρτισης υπό σταθερό ρεύμα όπου η κινητική ή/και η μάζα των ηλεκτροδίων είναι διαφορετική.



Σχήμα 4-39. Φόρτιση συσκευής υπό σταθερή τιμή ρεύματος με οξειδοαναγωγικά ηλεκτρόδια που εμφανίζουν διαφορετική κινητική.

Όπως φαίνεται και στο σχήμα, η συσκευή αλλά και το ένα ηλεκτρόδιο εμφανίζουν ταχύτερα την χαρακτηριστική απότομη μεταβολή του δυναμικού, σε αντίθεση με το άλλο ηλεκτρόδιο στο οποίο η οξειδοαναγωγή του υλικού δεν έχει πραγματοποιηθεί πλήρως με αποτέλεσμα το δυναμικό του να έχει μεταβληθεί ελάχιστα. Στην περίπτωση αυτή η φόρτιση διακόπτεται, όμως το ένα εκ των δύο ηλεκτροδίων δε βρίσκεται στην ιδανική κατάσταση. Άρα είναι ιδιαίτερα σημαντικό να πραγματοποιείται κατάλληλος σχεδιασμός και πρόβλεψη της γεωμετρίας των ηλεκτροδίων, ώστε να επιτυγχάνεται ταυτόχρονα και για τα δύο ηλεκτρόδια η επιθυμητή οξειδωμένη/ανηγμένη κατάσταση.

Με βάση την παραπάνω προσέγγιση, ακολουθεί φόρτιση ηλεκτροδίου πολυανιλίνης υπό σταθερή τιμή ρεύματος, Σχ. 4-40. Το ηλεκτρόδιο συντέθηκε με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας σε έλασμα Pt για 13 επαναλαμβανόμενους κύκλους και η φόρτιση πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M υπό σταθερή τιμή ρεύματος 2mA.



Σχήμα 4-40. Γαλβανοστατική φόρτιση ηλεκτροδίου πολυανιλίνης σε έλασμα λευκοχρύσου υπό σταθερή τιμή ρεύματος 2mA. Ηλεκτρολύτης H_2SO_4 1 M.

Αν και η πολυανιλίνη εμφανίζεται ως ένα οξειδοαναγωγικό υλικό, εντούτοις η μορφή του διαγράμματος της γαλβανοστατικής φόρτισης του ηλεκτροδίου Pt - PANi, απέχει από την αναμενόμενη μορφή φόρτισης των οξειδοαναγωγικών ηλεκτροδίων που εμφανίζεται στα σχήματα 3-48, 3-49. Αρχικά, και μέχρι την τιμή δυναμικού ≈ 0.7 V, το διάγραμμα της φόρτισης εμφανίζεται με πολύ καλή προσέγγιση γραμμικό, ένδειξη ότι στο συγκεκριμένο εύρος δυναμικού η πολυανιλίνη συμπεριφέρεται ως ιδανικός πυκνωτής. Στη συνέχεια, και για το εύρος δυναμικού από ≈ 0.75 V – 0.95 V, εμφανίζεται η αναμενόμενη μορφή της φόρτισης ενός οξειδοαναγωγικού ηλεκτροδίου με τη χαρακτηριστική απότομη μεταβολή του δυναμικού, γεγονός που υποδεικνύει την πραγματοποίηση οξειδοαναγωγικής δράσης εντός αυτού του εύρους. Μάλιστα η ειδική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου υπολογισμένη στο εύρος της γραμμικής περιοχής ανέρχεται σε περίπου 0.85 F/cm².

Λαμβάνοντας λοιπόν υπ' όψιν και τη χωρητική συμπεριφορά του ηλεκτροδίου πλην της οξειδοαναγωγικής, οι σχέσεις τροποποιούνται κατάλληλα και πλέον το σταθερό ρεύμα της

φόρτισης επιμερίζεται σε δύο συνιστώσες, το ρεύμα φόρτισης της διεπιφάνειας και το ρεύμα οξειδωσης του ηλεκτροδίου. Συνεπώς:

$$I = AC_{dl} \frac{dE}{dt} + nAFk^0 c_{Red}(t) \exp \left[\frac{anF}{RT} (E(t) - E^0) \right] \quad (4-11)$$

όπου k^0 η πρότυπη σταθερά ταχύτητας της οξειδωσης και E^0 το πρότυπο δυναμικό της.

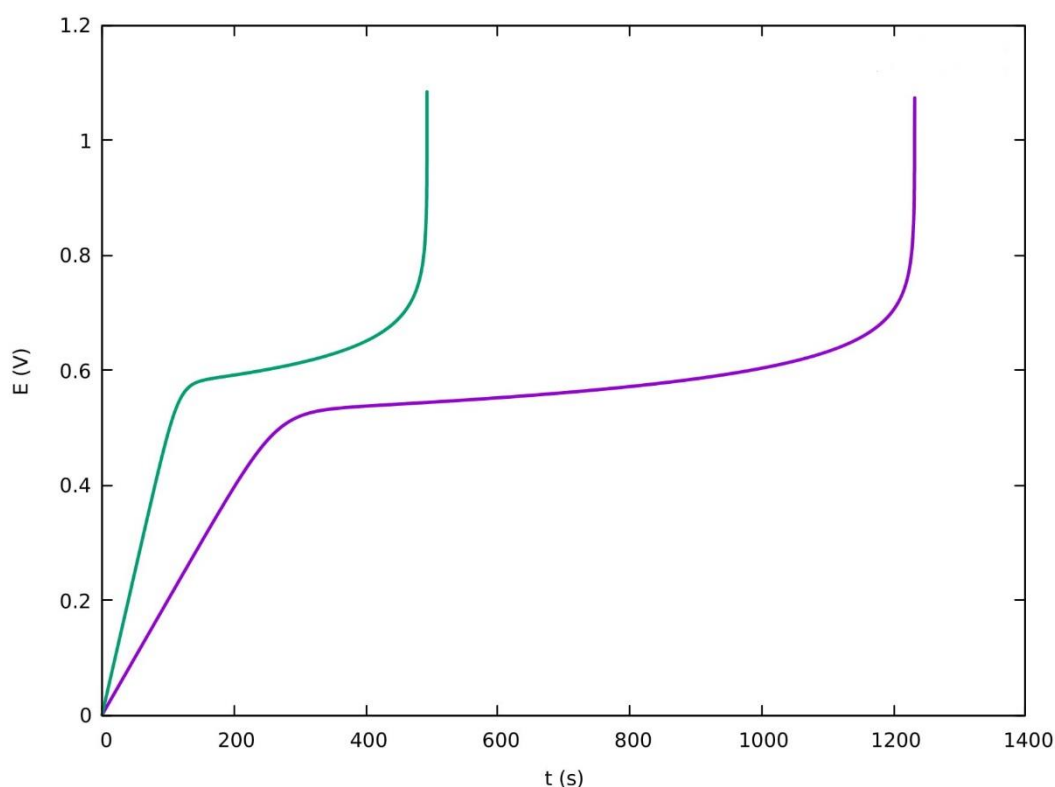
Η μεταβολή της συγκέντρωσης της ανηγμένης μορφής του ηλεκτροδίου προκύπτει από το νόμο του Faraday:

$$c_{Red}(t) = c^0 - \frac{I}{nFV} t \quad (4-12)$$

Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων προκύπτει η διαφορική εξίσωση που καθορίζει τη μεταβολή του δυναμικού του ηλεκτροδίου κατά τη φόρτιση:

$$AC_{dl} \frac{dE}{dt} = I - nAFk^0 \left(c^0 - \frac{I}{nFV} t \right) \exp \left[\frac{anF}{RT} (E(t) - E^0) \right] \quad (4-13)$$

Πλέον, χαράσσονται οι καμπύλες που προκύπτουν από τη σχέση 4-13 και παρουσιάζονται στο Σχ. 4-41.



Σχήμα 4-41. Καταγραφή του δυναμικού κατά την γαλβανοστατική φόρτιση του ηλεκτροδίου Pt – PANi, όπως προκύπτει από την επίλυση της σχέσης 4-13. Είναι χαρακτηριστική η ομοιότητα με την πειραματική καμπύλη, Σχ. 4-40.

Όπως προκύπτει από τα σχήματα 4-40 και 4-41, η σχέση 4-13 προβλέπει με ακρίβεια τη συμπεριφορά ενός ηλεκτροδίου που εμφανίζει αρχικά χωρητικό και έπειτα οξειδοαναγωγικό χαρακτήρα, όπως το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης. Σε αρχικούς χρόνους, η εξάρτηση του δυναμικού είναι γραμμική, όπως θα προβλεπόταν για τη φόρτιση ενός πυκνωτή και η κλίση

της γραμμικής εξάρτησης είναι I/C_{dl} . Καθώς το δυναμικό καθίσταται ανοδικότερο, αρχίζει η οξείδωση του υλικού του ηλεκτροδίου και το δυναμικό ανέρχεται με πολύ χαμηλό ρυθμό. Η τιμή του δυναμικού κατά αυτό το χρονικό διάστημα καθορίζεται από τη χημική αντίδραση, δηλαδή την τιμή των k^0 , n , a , E^0 . Κατά το χρονικό διάστημα που συμβαίνει η οξείδωση του ηλεκτροδίου, η συγκέντρωση της ανηγμένης μορφής του ηλεκτροδίου συνεχώς μειώνεται. Όταν εξαντληθεί η ποσότητα του υλικού, ακολουθεί η απότομη μεταβολή του δυναμικού όπως έχει ήδη περιγραφεί.

Αντίστοιχα, υπό αυτό το πρίσμα, θα εξετασθεί και η φόρτιση με παλμό σε σταθερή τιμή δυναμικού, όπως χαρακτηριστικά εμφανίζεται στο Σχ. 4-22. Στην περίπτωση αυτή τη χρονική στιγμή t_0 , πραγματοποιείται βηματική επιβολή στο επιθυμητό δυναμικό V_{app} με παράλληλη καταγραφή του ρεύματος. Το πρόγραμμα δυναμικού είναι:

$$V(t) = V_{app}H(t - t_0) \quad (4-14)$$

όπου $H(t)$ η συνάρτηση Heaviside. Αν θεωρήσουμε το ηλεκτρόδιο ως ιδανικό πυκνωτή με χωρητικότητα C_{dl} και το ηλεκτρολυτικό διάλυμα μεταξύ του ηλεκτροδίου και της αναφοράς ως ωμική αντίσταση εν σειρά R_s , τότε το εφαρμοζόμενο δυναμικό θα είναι:

$$V(t) = E(t) + I(t)R_s \quad (4-15)$$

όπου $E(t)$ το δυναμικό του ηλεκτροδίου. Με διαφόριση ως προς το χρόνο η σχέση 4-15 γίνεται:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dE}{dt} + R_s \frac{dI}{dt} \quad (4-16)$$

Το ρεύμα που διαρρέει το σύστημα θα είναι:

$$I(t) = C_{dl} \frac{dE}{dt} \quad (4-17)$$

Με συνδυασμό των σχέσεων προκύπτει ότι:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{I}{C_{dl}} + R_s \frac{dI}{dt} \quad (4-18)$$

Αλλά,

$$\frac{dV}{dt} = V_{app} \frac{dH(t - t_0)}{dt} = V_{app} \delta(t - t_0) \quad (4-19)$$

όπου $\delta(t - t_0)$ η συνάρτηση Dirac. Συνεπώς το ρεύμα θα διέπεται από τη σχέση,

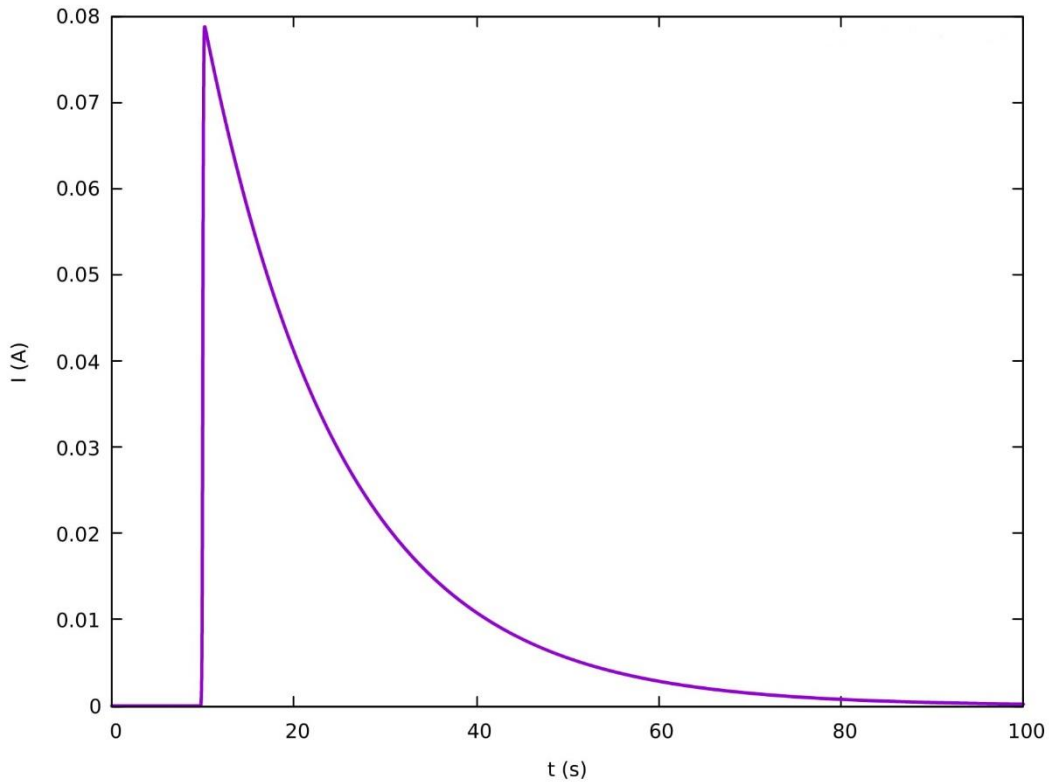
$$C_{dl}R_s \frac{dI}{dt} + I = C_{dl}V_{app} \delta(t - t_0) \quad (4-20)$$

Η παραπάνω σχέση επιδέχεται αριθμητικής επίλυσης αν θεωρηθεί μια αναλυτική σχέση για τη συνάρτηση Dirac της μορφής,

$$\delta(t - t_0) = \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2(t-t_0)^2} \quad (4-21)$$

όπου n ένας μεγάλος ακέραιος αριθμός.

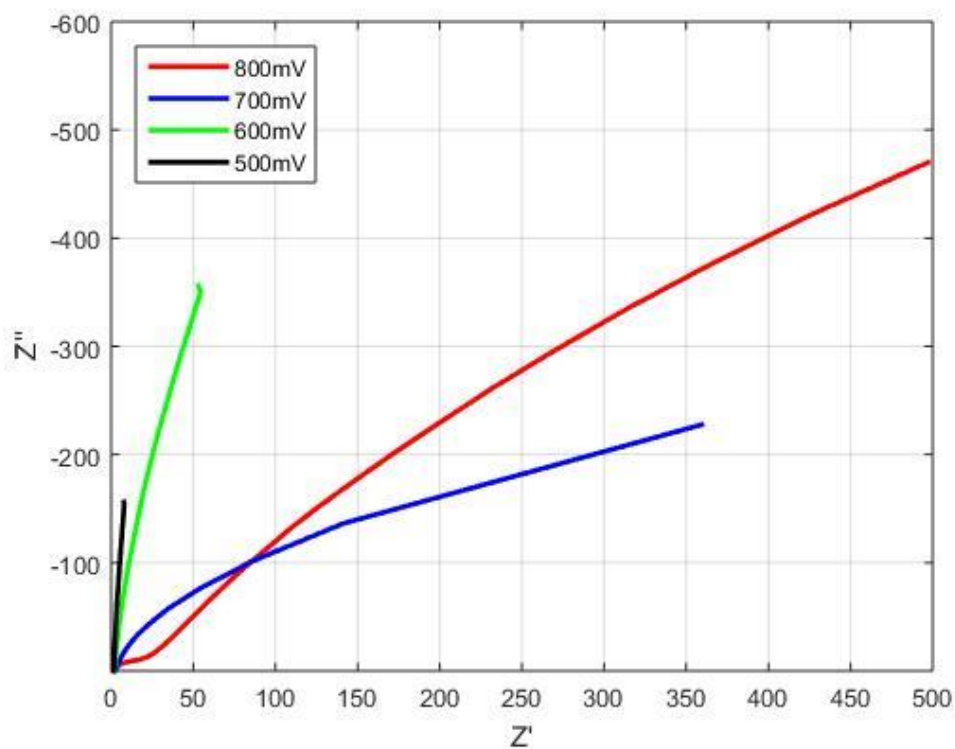
Η αντίστοιχη καμπύλη που προκύπτει από την επίλυση της σχέσης 4-20, απεικονίζεται στο Σχ. 4-42.



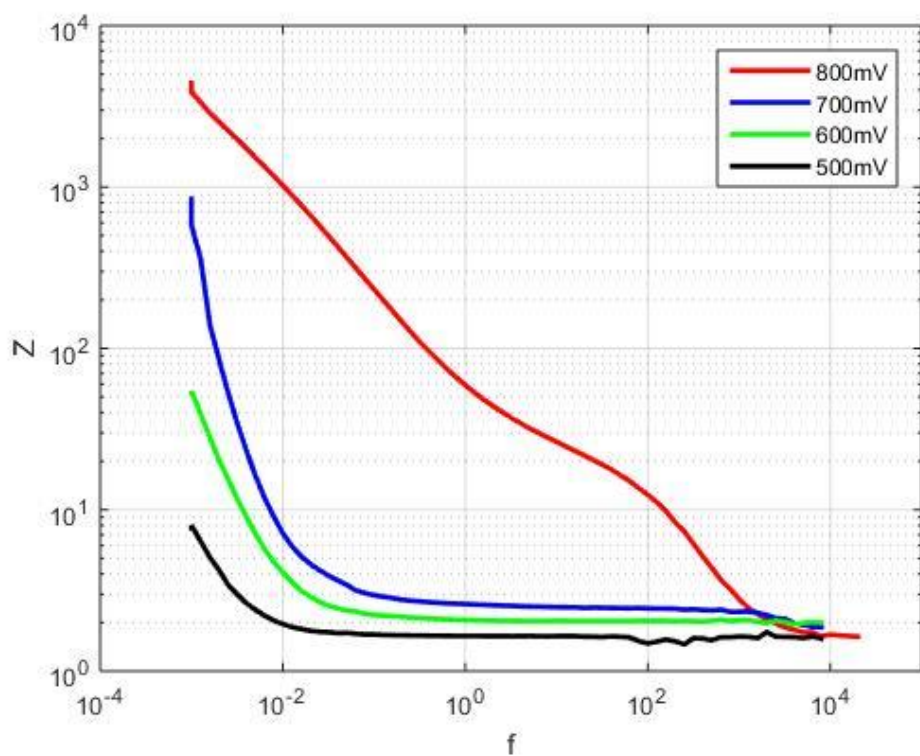
Σχήμα 4-42. Καταγραφή της έντασης του ρεύματος κατά την παλμική φόρτιση του ηλεκτροδίου Pt – PANi στο δυναμικό V_{app} , όπως προκύπτει από την επίλυση της σχέσης 4-20. Εφαρμογή του παλμού τη χρονική στιγμή $t=t_0 \neq 0$.

Προκύπτει ότι η μορφή της καμπύλης του Σχ. 4-42 έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με αυτή του Σχ. 4-22, δηλαδή της εκθετικής μείωσης του ρεύματος όταν επιβάλλεται βηματική επιβολή δυναμικού στον ιδανικό πυκνωτή συνυπολογίζοντας και την ωμική αντίσταση του διαλύματος. Τονίζεται ότι στη περίπτωση του σχήματος 4-42, η εφαρμογή του παλμού πραγματοποιείται για $t_0 \neq 0$.

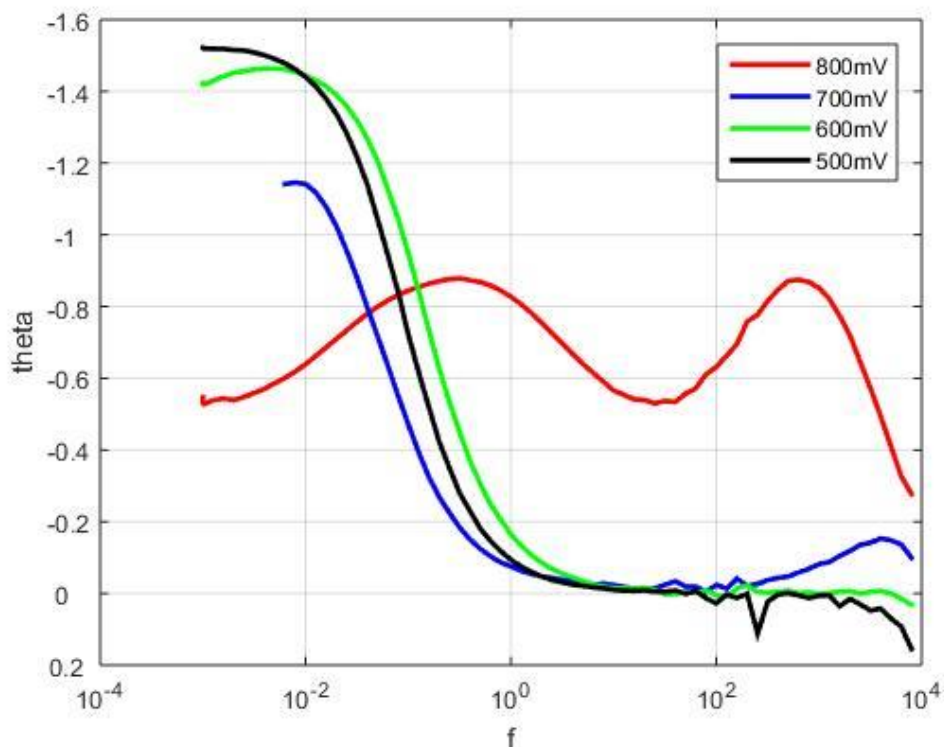
Επιπλέον παρουσιάζονται τα διαγράμματα Nyquist και Bode από μετρήσεις με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης για το ηλεκτρόδιο Pt – PANi, Σχ. 4-43, Σχ. 4-44, Σχ. 4-45.



Σχήμα 4-43. Διάγραμμα Nyquist για το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης σε διάφορες τιμές δυναμικού μεταξύ 500 mV – 800 mV. Ηλεκτρολύτης H_2SO_4 1 M.



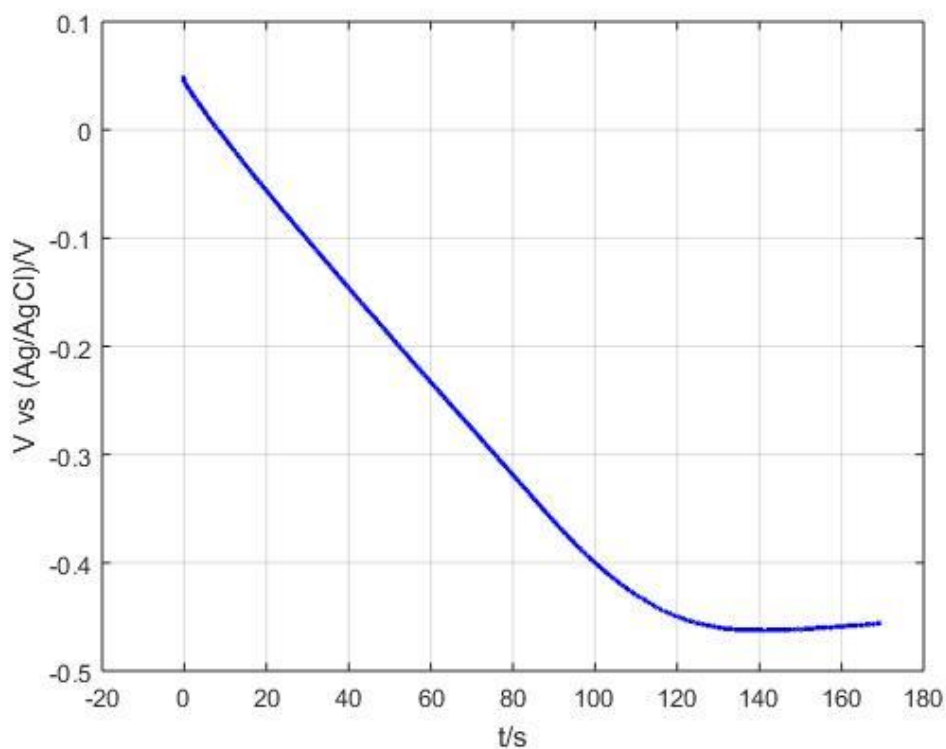
Σχήμα 4-44. Διάγραμμα Bode απόκρισης συχνότητας μέτρου για το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης σε διάφορες τιμές δυναμικού. Ηλεκτρολύτης H_2SO_4 1 M.



Σχήμα 4-45. Διάγραμμα Bode φάσης για το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης σε διάφορες τιμές δυναμικού. Ηλεκτρολύτης H_2SO_4 1 M.

Όπως προκύπτει και από τα διαγράμματα της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης, το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης συμπεριφέρεται ως ιδανικός πυκνωτής με αρκετά καλή προσέγγιση περίπου ως το όριο των 0.7 V γεγονός που επιβεβαιώνεται και από το διάγραμμα της γαλβανοστατικής φόρτισης, Σχ. 4-40. Άνω αυτού το ορίου πραγματοποιούνται οξειδοαναγωγικές δράσεις οι οποίες οδηγούν το ηλεκτρόδιο να αποκλίνει σε πολύ μεγάλο βαθμό από την ιδανική συμπεριφορά ενός πυκνωτή. Υπολογίζεται ότι η χωρητικότητα του συγκεκριμένου ηλεκτροδίου το οποίο συντέθηκε με τη μέθοδο της κυκλικής βολταμετρίας ύστερα από 10 κύκλους, υπολογισμένη με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης ανέρχεται σε $0.74 F/cm^2$. Οι μετρήσεις της φασματοσκοπίας ηλεκτροχημικής εμπέδησης πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M.

Αντίστοιχη φόρτιση υπό σταθερή τιμή ρεύματος πραγματοποιήθηκε και για το ηλεκτρόδιο SS – PEDOT. Όπως και στη περίπτωση του ηλεκτροδίου Pt – PANi, η φόρτιση πραγματοποιήθηκε σε ηλεκτρολύτη H_2SO_4 1 M, αυτή τη φορά για σταθερή τιμή ρεύματος -2 mA καθώς το ηλεκτρόδιο SS – PEDOT, αποτελεί το αρνητικό ηλεκτρόδιο της συσκευής του υπερπυκνωτή. Η καμπύλη της γαλβανοστατικής φόρτισης παρουσιάζεται παρακάτω, Σχ. 4-46.



Σχήμα 4-46. Γαλβανοστατική φόρτιση ηλεκτροδίου SS – PEDOT υπό σταθερή τιμή ρεύματος -2mA. Ηλεκτρολύτης H₂SO₄ 1 M.

Στην περίπτωση του PEDOT, όπως και σε αυτή της πολυανιλίνης, εμφανίζεται με πολύ καλή προσέγγιση το γραμμικό τμήμα κατά τη γαλβανοστατική φόρτιση το οποίο και αντιπροσωπεύει το χωρητικό χαρακτήρα του ηλεκτροδίου. Στη συνέχεια, και για τιμή δυναμικού ≈ -0.43 V, παρατηρείται η εμφάνιση της δεύτερης ανεπιθύμητης δράσης δηλαδή της αναγωγής του νερού, γεγονός που πιστοποιείται και από την εμφάνιση φυσαλίδων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό σημαίνει ότι το ηλεκτρόδιο του PEDOT μεταβαίνει απευθείας από τη χωρητική συμπεριφορά στην ανεπιθύμητη δράση χωρίς τη μεσολάβηση κάποιας επιπλέον οξειδοαναγωγικής δράσης όπως στη περίπτωση της πολυανιλίνης. Αυτό το γεγονός επαληθεύεται και από τη μορφή του κυκλικού βολταμογραφήματος του ηλεκτροδίου SS – PEDOT, Σχ. 4-32, που προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό το παραλληλόγραμμο σχήμα του ιδανικού πυκνωτή, χωρίς την εμφάνιση οξειδοαναγωγικών κορυφών όπως στη περίπτωση της PANi.

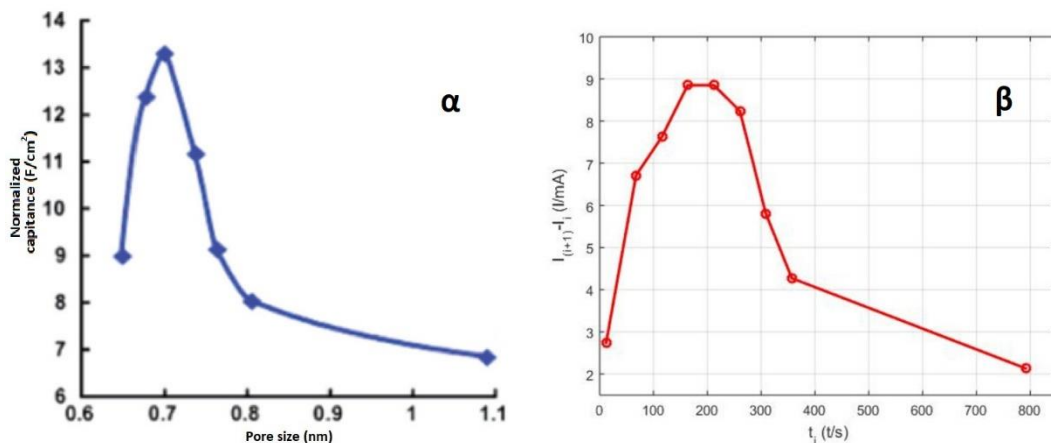
Η σύγκριση της γαλβανοστατικής φόρτισης των δύο ηλεκτροδίων, Σχ. 4-40 και Σχ. 4-46 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ηλεκτρόδιο της πολυανιλίνης εκφράζει τη χωρητική συμπεριφορά για δυσανάλογα περισσότερο χρόνο σε σχέση με το ηλεκτρόδιο του PEDOT. Δεδομένου ότι η ηλεκτροχημική σύνθεση του PEDOT δεν οδηγεί σε πάχος φιλμ αντίστοιχο με της πολυανιλίνης προκύπτει ότι το αρνητικό ηλεκτρόδιο SS – PEDOT περιορίζει τις δυνατότητες της συσκευής του υπερπυκνωτή. Ένας αποτελεσματικότερος τρόπος σύνθεσης του ηλεκτροδίου PEDOT ή μια διάταξη γαλβανοστατικής φόρτισης που θα επιτρέπει την άνιση κατανομή του ρεύματος μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων με τρόπο τέτοιο ώστε η πλήρης φόρτιση να επέρχεται ταυτόχρονα, θα μπορούσε να περιορίσει αυτό το φαινόμενο και να οδηγήσει στη κατασκευή ενός αξιόπιστου υπερπυκνωτή βασισμένου πλήρως σε ηλεκτρόδια από αγώγιμα πολυμερή.

Κεφάλαιο 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη παρούσα εργασία εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ανάπτυξη ηλεκτροδίων ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών βασισμένων αμιγώς σε αγώγιμα πολυμερή είναι εφικτή. Για την ανάπτυξη συσκευής υπερπυκνωτή όμως, η μελέτη για τα υλικά που θα αποτελούν το αρνητικό ηλεκτρόδιο είναι απαραίτητο να επεκταθεί και πέρα από τα αγώγιμα πολυμερή. Υλικά που φαντάζουν υποψήφια είναι είτε οξείδια μετάλλων, οπότε το αποτέλεσμα είναι ένας υπερπυκνωτής όπου και τα δύο ηλεκτρόδια εμφανίζουν ψευδοχωρητική συμπεριφορά, είτε υλικά άνθρακα οπότε και σε αυτή τη περίπτωση το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι ένας υπερπυκνωτής με υβριδικά χαρακτηριστικά ψευδοχωρητικότητας και χωρητικότητας διπλού στρώματος.
- Κρίσιμο χαρακτηριστικό στην τελική απόδοση των ηλεκτροδίων φαίνεται πως είναι η διάσταση των πόρων του υλικού και εν γένει η ειδική του επιφάνεια. Χαρακτηριστικό είναι το συγκριτικό διάγραμμα του σχήματος 4-1.



Σχήμα 5-1. Συγκριτικό διάγραμμα του μεγέθους των πόρων του υλικού του ηλεκτροδίου συναρτήσει της χωρητικότητας (α)[9] και το αντίστοιχο διάγραμμα της αύξησης του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου πολυμερισμού (β).

Στο διάγραμμα α του Σχ. 5-1, εμφανίζεται η στενή συσχέτιση του μεγέθους των πόρων (nm) συναρτήσει της κανονικοποιημένης χωρητικότητας (F/cm²), καθώς φαίνεται πως η μέγιστη χωρητικότητα ανά επιφάνεια επιτυγχάνεται με συγκεκριμένη τιμή πορώδους [9]. Αντίστοιχα, στο διάγραμμα β, εμφανίζεται η αύξηση της έντασης του ρεύματος κατά το πολυμερισμό της ανιλίνης, που συνδέεται με την χωρητικότητα αλλά και με τον πολυμερισμό του υλικού στο υπόστρωμα και έχει αντίστοιχου τύπου εξάρτηση παρουσιάζοντας ιδανική, μέγιστη τιμή. Η χάραξη του διαγράμματος β πραγματοποιήθηκε από τα δεδομένα που προέκυψαν από την ηλεκτροχημική σύνθεσης της πολυανιλίνης σε επιφάνεια Pt. Είναι απαραίτητο να σημειωθεί ότι το διάγραμμα α αφορά υλικά για υπερπυκνωτή διπλού στρώματος. Η ομοιότητα των διαγραμμάτων είναι χαρακτηριστική.

- Λόγω της εξάρτησης που εμφανίζει η χωρητικότητα από τη δομή και το πορώδες του ενεργού υλικού, για την ανάπτυξη ανταγωνιστικών υπερπυκνωτών απαιτούνται προηγμένες τεχνικές επεξεργασίας των υλικών στη νανοκλίμακα, για επίτευξη των ιδανικών μικροσκοπικών χαρακτηριστικών, που συνδέονται άμεσα με τα ηλεκτρικά και χωρητικά χαρακτηριστικά της συσκευής.
- Τα ηλεκτρόδια της πολυανιλίνης εμφανίζουν συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή σε ένα εύρος δυναμικού ως το άνω όριο των ≈ 0.7 V. Σε μεγαλύτερες τιμές δυναμικού όμως οι οξειδοαναγωγικές δράσεις που πραγματοποιούνται αλλοιώνουν σε μεγάλο βαθμό αυτή τη συμπεριφορά. Επίσης, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα της Εικ. 4-17, το άνω όριο των ≈ 0.7 V συμπίπτει με τις βιβλιογραφικές τιμές για το όριο δυναμικού λειτουργίας των ηλεκτροδίων βασισμένων σε PANi.
- Αντίστοιχη συμπεριφορά ιδανικού πυκνωτή εμφανίζουν και τα ηλεκτρόδια του PEDOT, αν και για μικρότερο εύρος δυναμικού κατά απόλυτη τιμή, περίπου ως ≈ -0.43 V, χωρίς μάλιστα την εμφάνιση κάποιας επιπλέον οξειδοαναγωγικής δράσης όπως συμβαίνει στην περίπτωση της πολυανιλίνης.
- Τα οξειδοαναγωγικά πρόσθετα που εισάγονται στον ηλεκτρολύτη καθώς επίσης και τα πρόσθετα που ενσωματώνονται στο ηλεκτρόδιο του πολυμερούς, βελτιώνουν τα χωρητικά χαρακτηριστικά του τελικού ηλεκτροδίου, αλλά επίσης οδηγούν και στη αύξηση της ανθεκτικότητας του.
- Η ανάγκη για αξιόπιστες πηγές αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας κατευθύνει την ερευνητική προσπάθεια προς την εξεύρεση νέων, ισχυρότερων και ανθεκτικότερων συσκευών, με μεγάλο χρόνο ζωής και υψηλή ταχύτητα φόρτισης. Ήδη αυτή τη στιγμή, ηλεκτρικά λεωφορεία πόλης και πρωτότυπα οχήματα χρησιμοποιούν υπερπυκνωτές γραφενίου σε συνδυασμό με τους συσσωρευτές τους για καλύτερη απόδοση. Τεχνολογίες που συνδυάζουν περισσότερες του ενός τύπου συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, αλλά και εφαρμογές αμιγώς βασισμένες σε υπερπυκνωτές προβλέπεται να αυξηθούν κατακόρυφα στο εγγύς μέλλον.

Βιβλιογραφία

- [1] Cheng Zhong, Yida Deng, Wenbin Hu, Jinli Qiao, Lei Zhang. *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 7484.
- [2] Narendra Kurra, Ruiqi Wang, H. N. Alshareef. *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 7368.
- [3] Guoping Wang, Lei Zhang, Jiujun Zhang. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 797-828.
- [4] S. Pruneanu, E. Veress, I. Marian, L. Oniciu. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 2733-2739.
- [5] R. Holze, Y.P. Wu. *Electrochimica Acta* 122 (2014) 93-107.
- [6] Guofu Maa, Jiajia Li, Kanjun Sun, Hui Peng, Jingjing Mua, Ziqiang Lei. *Journal of Power Sources* 256 (2014) 281-287.
- [7] Yingxi Zhang, Shuai Yu, Gaobo Lou, Yalun Shen. *J Mater Sci* 52 (2017) 11201-11228.
- [8] R. Ramya, R. Sivasubramanian, M.V. Sangaranarayanan. *Electrochimica Acta* 101 (2013) 109 - 129.
- [9] Waseem Raza, Faizan Alib, Nadeem Razac, Yiwei Luo, Ki-Hyun Kimf, Jianhua Yanga, Sandeep Kumare, Andleeb Mehmooda, Eilhann E. Kwond. *Nano Energy* 52 (2018) 441 - 473.
- [10] V.D. Nithya, N. Sabari Arul. *Journal of Power Sources* 327 (2016) 297 – 318.
- [11] Jee Y. Hwanga, Maher F. El-Kadya, Mengping Li, Cheng-Wei Lina, Matthew Kowala, Xu Hana, Richard B. Kanera. *Nano Today* 15 (2017) 15–25.
- [12] Yogesh Kumar, Sangeeta Rawal, Bhawana Joshi, S. A. Hashmi. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2019) 23:667 - 692.
- [13] Ji Zhong, Le-Qing Fan, Xing Wu, Ji-Huai Wu, Gui-Jing Liu, Jian-Ming Lin, Miao-Liang Huang, Yue-Lin Wei, *Electrochimica Acta* 166 (2015) 150–156.
- [14] Graeme A. Snooka, Pon Kao, Adam S. Best. *Journal of Power Sources* 196 (2011) 1–12.
- [18] Cyrille Costentin, Jean-Michel Saveant "Energy storage: pseudocapacitance in prospect", *Chemical Science*, 10, 5656-5666 (2019).
- [20] Maria Alice Carvalho Mazzeu, Lohana Komorek Faria, Andreza de Moura Cardoso, Adriana Medeiros Gama, Maurício Ribeiro Baldan, Emerson Sarmento Gonçalves. *J. Aerosp. Technol. Manag.*, São José dos Campos, Vol.9, No 1, pp.39-47.
- [21] Gordana C´ irić -Marjanovic. *Synthetic Metals* 177 (2013) 1– 47
- [22] Fenghua Guo, Nivedita Gupta, Xiaowei Teng. 10.5772/intechopen.73680 (2018).
- [23] Allen J. Bard and L.R. Faulkner "Electrochemical methods. Fundamentals and applications", Wiley, 1980.
- [24] Cyrille Costentin and Jean-Michel Saveant "Electrochemical Capacitive Charging in Porous Materials. Discriminating between Ohmic Potential Drop and Counter Ion Diffusion", *ACS Applied Energy Materials*, 2, 4981-4986 (2019).
- [25] Swapnil S. Karade, Babasaheb R. Sankapal. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 771 (2016) 80–86.
- [26] Bing Cheng, Renzhi Cheng, Furui Tan, Xiansheng Liu, Jinghao Huo and Gentian Yue. *Cheng et al. Nanoscale Research Letters* (2019) 14:66.

[27] Van Thu Le, Cao Long Ngo, Quoc Trung Le, Trinh Tung Ngo, Duc Nghia Nguyen and Minh Thanh Vu, Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 4 (2013) 035017 (5pp).