



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Δομικός και Λειτουργικός Χαρακτηρισμός Υπερπυκνωτών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νίκη Ευθύμιου Καγιάρα

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ευάγγελος Β. Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΚΟΙΝΩΝΙΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗΣ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ

Δομικός και Λειτουργικός Χαρακτηρισμός Υπερπυκνωτών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Νίκη Καγιάρα

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 11^η Οκτωβρίου 2023.

.....
Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ιωάννης Γκόνος

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Κωσταντίνος
Πολιτόπουλος
Αναπληρωτής Καθηγητής
Ε.Μ.Π.

.....
Νίκη Ευθυμίου Καγιάρα

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Νίκη Καγιάρα, 2023.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ' ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η διασύνδεση όλο και περισσότερων συσκευών και αισθητήρων στο διαδίκτυο των πραγμάτων (Internet Of Things - IOT) έχει εγείρει το πρόβλημα της τροφοδοσίας τους με ηλεκτρικό ρεύμα. Ένας από τους κυριότερους περιορισμούς στην απόδοση και την απρόσκοπτη λειτουργία του δικτύου είναι η χρήση μπαταριών και πεπερασμένων συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, με περιορισμένη χωρητικότητα οι οποίες πρέπει να αντικατασταθούν χειροκίνητα όταν εξαντληθούν. Ωστόσο, η αντικατάσταση ή επαναφόρτιση τους δεν είναι εύκολη, ενώ το κόστος συντήρησης και αντικατάστασης, για παράδειγμα απομακρυσμένων και δυσπρόσιτων ασύρματων δικτύων αισθητήρων, το καθιστά απαγορευτικό. Παράλληλα η αναγκαιότητα για μείωση παραγωγής ενέργειας από τις συμβατικές, μη ανανεώσιμες πηγές έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών, μη ρυπογόνων πηγών με σκοπό την αξιοποίηση όσο το δυνατόν περισσότερης περιβάλλουσας ενέργειας μέσω της τεχνολογίας της συγκομιδής ενέργειας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετώνται οι υπερπυκνωτές ως πιθανή συσκευή αποθήκευσης ενέργειας και σχεδιάζεται ένα σύστημα συγκομιδής ενέργειας από τους κραδασμούς και τις δονήσεις των πλοίων. Συγκεκριμένα γίνεται χαρακτηρισμός του ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή με στόχο την κατανόηση της λειτουργίας και των ιδιοτήτων του, και στην συνέχεια κατασκευάζεται ένα κύκλωμα συγκομιδής ενέργειας με χρήση αυτών.

Στα επόμενα κεφάλαια, αρχικά περιγράφουμε τις πιο βασικές μορφές συγκομιδής ενέργειας από το περιβάλλον, τα ολοκληρωμένα κυκλώματα που απαιτούνται για την κατάλληλη διαχείρησή της και ακολουθεί η θεωρητική ανάλυση της λειτουργίας και της δομής των υπερπυκνωτών. Στα τελευταία κεφάλαια γίνεται ο χαρακτηρισμός του ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή και η περιγραφή του κυκλώματος συγκομιδής ενέργειας.

Λέξεις-κλειδιά: Συγκομιδή ενέργειας, Ηλεκτρομαγνητικός Μικρομετατροπέας, Ολοκληρωμένα κυκλώματα συγκομιδής ενέργειας, Υπερπυκνωτές, Τεχνικές Χαρακτηρισμού.

ABSTRACT

The growing number of devices and sensors connected in the Internet of Things (IOT) has raised the problem of supplying them with electricity. One of the main constraints on grid performance and smooth operation is the use of batteries and finite energy storage devices, with limited capacity that must be manually replaced when depleted. However, replacing or recharging them is not easy, and the cost of maintenance and replacement, for example of remote and inaccessible wireless sensor networks, makes it prohibitive. At the same time, the need to reduce energy production from conventional, non-renewable sources has led to the search for alternative, non-polluting sources in order to utilize as much ambient energy as possible through energy harvesting technology. In this thesis, supercapacitors are studied as a possible energy storage device and a system for harvesting energy from ship vibrations is designed. Specifically, the supercapacitor electrode is characterized with the aim of understanding its function and properties, and then an energy harvesting circuit is constructed using them.

In the following chapters, we first describe the most basic forms of energy harvesting from the environment, the integrated circuits required for its proper management, followed by the theoretical analysis of the function and structure of supercapacitors. In the last chapters, the characterization of the supercapacitor electrode and the description of the energy harvesting circuit are made.

Keywords: *Energy harvest, Vibrations, Electromagnetic Generator, Energy Harvesting ICs, Supercapacitors, Characterization Techniques,*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στα πλαίσια εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ευάγγελο Χριστοφόρου, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα και την βοήθειά του σε ζητήματα που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Επίσης τους διδάκτορες Παναγιώτη Πρίφτη και Σπύρο Αγγελόπουλο, για τις πολύτιμες συμβουλές, την καθοδήγηση και την όλη συνεισφορά τους κατά την ενασχόλησή μου με την διπλωματική.

Ευχαριστώ επίσης θερμά τους Καθηγητές Ι. Γκόνο και Κ. Πολιτόπουλο για την συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την στήριξή της όλα αυτά τα χρόνια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	1
Εισαγωγή	1
1.1 Συγκομιδής φωτεινής ενέργειας.....	2
1.2 Συγκομιδή Μηχανικής Ενέργειας	3
1.3 Συγκομιδή Θερμικής Ενέργειας	7
1.4 Συγκομιδή RF ακτινοβολίας.....	8
1.5 Υβριδικοί μετατροπείς περιβάλλουσας ενέργειας	9
1.5 Σύγκριση Μετατροπέων Συγκομιδής Ενέργειας	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ	12
Εισαγωγή	12
2.1 Δομικές μονάδες συστήματος συγκομιδής ενέργειας.....	12
2.1.1 Μετατροπείς αναβάθμισης τάσης από DC σε DC.....	12
2.1.2 Μετατροπείς υποβάθμισης τάσης από DC σε DC.....	13
2.1.3 Μετατροπείς AC σε DC.....	13
2.1.4 Μετατροπείς υποβάθμισης – αναβάθμισης τάσης από DC σε DC	14
2.1.5 Διαχειριστής Ενέργειας	15
2.2 Ολοκληρωμένα κυκλώματα συγκομιδής ενέργειας.....	16
2.2.1 BQ25570.....	16
2.2.2 LTC3331.....	17
2.2.3 LTC3109.....	17
2.2.4 LTC3588-1.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ	20
Εισαγωγή	20
3.1 Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές Διπλού Στρώματος.....	21
3.1.1 Μοντέλο Helmholtz – Perrin.....	22
3.1.2 Μοντέλο Gouy–Chapman.....	23
3.1.3 Μοντέλο Stern	25
3.1.4 Το Ηλεκτρικό Διπλό Στρώμα στους Υπερπυκνωτές	26
3.2 Ψευδοπυκνωτές	26
3.3 Υβριδικοί Υπερπυκνωτές	27
3.4 Υλικά Ηλεκτροδίων Υπερπυκνωτών	28
3.4.1 Υλικά με βάση τον άνθρακα	29
3.4.1.1 Ενεργός Άνθρακας	30
3.4.1.2 Άνθρακας παραγόμενος από καρβίδια (CDC).....	31
3.4.1.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα	32
3.4.1.4 Γραφένιο	33

3.4.2 Οξειδία των Μετάλλων	34
3.4.2.1 Οξείδιο του Ρουθηνίου (RuO_2).....	34
3.4.2.2 Οξείδιο του Μαγγανίου (MnO_2).....	35
3.4.2.3 Οξείδιο του Κοβαλτίου (Co_3O_4).....	35
3.4.2.4 Οξείδιο του Νικελίου (NiO).....	36
3.4.2.5 Πεντοξείδιο του Βαναδίου (V_2O_5)	36
3.4.3 Αγωγή Πολυμερή	37
3.5 Υλικά Ηλεκτρολύτη Υπερπυκνωτών	38
3.5.1 Υδατικοί Ηλεκτρολύτες.....	38
3.5.1.1 Όξινοι Ηλεκτρολύτες	38
3.5.1.2 Αλκαλικοί Ηλεκτρολύτες.....	39
3.5.1.3 Ουδέτεροι Ηλεκτρολύτες.....	39
3.5.2 Οργανικοί Ηλεκτρολύτες	39
3.5.3 Ηλεκτρολύτες Ιοντικών Υγρών	40
3.6 Υλικά Διαχωριστή Υπερπυκνωτών	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΗ.....	42
Εισαγωγή	42
4.1 Φασματοσκοπία Raman.....	43
4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.....	45
4.3 Περίθλαση Ακτινών – Χ	48
4.4 Συμπεράσματα	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	51
Εισαγωγή	51
5.1 Κραδασμοί Πλοίων	51
5.2 Ηλεκτρομαγνητική Μικρογεννήτρια	52
5.3 Ενισχυτική Βαθμίδα	53
5.4 Ανορθωτική Βαθμίδα.....	54
5.5 Αποθήκευση Ενέργειας - Υπερπυκνωτές	54
5.6 DC-DC Μετατροπείας	54
5.7 Μικροελεγκτής ESP32	55
5.8 Τελικό Κύκλωμα και Μοντέλο SPICE	58
5.9 Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία.....	60

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΑΠΟ ΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Εισαγωγή

Η διασύνδεση όλο και περισσότερων συσκευών και αισθητήρων στο διαδίκτυο των πραγμάτων (Internet Of Things - IOT) έχει εγείρει το πρόβλημα της τροφοδοσίας τους με ηλεκτρικό ρεύμα. Ένας από τους κυριότερους περιορισμούς στην απόδοση και την απρόσκοπτη λειτουργία του δικτύου είναι η χρήση μπαταριών και πεπερασμένων συσκευών αποθήκευσης ενέργειας, με περιορισμένη χωρητικότητα οι οποίες πρέπει να αντικατασταθούν χειροκίνητα όταν εξαντληθούν. Ωστόσο, η αντικατάσταση ή επαναφόρτιση τους δεν είναι εύκολη, ενώ το κόστος συντήρησης και αντικατάστασης, για παράδειγμα απομακρυσμένων και δυσπρόσιτων ασύρματων δικτύων αισθητήρων, το καθιστά απαγορευτικό. Παράλληλα η αναγκαιότητα για μείωση παραγωγής ενέργειας από τις συμβατικές, μη ανανεώσιμες πηγές έχει οδηγήσει στην αναζήτηση εναλλακτικών, μη ρυπογόνων πηγών με σκοπό την αξιοποίηση όσο το δυνατόν περισσότερης περιβάλλουσας ενέργειας (ambient energy) μέσω της τεχνολογίας της συγκομιδής ενέργειας (energy harvesting) [1].

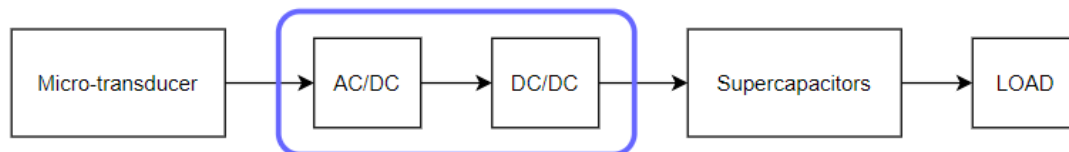
Ο όρος «συγκομιδή ενέργειας» αναφέρεται στην διαδικασία συλλογής και μετατροπής ενέργειας από το περιβάλλον σε ηλεκτρική ενέργεια. Η ενέργεια αυτή μπορεί είτε να χρησιμοποιηθεί άμεσα είτε να αποθηκευτεί για μελλοντική χρήση [2]. Η ταξινόμηση της συγκομιδής ενέργειας μπορεί να οργανωθεί με βάση τη μορφή ενέργειας που χρησιμοποιούν. Η περιβάλλουσα ενέργεια που συλλέγεται μπορεί να έχει την μορφή:

- φωτός, είτε φυσικού (ήλιος) είτε τεχνητού (π.χ. από φωτισμό ενός δωματίου),
- μηχανικής ενέργειας (π.χ. δονήσεων, κίνησης)
- θερμικής ενέργειας (π.χ. περίσσεια ενέργειας από θερμαντικά σώματα, φούρνους κ.α.),
- ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων (π.χ. Radio Frequency ακτινοβολία),
- φυσικής περιβάλλουσας ενέργειας (π.χ. ενέργεια από ροή υδάτων, ανέμου)
- ενέργειας που παράγεται από το ανθρώπινο σώμα (αποτελεί συνδυασμό θερμικής και μηχανικής ενέργειας)
- ενέργειας που προέρχεται από χημικές και βιολογικές πηγές [3],

και ανάλογα με τον τρόπο συλλογής μπορεί να αποδώσει στιγμιαία ισχύ της τάξης του 1 μ W έως 10 mW [4]. Καθώς όλες οι πηγές δεν είναι πάντα διαθέσιμες κάθε χρονική στιγμή και για να διασφαλιστεί η λειτουργία του δικτύου μπορούν να χρησιμοποιηθούν ταυτόχρονα περισσότεροι μηχανισμοί σε συνδυασμό.

Η αρχιτεκτονική ενός τυπικού συστήματος συγκομιδής ενέργειας παρουσιάζεται στο σχήμα 1.1. Μια μικρογεννήτρια, η οποία συλλέγει την περιβάλλουσα ενέργεια

μετατρέποντας την σε εναλλασσόμενο ρεύμα, συνδέεται σε ένα κύκλωμα ανόρθωσης και σταθεροποίησης. Το λαμβανόμενο DC ρεύμα οδηγείται σε υπερπυκνωτές με σκοπό την φόρτιση τους και όταν αυτή επιτευχθεί η ενέργεια αποδίδεται σε εξωτερικό κύκλωμα.



Σχήμα 1.1: Αρχιτεκτονική συστήματος συγκομιδής ενέργειας

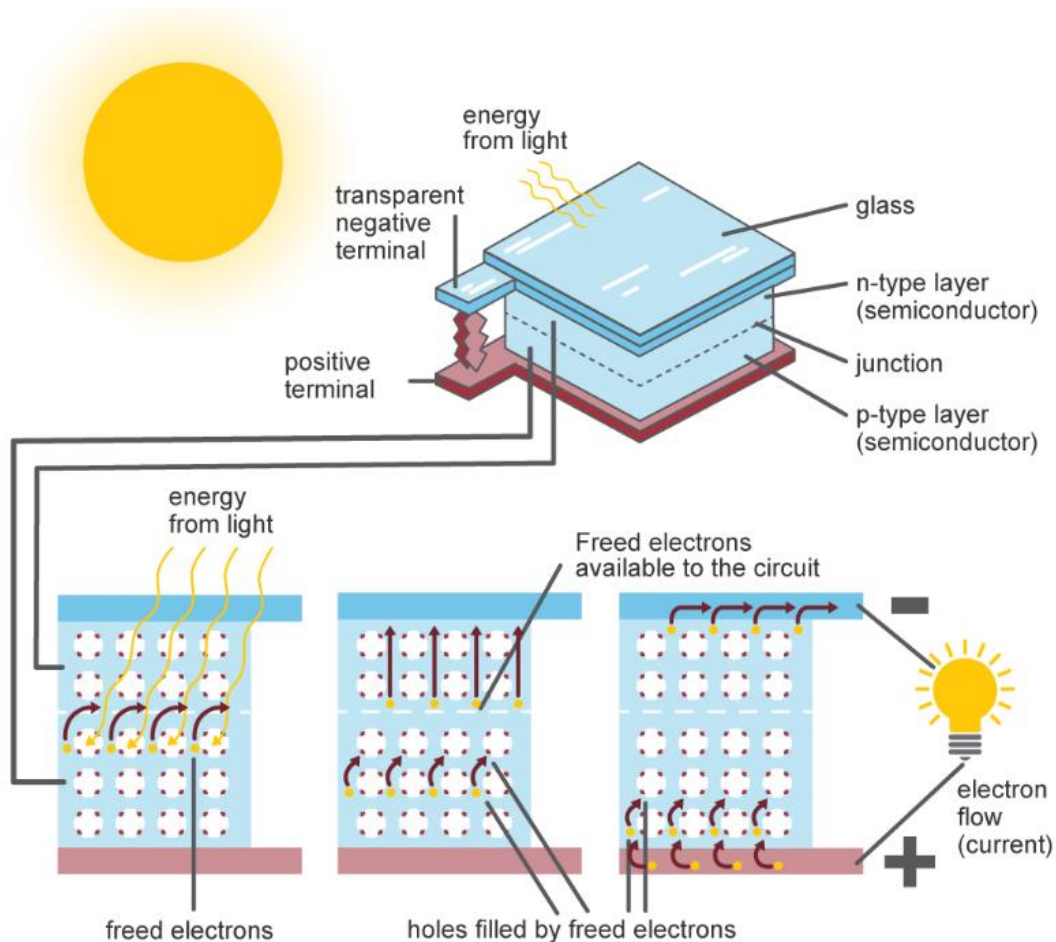
1.1 Συγκομιδής φωτεινής ενέργειας

Η μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται αξιοποιώντας το φωτοβολταϊκό φαινόμενο το οποίο περιγράφεται ως η πόλωση των ηλεκτρικών φορτίων που συμβαίνει σε συγκεκριμένα υλικά όταν αυτά εκτεθούν σε φωτεινή ακτινοβολία [5]. Τα φωτοβολταϊκά στοιχεία που αξιοποιούν αυτό το φαινόμενο αποτελούνται από μία ανάστροφα πολωμένη δίοδο ημιαγωγού κοντά στην επιφάνεια τους που κατασκευάζεται από την επαφή ενός στρώματος τύπου-n με ένα στρώμα τύπου-p (δίοδος επαφής p-n), ή ακόμη και από την επαφή μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός κατάλληλα επιλεγόμενου μετάλλου (δίοδος Schottky).

Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό διάκενο του ημιαγωγού, έχει τη δυνατότητα να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να δημιουργηθεί ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων: δηλ. ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας και μία οπή στη ζώνη σθένους [6]. Το προϋπάρχον ηλεκτρικό πεδίο της ένωσης διαχωρίζει το κάθε ζεύγος, μετακινώντας τα ηλεκτρόνια στο στρώμα τύπου n και τις οπές στο στρώμα τύπου p, δημιουργώντας ηλεκτρικό ρεύμα.

Ο τύπος, το υλικό κατασκευής, καθώς η μέγιστη ισχύς καθορίζεται από το φάσμα της ακτινοβολίας που μας ενδιαφέρει για την συγκομιδή και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολία [7]. Οι ηλιακές κυψέλες μονοκρυσταλλικού πυριτίου παρουσιάζουν απόδοση 15% - 20% υπό συνθήκες υψηλού φωτισμού. Ωστόσο οι συνήθεις συνθήκες φωτισμού εσωτερικού χώρου έχουν πολύ χαμηλότερη πυκνότητα ισχύος από τις εξωτερικές συνθήκες. Για παράδειγμα ο κοινός φωτισμός γραφείου παρέχει περίπου $100 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ στην επιφάνεια ενός γραφείου οπότε τα ηλιακά κύτταρα μονοκρυστάλλου πυριτίου ταιριάζουν καλύτερα σε συνθήκες υψηλού φωτισμού και στο φάσμα του φωτός που είναι διαθέσιμο σε εξωτερικούς χώρους. Αντίθετα, τα κύτταρα άμορφου πυριτίου ή τελλουρίου καδμίου λεπτής μεμβράνης προσφέρουν καλύτερη απόδοση σε εσωτερικούς χώρους, επειδή η φασματική απόκρισή τους ταιριάζει περισσότερο με αυτή του τεχνητού φωτός εσωτερικού χώρου. Ωστόσο, αυτά τα κύτταρα λεπτής μεμβράνης προσφέρουν μόνο περίπου 10% απόδοση. Επομένως, η διαθέσιμη ισχύς από φωτοβολταϊκά κυμαίνεται από περίπου 15

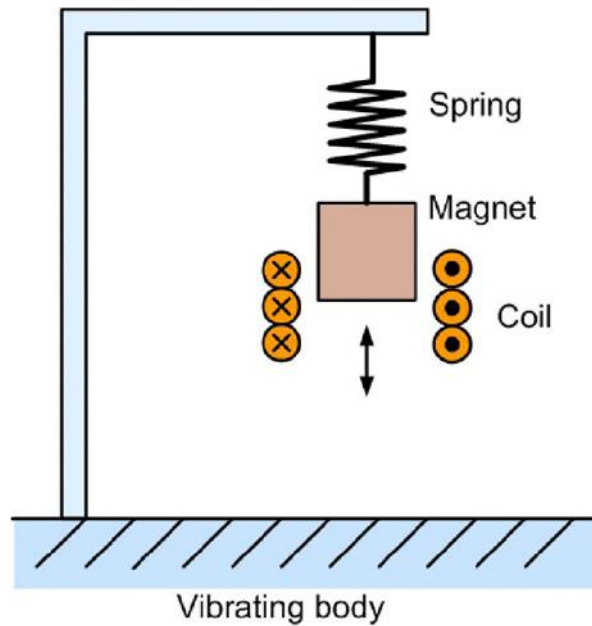
mW/cm² το μεσημέρι σε εξωτερικούς χώρους έως 10 μW/cm² σε εσωτερικούς χώρους [8].



Σχήμα 1.2: Αρχή λειτουργίας φωτοβολταϊκού κυττάρου [9]

1.2 Συγκομιδή Μηχανικής Ενέργειας

Η συγκομιδή κινητικής ενέργειας είτε μέσω της κίνησης είτε των κραδασμών, οφείλεται σε μετατροπείς οι οποίοι μετατρέπουν την κινητική ενέργεια μιας αδρανειακής μάζας μέσω κάποιου μηχανοηλεκτρικού μετατροπέα, σε ηλεκτρική [7]. Καθώς οι περιβαλλοντικές δονήσεις είναι τυχαίες και ευρυζωνικές, ο σχεδιασμός του μηχανοηλεκτρικού μετατροπέα λαμβάνει την μορφή είτε γραμμικών είτε μη γραμμικών γεννητριών. Η πρώτη σχεδίαση χαρακτηρίζεται από μια γεωμετρική διάταξη μεμονωμένων μετατροπέων όπου οι γραμμικές γεννήτριες είναι ενεργειακοί συλλέκτες με συμπεριφορά παρόμοια με ένα γραμμικό σύστημα και περιλαμβάνει τις ηλεκτρομαγνητικές, τις ηλεκτροστατικές και τις πιεζοηλεκτρικές μεθόδους συλλογής ενέργειας. Στη δεύτερη σχεδίαση αυξάνεται το εύρος ζώνης λειτουργίας του μηχανοηλεκτρικού μετατροπέα λόγω των μη γραμμικών φαινομένων [1].



Σχήμα 1.3: Γενική τοπολογία ηλεκτρομαγνητικής γεννήτριας [10]

Οι ηλεκτρομαγνητικές μικρογεννήτριες συγκομιδής ενέργειας μετατρέπουν την μηχανική ενέργεια σε ηλεκτρική μέσω της κίνησης ενός μαγνήτη μέσα σε ένα πηνίο. Η γενική τοπολογία μίας τέτοιας διάταξης παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3, όπου οι κραδασμοί και οι δονήσεις του περιβάλλοντος προκαλούν την ταλάντωση του μαγνήτη σε σχέση με το περίβλημα, μεταβάλλοντας την μαγνητική ροή στο εσωτερικό του πηνίου. Από τον νόμο του Faraday η τάση που προκαλείται στο πηνίο δίνεται από την εξίσωση (1.1) όπου ε , η επαγόμενη τάση και Φ_B , η μαγνητική ροή. Σε ολοκληρωτική και διαφορική μορφή ο νόμος του Faraday γράφεται όπως στις εξισώσεις (1.2) και (1.3) αντίστοιχα, και εκφράζει την μεταβολή του ηλεκτρικού πεδίου όταν μεταβάλλεται το μαγνητικό πεδίο. Το πλάτος της παραγόμενης τάσης είναι ανάλογο της μετατόπισης των κινητών μαγνητών σε σχέση με το πηνίο [10].

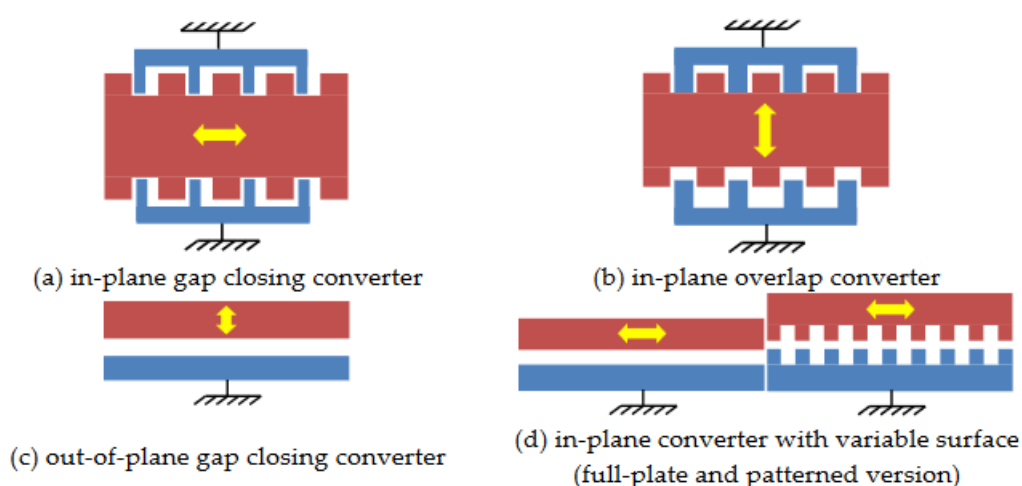
$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_B}{dt} \quad (1.1)$$

$$\oint \vec{E} d\vec{l} = \int \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) d\vec{S} \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

Λόγω της μειωμένης απόδοσης των ηλεκτρομαγνητικών γεννητριών σε χαμηλές συχνότητες και σε μικρά μεγέθη αναπτύχθηκαν οι ηλεκτροστατικοί μετατροπείς. Οι ηλεκτροστατικές μικρογεννήτριες είναι χωρητικές κατασκευές που αποτελούνται από δύο πλάκες που χωρίζονται από αέρα, κενό ή διηλεκτρικά υλικά. Οι δονήσεις και οι κραδασμοί προκαλούν μετατόπιση μεταξύ των δύο πλακών προκαλώντας μεταβολή της χωρητικότητας και επομένως των ηλεκτρικών φορτίων. Οι βασικές τοπολογίες των πλακών του πυκνωτή παρουσιάζονται στο σχήμα 1.4 και

διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την χρήση ή όχι electret, δηλαδή διηλεκτρικών υλικών που βρίσκονται σε κατάσταση σχεδόν μόνιμης ηλεκτρικής πόλωσης αποτελούμενα από ηλεκτρικά δίπολα, τα οποία ισοδυναμούν με μόνιμους μαγνήτες. Οι τοπολογίες χωρίς electret είναι παθητικές δομές που απαιτούν έναν ενεργειακό κύκλο για τη μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική, με πιο συχνά χρησιμοποιούμενους τους κύκλους περιορισμένης φόρτισης και περιορισμένης τάσης. Και οι δύο κύκλοι ξεκινούν όταν η χωρητικότητα του μετατροπέα είναι μέγιστη [11]. Για να αποφευχθεί αυτό το πρόβλημα αναπτύχθηκαν ηλεκτροστατικοί μετατροπείς με electret που χρησιμοποιούνται για να καταστεί δυνατή η άμεση μετατροπή της δόνησης σε ηλεκτρική ενέργεια (χωρίς κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης) και για την απλούστευση των κυκλωμάτων διαχείρισης ισχύος [1].

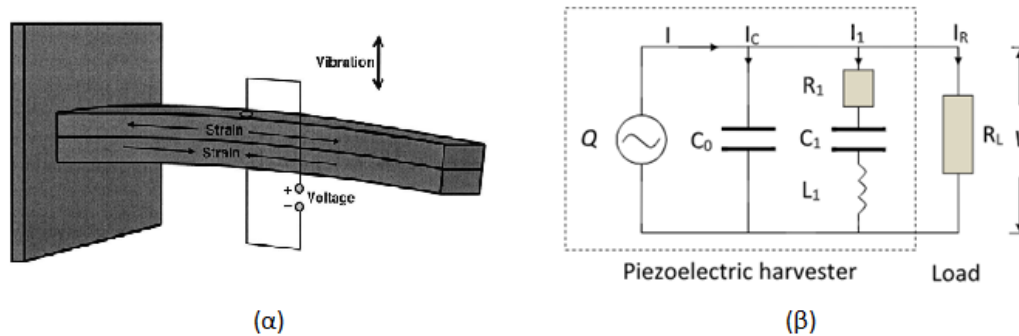


Εικόνα 1.4: Βασικές τοπολογίες πυκνωτών ηλεκτροστατικών μετατροπέων [11]

Οι πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς βασίζονται στην ιδιότητα κάποιων υλικών, όταν εφαρμοστεί κάποια μηχανική τάση να πολώνονται, να εμφανίζουν δηλαδή στα άκρα τους διαφορά δυναμικού. Τα πιεζοηλεκτρικά υλικά έχουν μη κεντροσυμμετρική κρυσταλλογραφική δομή, ενώ ορισμένα παρουσιάζουν αυθόρμητη πόλωση λόγω του διαχωρισμού των αρνητικών και θετικών κέντρων φορτίου στην κρυσταλλογραφική μονάδα [12]. Τα υλικά αυτά μπορεί να είναι πολυμερή (φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF)), κεραμικά τεχνητά (ζirkονικό μόλυβδο (PZT), τιτανικό μόλυβδο (PbTiO₃), τιτανικό βάριο (BaTiO₃) κ.α.) ή φυσικά και κρύσταλλοι (τοπάζι, χαλαζίας κ.α.) [13]. Στην εικόνα 1.5 παρουσιάζεται ένα σύστημα πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα και το κυκλωματικό ισοδύναμο του όπου Q το φορτίο που δημιουργείται λόγω της δύναμης που επηρεάζει το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, C_0 είναι η στατική χωρητικότητα, R_1 , C_1 , και L_1 είναι η ισοδύναμη αντίσταση, χωρητικότητα και αυτεπαγωγή σε συντονισμό και R_L η αντίσταση του εξωτερικού φορτίου. Η ενέργεια που παράγεται από έναν πιεζοηλεκτρικό μετατροπέα φαίνεται στην εξίσωση (1.4) όπου d ο συντελεστής πιεζοηλεκτρικού φορτίου, ϵ η διηλεκτρική σταθερά, t είναι το πάχος και A είναι το εμβαδόν του δείγματος. Αυτή η εξίσωση

αποκαλύπτει ότι η έξοδος ενός συλλέκτη ενέργειας καθορίζεται από τις ιδιότητες των υλικών, τις ιδιότητες σχεδιασμού της δομής, την εξωτερική δύναμη και διεγέρσεις, την συχνότητα, το ηλεκτρικό φορτίο και τον χρόνο [14].

$$E = \left(\frac{d}{\varepsilon}\right)^2 \times \left(\frac{t}{A}\right)^2 \times (f^2) \times \left(\frac{\omega\tau}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}\right)^2 \times \frac{1}{R} \times T \quad (1.4)$$



Εικόνα 1.5: (α) Πιεζοηλεκτρικός μετατροπέας [15] (β) Κυκλωματικό ισοδύναμο [14]

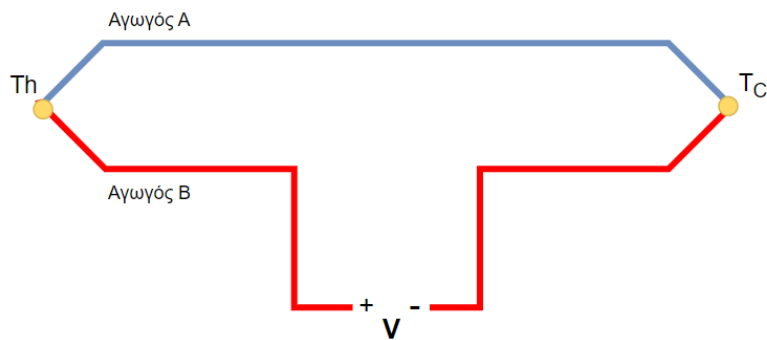
Συνοψίζοντας, στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά, τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα κάθε μίας από τις μεθόδους συγκομιδής ενέργειας που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

Μετατροπείς	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Πιεζοηλεκτρικοί	Μπορούν να παρέχουν υψηλά δυναμικά εξόδου, έχουν υψηλή χωρητικότητα και δεν απαιτείται ο έλεγχος διακένων.	Δεν είναι εύκολη η εύρεση του συντελεστή σύζευξης του πιεζοηλεκτρικού. Μεγάλο κόστος παρασκευής του υλικού.
Ηλεκτροστατικοί	Μπορούν να παρέχουν υψηλά δυναμικά εξόδου. Η μείωση του μεγέθους οδηγεί σε αύξηση χωρητικότητας. Ο συντελεστής σύζευξης είναι εύκολο να προσαρμοστεί. Δίνουν την δυνατότητα κατασκευής συστημάτων χαμηλού κόστους.	Χαρακτηρίζονται από χαμηλή χωρητικότητα. Επηρεάζονται εύκολα από παρασιτικές χωρητικότητες. Δεν υπάρχει απευθείας μετατροπή της μηχανικής ενέργειας σε ηλεκτρική για συστήματα χωρίς electret.
Ηλεκτρομαγνητικοί	Μπορούν να παρέχουν υψηλά ρεύματα εξόδου. Έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και είναι εύρωστα.	Δεν παράγουν υψηλές τάσεις εξόδου. Δύσκολη η κλιμάκωση σε μικρές διαστάσεις όπου η απόδοση μειώνεται.

Πίνακας 1: Σύγκριση μεθόδων συγκομιδής μηχανικής ενέργειας [11], [13]

1.3 Συγκομιδή Θερμικής Ενέργειας

Η μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική γίνεται αξιοποιώντας το φαινόμενο Seebeck. Για την περιγραφή του φαινομένου χρησιμοποιούνται δύο διακριτοί αγωγοί A και B οι οποίοι συνδέονται μεταξύ τους συνθέτοντας το κύκλωμα της εικόνας 1.6. Αυτοί οι αγωγοί συνδέονται ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα με την μια διασταύρωση έχει θερμοκρασία T_h και μια άλλη T_c , με T_h μεγαλύτερη από T_c . Το φαινόμενο Seebeck εμφανίζεται λόγω της θερμικής διάχυσης που προκαλεί την κίνηση των φορέων φορτίου (ηλεκτρόνια ή σπές) κατά μήκος (ή ενάντια) στη διαφορά θερμοκρασίας στους αγωγούς [16].



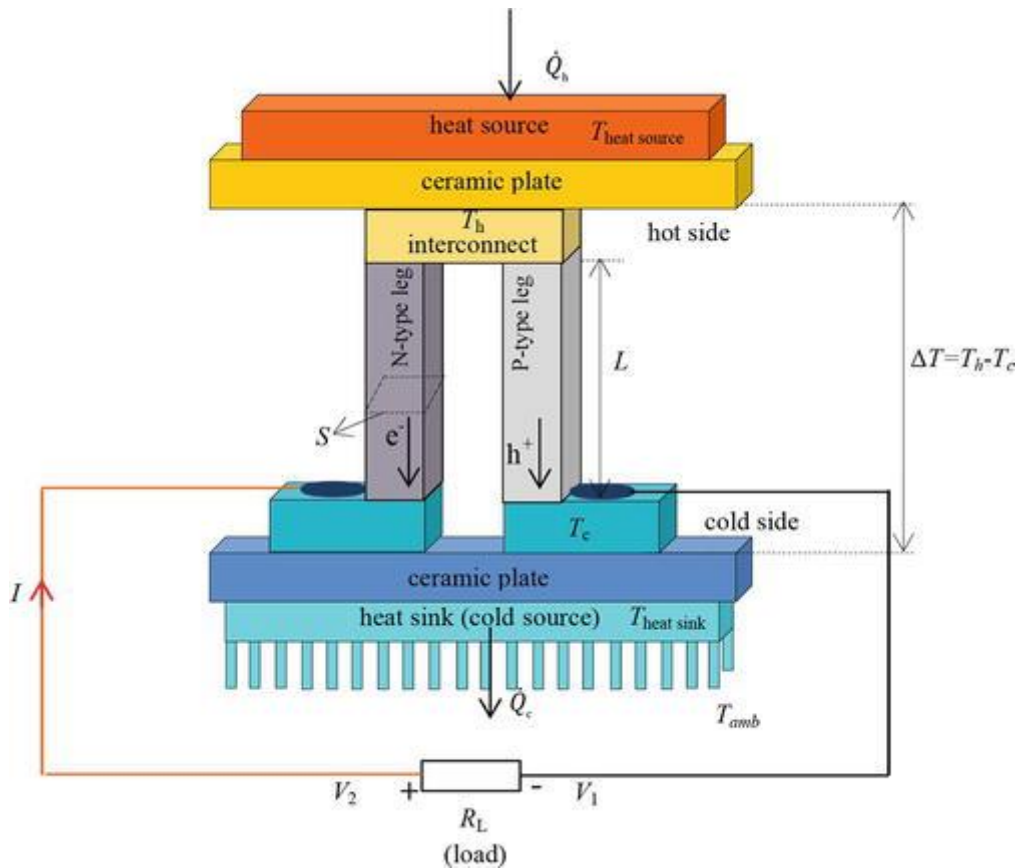
Εικόνα 1.6: Διάταξη φαινομένου Seebeck

Το δυναμικό Seebeck στα άκρα του θερμοζεύγους δίνεται από την εξίσωση (1.5), όπου S_A , S_B οι συντελεστές Seebeck των αγωγών A και B που αποτελούν την παράμετρο σύνδεσης μεταξύ της διαφοράς θερμοκρασίας εισόδου και της διαφοράς τάσης εξόδου. Ο συντελεστής Seebeck ενός θερμοηλεκτρικού υλικού εξαρτάται από τη θερμοκρασία την θερμική αγωγιμότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα και καθορίζει την απόδοση του θερμοηλεκτρικού υλικού [16].

$$V = (S_A - S_B) \cdot (t_A - t_B) \quad (1.5)$$

Μία θερμοηλεκτρική γεννήτρια (thermoelectric generator (TEG)) αποτελείται από ένα ή περισσότερα θερμοζεύγη. Η απλούστερη διάταξη αποτελείται από ένα θερμοστοιχείο, το οποίο περιλαμβάνει ένα ζεύγος σκελών τύπου P και τύπου N, συνδεδεμένα ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα. Το σκέλος τύπου P έχει θετικό συντελεστή Seebeck και περίσσεια οπών ενώ το σκέλος τύπου N έχει αρνητικό συντελεστή Seebeck και περίσσεια ελεύθερων ηλεκτρονίων [17]. Τα δύο πόδια συνδέονται μεταξύ τους στη μία πλευρά με έναν ηλεκτρικό αγωγό (συνήθως χαλκός). Ας υποδηλώσουμε την τάση στον εξωτερικό ακροδέκτη που συνδέεται με το σκέλος τύπου N στην ψυχρή πλευρά ως V_2 και την τάση στον εξωτερικό ακροδέκτη που συνδέεται με το σκέλος τύπου P στην ψυχρή πλευρά είναι V_1 (Εικόνα 1.7). Ένα ηλεκτρικό φορτίο με αντίσταση R_L συνδέεται σε σειρά με τους ακροδέκτες εξόδου του TEG δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό κύκλωμα. Η θερμοηλεκτρική γεννήτρια θα παράγει ηλεκτρισμό συνεχούς ρεύματος, εφόσον υπάρχει μια διαβάθμιση

θερμοκρασίας μεταξύ των πλευρών της και όσο η διαφορά θερμοκρασίας $\Delta T = T_h - T_c$ αυξηθεί, θα παραχθεί περισσότερη ηλεκτρική ισχύς εξόδου [16].



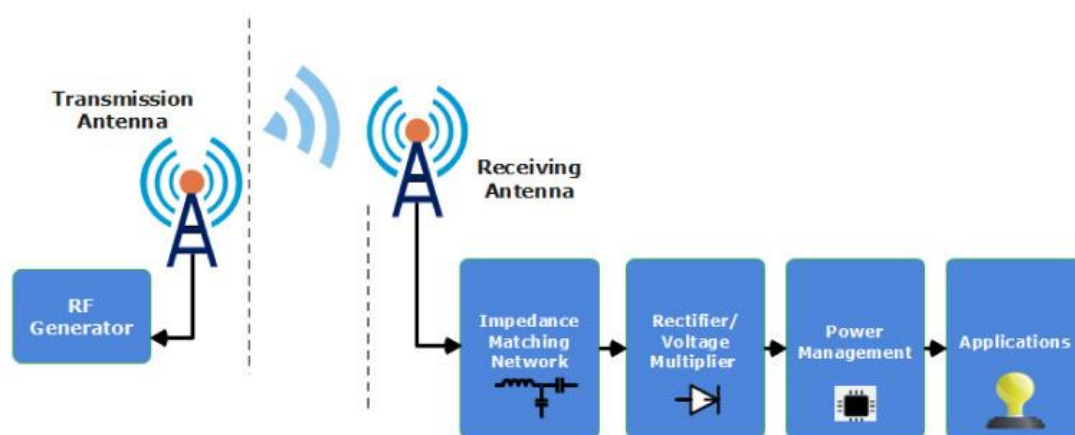
Εικόνα 1.7: Θερμοηλεκτρική Γεννήτρια μονού Θερμοζεύγους [16]

1.4 Συγκομιδή RF ακτινοβολίας

Η αξιοπιστία, η προβλεψιμότητα, η δυνατότητα ελέγχου και ταυτόχρονης παροχής ενέργειας σε διαφορετικούς κόμβους έχουν καταστήσει την συγκομιδή RF ακτινοβολίας την προτιμότερη επιλογή για ορισμένες εφαρμογές χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και πολλών κόμβων. Η ενέργεια ραδιοσυχνοτήτων μπορεί να χωριστεί σε περιβαλλοντική και προβλεπόμενη ραδιοσυχνότητα, όπως LTE (750–800 MHz), DTV (550–600 MHz), UMTS (2150–2200 MHz), GSM-900 (850–910 MHz) 2,45 GHz), ζώνη για εφαρμογές τηλεόρασης (τηλεόραση) και ραδιοφώνου (900 MHz–2 GHz), ISM (2,1–2,6 GHz), UWB (3,1–10,6 GHz), WLAN (3,1–4,4 GHz) και HIPERLAN (5,1–5,3 GHz) [18].

Η βασική δομή ενός συστήματος συλλογής ενέργειας ραδιοσυχνοτήτων αποτελείται από μια κεραία λήψης, το δίκτυο αντιστοίχισης σύνθετης αντίστασης, τον ανορθωτή/πολλαπλασιαστή τάσης και προαιρετικά ένα σύστημα διαχείρισης ισχύος. Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα συλλαμβάνονται από την κεραία, η τάση ενισχύεται χρησιμοποιώντας το αντίστοιχο κύκλωμα, το σήμα μετατρέπεται σε τιμή τάσης χάρη

στον ανορθωτή τάσης και, τέλος, αυτή η έξοδος τάσης συνεχούς ρεύματος ρυθμίζεται χρησιμοποιώντας τον πολλαπλασιαστή (ανυψωτής τάσης). Προαιρετικά, ορισμένα συστήματα περιλαμβάνουν ένα δομικό στοιχείο διαχείρισης ενέργειας. Το δίκτυο αντιστοίχισης σύνθετης αντίστασης χρησιμοποιείται για την αντιστοίχιση της σύνθετης αντίστασης της κεραίας στο κύκλωμα ανορθωτή προκειμένου να επιτευχθεί μέγιστη ισχύς και να βελτιωθεί η απόδοση, χρησιμοποιώντας πηνία και πυκνωτές. Ο ανορθωτής/πολλαπλασιαστής τάσης χρησιμοποιείται για τη λήψη σήματος DC από ένα σήμα AC και τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος μετατροπής ισχύος RF-DC [3].

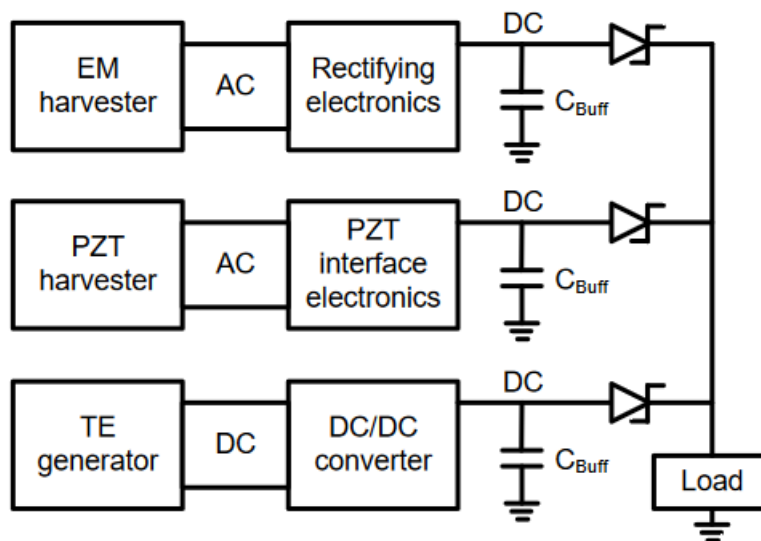


Εικόνα 1.8: Σύστημα Συγκομιδής RF ακτινοβολίας [18]

1.5 Υβριδική μετατροπή περιβάλλουσας ενέργειας

Οι αυτόνομοι μετατροπείς μόνο φωτεινής, θερμικής, μηχανικής ενέργειας υπόκεινται σε συχνές διακοπές τροφοδοσίας με ηλεκτρικό ρεύμα (διακοπή λειτουργίας), επειδή οι ηλιακοί συλλέκτες, οι θερμικοί μετατροπείς και οι μετατροπείς κραδασμών μπορούν μεμονωμένα να παρέχουν συνεχή ισχύ για μια ολόκληρη ημέρα. Προκειμένου να συλλέγεται συνεχώς ενέργεια, είναι απαραίτητο να σχεδιαστεί και να κατασκευαστεί ένας υβριδικός συλλέκτης ενέργειας που ενσωματώνει, για παράδειγμα, ηλιακούς συλλέκτες και πιεζοηλεκτρικές γεννήτριες, επιτρέποντας ταυτόχρονα τη συλλογή ενέργειας από φωτεινή και μηχανική ενέργεια. Γενικά, η βασική ιδέα είναι να συλλέγεται ενέργεια από πολλές διαφορετικές μεταξύ τους πηγές περιβάλλουσας ενέργειας, να αποθηκεύεται σε υπερπυκνωτή και να εκφορτίζεται όταν είναι αρκετή για την τροφοδοσία του φορτίου για ένα καθορισμένο χρονικό διάστημα. Για τον σκοπό αυτό μία πληθώρα αρχιτεκτονικών σχεδίασης κυκλωμάτων έχουν αναπτυχθεί, εκμεταλλευόμενες αφενός τους διάφορους συνδυασμούς πηγών περιβάλλουσας ενέργειας και αφετέρου με την εφαρμογή της τεχνολογίας CMOS, με στόχο την βελτίωση της απόδοσης και ελάχιστες απώλειες ισχύος. Με την ταυτόχρονη συγκομιδή ενέργειας από πολλαπλές πηγές, η ενέργεια μπορεί να ρέει συνεχώς ακόμα κι αν μια ή περισσότερες πηγές απουσιάζουν καθώς οι διαφορετικές πηγές έχουν συχνά συμπληρωματική διαθεσιμότητα και ως

εκ τούτου, μπορεί να παρασχεθεί περισσότερη ισχύς και να βελτιωθεί η συνολική αξιοπιστία και λειτουργικότητα του συστήματος. Η συνολική συμπεριφορά του υβριδικού συλλέκτη ενέργειας εξαρτάται από τον σχεδιασμό κάθε στοιχείου του συστήματος. Επί του παρόντος, ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη ενός πολύ-υβριδικού συστήματος συγκομιδής ενός τσιπ που συνδυάζουν συγκομιδή φωτεινής, μηχανικής, θερμικής ενέργειας και ραδιοσυχνοτήτων για την τροφοδοσία ενός μόνο φορτίου βρίσκονται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος. Στην εικόνα 1.9 παρουσιάζεται η δομή ενός συνήθως χρησιμοποιούμενου τριπλού υβριδικού συστήματος συγκομιδής ενέργειας [3].



Εικόνα 1.9: Δομή ενός τριπλού υβριδικού energy harvester [3]

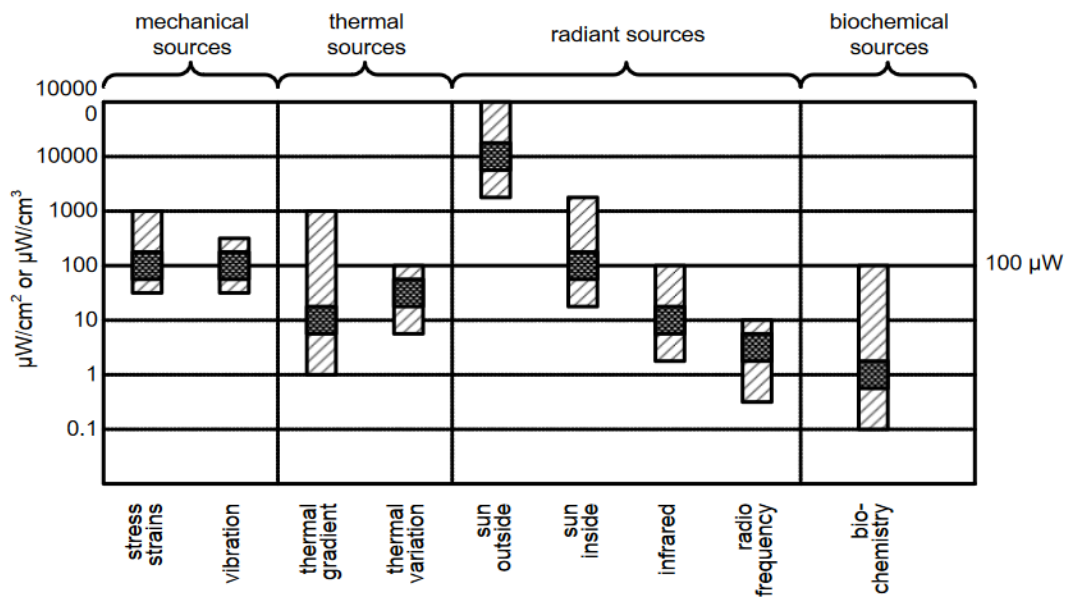
1.5 Σύγκριση Μετατροπών Συγκομιδής Ενέργειας

Η ποσότητα και ο ρυθμός της ενέργειας που συλλέγεται με την πάροδο του χρόνου είναι δύο κρίσιμες παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά τον σχεδιασμό ενός συστήματος συγκομιδής ενέργειας, καθώς η συμπεριφορά της πηγής ενέργειας είναι δυναμική. Για παράδειγμα η συλλογή ηλιακής ενέργειας αποτελεί μια προβλέψιμη αλλά μη ελεγχόμενη πηγή ενέργειας, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προβλεφθεί η ποσότητα της ενέργειας που συλλέγεται και τη διαθεσιμότητα της στον χρόνο [19]. Επομένως οι πηγές ενέργειας μπορούν να ταξινομηθούν με βάση την προβλεψιμότητα και την ικανότητα ελέγχου, όπως φαίνεται στον πίνακα 2. Για τις ελεγχόμενες πηγές ενέργειας, δεν υπάρχει ανάγκη για πρόβλεψη, καθώς η συλλεγόμενη ενέργεια θα είναι διαθέσιμη όποτε απαιτείται. Η κατηγοριοποίηση αυτή των πηγών ενέργειας επιτρέπει στο σύστημα συγκομιδής ενέργειας να αποφασίσει πώς θα χρησιμοποιήσει τη διαθέσιμη ενέργεια και αν θα την αποθηκεύσει για μελλοντική χρήση.

Πηγές Ενέργειας		Προβλέψιμη	Μη προβλέψιμη	Ελεγχόμενη	Μη ελεγχόμενη
RF ακτινοβολία		✓		✓	
Θερμική Ενέργεια			✓	✓	
Φωτεινή Ενέργεια	Ηλιακή	✓			✓
	Τεχνητή	✓		✓	
Μηχανική Ενέργεια	Stress - strain		✓	✓	
	Δονήσεις		✓	✓	
	Πίεση		✓	✓	
Ενέργεια Ροής	Αέρας	✓			✓
	Υδατα	✓			✓

Πίνακας 2: Κατάταξη πηγών ενέργειας ως προς την ελεγχσιμότητα και την προβλεψιμότητά τους [19]

Οι πηγές ενέργειας χαρακτηρίζονται και από διαφορετικές πυκνότητες ισχύος. Για παράδειγμα, η συγκομιδή ενέργειας από τον ήλιο είναι πιο ισχυρή από τον εσωτερικό φωτισμό. Στο διάγραμμα που ακολουθεί (εικόνα 1.10) παρουσιάζεται το ποσό της ενέργειας και η ισχύς που παράγεται από την συγκομιδή ενέργειας για διάφορες πηγές. Παρατηρείται ότι η εξωτερική ηλιακή ακτινοβολία παράγει την περισσότερη συλλεγόμενη ενέργεια ανά μονάδα όγκου, με την συγκομιδή θερμικής ενέργειας, μηχανικής ενέργειας υπό την μορφή τάσεων και εφελκυσμού και τον εσωτερικό φωτισμό να ακολουθούν.

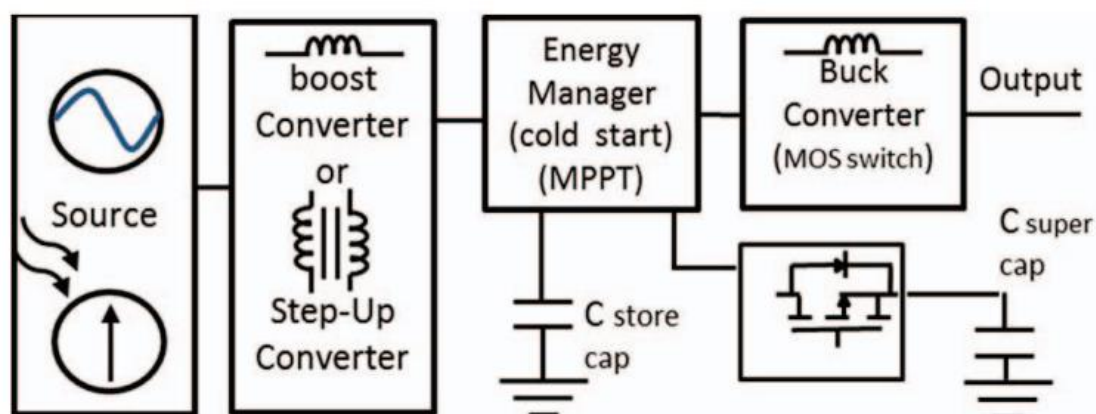


Εικόνα 1.10: Οι πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται στην συγκομιδή ενέργειας και η ποσότητα ενέργειας που παράγουν [3]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΑ ΚΥΚΛΩΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Εισαγωγή

Η ενέργεια που συλλέγεται από τους μικρομετατροπείς, όπως αναλύθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο, μετατρέπεται σε συνεχές (φωτοβολταϊκοί μετατροπείς κ.α.) ή εναλλασσόμενο (πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς κ.α.) ηλεκτρικό σήμα με τάση της τάξης των mV και ισχύ στο εύρος των μW έως mW. Για την διαχείριση του προκύπτοντος ηλεκτρικού σήματος είναι απαραίτητος ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και συστημάτων, τα οποία θα διαμορφώνουν το εισερχόμενο ηλεκτρικό σήμα σε μορφή ικανή να αποθηκευτεί σε κάποια συσκευή αποθήκευσης ενέργειας (μπαταρία ή υπερπυκνωτή) για μετέπειτα χρήση. Το δομικό διάγραμμα των βασικών μονάδων ενός εμπορικού συστήματος συγκομιδής ενέργειας παρουσιάζεται στο σχήμα 2.1. Στο παρόν κεφάλαιο αναλύεται κάθε μία από τις δομικές μονάδες και παρουσιάζονται κάποια από τα εμπορικά συστήματα συγκομιδής ενέργειας.



Σχήμα 2.1: Δομικό διάγραμμα ενός τυπικού συστήματος συγκομιδής ενέργειας [20]

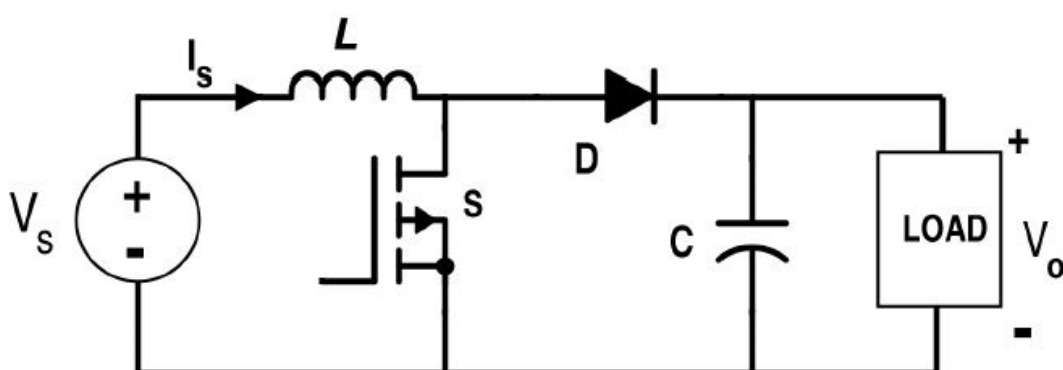
2.1 Δομικές μονάδες συστήματος συγκομιδής ενέργειας

Η βασική δομή ενός συστήματος συγκομιδής ενέργειας αποτελείται από μετατροπείς αναβάθμισης τάσης από DC σε DC, μετατροπείς υποβάθμισης από DC σε DC, μετατροπείς AC σε DC, διαχειριστή ενέργειας (cold start, MPPT) και μετατροπέα αναβάθμισης – υποβάθμισης από DC σε DC. Τα παραπάνω στοιχεία αναλύονται στις επόμενες ενότητες.

2.1.1 Μετατροπείς αναβάθμισης τάσης από DC σε DC

Οι μετατροπείς αναβάθμισης τάσης από DC σε DC (Boost Converter) αποτελούν την πρώτη βαθμίδα των συστημάτων συγκομιδής ενέργειας με είσοδο συνεχές σήμα. Στόχος είναι η αναβάθμιση του επιπέδου της συνεχούς τάσης προκειμένου να

επιτευχθεί η τιμή που απαιτείται στην δεδομένη εφαρμογή. Η λειτουργία του μετατροπέα βασίζεται στο περιοδικό άνοιγμα και κλείσιμο ενός ηλεκτρονικού διακόπτη ισχύος και χωρίζεται σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση, όπου το τρανζίστορ S άγει, το ρεύμα του πηνίου αυξάνεται ενώ η διόδος πολώνεται ανάστροφα και απομονώνεται η βαθμίδα με τον πυκνωτή και το φορτίο. Όταν το ρεύμα φτάνει την επιθυμητή τιμή το τρανζίστορ σταμάτα να άγει και η διόδος πολώνεται ορθά φορτίζοντας τον πυκνωτή. Στην δεύτερη φάση το ρεύμα του πηνίου μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και όταν η τάση είναι μικρότερη του διάκενου τις διόδου σταμάτα να παρέχει ενέργεια στο κύκλωμα. Τότε το τρανζίστορ άγει ξανά και η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τον πυκνωτή πλέον να παρέχει ενέργεια στο κύκλωμα μέχρι να σταματήσει να άγει το τρανζίστορ και να παρέχει ξανά ενέργεια το πηνίο [7], [20].



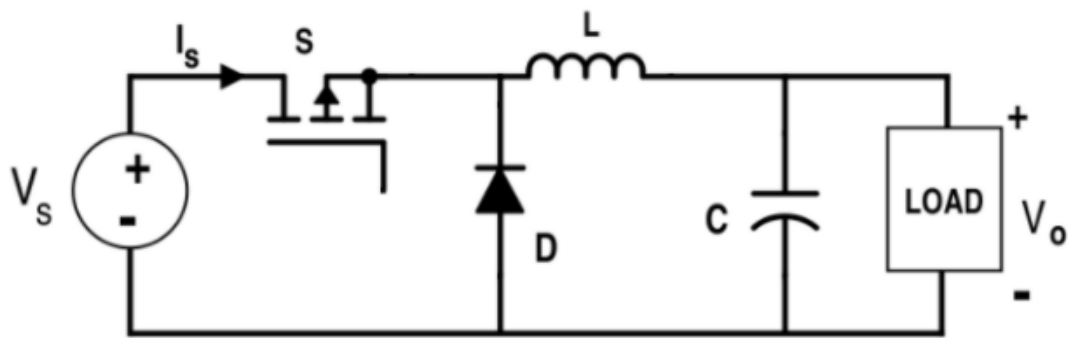
Σχήμα 2.2: Μετατροπέας αναβάθμισης τάσης από DC σε DC [20]

2.1.2 Μετατροπέας υποβάθμισης τάσης από DC σε DC

Οι μετατροπείς υποβάθμισης τάσης από DC σε DC (Buck Converter) αποτελούν βαθμίδα των συστημάτων συγκομιδής ενέργειας με είσοδο συνεχές σήμα. Στόχος είναι η υποβάθμιση του επιπέδου της συνεχούς τάσης προκειμένου να επιτευχθεί η τιμή που απαιτείται στην δεδομένη εφαρμογή. Όπως και προηγουμένως, η λειτουργία του μετατροπέα βασίζεται στο περιοδικό άνοιγμα και κλείσιμο ενός ηλεκτρονικού διακόπτη ισχύος και χωρίζεται σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση, όπου το τρανζίστορ S άγει (σχήμα 2.3), το ρεύμα του πηνίου αυξάνεται ενώ η διόδος πολώνεται ανάστροφα και απομονώνεται η βαθμίδα με τον πυκνωτή και το φορτίο. Όταν το ρεύμα φτάνει την επιθυμητή τιμή το τρανζίστορ σταμάτα να άγει και το πηνίο λειτουργεί ως πηγή ρεύματος. Η αυτεπαγωγή του πηνίου L αναστρέφεται ενώ η διόδος πολώνεται ορθά και τίθεται σε αγωγή. Όταν η ενέργεια του πηνίου μηδενίζεται, η διόδος δεν άγει και αυτή η ακολουθία αγωγής – αποκοπής επαναλαμβάνεται με τον πυκνωτή να τροφοδοτεί το κύκλωμα [7].

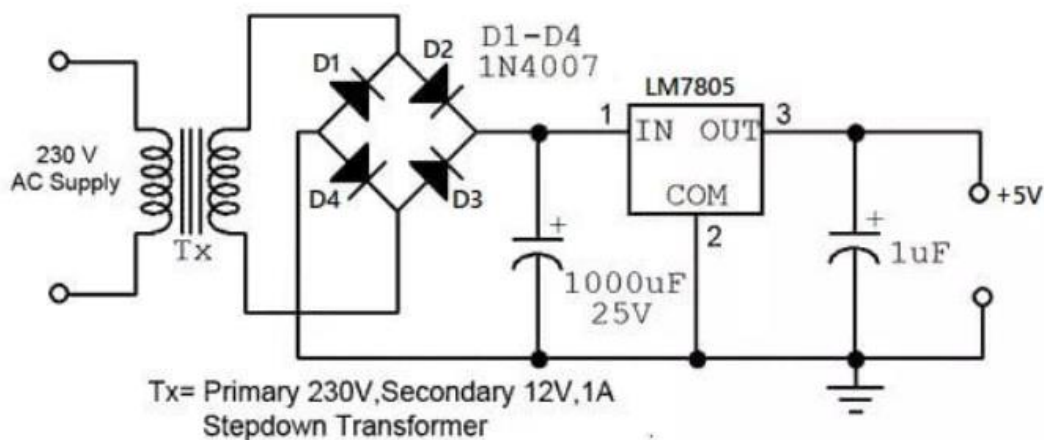
2.1.3 Μετατροπέας AC σε DC

Οι μετατροπείς εναλλασσόμενου σήματος σε συνεχές αποτελούν την πρώτη βαθμίδα των συστημάτων συγκομιδής ενέργειας με είσοδο εναλλασσόμενο σήμα, με στόχο την ανόρθωση του σήματος.



Σχήμα 2.3: Μετατροπέας υποβάθμισης τάσης από DC σε DC [7]

Ο ανορθωτής πλήρους γέφυρας αποτελείται από τέσσερις διόδους συνδεδεμένες σε διάταξη γέφυρας. Στο σχήμα 2.3, κατά το θετικό μισό κύκλο, οι διόδοι D2 & D4 άγουν ενώ κατά τη διάρκεια του αρνητικού μισού κύκλου οι διόδοι D1 & D3 άγουν. Έτσι, με αυτόν τον τρόπο η ισχύς εναλλασσόμενου ρεύματος εισόδου διορθώνεται σε ισχύ DC εξόδου που αποτελείται από παλμούς. Για την εξομάλυνση του σήματος χρησιμοποιείται πυκνωτής, ο οποίος αποθηκεύει ενέργεια κατά τον θετικό μισό κύκλο και εκφορτίζεται κατά τον αρνητικό, με αποτέλεσμα να μετατρέπει τους παλμούς σε καθαρό DC [21],[22].

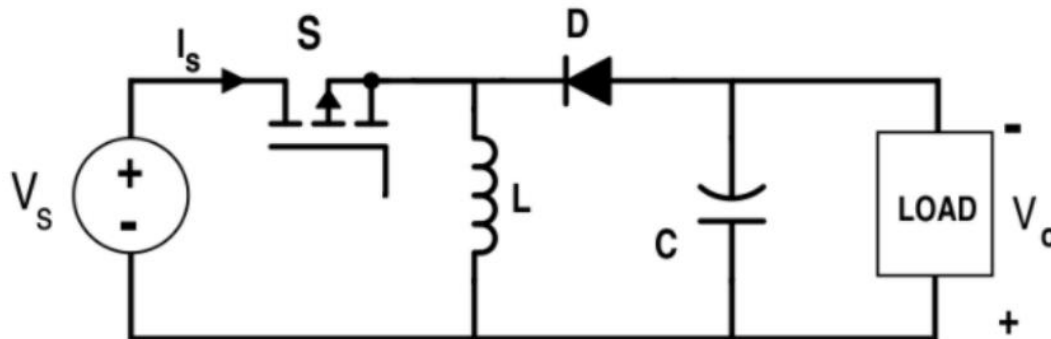


Σχήμα 2.4: Ανορθωτής πλήρους γέφυρας [21]

2.1.4 Μετατροπέας υποβάθμισης – αναβάθμισης τάσης από DC σε DC

Ένας μετατροπέας ενίσχυσης buck-boost παρέχει μια ρυθμιζόμενη DC τάση εξόδου είτε μεγαλύτερη είτε μικρότερη από την τάση εισόδου. Το κύκλωμα μετατροπέα buck-boost συνδυάζει στοιχεία τόσο ενός μετατροπέα υποβάθμισης όσο και ενός μετατροπέα αναβάθμισης όπως φαίνεται στο σχήμα 2.5. Όταν το τρανζίστορ άγει, η ενέργεια από την πηγή εισόδου αποθηκεύεται στο πηνίο εξομάλυνσης L. Η διάδοδος πολώνεται ανάστροφα και δεν άγει, απομονώνοντας τη βαθμίδα εξόδου (τροφοδοσία φορτίου από πυκνωτή). Όταν το τρανζίστορ δεν άγει, το πηνίο L δρα ως πηγή ρεύματος και η ενέργειά του μεταφέρεται στην έξοδο. Η διαφορά δυναμικού

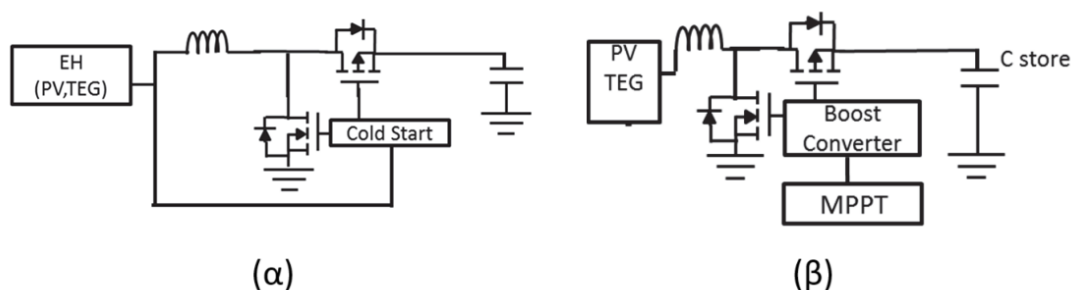
στα άκρα της επαγωγής L αναστρέφεται και η δίοδος τίθεται σε αγωγή. Όταν η ενέργεια του πηνίου μηδενίζεται, η δίοδος δεν άγει και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τροφοδοτώντας ο πυκνωτής το κύκλωμα για όσο χρόνο χρειάζεται [7].



Σχήμα 2.5: Μετατροπέας αναβάθμισης - υποβάθμισης τάσης από DC σε DC [7]

2.1.5 Διαχειριστής Ενέργειας

Ο διαχειριστής ενέργειας αποτελείται από την μονάδα ψυχρής εκκίνησης (Cold start unit) και την μονάδα παρακολούθησης μέγιστης ισχύος (Maximum Power Point Tracking – MPPT). Ο σκοπός της μονάδας ψυχρής εκκίνησης είναι να παρέχει αρκετή τάση λειτουργίας για την εκκίνηση του διαχειριστή ενέργειας από ένα κύκλωμα ταλαντωτή εκκίνησης που φαίνεται στο σχήμα 2.6.α Δεν διαθέτουν όλα τα συστήματα συγκομιδής ενέργειας μονάδες ψυχρής εκκίνησης, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να τροφοδοτήσουν το συνδεδεμένο φορτίο εκκινώντας την λειτουργία τους. Για παράδειγμα, οι εσωτερικές φωτοβολταϊκές και πιεζοηλεκτρικές πηγές ενέργειας παρέχουν επαρκή τάση για την λειτουργία και την εκκίνηση των συνδεδεμένων συσκευών, σε αντίθεση με τους μετατροπείς ραδιοσυχνότητας. Η μονάδα MPPT χρησιμοποιείται από τον μετατροπέα ενίσχυσης, που φαίνεται στο σχήμα 2.6.β, για να βρει το καλύτερο σημείο συλλογής ενέργειας που βελτιστοποιεί την αντιστοίχιση της πηγής συγκομιδής ενέργειας και του πυκνωτή αποθήκευσης (C_{store}) που φαίνεται στο σχήμα 2.6.β [20].



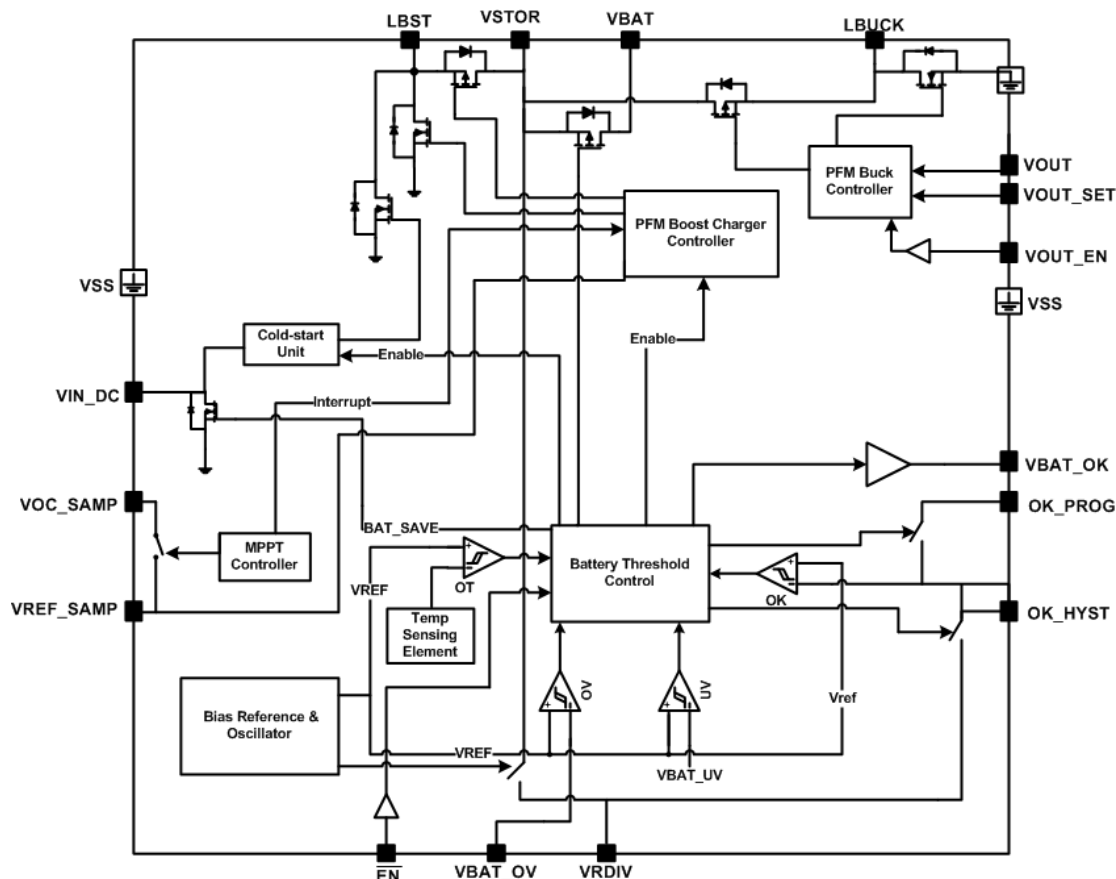
Σχήμα 2.6: (α) Μονάδα Cold Start (β) Μονάδα Παρακολούθησης Μέγιστης Ισχύος (MPPT) [20]

2.2 Ολοκληρωμένα κυκλώματα συγκομιδής ενέργειας

Για την εύκολη διαχείριση της συλλεγόμενης περιβάλλουσας ενέργειας, έχουν σχεδιαστεί ολοκληρωμένα κυκλώματα με σκοπό την καλύτερη αξιοποίηση της, μέσω της τροφοδοσίας αισθητήρων και άλλων συστημάτων. Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται κάποια εμπορικά ολοκληρωμένα κυκλώματα και τα χαρακτηριστικά τους για διαφορετικές πηγές περιβάλλουσας ενέργειας.

2.2.1 BQ25570

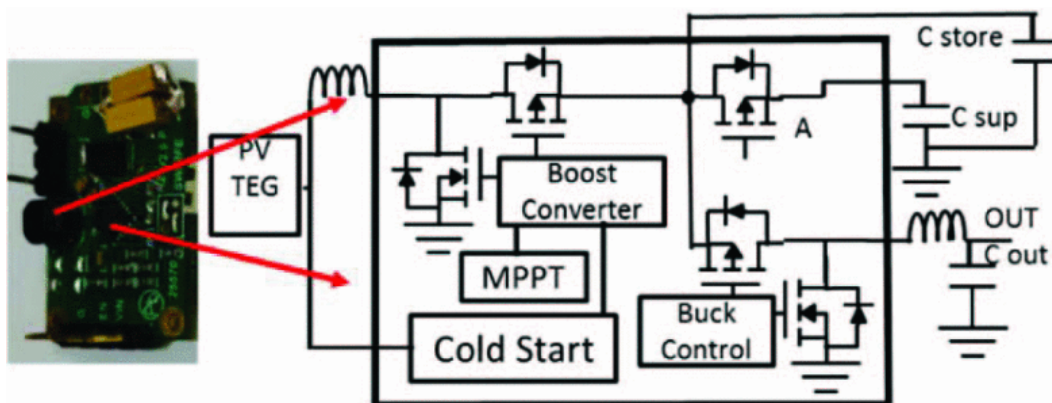
Το BQ25570 της Texas Instruments (σχήμα 2.7) έχει σχεδιαστεί για την αποτελεσματική εξαγωγή μικροβάτ (μW) έως μιλιβατ (mW) ισχύος που παράγεται από μια ποικιλία πηγών συνεχούς ρεύματος και υψηλής αντίστασης εξόδου, όπως φωτοβολταϊκές (ηλιακές) ή θερμικές ηλεκτρικές γεννήτριες (TEG) [23]. Αποτελείται από όλα τα στοιχεία που φαίνονται στο σχήμα 2.1 περιλαμβάνοντας πολλά προγραμματιζόμενα χαρακτηριστικά, όπως μετατροπέα buck/boost από την είσοδο συγκομιδής στο στοιχείο αποθήκευσης ενέργειας, έναν μετατροπέα buck από το στοιχείο αποθήκευσης στην τάση εξόδου και όλα τα απαραίτητα χαρακτηριστικά ασφαλείας, όπως προστασία από υπερτάσεις [24].



Σχήμα 2.7: Σχηματικό διάγραμμα BQ25570

Μια εφαρμογή του BQ25570 παρουσιάζεται από τους Wang κ.α. στο σχήμα 2.8. Χρησιμοποιούνται δύο πηνία, ένα για τον μετατροπέα αναβάθμισης και ένα για τον

μετατροπέα υποβάθμισης, ένας υπερπυκνωτής (C_{sup}) για την αποθήκευση εφεδρικής ενέργειας όταν δεν παρέχεται ενέργεια εισόδου, έναν μικρό πυκνωτή (C_{out}) για την εξάλειψη των θορύβων κυματισμού και έναν μικρό πυκνωτή (C_{store}) για την αποθήκευση βασικής ενέργειας για αυτό το τσιπ. Ο μετατροπέας ενίσχυσης αυξάνει τη τάση που προέρχεται από τις πηγές περιβάλλουσας ενέργειας και επιτρέπει τη φόρτιση του πυκνωτή C_{store} που απαιτείται για την εκκίνηση του BQ25570. Επίσης, η τάση εξόδου μπορεί να ρυθμιστεί από 1,3 V σε 3,3 V. Ο διακόπτης PMOS, με την ένδειξη A, χρησιμοποιείται για τη φόρτιση ενέργειας στον υπερπυκνωτή (C_{sup}). Βασικό μειονέκτημα αυτής της εφαρμογής είναι ότι η ενεργοποίηση της συσκευής IoT μπορεί να διαρκέσει πολύ, για παράδειγμα χρειάζονται 17,8 ώρες για φόρτιση έως και 1,8 V [20].



Σχήμα 2.8: Εφαρμογή του ολοκληρωμένου κυκλώματος BQ25570

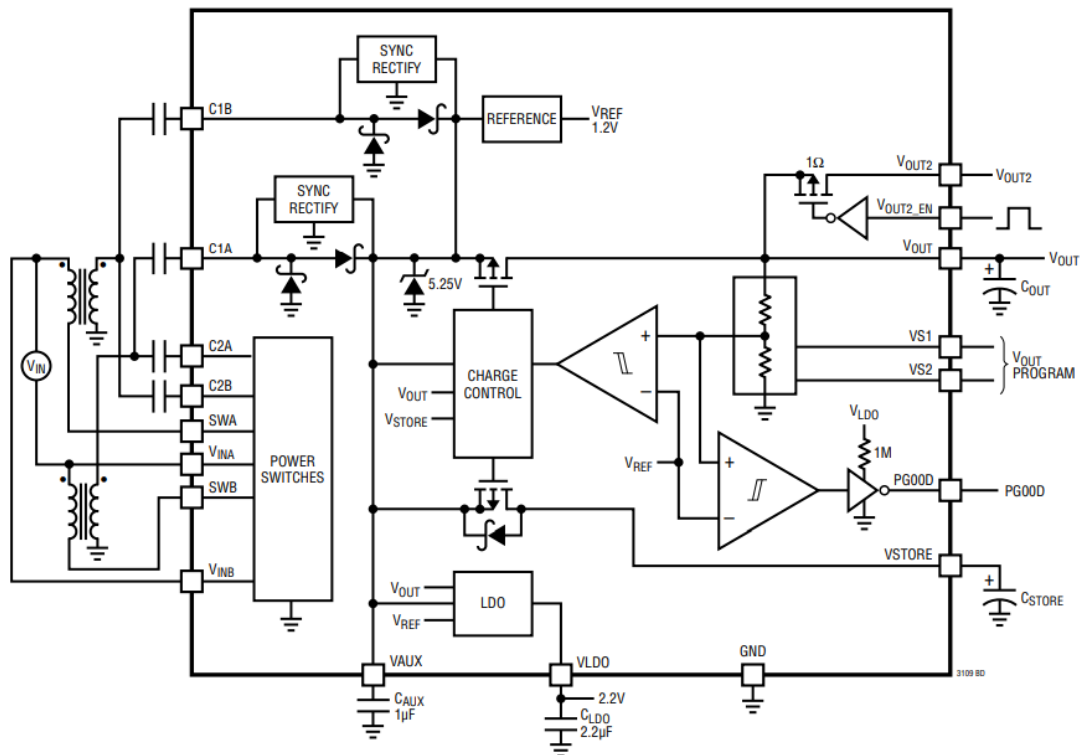
2.2.2 LTC3331

Το LTC3331 της Linear Technology ενσωματώνει μια πηγή τροφοδοσίας συγκομιδής ενέργειας και ένα buck-boost DC/DC μετατροπέα που τροφοδοτείται από επαναφορτιζόμενη μπαταρία για τη δημιουργία μιας ενιαίας τροφοδοσίας εξόδου για εφαρμογές συγκομιδής ενέργειας. Το τροφοδοτικό συλλογής ενέργειας αποτελείται από ενσωματωμένο ανορθωτή γέφυρας πλήρους κύματος και έναν buck DC/DC μετατροπέα ο οποίος συλλέγει ενέργεια από πιεζοηλεκτρικούς, ηλιακούς ή μαγνητικούς μετατροπείς. Ένας εξισορροπιστής υπερπυκνωτών είναι επίσης ενσωματωμένος, επιτρέποντας αυξημένη αποθήκευση ενέργειας. Οι ρυθμίσεις της τάσης και του ρεύματος και των εισόδων και εξόδων μπορούν να προγραμματιστούν μέσω λογικών εισόδων [25].

2.2.3 LTC3109

Το LTC3109 της Linear Technology (σχήμα 2.9) περιλαμβάνει έναν ενσωματωμένο μετατροπέας DC/DC ιδανικό για τη συλλογή πλεονάζουσας ενέργειας από πηγές εξαιρετικά χαμηλής τάσης εισόδου, όπως θερμοηλεκτρικές και πιεζοηλεκτρικές γεννήτριες και RF ακτινοβολία. Λειτουργεί σε τάσεις εισόδου έως και 30 mV, ανεξάρτητα από την πολικότητα και χρησιμοποιώντας δύο συμπαγείς μετασχηματιστές step-up και εξωτερικά στοιχεία αποθήκευσης ενέργειας, το LTC3109 παρέχει μια ολοκληρωμένη λύση διαχείρισης ενέργειας για ασύρματη

ανίχνευση και λήψη δεδομένων. Το 2,2 V LDO μπορεί να τροφοδοτήσει έναν εξωτερικό μικροεπεξεργαστή, ενώ η κύρια έξοδος μπορεί να προγραμματιστεί σε ένα από τα τέσσερα επίπεδα τάσης. Ένας πυκνωτής αποθήκευσης (ή μπαταρία) μπορεί επίσης να φορτιστεί για να παρέχει ισχύ όταν η πηγή τάσης εισόδου δεν είναι διαθέσιμη. Το χαμηλό ρεύμα ηρεμίας και η υψηλή απόδοση μεγιστοποιούν τη συλλεγόμενη ενέργεια που είναι διαθέσιμη για την εφαρμογή [26].



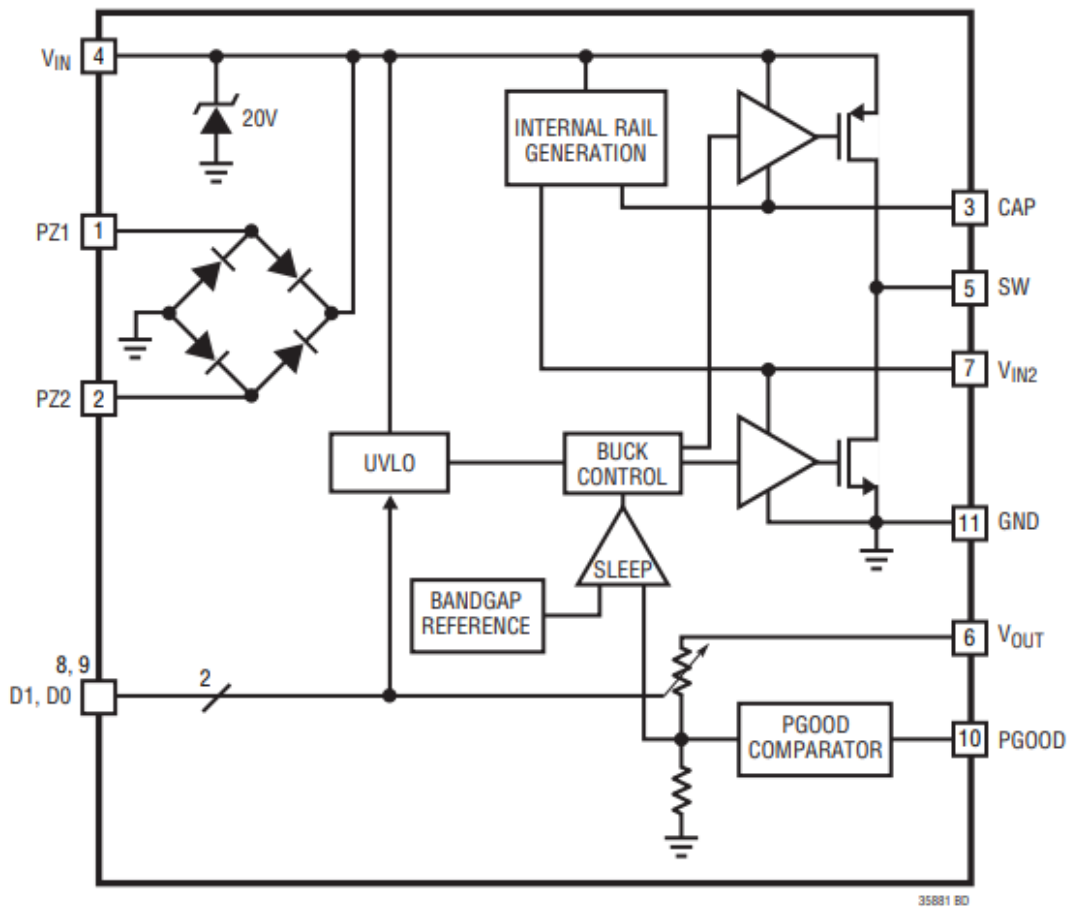
Σχήμα 2.9: Σχηματικό διάγραμμα του LTC3109

2.2.4 LTC3588-1

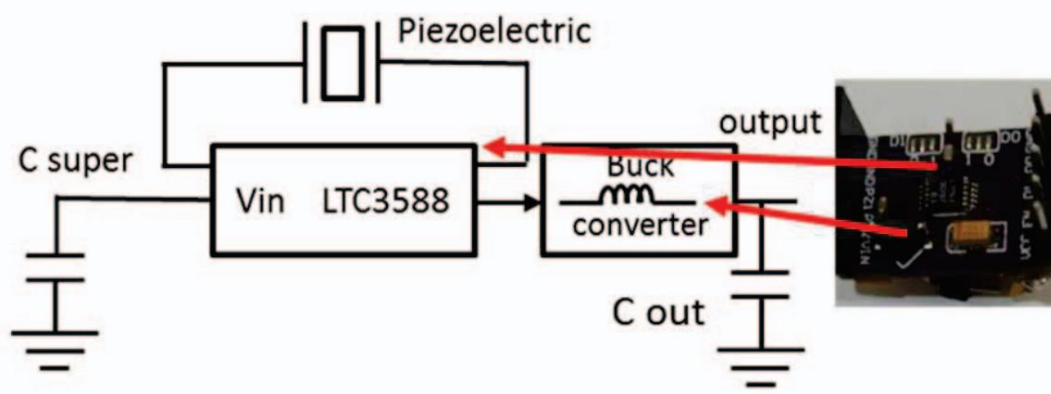
Το LTC3588-1 της Linear Technology (σχήμα 2.10) ενσωματώνει έναν ανορθωτή γέφυρας πλήρους κύματος χαμηλών απωλειών και έναν μετατροπέα υποβάθμισης υψηλής απόδοσης για συλλογή ενέργειας από πηγές ενέργειας υψηλής αντίστασης εξόδου, όπως πιεζοηλεκτρικούς, ηλιακούς ή μαγνητικούς μετατροπείς. Το χαμηλό ρεύμα λειτουργίας επιτρέπει τη συσσώρευση φορτίου σε έναν πυκνωτή εισόδου έως ότου ο μετατροπέας υποβάθμισης μπορεί να μεταφέρει αποτελεσματικά ένα μέρος της αποθηκευμένης φόρτισης στην έξοδο. Με κατάλληλη ρύθμιση το LTC3588-1 εισέρχεται σε κατάσταση αδράνειας στην οποία τόσο τα ρεύματα ηρεμίας εισόδου όσο και εξόδου είναι ελάχιστα [27].

Μια εφαρμογή του LTC3588-1 παρουσιάζεται στο σχήμα 2.11. Χρησιμοποιείται ένας υπερπυκνωτής (C_{sup}) για την αποθήκευση εφεδρικής ενέργειας, ένας μικρός πυκνωτής (C_{out}) για την εξάλειψη των θορύβων κυματισμού και ένας μετατροπέας υποβάθμισης με επίπεδα τάσης εξόδου 1.8V, 2.5V, 3.3 V και 3.6V για συσκευές IoT. Σημειώνεται ότι η τάση στο συγκεκριμένο ολοκληρωμένο κύκλωμα πρέπει να ανέβει

στα 4 V για να ενεργοποιηθεί ο μετατροπέας υποβάθμισης, κάτι που χρειάζεται πολύ χρόνο.



Σχήμα 2.10: Σχηματικό διάγραμμα του LTC3588-1



Σχήμα 2.11: Εφαρμογή του ολοκληρωμένου κυκλώματος LTC3588-1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ

Εισαγωγή

Ένα από τα βασικά προβλήματα που προκύπτουν από την συγκομιδή ενέργειας αποτελεί η ανάπτυξη αξιόπιστων, αποδοτικών και οικονομικών συσκευών αποθήκευσης και διαχείρισής της. Γενικά τα συστήματα αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας ταξινομούνται με βάση την χρησιμοποιούμενη ενέργεια σε μηχανικά, θερμικά, χημικά, ηλεκτροχημικά και ηλεκτρικά συστήματα [28]. Οι ηλεκτροχημικοί υπερπυκνωτές έχουν κερδίσει μεγάλη προσοχή λόγω των μοναδικών χαρακτηριστικών τους όπως η υψηλή ισχύς, η μεγάλη διάρκεια κύκλου ζωής και η φιλική προς το περιβάλλον φύση τους [29].

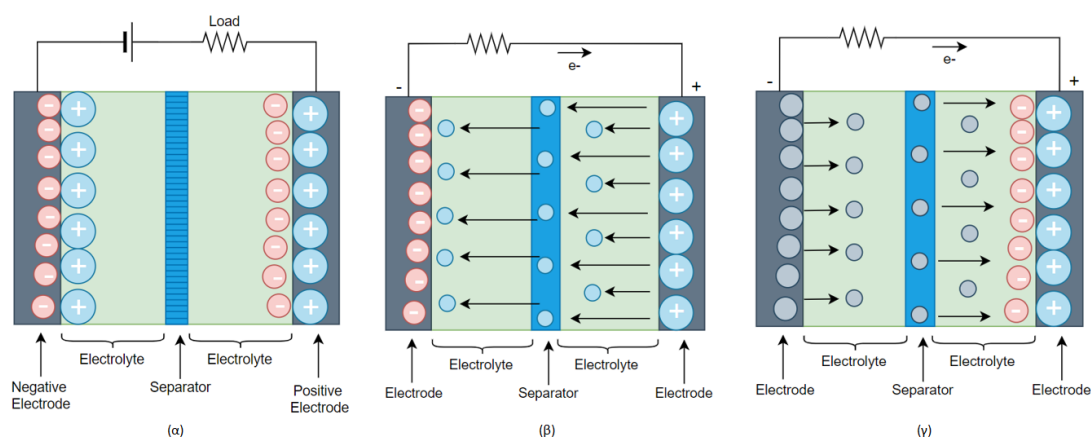
Οι υπερπυκνωτές (supercapacitors), είναι πυκνωτές υψηλής χωρητικότητας, αλλά με χαμηλότερα όρια τάσης, που γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ ηλεκτρολυτικών πυκνωτών και επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Συνήθως αποθηκεύουν 10 έως 100 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου ή μάζας από τους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές, μπορούν να δεχθούν και να αποδώσουν φόρτιση πολύ πιο γρήγορα από τις μπαταρίες και ανέχονται πολύ περισσότερους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης από τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που απαιτούν πολλούς γρήγορους κύκλους φόρτισης/εκφόρτισης, αντί για μακροχρόνια συμπαγή αποθήκευση ενέργειας, όπως σε αυτοκίνητα, λεωφορεία, τρένα, γεραμούς και ανελκυστήρες, όπου χρησιμοποιούνται για αναγεννητική πέδηση και βραχυπρόθεσμη αποθήκευση ενέργειας [30]. Μικρότερες μονάδες χρησιμοποιούνται ως εφεδρική τροφοδοσία για στατική μνήμη τυχαίας πρόσβασης (SRAM).

Η αρχή λειτουργίας ενός υπερπυκνωτή βασίζεται στην αποθήκευση ενέργειας και στην κατανομή των ιόντων που προέρχονται από τον ηλεκτρολύτη σε σχέση με την επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (υπερπυκνωτές) αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια τα οποία χωρίζονται από μια διαπερατή από ιόντα μεμβράνη (διαχωριστής) και έναν ηλεκτρολύτη που συνδέει ιοντικά και τα δύο ηλεκτρόδια. Όταν τα ηλεκτρόδια πολώνονται από μια εφαρμοζόμενη τάση, τα ιόντα στον ηλεκτρολύτη σχηματίζουν ηλεκτρικά διπλά στρώματα αντίθετης πολικότητας από την πολικότητα του ηλεκτροδίου. Ανάλογα με το υλικό του ηλεκτροδίου και το σχήμα της επιφάνειας, ορισμένα ιόντα μπορεί να διαπεράσουν το διπλό στρώμα και να γίνουν ειδικά προσροφημένα ιόντα και να συμβάλλουν με ψευδοχωρητικότητα στη συνολική χωρητικότητα του υπερπυκνωτή. Τα δύο ηλεκτρόδια σχηματίζουν ένα σειριακό κύκλωμα δύο μεμονωμένων πυκνωτών C_a και C_c . Η συνολική χωρητικότητα C_{total} δίνεται από την εξίσωση 3.1.

$$C_{total} = \frac{C_a C_c}{C_a + C_c} \quad (3.1)$$

Οι υπερπυκνωτές μπορεί να έχουν είτε συμμετρικά είτε ασύμμετρα ηλεκτρόδια. Η συμμετρία υποδηλώνει ότι και τα δύο ηλεκτρόδια έχουν την ίδια τιμή χωρητικότητας, αποδίδοντας συνολική χωρητικότητα ίση με το ήμισυ της τιμής κάθε μεμονωμένου ηλεκτροδίου (αν $C_1 = C_2$, τότε $C_{total} = \frac{1}{2} C_1$). Για ασύμμετρους πυκνωτές, η συνολική χωρητικότητα μπορεί να ληφθεί ως εκείνη του ηλεκτροδίου με τη μικρότερη χωρητικότητα (αν $C_1 \gg C_2$, τότε $C_{total} \approx C_2$).

Με βάση τον μηχανισμό αποθήκευσης ενέργειας, οι υπερπυκνωτές ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες: τους ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος, τους ψευδοπυκνωτές και τους υβριδικούς υπερπυκνωτές. Κάθε κατηγορία χαρακτηρίζεται από έναν μοναδικό μηχανισμό αποθήκευσης φορτίου, μη Φαρανταϊκού τύπου, Φαρανταϊκού και συνδυασμού των προηγούμενων αντίστοιχα. Οι Φαρανταϊκού τύπου διεργασίες, όπως οι αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής, περιλαμβάνουν τη μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Αντίθετα ένας μη Φαρανταϊκός μηχανισμός δεν χρησιμοποιεί χημικούς μηχανισμούς αλλά τα φορτία κατανομονται στις επιφάνειες μέσω φυσικών διεργασιών οι οποίες δεν περιλαμβάνουν τη δημιουργία ή καταστροφή χημικών δεσμών [31].



Σχήμα 3.1: (α) Ηλεκτροχημικός Υπερπυκνωτής Διπλής Στρώσης (β) Ψεύδο-πυκνωτής (γ) Υβριδικός Υπερπυκνωτής

3.1 Ηλεκτροχημικοί Πυκνωτές Διπλού Στρώματος

Οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές διπλού στρώματος (Electrochemical Double Layer Capacitors – EDLCs) αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια με βάση τον άνθρακα, έναν ηλεκτρολύτη και έναν διαχωριστή και αποθηκεύουν φορτίο είτε ηλεκτροστατικά είτε μέσω μη Φαρανταϊκής διαδικασίας, η οποία δεν περιλαμβάνει μεταφορά φορτίου μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Η αρχή της αποθήκευσης ενέργειας που εμπλέκεται στα EDLCs είναι του ηλεκτροχημικού διπλού στρώματος. Ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα είναι μια δομή η οποία εμφανίζεται όταν ένα φορτισμένο αντικείμενο τοποθετείται σε ένα υγρό (ηλεκτρολύτη). Όταν εφαρμόζεται τάση στα άκρα των ηλεκτροδίων, υπάρχει συσσώρευση φορτίου στις επιφάνειές τους. Λόγω της διαφοράς δυναμικού η έλξη μεταξύ των αντίθετων φορτίων του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη έχει ως αποτέλεσμα τα ιόντα του ηλεκτρολύτη να διαχέονται στους

πόρους του αντίθετα φορτισμένου ηλεκτροδίου. Για να αποφευχθεί ο ανασυνδιασμός των ιόντων στο ηλεκτρόδιο, σχηματίζεται ένα διπλό στρώμα φορτίου, το οποίο, σε συνδυασμό με την αυξημένη ενεργή επιφάνεια και τις μειωμένες αποστάσεις μεταξύ των ηλεκτροδίων, επιτρέπει στα EDLCs να επιτύχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα [28]. Ο μηχανισμός αποθήκευσης στα EDLCs επιτρέπει πολύ γρήγορη φόρτιση, εκφόρτιση και καλύτερη απόδοση ισχύος. Στους EDLCs δεν υπάρχει χημική αντίδραση, με αποτέλεσμα να αποφεύγεται η διόγκωση του υλικού που παρουσιάζουν οι μπαταρίες κατά τη φόρτιση και εκφόρτιση. Τα EDLC μπορούν να αντέξουν εκατομμύρια κύκλους σε αντίθεση με τις μπαταρίες που αντέχουν μόνο λίγους χιλιάδες. Ωστόσο, λόγω του μηχανισμού ηλεκτροστατικής φόρτισης επιφάνειας, οι συσκευές EDLC έχουν περιορισμένη ενεργειακή πυκνότητα, και αυτός είναι ο λόγος για την αύξηση της σημερινής εστίασης της έρευνας στην ενεργειακή απόδοση και βελτίωση του εύρους θερμοκρασίας όπου οι μπαταρίες δεν μπορούν να λειτουργήσουν.

Υπάρχουν διάφορες θεωρίες ή μοντέλα για τον σχηματισμό και τις ιδιότητες του ηλεκτρικού διπλού στρώματος τα οποία θα αναπτυχθούν στις επόμενες παραγράφους.

3.1.1 Μοντέλο Helmholtz – Perrin

Το πρώτο και απλούστερο μοντέλο διπλής στρώσης διατυπώθηκε το 1879 από τον Helmholtz ο οποίος θεωρούσε την ύπαρξη δύο αντίθετα φορτισμένων στρωμάτων σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους (σχήμα 3.2.α). Το ηλεκτρόδιο συγκρατεί μια πυκνότητα φορτίου (σ_M), που προκύπτει είτε από περίσσεια ($-\sigma_M$) είτε από έλλειψη ($+\sigma_M$) ηλεκτρονίων στην επιφάνεια του, η οποία εξισορροπείται με ανακατανομή ίσης αλλά αντίθετης ποσότητας ιόντων στο διάλυμα. Ως αποτέλεσμα δημιουργούνται δύο στοιβάδες αντίθετου φορτίου που απέχουν απόσταση $l = d/2$, όπου d η ακτίνα των ιόντων και η στοιβάδα διαλύτη γύρω από κάθε ιόν. Η γραμμή που διέρχεται από το κέντρο των ιόντων σηματοδοτεί το όριο που είναι γνωστό ως «Outer Helmholtz Plane» (OHP) [32].

Το δυναμικό στο στρώμα Helmholtz περιγράφεται από την μονοδιάστατη εξίσωση Poisson, σύμφωνα με την εξίσωση 3.2, όπου ϕ , το δυναμικό στο στρώμα, ρ , η πυκνότητα φορτίου, x , η απόσταση από το ηλεκτρόδιο, ϵ_0 , η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού και ϵ_r , η σχετική διαπερατότητα του μέσου.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (3.2)$$

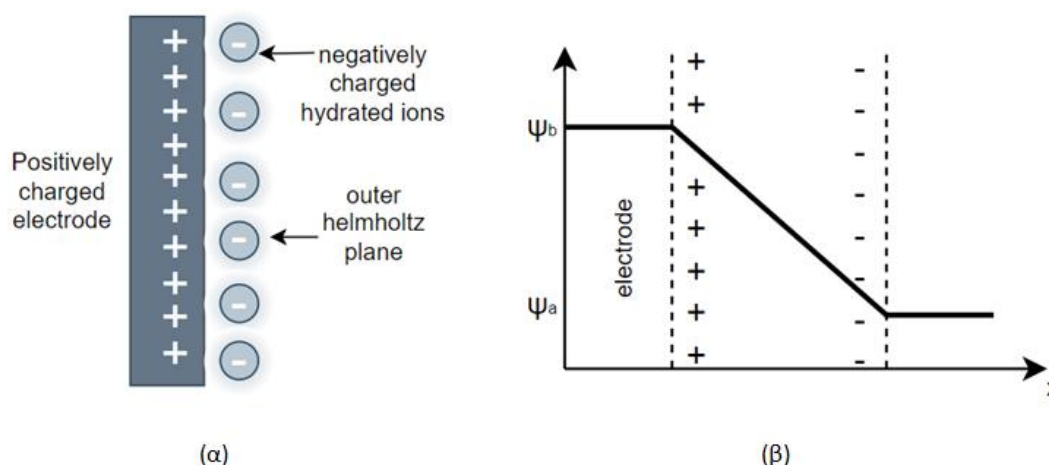
Το παραπάνω μοντέλο, όμως, αγνοεί την θερμική κίνηση των ιόντων ενώ τα θεωρεί σημειακά φορτία. Οπότε η εξίσωση (3.2) μπορεί να γραφεί όπως στην 3.3, από την οποία προκύπτει ότι η μεταβολή του δυναμικού στο στρώμα Helmholtz με την απόσταση είναι γραμμική, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.2.β.

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = 0 \quad (3.3)$$

Από την εξίσωση 3.3 παρατηρείται επίσης ότι η συμπεριφορά του ηλεκτρικού διπλού στρώματος προσομοιάζει το πρόβλημα του πυκνωτή παραλλήλων πλακών, δηλαδή η δομή είναι ικανή να αποθηκεύει φορτίο. Οπότε η χωρητικότητα του διπλού στρώματος δίνεται από την εξίσωση 3.4, όπου l το πάχος του διπλού στρώματος [32].

$$C_H = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{l} \quad (3.4)$$

Το μοντέλο ωστόσο αστοχεί στην περιγραφή της πραγματικής συμπεριφοράς του ηλεκτρικού διπλού στρώματος λόγω των παραδοχών που γίνονται. Αρχικά το μοντέλο Helmholtz υποθέτει ένα σταθερό στρώμα από αντίθετα φορτισμένα ιόντα στο διάλυμα. Ωστόσο σε κάθε διάλυμα, λόγω της θερμικής κίνησης των υγρών μορίων, μια τέτοια άκαμπτη διάταξη φορτίων σε μια διεπαφή ενδέχεται να μην υπάρχει. Παράλληλα δεν λαμβάνει υπόψη τη διακύμανση των ιδιοτήτων της διπλής στρώσης με την συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη και την θερμοκρασία. Τέλος προβλέπει σταθερή χωρητικότητα για το ηλεκτρικό διπλό στρώμα ενώ πειραματικά έχει βρεθεί ότι η χωρητικότητα του διπλού στρώματος δεν είναι σταθερή με το δυναμικό [33].



Σχήμα 3.2:(α) Δομή ηλεκτρικού διπλού στρώματος σύμφωνα με το μοντέλο Helmholtz (β) Μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης

3.1.2 Μοντέλο Gouy–Chapman

Ο Louis Georges Gouy το 1910 και ο David Leonard Chapman το 1913 παρατήρησαν ότι η χωρητικότητα δεν ήταν σταθερή και ότι εξαρτιόταν από το εφαρμοζόμενο δυναμικό και την ιοντική συγκέντρωση [34]. Σύμφωνα με το μοντέλο που ανέπτυξαν, η θερμική κίνηση των ιόντων λαμβάνεται υπόψη, οπότε στην διεπαφή αναπτύσσεται ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα, το οποίο δεν είναι απότομο αλλά διάχυτο. Απεικονίζεται, δηλαδή, ένα διάχυτο διπλό στρώμα (Diffuse Double Layer – DDL) που αποτελείται από ιόντα αντίθετου φορτίου από την επιφάνεια, τα οποία έλκονται προς αυτή και ιόντα που απωθούνται τα οποία είναι ενσωματωμένα στο διηλεκτρικό

συνεχές. Η κατανομή τους περιγράφεται από την κατανομή Boltzmann (εξίσωση 3.5), όπου n_i^0 , η συγκέντρωση του ιόντος i , e είναι η μονάδα φορτίου, z_i το φορτίο στο ιόν i , k η σταθερά Boltzmann και T η απόλυτη θερμοκρασία.

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \varphi}{KT}\right) \quad (3.5)$$

Η συνολική πυκνότητα φορτίου ανά μονάδα όγκου για όλα τα ιόντα δίνεται από την εξίσωση 3.6.

$$\rho(x) = \sum_i n_i z_i e = \sum_i n_i^0 z_i e \cdot \exp\left\{-\frac{z_i e \varphi}{KT}\right\} \quad (3.6)$$

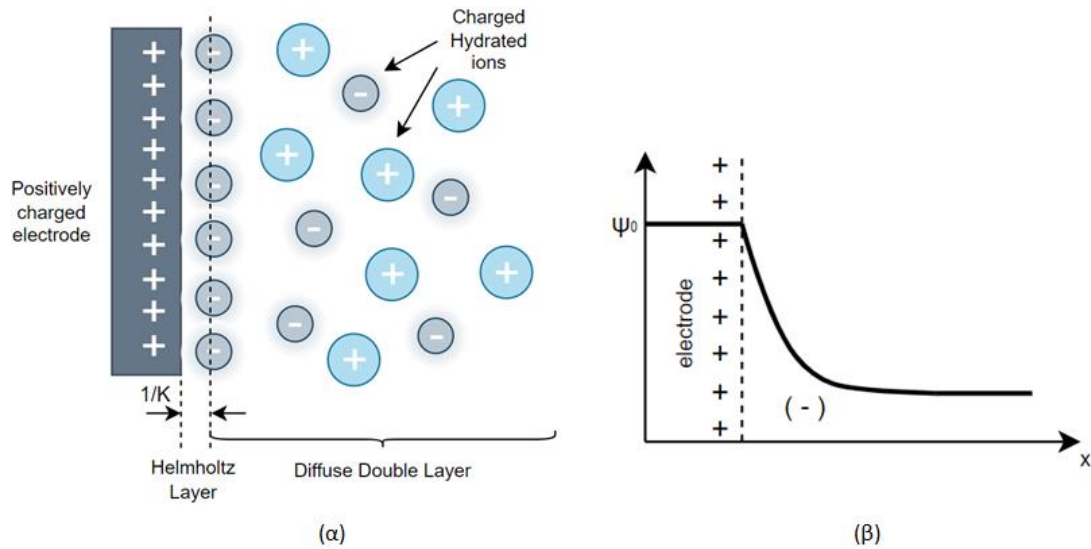
Οπότε η εξίσωση 3.2 γίνεται ως εξής:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \left(\frac{8KTn^0}{\varepsilon_r \varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \sinh\left(\frac{ze\varphi}{2KT}\right) \quad (3.7)$$

όπου $K^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 KT}{2n_i^0 z^2 e^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ η χαρακτηριστική απόσταση για το πάχος του διάχυτου στρώματος. Η πυκνότητα φορτίου του διάχυτου στρώματος γράφεται όπως στην εξίσωση 3.8. Παραγωγίζοντας την (3.8) λαμβάνεται η διαφορική χωρητικότητα (εξίσωση 3.9).

$$\sigma_M = \varepsilon_0 \varepsilon_r \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)_{x=0} = (8KTn_i^0 \varepsilon_0 \varepsilon_r)^{\frac{1}{2}} \sinh\left(\frac{ze\varphi_0}{2KT}\right) \quad (3.8)$$

$$C_{GC} = \frac{d\sigma_M}{d\varphi_0} = \left(\frac{2z^2 e^2 n_i^0 \varepsilon_0 \varepsilon_r}{KT}\right)^{\frac{1}{2}} \cosh\left(\frac{ze\varphi}{2KT}\right) \quad (3.9)$$



Σχήμα 3.3: (α) Δομή ηλεκτρικού διπλού στρώματος στο μοντέλο Gouy-Chapman (β) Μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης

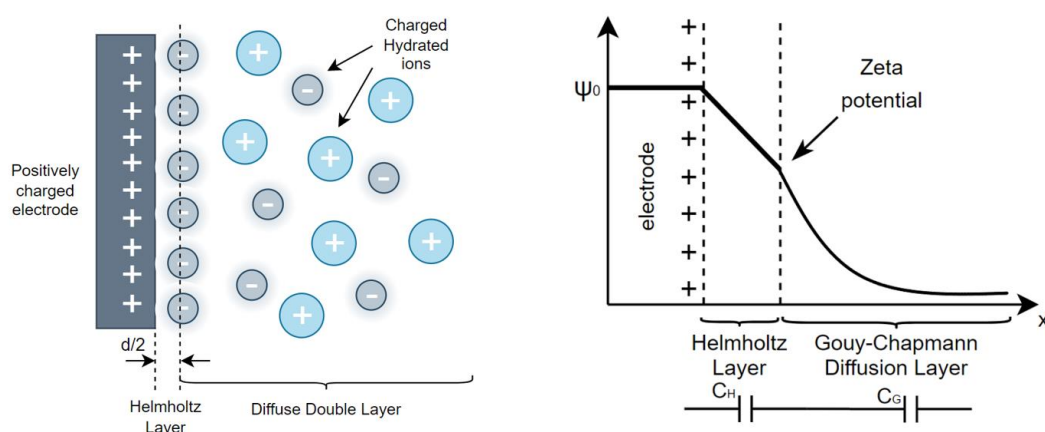
Το μοντέλο Gouy-Charman είναι μια συνεχής προσέγγιση που υποθέτει σημειακά ιόντα σε θερμοδυναμική ισορροπία και παραβλέπει τις στατιστικές συσχετίσεις. Για ηλεκτρολύτες χαμηλής συγκέντρωσης, αυτή η θεωρία ήταν επιτυχής στην πρόβλεψη ιοντικών προφίλ κοντά σε επίπεδες και ασθενώς καμπύλες επιφάνειες και τις δυνάμεις που προκύπτουν [32]. Όμως, σε υψηλότερη συγκέντρωση και σε πιθανότητες μακριά από εκείνη του μηδενικού φορτίου, η θεωρία Guoy-Charman αποτυγχάνει [33].

3.1.3 Μοντέλο Stern

Το 1924 αναπτύχθηκε από τον Stern [35] η θεωρία του διπλού στρώματος η οποία συνδιάζει τα μοντέλα Helmholtz – Perrin και Gouy – Charman. Σύμφωνα με το μοντέλο του Stern το διπλό στρώμα αποτελείται από δύο τμήματα. Το πρώτο τμήμα, που έχει περίπου πάχος ενός ιόντος, παραμένει σχεδόν σταθερό κοντά στο εξωτερικό επίπεδο Helmholtz (Outer Helmholtz Plane) και τα ιόντα που το αποτελούν είναι γνωστά ως φορτίο Helmholtz-Perrin. Τα υπόλοιπα αντισταθμιστικά φορτία κατανέμονται διάχυτα μέσω του ηλεκτρολύτη και είναι γνωστά ως φορτίο Gouy-Charman. Έτσι, το φορτίο Stern είναι το άθροισμα του φορτίου Helmholtz-Perrin και του φορτίου Gouy-Charman και μπορεί να προσομοιωθεί με δύο εν σειρά συνδεδεμένους πυκνωτές (εικόνα 3.4) [32], [33]. Η συνολική χωρητικότητα C_d δίνεται από την εξίσωση 3.10.

$$C_d = \frac{C_H C_G}{C_G + C_H} \quad (3.10)$$

Το μοντέλο Stern έχει τους δικούς του περιορισμούς. Αντιμετωπίζει αποτελεσματικά τα ιόντα ως σημειακά φορτία, ωστόσο υποθέτει ότι όλες οι σημαντικές αλληλεπιδράσεις στο διάχυτο στρώμα είναι κολουμβικές και ότι η διηλεκτρική διαπερατότητα είναι σταθερή σε όλο το διπλό στρώμα [28].



Σχήμα 3.4: (α) Δομή ηλεκτρικού διπλού στρώματος σύμφωνα με το μοντέλο του Stern (β) Μεταβολή του δυναμικού συναρτήσει της απόστασης στο μοντέλο Stern

3.1.4 Το Ηλεκτρικό Διπλό Στρώμα στους Υπερπυκνωτές

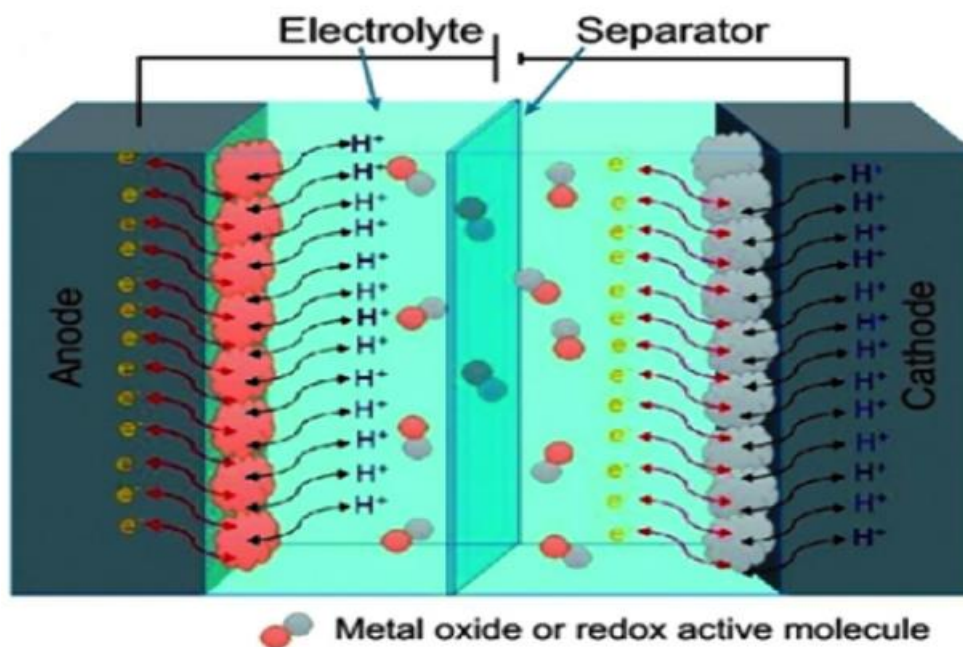
Αν και τα μοντέλα που συζητήθηκαν δίνουν μια ικανοποιητική περιγραφή του ηλεκτρικού διπλού στρώματος για επίπεδες επιφάνειες, δεν μπορούν να περιγράψουν την πραγματική κατανομή φορτίου στα νανοπορώδη ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται σε υπερπυκνωτές. Οι ιδιαιτερότητες της ηλεκτρορόφησης ιόντων σε πορώδη μέσα, κάνουν τη διαδικασία αποθήκευσης φορτίου εξαιρετικά δύσκολη και εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη πλήρους κατανόηση της συμπεριφοράς των ιόντων στους νανοπόρους [28]. Τα ιόντα δεν κινούνται στον ηλεκτρολύτη με τον ίδιο τρόπο που κινούνται μέσα στους πόρους του υλικού του ηλεκτροδίου, καθώς η κινητικότητα των ιόντων στους πόρους επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το μέγεθος των πόρων, το οποίο αν είναι πολύ μικρό κάνει τους πόρους απροσπέλαστους, χωρίς να συμβάλλει στη χωρητικότητα διπλού στρώματος. Καθώς δεν είναι όλοι οι πόροι προσβάσιμοι στα ιόντα, δεν υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της χωρητικότητας που εμφανίζεται από ένα υλικό. Διάφορες μελέτες υποδεικνύουν ότι το μέγεθος πόρων κάτω από 0,5 nm δεν είναι προσβάσιμο σε ενυδατωμένα ιόντα και οι πόροι μικρότεροι από 1 nm μπορεί να είναι πολύ μικροί για οργανικούς ηλεκτρολύτες. Οι πολύ φαρδιοί πόροι περιέχουν ελεύθερο χώρο, ο οποίος δεν χρησιμοποιείται για χωρητική φόρτιση αποθήκευσης και μειώνει την πυκνότητα των ηλεκτροδίων. Εκτός από αυτό, υπάρχει μια γενική συμφωνία ότι η ικανότητα ισχύος ενός υπερπυκνωτή μπορεί να ενισχυθεί με την παρουσία μικρής ποσότητας μεσοπόρων (πόρους ευρύτερους από 2 nm) για ταχεία ύπαρξη ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια των μικροπόρων όπου πραγματοποιείται αποθήκευση φορτίου [28].

3.2 Ψευδοπυκνωτές

Σε σύγκριση με τα EDLCs που αποθηκεύουν το φορτίο ηλεκτροστατικά, οι ψευδοπυκνωτές αποθηκεύουν το φορτίο μέσω φαραδικής διαδικασίας, η οποία περιλαμβάνει τη μεταφορά φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη [36]. Όταν εφαρμόζεται τάση σε έναν ψευδοπυκνωτή, αναγωγή και οξείδωση λαμβάνει χώρα στο υλικό του ηλεκτροδίου, το οποίο συνεπάγεται τη διέλευση φορτίου από το διπλό στρώμα, με αποτέλεσμα φαραδικό ρεύμα να διέρχεται από το κύτταρο των υπερπυκνωτών. Η ψευδοχωρητικότητα του υλικού μπορεί να είναι εγγενής ή εξωγενής. Στην πρώτη περίπτωση, τα υλικά παρουσιάζουν ψευδοχωρητική συμπεριφορά σε ένα ευρύ φάσμα μεγέθους σωματιδίων και μορφολογίας. Η εξωγενής ψευδοχωρητικότητα εμφανίζεται μόνο υπό συγκεκριμένες συνθήκες για νανομεγέθη υλικού ενώ το ίδιο το υλικό δεν παρουσιάζει ψευδοχωρητική συμπεριφορά στο μεγαλύτερο μέρος [28]. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τέτοιων ηλεκτροδίων είναι συνήθως άνθρακες, οξείδια μετάλλων και αγώγιμα πολυμερή [37].

Οι Φαρανταϊκές διεργασίες που συμβαίνουν μαζί με την αποθήκευση φορτίου στα ηλεκτρικά διπλά στρώματα αυξάνουν την ειδική χωρητικότητα ενός ηλεκτροδίου. Η χωρητικότητα ενός ψευδοπυκνωτή μπορεί να είναι 10-100 φορές υψηλότερη από

αυτή ενός EDLC, ενώ η απόδοση ισχύος ενός ψευδοπυκνωτή είναι συνήθως χαμηλότερη από αυτή των EDLC, λόγω των πιο αργών Φαραδικών διαδικασιών που εμπλέκονται. Τα ηλεκτρόδια που παρουσιάζουν ψευδοχωρητικότητα είναι πιο επιρρεπή σε διόγκωση και συρρίκνωση κατά τους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης, που μπορεί να οδηγήσει σε κακή μηχανική σταθερότητα και μικρό κύκλο ζωής [28].



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα Ψευδοπυκνωτή [38]

3.3 Υβριδικοί Υπερπυκνωτές

Ο υβριδικός υπερπυκνωτής, που είναι ο συνδυασμός EDLC και ψευδοπυκνωτή, έχει πιο βελτιωμένα χαρακτηριστικά από τα επιμέρους στοιχεία [38]. Οι EDLCs προσφέρουν καλή κυκλική σταθερότητα και καλή απόδοση ισχύος, ενώ οι ψευδοπυκνωτές προσφέρουν μεγαλύτερη ειδική χωρητικότητα. Το υβριδικό σύστημα προσφέρει έναν συνδυασμό και των δύο, δηλαδή συνδυάζοντας την πηγή ενέργειας ενός ηλεκτροδίου που μοιάζει με μπαταρία, με μια πηγή ενέργειας ενός ηλεκτροδίου τύπου πυκνωτή στην ίδια κυψέλη. Με τον κατάλληλο συνδυασμό ηλεκτροδίων, είναι δυνατή η αύξηση της τάσης της κυψέλης, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε βελτίωση της πυκνότητας ενέργειας και ισχύος. Επί του παρόντος, οι έρευνες επικεντρώνονται στους τρεις διαφορετικούς τύπους υβριδικών υπερπυκνωτών, οι οποίοι μπορούν να διακριθούν από τις διαμορφώσεις των ηλεκτροδίων τους, δηλαδή, σε σύνθετο, σε ασύμμετρο και σε τύπου μπαταρίας [28].

Τα σύνθετα ηλεκτρόδια συνδυάζουν υλικά με βάση τον άνθρακα είτε με οξείδια μετάλλων είτε με αγώγιμα πολυμερή σε ένα μόνο ηλεκτρόδιο, αυτό σημαίνει ότι ένα μόνο ηλεκτρόδιο θα έχει τόσο φυσικούς όσο και χημικούς μηχανισμούς αποθήκευσης φορτίων. Τα υλικά με βάση τον άνθρακα προσφέρουν χωρητική διπλή στρώση φορτίου και υψηλή ειδική επιφάνεια που αυξάνει την επαφή μεταξύ

ψευδοχωρητικών υλικών και ηλεκτρολύτη. Μέσω της φαραδαϊκής αντίδρασης, το ψευδοχωρητικό υλικό αυξάνει την χωρητικότητα στο σύνθετο ηλεκτρόδιο [39]. Επί του παρόντος υπάρχουν δύο διαφορετικοί τύποι σύνθετων: δυαδικά και τριαδικά σύνθετα. Τα δυαδικά σύνθετα περιλαμβάνουν την χρήση δύο διαφορετικών υλικών ηλεκτροδίων, ενώ στην περίπτωση των τριμερών χρησιμοποιούνται τρία διαφορετικά υλικά για να σχηματίσουν ένα ηλεκτρόδιο [40].

Τα ασύμμετρα ηλεκτρόδια συνδυάζουν φαρανταϊκές και μη φαρανταϊκές διαδικασίες, μέσω σύζευξης ενός ηλεκτροδίου EDLC με ένα ηλεκτρόδιο ψευδοπυκνωτή. Τα ηλεκτρόδια είναι τοποθετημένα με τέτοιο τρόπο ώστε το υλικό άνθρακα να χρησιμοποιείται ως αρνητικό ηλεκτρόδιο ενώ είτε το οξείδιο μετάλλου είτε το αγώγιμο πολυμερές ως θετικό ηλεκτρόδιο [28].

Όπως οι ασύμμετροι υβριδικοί υπερπυκνωτές, οι υπερπυκνωτές τύπου μπαταρίας συνδυάζουν δύο διαφορετικά ηλεκτρόδια. Ωστόσο, τα υβρίδια τύπου μπαταρίας είναι μοναδικά στη σύζευξη ενός ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή με ένα ηλεκτρόδιο μπαταρίας. Αυτή η εξειδικευμένη διαμόρφωση αντικατοπτρίζει τη ζήτηση για υπερπυκνωτές υψηλότερης ενέργειας και μπαταρίες υψηλότερης ισχύος, συνδυάζοντας τα ενεργειακά χαρακτηριστικά των μπαταριών με την ισχύ, τη διάρκεια ζωής και τους χρόνους επαναφόρτισης των υπερπυκνωτών [39].

3.4 Υλικά Ηλεκτροδίων Υπερπυκνωτών

Υπάρχουν πολλά διαφορετικά είδη υλικών για ηλεκτρόδια τα οποία έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί στους υπερπυκνωτές, με το καθένα από τα οποία να παρουσιάζουν διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά. Τα χαρακτηριστικά τα οποία ιδανικά θα πρέπει να πληρούν τα υλικά των ηλεκτροδίων είναι τα εξής:

- Υψηλή ηλεκτρονική αγωγιμότητα, η οποία είναι απαραίτητη για την ικανότητα ταχύτητας και την πυκνότητα ισχύος
- Αυξημένη ειδική επιφάνεια, η οποία ελέγχει την ειδική χωρητικότητα
- Χαμηλό κόστος παραγωγής και πρώτων υλών
- Ιδανικές ηλεκτροενεργές θέσεις, που επιτρέπουν ψευδοχωρητικότητα
- Η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, που έχουν αντίκτυπο στην κυκλική σταθερότητα
- Συγκεκριμένο μέγεθος πόρων, που επηρεάζουν την ικανότητα ρυθμού και την ειδική χωρητικότητα [41].

Τα υλικά ηλεκτροδίων μπορούν να χωριστούν σε τρεις κατηγορίες: υλικά άνθρακα, οξείδια μετάλλων και αγώγιμα πολυμερή. Τα υλικά άνθρακα χρησιμοποιούνται συνήθως ως υλικά ηλεκτροδίων για EDLC, καθώς λόγω του μηχανισμού αποθήκευσης των EDLC, μπορούν να παρέχουν υψηλή πυκνότητα ισχύος. Τα αγώγιμα πολυμερή έχουν καλές αγώγιμες και ψευδοχωρητικές ιδιότητες ενώ τα μεταλλικά οξείδια έχουν υψηλότερη ειδική χωρητικότητα και υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα [42].

3.4.1 Υλικά με βάση τον άνθρακα

Στην κατασκευή υπερπυκνωτών, οι διάφορες μορφές άνθρακα είναι τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα υλικά ηλεκτροδίων, λόγω της υψηλής επιφάνειας, του χαμηλού κόστους, της διαθεσιμότητας και των καθιερωμένων τεχνολογιών παραγωγής. Ο μηχανισμός αποθήκευσης φορτίου που χρησιμοποιείται από τα υλικά άνθρακα προέρχεται από τον ηλεκτροχημικό σχηματισμό διπλού στρώματος στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη [28]. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτροχημική τους απόδοση είναι οι εξής:

- Καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- Μεγάλη επιφάνεια ηλεκτροδίου
- Καλή αντίσταση στην χημική διάβρωση
- Υψηλή θερμική σταθερότητα
- Ελεγχόμενη κατανομή μεγέθους πόρων
- Εξαιρετική κυκλική σταθερότητα
- Υλικό ηλεκτροδίου χωρίς φάση
- Χαμηλό κόστος [43]

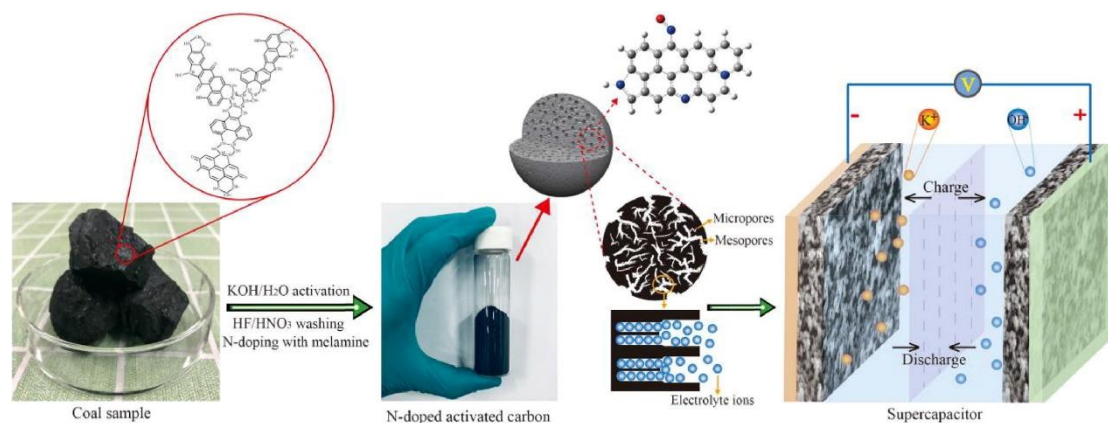
Τα υλικά άνθρακα αποθηκεύουν φορτία μέσω της συσσώρευσης ιόντων στην διεπιφάνεια ηλεκτρολύτη – ηλεκτροδίου, με αποτέλεσμα η προσρόφηση των ιόντων να εξαρτάται από την διαθεσιμότητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου. Για το λόγο αυτό, απαιτείται υλικό άνθρακα υψηλής επιφάνειας [44]. Οι νανοπόροι ταξινομούνται με βάση το μέγεθός τους σε μικροπόρους (< 2 nm), μεσοπόρους (2–50 nm) και μακροπόρους (> 50 nm) [28], με κάθε δομή πόρων να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες προσρόφησης. Η μικροπορώδης δομή είναι η κυρίως επιθυμητή, ωστόσο η παρουσία μεσοπόρων βοηθά στην προσρόφηση μεγάλων μορίων, όπου ο ρυθμός προσρόφησης απαιτείται να είναι γρήγορος. Για αυτό, είναι επιθυμητή μια ιεραρχική πορώδης δομή για την προώθηση της μέγιστης προσρόφησης ιόντων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου [44].

Ως βασικά συστατικά ηλεκτροδίων, δηλαδή ως ενεργά υλικά, αγώγιμα πρόσθετα ή ρυθμιστικά πλαίσια, τα υλικά άνθρακα αποδεικνύουν τη σημασία τους στα συστήματα ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας (EES). Οι παραλλαγές διαστάσεων και οι υβριδισμοί είναι βασικοί παράγοντες για τη βελτίωση των ηλεκτροχημικών επιδόσεων των συσκευών ηλεκτροχημικής αποθήκευσης ενέργειας ενώ μπορούν να συνδυαστούν αποτελεσματικά με μια ποικιλία άλλων υλικών και να κατασκευαστούν σε διάφορες μικροδομές για τη δημιουργία ελαστικών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας [45]. Τα βασικότερα υλικά με βάση τον άνθρακα είναι ο ενεργός άνθρακας, ο άνθρακας παραγόμενος από καρβίδια, το γραφένιο και οι νανοσωληνές άνθρακα.

3.4.1.1 Ενεργός Άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας (Activated Carbon – AC) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο ενεργό υλικό για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών λόγω της μεγάλης επιφάνειας και του σχετικά χαμηλού κόστους του [40]. Κατασκευάζεται από οργανικές πρόδρομες ουσίες, πλούσιες σε άνθρακα, μέσω μίας διαδικασίας δύο σταδίων γνωστής ως ενανθράκωση και ενεργοποίηση [28]. Στο πρώτο βήμα, η βιομάζα μετατρέπεται σε βιοκάρβουνο μέσω της πυρόλυσης των πρώτων υλών. Στο δεύτερο βήμα, απαιτείται η διαδικασία ενεργοποίησης, η οποία αυξάνει την επιφάνεια και προσαρμόζει την αναλογία μεσοπόρων προς μικροπόρους [44]. Η φυσική ενεργοποίηση γίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες υπό οξειδωτική ατμόσφαιρα (CO_2 , H_2O κ.λπ.), ενώ η χημική ενεργοποίηση γίνεται σε άμορφο άνθρακα που προηγουμένως αναμείχθηκε με χημικές ουσίες, όπως αλκάλια, ανθρακικά, χλωρίδια ή οξέα (π.χ. KOH , K_2CO_3 , κ.λπ.). Οποιαδήποτε διαδικασία ενεργοποίησης οδηγεί στο σχηματισμό ενός πορώδους δικτύου στον κύριο όγκο των σωματιδίων άνθρακα με υψηλή ειδική επιφάνεια [28].

Η έκταση του πορώδους και του ενεργού εμβαδού επιφάνειας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες σύνθεσης, όπως η θερμοκρασία ενανθράκωσης και ενεργοποίησης, η επιλογή και η ποσότητα του παράγοντα ενεργοποίησης, ο χρόνος ενεργοποίησης και η επιλογή του είδους της βιομάζας ως πρόδρομου άνθρακα. Το υψηλό πορώδες μπορεί να προκαλέσει προβλήματα καθώς οι πόροι των μικρότερων ιόντων του ηλεκτρολύτη δεν θα συμβάλλουν στην αποθήκευση φορτίου. Επίσης, το υψηλό πορώδες οδηγεί σε κακή αγωγιμότητα περιορίζοντας τη μέγιστη πυκνότητα ισχύος ενώ μπορεί να δημιουργηθεί μια κατανεμημένη αντίσταση ηλεκτρονίων, η οποία περιορίζει τους ρυθμούς φόρτισης – εκφόρτισης. Ως εκ τούτου, είναι απαραίτητο να εξισορροπηθούν αυτοί οι δύο αντίθετοι παράγοντες για την ανάπτυξη υλικού ηλεκτροδίων υπερπυκνωτών υψηλής απόδοσης. Αναφέρετε ότι το βέλτιστο μέγεθος πόρων του EDLC θα πρέπει να είναι 0,7 nm για υδατικούς ηλεκτρολύτες και 0,8 nm για οργανικά, καθώς ο οργανικός ηλεκτρολύτης περιέχει ιόντα μεγάλου μεγέθους και απαιτείται το μέγιστο μέγεθος πόρων του ηλεκτροδίου σε σύγκριση με τα ιόντα του υδατικού ηλεκτρολύτη [44].

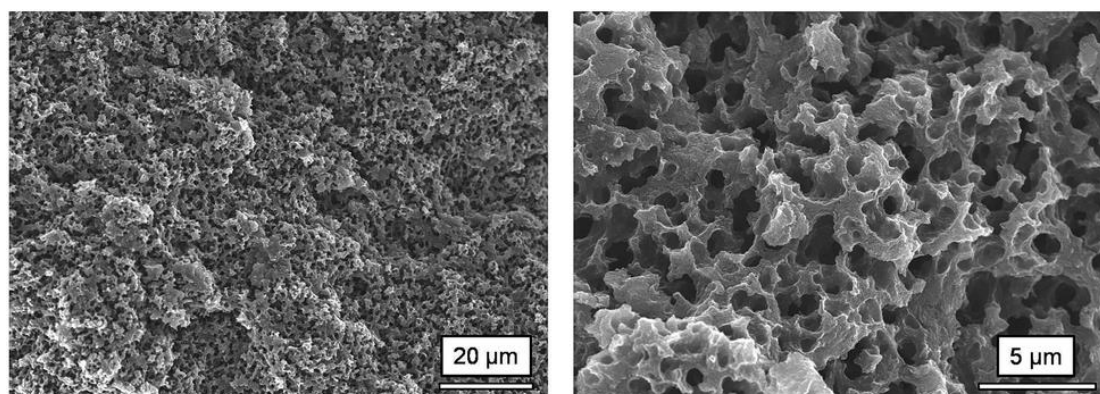


Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας παρασκευής ενεργού άνθρακα για χρήση σε ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών [46]

3.4.1.2 Άνθρακας παραγόμενος από καρβίδια (CDC)

Οι άνθρακες παραγόμενοι από καρβίδια (Carbide-Derived Carbon – CDC) είναι μια μεγάλη οικογένεια υλικών άνθρακα που προέρχονται από πρόδρομες ενώσεις καρβιδίου, όπως το καρβίδιο του πυριτίου και το καρβίδιο του τιτανίου, οι οποίες μετατρέπονται σε καθαρό άνθρακα μέσω φυσικών (π.χ. θερμική αποσύνθεση) ή χημικών (π.χ. αλογόνωση) διεργασιών. Διάφορες χημικές αντιδράσεις και φυσικές διεργασίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση CDC. Η αλογόνωση και ιδιαίτερα η χλωρίωση έχει γίνει μια από τις βασικές συνθετικές μεθόδους για μεγάλης κλίμακας παραγωγή CDC. Όλες οι μέθοδοι σύνθεσης CDC βασίζονται στην μετατροπή του καρβιδίου, με επιλεκτική εξαγωγή των ατόμων του μετάλλου ή του μεταλλοειδούς, σε καθαρό άνθρακα. Με αυτόν τον τρόπο, το στρώμα άνθρακα σχηματίζεται με ανάπτυξη προς τα μέσα, συνήθως με τη διατήρηση του αρχικού σχήματος και όγκου του προδρόμου. Εάν τα υπόλοιπα προϊόντα της αντίδρασης (π.χ. χλωρίδια μετάλλων) παγιδευτούν στους πόρους, μπορούν να αφαιρεθούν με επακόλουθη επεξεργασία όπως υδρογόνωση ή ανόπτηση υπό κενό [47].

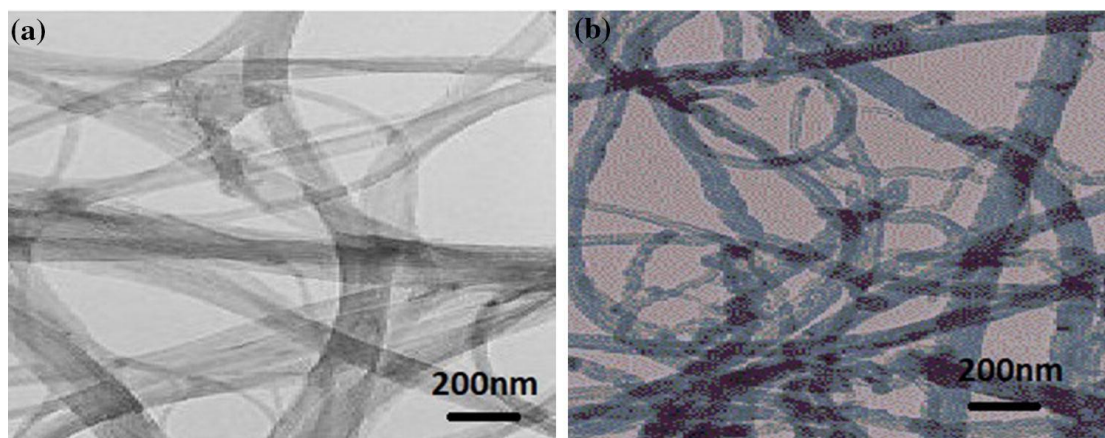
Οι CDC θεωρούνται καλή επιλογή για ηλεκτρόδια υπερπυκνωτών επειδή οι πρόδρομοι του καρβιδίου επιτρέπουν τον λεπτομερή σχηματισμό των πορωδών δικτύων και τον καλύτερο έλεγχο των λειτουργικών ομάδων της επιφάνειας, σε σύγκριση με τους ενεργούς άνθρακες. Το πορώδες και η κατανομή των πόρων στους CDC μπορεί να προσαρμοστεί αφενός λόγω της μεγάλης ποικιλίας πρόδρομων ενώσεων καρβιδίου με διαφορετικές κατανομές ατόμων άνθρακα και αφετέρου με την αλλαγή της θερμοκρασίας σύνθεσης. Για παράδειγμα, από την σύγκριση των ανθράκων που προέρχονται από το καρβίδιο του πυριτίου και του τιτανίου, που παρασκευάζονται με χρήση της ίδιας θερμοκρασίας σύνθεσης, προκύπτει μικρότερη κατανομή μεγέθους πόρων και μικρότερο μέσο μέγεθος πόρων στο SiC-CDC ενώ με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης, παρατηρείται μια κοινή τάση αύξησης του μεγέθους των πόρων, ανεξάρτητα από τον πρόδρομο που χρησιμοποιείται [28].



Σχήμα 3.7: Εικόνες SEM νανοδομής CDC [48]

3.4.1.3 Νανοσωλήνες Άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nano-Tubes – CNTs) είναι κυλινδρικά μόρια τα οποία αποτελούνται από μια εξαγωνική διάταξη υβριδισμένων ατόμων άνθρακα, τα οποία μπορούν να σχηματιστούν με τύλιγμα φύλλων γραφενίου [49]. Κανονικά οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολύ υψηλό λόγο διαστάσεων με διάμετρο σε νανόμετρα και μήκος σε μικρόμετρα. Μπορούν να ταξινομηθούν σε διάφορους τύπους, με βάση το μήκος τους, με τον αριθμό των ομόκεντρων κυλινδρικών στρωμάτων στη νανοδομή τους (Single Walled CNTs ή Multi Walled CNTs) και σε ανοιχτού τύπου (σχήμα κυλινδρικού σωλήνα με ανοιχτά άκρα) ή κλειστού τύπου (σχήμα κυλινδρικού σωλήνα που καλύπτεται από μισό φουλερένιο στα άκρα) [50]. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα, με την επιλογή της μεθόδου να εξαρτάται από την εφαρμογή που θα χρησιμοποιηθούν. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος εκκένωσης τόξου, όπου εφαρμόζοντας μεγάλη τάση σε δύο ηλεκτρόδια γραφίτη (άνοδος και κάθοδος) δημιουργείται ένα ηλεκτρικό τόξο το οποίο έχει σαν αποτέλεσμα τη διάβρωση της ανόδου και την εναπόθεση νανοδομών άνθρακα στην κάθοδο. Στην τεχνική της εξαχνωσης με λέιζερ χρησιμοποιείται λέιζερ υψηλής ισχύος, η δέσμη του οποίου εστιάζεται στην επιφάνεια του γραφιτικού στόχου. Το εξαχνόμενο υλικό εκτοξεύεται κάθετα προς την επιφάνεια του στόχου και τα σωματίδια που σχηματίζονται, μεταφέρονται μέσω του φέροντος αερίου προς έναν συλλέκτη. Τέλος κατά τη χημική εναπόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) η θερμική αποσύνθεση μίας πηγής άνθρακα οδηγεί στην εναπόθεση ατόμων άνθρακα επάνω σε ένα υπόστρωμα, παρουσία μεταλλικού καταλύτη [51].



Σχήμα 3.8: Εικόνα TEM (a) SWCNTs (b) MWCNTs [50]

Η υψηλή επιφάνεια και η χαμηλή αντίσταση των CNTs τα καθιστούν κατάλληλα υλικά ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές, καθώς αποδίδουν καλύτερα από τον πορώδη άνθρακα σε υψηλή πυκνότητα ισχύος. Ελέγχοντας την δομή των νανοσωλήνων άνθρακα μπορούν να ελεγχθούν και οι ιδιότητές τους. Για παράδειγμα η χωρητικότητα αυξάνεται μειώνοντας τη διάμετρο των CNT, ενώ η αύξηση της θερμοκρασίας και της πίεσης καθιστά ευκολότερη την διέλευση των ιόντων του ηλεκτρολύτη από τους νανοσωλήνες, βελτιώνοντας την απόδοση των CNT,

μειώνοντας, ωστόσο, την διάρκεια του κύκλου ζωής του υλικού. Συγκριτικά καλύτερες ιδιότητες παρουσιάζουν οι ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλότερη αντίσταση ισοδύναμης σειράς (ESR) και καλύτερη απόδοση υψηλής ισχύος, λόγω της υψηλής πυκνότητας και της τοπικής ευθυγράμμισής τους [52]. Τέλος οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ψεύδοπυκνωτές είτε σε λειτουργική μορφή είτε σε σύνθεση με άλλα ενεργά συστατικά, όπως αγώγιμα πολυμερή και οξειδία μετάλλων [28].

3.4.1.4 Γραφένιο

Το γραφένιο είναι μία μορφή άνθρακα η οποία αποτελείται από ένα μόνο στρώμα ατόμων διατεταγμένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Έχοντας τη βασική δομή του πλέγματος άνθρακα και με όλα τα άτομα άνθρακα εκτεθειμένα στην επιφάνεια, τα δισδιάστατα φύλλα γραφενίου παρουσιάζουν παρόμοιες ηλεκτρικές και άλλες ιδιότητες όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, αλλά με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια [53]. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι παρασκευής γραφενίου, με την επιλογή της μεθόδου να εξαρτάται από την τελική λειτουργία η οποία πρέπει να επιτευχθεί από το γραφένιο. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μηχανική αποφλοιώση γραφίτη με χρήση κολλητικής ταινίας. Παρόμοια με τη μηχανική αποφλοιώση, ο γραφίτης μπορεί να αποφλοιωθεί με χρήση νερού ή οργανικού διαλύτη, τη χρήση κατάλληλων δραστικών ουσιών επιφανείας και στη συνέχεια με ανάδευση με υπερήχους. Για καλύτερες μορφολογικές ιδιότητες χρησιμοποιούνται επιταξιακές μέθοδοι ανάπτυξης γραφενίου (π.χ. Chemical Vapor Deposition – CVD). Άλλη μέθοδο αποτελεί η χημική αναγωγή η οποία περιλαμβάνει την χρήση οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων για την παραγωγή φύλλων γραφενίου από γραφίτη. Αρχικά ο γραφίτης οξειδώνεται σε οξείδιο του γραφίτη και στη συνέχεια αποφλοιώνεται σε φύλλα οξειδίου του γραφενίου (GO) και στη συνέχεια, με αναγωγή του οξειδίου του γραφενίου παράγεται γραφένιο. Ομοίως με την χημική, η θερμική αναγωγή του γραφενίου περιλαμβάνει τα δύο στάδια, της όξινης και θερμικής επεξεργασίας. Για να συμβεί η θερμική διαστολή, απαιτείται επαρκής οξείδωση κατά το στάδιο της όξινης επεξεργασίας, ενώ απαιτείται κατάλληλη πίεση για το στάδιο της θερμικής επεξεργασίας η οποία πρέπει να είναι σε θέση να ξεπεράσει τις εγγενείς δυνάμεις van der Waals που υπάρχουν μεταξύ στα στρώματα πριν από τον διαχωρισμό [54].

Για τα συμβατικά ηλεκτρόδια γραφενίου, τα ιόντα του ηλεκτρολύτη μπορούν να μεταφέρουν φορτίο μόνο μεταξύ φύλλων γραφενίου, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα η διαδρομή μεταφοράς ιόντων να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την διαδρομή που θα ακολουθούσαν τα ιόντα αν μεταφέρονταν διαμέσου των φύλλων γραφενίου. Για την αντιμετώπιση αυτού του ζητήματος, δημιουργήθηκαν συνθετικά φύλλα γραφενίου με οπές, οι οποίες επιτρέπουν στα ιόντα να περνούν μέσα από αυτές, με ελαχιστοποιημένη διαδρομή μεταφοράς, ενώ παράλληλα διατηρούν την αποτελεσματική μεταφορά ηλεκτρονίων. Οι ηλεκτρικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του γραφενίου μπορούν να βελτιωθούν περαιτέρω με νόθευση του γραφενίου με ετεροάτομα. Οι βελτιωμένες ιδιότητες οφείλονται στην εισαγωγή σημείων με νόθευση αζώτου τα οποία επιτρέπουν την μεταφορά φορτίου με αποτέλεσμα να

βελτιώνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου, οδηγώντας σε υψηλότερη ειδική χωρητικότητα με ενισχυμένη ισχύ και πυκνότητες ενέργειας. Επίσης γραφένιο με υψηλή ειδική επιφάνεια και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα έχει συντεθεί σε συνδιασμό με άλλα ενεργά υλικά, όπως αγωγίμα πολυμερή, οξειδία μετάλλων και υδροξείδια, ως ηλεκτρόδια για ψευδοπυκνωτές [28].

3.4.2 Οξειδία των Μετάλλων

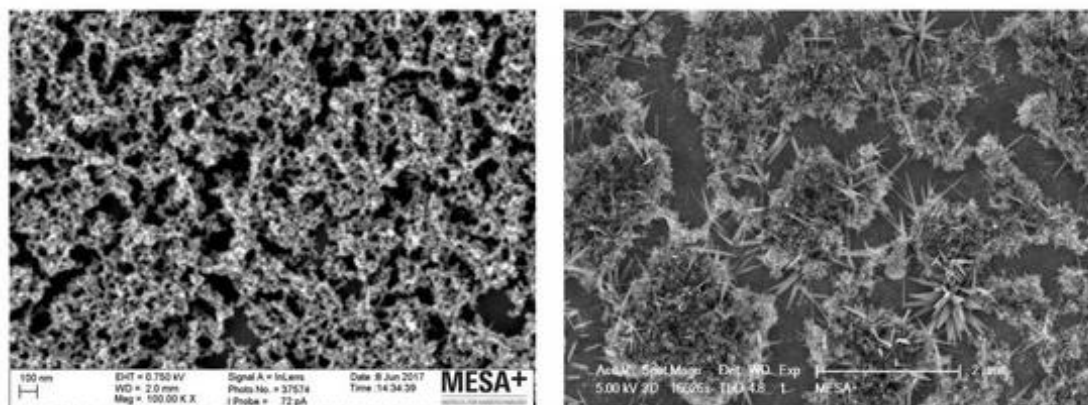
Τα οξειδία των μετάλλων έχουν υψηλή ειδική χωρητικότητα και αγωγιμότητα, και ως εκ τούτου θεωρούνται κατάλληλα για την κατασκευή ηλεκτροδίων σε υπερπυκνωτές υψηλής ενέργειας και υψηλής ισχύος. Ειδικά, τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης έχουν διερευνηθεί ευρέως για εφαρμογές υπερπυκνωτών λόγω της πολυεπίπεδης δομής τους και τις πολλαπλές καταστάσεις οξείδωσης (από +1 έως +7). Οξειδία των μετάλλων μετάπτωσης έχουν διερευνηθεί για το σκοπό αυτό. Τα οξειδία μετάλλων μπορούν να παρέχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα από τα συμβατικά υλικά άνθρακα και καλύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα από τα πολυμερή υλικά. Οι γενικές απαιτήσεις των οξειδίων των μετάλλων σε εφαρμογές υπερπυκνωτών είναι οι εξής:

- το οξείδιο πρέπει να είναι ηλεκτρονικά αγωγίμο,
- το μέταλλο πρέπει να έχει δύο ή περισσότερες καταστάσεις οξείδωσης που συνυπάρχουν σε μια συνεχή περιοχή, χωρίς αλλαγές φάσης,
- τα πρωτόνια πρέπει να παρεμβάλλονται ελεύθερα στο πλέγμα του οξειδίου κατά την αναγωγή (και εκτός του πλέγματος κατά την οξείδωση), επιτρέποντας την εύκολη αλληλομετατροπή του $O_2^- \leftrightarrow OH^-$.

Μέχρι σήμερα, τα οξειδία μετάλλων που έχουν ερευνηθεί περιλαμβάνουν το οξείδιο του ρουθηνίου, το οξείδιο του μαγγανίου, το οξείδιο του κοβαλτίου, το οξείδιο του νικελίου και το οξείδιο του βαναδίου [28].

3.4.2.1 Οξείδιο του Ρουθηνίου (RuO_2)

Το οξείδιο του ρουθηνίου είναι ένα αδρανές υλικό που χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο ψευδοπυκνωτή λόγω της εξαιρετικής χωρητικής του απόδοσης, της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της μεγάλης σταθερότητα στον κύκλο φόρτισης - εκφόρτισης, των καλών ιδιοτήτων μεταφοράς φορτίου και της σταθερότητας σε χαμηλή θερμοκρασία. Η κρίσιμη ιδιότητα του RuO_2 είναι οι άμεσα αναστρέψιμες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η χημική του σταθερότητα σε σύγκριση με άλλα μεταλλικά οξειδία [55]. Αν και το οξείδιο του ρουθηνίου παρουσιάζει εξαιρετική απόδοση, το υψηλό κόστος του σε συνδυασμό με την δυσκολία στην παραγωγή μεγάλης κλίμακας, περιορίζουν την πρακτική εφαρμογή του. Ως εκ τούτου, η έρευνα εστιάζεται στη μείωση και στη βελτίωση της χρήσης του ρουθηνίου είτε μέσω κατασκευής σύνθετων υλικών με βάση το ρουθίνιο στα οποία το οξείδιο του ρουθηνίου εναποτίθεται σε υλικά χαμηλού κόστους (όπως ο ενεργός άνθρακας, γραφένιο, CNTs) είτε μέσω της παρασκευής σύνθετων υλικών με νόθευση RuO_2 [56].



Σχήμα 3.9: Εικόνες SEM ηλεκτροδίου οξειδίου του ρουθηνίου [57]

3.4.2.2 Οξείδιο του Μαγγανίου (MnO_2)

Το οξείδιο του μαγγανίου θεωρείται ένα από τα πιο υποσχόμενα υλικά ηλεκτροδίων, ιδιαίτερα για υπερπυκνωτές. Λόγω της εξαιρετικής φιλικότητας προς το περιβάλλον, του χαμηλού κόστους και της υψηλής ειδικής χωρητικότητας του, το οξείδιο του μαγγανίου καθίσταται ως εξαιρετικό φαρανταϊκό υλικό για ψευδοπυκνωτές. Υπάρχουν αρκετές κρυσταλλογραφικές δομές του οξειδίου του μαγγανίου (α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 , δ - MnO_2 και λ - MnO_2) οι οποίες επηρεάζουν την ειδική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου [55]. Ωστόσο, η εφαρμογή του σε υπερπυκνωτές επηρεάζεται σοβαρά λόγω της κακής αγωγιμότητας και του αργού ρυθμού μεταφοράς ιόντων [42]. Για την βελτίωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας το οξείδιο του μαγγανίου εναποτίθεται σε υλικά άνθρακα και σε κατασκευές νανοδομημένου οξειδίου του μαγγανίου με πρόσμειξη μετάλλων [56].

3.4.2.3 Οξείδιο του Κοβαλτίου (Co_3O_4)

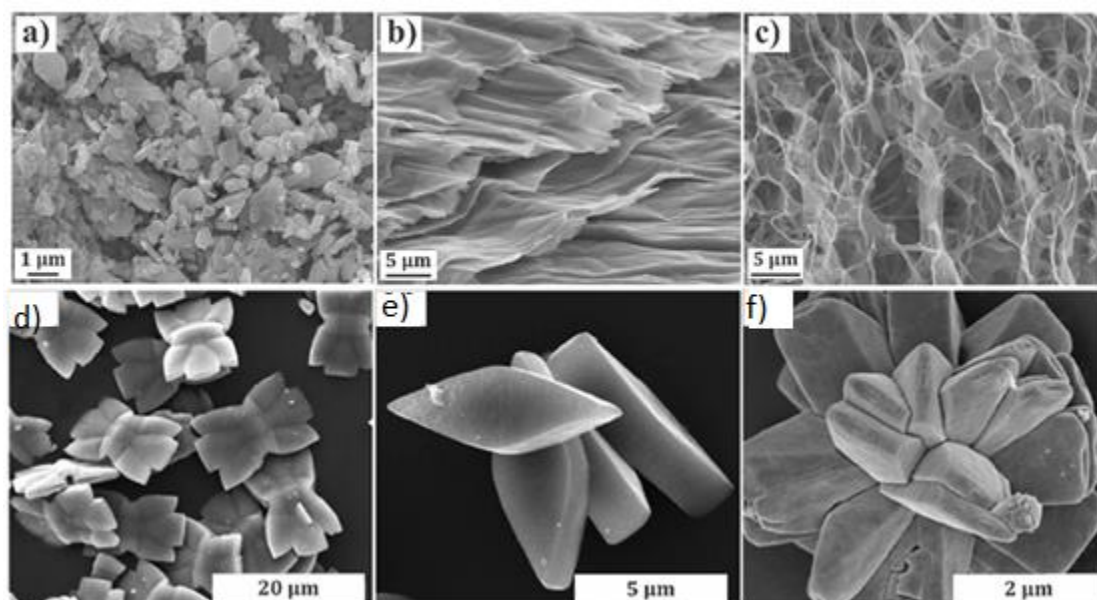
Λόγω των ισχυρών οξειδοαναγωγικών χαρακτηριστικών, της θεωρητικής υψηλής χωρητικότητας και της απλής σύνθεσης, το οξείδιο του κοβαλτίου αποτελεί ένα πιθανό υλικό υπερπυκνωτή. Υποκαθιστά το υψηλού κόστους και μη φιλικού προς το περιβάλλον οξειδίου του ρουθηνίου, καθώς διαθέτει δύο ηλεκτρονικές καταστάσεις, την Co^{3+} και την Co^{2+} . Λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας, της χαμηλής κινητικότητας, της τεράστιας διαστολής – συστολής που υφίσταται και της σοβαρής συσσωμάτωσης σωματιδίων, η μεταφορά ηλεκτρονίων παρεμποδίζεται. Ως αποτέλεσμα, η χωρητικότητα και η απόδοση του οξειδίου του κοβαλτίου είναι περιορισμένες [55]. Για τη βελτίωση της ηλεκτροχημικής απόδοσης του έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την ανάπτυξη νανοδομημένου οξειδίου του κοβαλτίου, όπως νανοσωματίδια, νανοράβδοι, νανοσύρματα, νανοφύλλα, και νανολουλούδια [58].

3.4.2.4 Οξείδιο του Νικελίου (NiO)

Το οξείδιο του νικελίου θεωρείται ως εναλλακτικό υλικό ηλεκτροδίων για υπερπυκνωτές αλκαλικού ηλεκτρολύτη λόγω της εύκολης σύνθεσης, της σχετικά υψηλής ειδικής χωρητικότητας, της φιλικότητας προς το περιβάλλον και του χαμηλού κόστους [28]. Αν και το οξείδιο του νικελίου έχει σημαντικά πλεονεκτήματα, η σχετικά χαμηλή ηλεκτρική του αγωγιμότητα και η χαμηλή ειδική επιφάνεια του, εμποδίζουν την πρακτική εφαρμογή του. Μία από τις λύσεις σε αυτά τα προβλήματα είναι η σύνθεση νανοδομών με μεγάλες επιφάνειες, οι οποίες συνδέονται με περισσότερες φαραδαικές ενεργές θέσεις και υψηλότερη ψευδοχωρητικότητα. Ως εκ τούτου, οξείδια νικελίου με διαφορετική νανοδομή (όπως νανοσύρματα, νανοιφάδες, νανοστήλες, νανοφύλλα, πορώδη νανολουλούδια και κοίλες νανοσφαίρες) έχουν κατασκευαστεί [56].

3.4.2.5 Πεντοξείδιο του Βαναδίου (V_2O_5)

Λόγω των πολλαπλών καταστάσεων οξείδωσης από V^{2+} έως V^{5+} , το V_2O_5 θεωρείται ένα πολλά υποσχόμενο υπερχωρητικό ηλεκτρόδιο μεταξύ των οξειδοαναγωγικά ενεργών οξειδίων των μετάλλων. Διαθέτει χαρακτηριστική πολυεπίπεδη δομή, καθώς και ένα μεγάλο παράθυρο δυναμικού. Τα οξείδια με βάση το βανάδιο πλεονεκτούν, λόγω της υψηλής πυκνότητας ισχύος, της φυσικής αφθονίας, του χαμηλού κόστους και της θεωρητικής ειδικής χωρητικότητας. Παρόλα αυτά, τα πεδία εφαρμογής τους είναι περιορισμένα λόγω της δομικής αστάθειας και της χαμηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το οξείδιο του βαναδίου έχει μελετηθεί εκτενώς ως υλικό καθόδου ηλεκτροδίων υδατικού ασύμμετρου υπερπυκνωτή [58].



Σχήμα 3.10: Εικόνες FESEM του V_2O_5 : (α) εμπορικά διαθέσιμο, (β) διατεταγμένα φύλλα (γ) 3D δομή κατασκευασμένη από το (β), (δ) δομή πεταλούδας, (ε) ρομβοεδρικό και (f) δομή νανολουλουδιού [58]

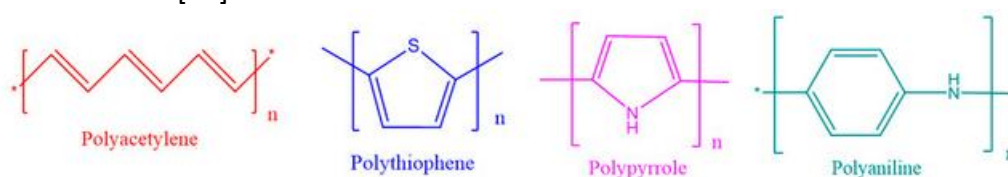
3.4.3 Αγωγή Πολυμερή

Τα αγώγιμα πολυμερή κερδίζουν σημαντική προσοχή λόγω του εύρους τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της θερμικής σταθερότητας, της δυνατότητας επεξεργασίας και της μηχανικής ευελιξίας τους. Τα ηλεκτρικά CP περιλαμβάνουν το πολυακετυλένιο (PA), την πολυπυρρόλη (PPy), την πολυανιλίνη (PANI) και το πολυθειοφαίνιο (PTh).

Το πολυακετυλένιο (PA) είναι το πρώτο οργανικό πολυμερές με δυνατότητα αγωγής ηλεκτρισμού που επέτρεψε τη χρήση οργανικών ενώσεων στα ηλεκτρονικά. Είναι ένα γραμμικό πολυμερές που περιλαμβάνει εναλλακτικούς διπλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα. Η συμπεριφορά του πολυακετυλενίου και των παραγώγων του είναι πολυλειτουργική. Μερικά από τα χαρακτηριστικά του περιλαμβάνουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την φωτοαγωγιμότητα και τις ιδιότητες των υγρών κρυστάλλων.

Οι δομές της πολυπυρρόλης (PPy) και το πολυθειοφαίνιο (PTh) είναι όμοιες με μόνη διαφορά το είδος του ετεροατόμου. Το πολυθειοφαίνιο έχει ένα άτομο θείου αντί για άτομο αζώτου στη πολυπυρρόλη και έναν συζευγμένο διπλό δεσμό στη αλυσίδα του πολυμερούς του. Το πολυθειοφαίνιο είναι ένα ευρέως μελετημένο αγώγιμο πολυμερές λόγω της ισχυρής ηλεκτρικής αγωγιμότητας, των οπτικών χαρακτηριστικών, του χαμηλού κόστους και της περιβαλλοντικής του σταθερότητας. Η πολυπυρρόλη είναι ένα συχνά μελετημένο CP συγκρίσιμο με πολλά άλλα λόγω της απλής σύνθεσης, της σταθερότητας σε οξειδωμένη μορφή, της μεγαλύτερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των ευνοϊκών ιδιοτήτων οξειδοαναγωγής. Χρησιμοποιείται ευρέως σε φαραδαϊκούς ψευδοπυκνωτές λόγω των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων του, όπως η ισχυρή αγωγιμότητα, ο γρήγορος μηχανισμός φόρτισης-εκφόρτισης, η καλή θερμική σταθερότητα, το χαμηλό κόστος και η υψηλή ενεργειακή πυκνότητα.

Η πολυανιλίνη (PANI) αποτελείται από βενζοειδείς και κινουοειδείς δακτυλίους. Υπάρχουν τρεις μορφές ανάλογα με τις καταστάσεις οξείδωσής τους, δηλαδή λευκομεραλδίνη (πλήρως ανηγμένη), η οποία αποτελείται από ένα βενζοειδές δακτύλιο, η περηνγκρανιλίνη (πλήρως οξειδωμένη), η οποία αποτελείται από έναν κινουοειδή δακτύλιο και σμαραγδένια (μερικώς οξειδωμένη και μερικώς ανοιγμένη), που αποτελείται από ένα βενζοειδές και κινουοειδές δακτύλιο. Από αυτές τις τρεις μορφές, τόσο η λευκομεραλδίνη όσο και η περηνγκρανιλίνη είναι μη αγώγιμες, ενώ η σμαραγδένια είναι αγώγιμη. Η νόθευση αυξάνει την ηλεκτρική αγωγιμότητα της πολυανιλίνης. Όντας ελαφρύ, λιγότερο τοξικό, φιλικό προς το περιβάλλον, ευέλικτο, οικονομικό, παρέχοντας καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και θερμική σταθερότητα, η πολυανιλίνη είναι ένα σημαντικό αγώγιμο πολυμερές για τα ηλεκτρόδια των ψευδοπυκνωτών [55].



Σχήμα 3.112: Χημική δομή των βασικών αγώγιμων πολυμερών [55]

3.5 Υλικά Ηλεκτρολύτη Υπερπυκνωτών

Ο ηλεκτρολύτης αποτελεί το πιο σημαντικό στοιχείο ενός υπερπυκνωτή καθώς καθορίζει την απόδοσή του. Οι ηλεκτρολύτες αποτελούνται από τον διαλύτη και τις διαλυμένες χημικές ουσίες, οι οποίες διασπώνται σε θετικά κατιόντα και αρνητικά ανιόντα. Παρέχει τα μόρια για τη διαχωριστική μονοστιβάδα στη διπλή στιβάδα Helmholtz και τα ιόντα για το φαινόμενο της ψευδοχωρητικότητας. Ο ηλεκτρολύτης καθορίζει τα χαρακτηριστικά του υπερπυκνωτή: την τάση λειτουργίας, το εύρος θερμοκρασίας και την χωρητικότητά του. Πρέπει να είναι χημικά αδρανής και να μην προσβάλλει χημικά τα άλλα υλικά του υπερπυκνωτή για να διασφαλιστεί η μακροχρόνια σταθερή συμπεριφορά των ηλεκτρικών παραμέτρων [59]. Γενικά οι ηλεκτρολύτες ταξινομούνται σε υγρούς ηλεκτρολύτες και ηλεκτρολύτες στερεάς/ημι-στερεάς κατάστασης. Οι υγροί ηλεκτρολύτες μπορούν να ομαδοποιηθούν περαιτέρω σε υδατικούς ηλεκτρολύτες, οργανικούς ηλεκτρολύτες και ιοντικά υγρά, ενώ οι ηλεκτρολύτες στερεών ή ημι-στερεάς κατάστασης μπορούν να χωριστούν σε οργανικούς ηλεκτρολύτες και σε ανόργανους ηλεκτρολύτες.

3.5.1 Υδατικοί Ηλεκτρολύτες

Οι υδατικοί ηλεκτρολύτες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στην έρευνα λόγω του εύκολου χειρισμού τους στο εργαστήριο. Παρουσιάζουν υψηλή αγωγιμότητα σε σύγκριση με τους οργανικούς και ιοντικούς ηλεκτρολύτες, η οποία οδηγεί σε μείωση της ισοδύναμης αντίστασης σειράς [59]. Το κύριο μειονέκτημα του υδατικού ηλεκτρολύτη είναι το μικρό ηλεκτροχημικό παράθυρο σταθερού δυναμικού (Electrochemical Stable Potential Window – ESPW) και για αυτό δεν χρησιμοποιούνται σε βιομηχανική κλίμακα [60]. Γενικά, οι υδατικοί ηλεκτρολύτες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε όξινα, αλκαλικά και ουδέτερα διαλύματα, με τα κριτήρια επιλογής τους να περιλαμβάνουν τα μεγέθη των απογυμνωμένων και ένυδρων κατιόντων και ανιόντων και την κινητικότητα τους που επηρεάζουν όχι μόνο την ιοντική αγωγιμότητα αλλά και την τιμή της ειδικής χωρητικότητας.

3.5.1.1 Όξινοι Ηλεκτρολύτες

Διαφορετικοί όξινοι ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές όπως είναι το υδροχλωρικό οξύ (HCl), το χλωριούχο κάλιο (KCl), το θειικό κάλιο (K_2SO_4) και το θειικό οξύ (H_2SO_4). Λόγω της υψηλής ιοντικής αγωγιμότητας του ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος όξινος ηλεκτρολύτης είναι το θειικό οξύ. Η αγωγιμότητα του εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη σε συγκεκριμένη θερμοκρασία, καθώς η υπερβολικά υψηλή ή χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη προκαλεί μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας [61]. Για υλικά ηλεκτροδίων με βάση τον άνθρακα, στην ειδική χωρητικότητα του υδατικού ηλεκτρολύτη θειικού οξέος συνεισφέρουν επίσης ψευδοχωρητικά φαινόμενα εκτός από την ηλεκτροστατική χωρητικότητα του ηλεκτρικού διπλού στρώματος, τα οποία οφείλονται στις γρήγορες αντιδράσεις οξειδοαναγωγής οι οποίες συντελούνται στις ειδικές λειτουργικές επιφάνειες, όπως είναι τα οξυγονωμένα είδη άνθρακα [28]. Σε

ψευδοχωρητικούς υπερπυκνωτές, οι όξινοι ηλεκτρολύτες αυξάνουν το ηλεκτροχημικό παράθυρο σταθερού δυναμικού, ωστόσο προκαλούν αποικοδόμηση των ηλεκτροδίων με αποτέλεσμα τη μείωση του κύκλου ζωής [61]. Για να αυξηθούν οι ενεργειακές πυκνότητες και το ηλεκτροχημικό παράθυρο σταθερού δυναμικού των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών που βασίζονται σε όξινους ηλεκτρολύτες, έγιναν προσπάθειες για την ανάπτυξη υβριδικών υπερπυκνωτών με ασύμμετρα ηλεκτρόδια (το υλικό της ανόδου είναι διαφορετικό από αυτό της καθόδου). Ο συνδυασμός δύο διαφορετικών ηλεκτροδίων σε έναν υπερπυκνωτή μπορεί να λειτουργήσει συμπληρωματικά σε ξεχωριστά παράθυρα δυναμικού, οδηγώντας σε υψηλότερη τάση λειτουργίας στους όξινους υδατικούς ηλεκτρολύτες [28].

3.5.1.2 Αλκαλικοί Ηλεκτρολύτες

Δεδομένου ότι οι όξινοι ηλεκτρολύτες συνήθως δεν είναι κατάλληλοι για ορισμένα μεταλλικά υλικά και οξείδια μετάλλων (Ni, Co, κ.λπ.), χρησιμοποιούνται ευρέως οι αλκαλικοί ηλεκτρολύτες. Το υδροξείδιο του καλίου (KOH) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος αλκαλικός υδατικός ηλεκτρολύτης λόγω της σημαντικά καλύτερης ιοντικής αγωγιμότητάς του [62]. Η συμπεριφορά των ηλεκτροχημικών υπερπυκνωτών διπλού στρώματος με ηλεκτρολύτη υδατικού υδροξειδίου του καλίου είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρεται για ηλεκτρολύτη θειικού οξέος [28]. Για περαιτέρω αύξηση της πυκνότητας ενέργειας του υπερπυκνωτή στον αλκαλικό ηλεκτρολύτη, λειτουργικές ομάδες προστίθενται στα υλικά άνθρακα των ηλεκτροδίων, οι οποίες υφίστανται τις φαρανταϊκές οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Επομένως η ύπαρξη λειτουργικών ομάδων οξυγόνου σε υλικό άνθρακα (γραφένιο) μπορεί να αυξήσει τη συνεισφορά ψευδοχωρητικότητας στον ηλεκτρολύτη KOH και, ως εκ τούτου, η συνολική χωρητικότητα του ηλεκτροδίου μπορεί να βελτιωθεί [62].

3.5.1.3 Ουδέτεροι Ηλεκτρολύτες

Εκτός από τους όξινους και τους αλκαλικούς ηλεκτρολύτες, οι ουδέτεροι ηλεκτρολύτες έχουν επίσης διερευνηθεί για χρήση στους ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές λόγω των πλεονεκτημάτων τους όπως τα μεγαλύτερα παράθυρα δυναμικού, η μικρότερη διάβρωση και η μεγαλύτερη ασφάλεια. Τυπικά αγωγικά άλατα στους ουδέτερους ηλεκτρολύτες περιλαμβάνουν το Li^+ (π.χ. LiCl , Li_2SO_4 και LiClO_4), το Na^+ (π.χ. NaCl , Na_2SO_4 , και NaNO_3), K^+ (π.χ., KCl , K_2SO_4 και KNO_3), Ca^{2+} ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) και Mg^{2+} (π.χ. MgSO_4). Μεταξύ των διαφόρων ουδέτερων ηλεκτρολυτών, το θειικό νάτριο (Na_2SO_4) είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ηλεκτρολύτης για τα ψευδοχωρητικά υλικά (κυρίως για τα υλικά με βάση το MnO_2). Οι ουδέτεροι ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον σε ψευδοπυκνωτές και υβριδικά ηλεκτροχημικά συστήματα, αν και ορισμένες μελέτες χρησιμοποιούνται και σε ηλεκτροχημικούς υπερπυκνωτές διπλού στρώματος [28].

3.5.2 Οργανικοί Ηλεκτρολύτες

Αν και η ακαδημαϊκή έρευνα έχει επικεντρωθεί στην χρήση των υδατικών ηλεκτρολυτών, οι υπερπυκνωτές που βασίζονται σε οργανικούς ηλεκτρολύτες

κυριαρχούν στην εμπορική αγορά λόγω του υψηλού παραθύρου δυναμικού που προσφέρουν. Η αυξημένη τάση λειτουργίας μπορεί να προσφέρει σημαντική βελτίωση τόσο στην ενεργειακή πυκνότητα όσο και στην πυκνότητα ισχύος ενώ παράλληλα επιτρέπει τη χρήση φθηνότερων υλικών (π.χ. Al) για τους συλλέκτες και την συσκευασία. Οι τυπικοί οργανικοί ηλεκτρολύτες για τους εμπορικούς ηλεκτρολυτικούς υπερπυκνωτές διπλού στρώματος αποτελούνται από αγωγιμα άλατα (π.χ., τετραφθοροβορικό τετρααιθυλαμμώνιο (TEABF₄)). Εκτός από τους ηλεκτρολυτικούς υπερπυκνωτές διπλού στρώματος, οργανικοί ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται επίσης για ψευδοπυκνωτές με ψευδοχρωρητικά υλικά, όπως οξειδία μετάλλων και σύνθετα υλικά. Για να διευκολυνθεί η παρεμβολή/απεμπλοκή ιόντων, οι περισσότεροι από τους οργανικούς ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται για ψευδοπυκνωτές περιέχουν ιόντα λιθίου λόγω του μικρότερου μεγέθους των ιόντων τους. Τυπικά άλατα που χρησιμοποιούνται είναι το υπερχλωρικό λίθιο (LiClO₄) και το εξαφθοροφωσφορικό λίθιο (LiPF₆) [28].

Ωστόσο, σε σύγκριση με τους υπερπυκνωτές που χρησιμοποιούν υδατικούς ηλεκτρολύτες, οι οργανικοί ηλεκτρολύτες έχουν συνήθως υψηλότερο κόστος, μικρότερη ειδική χωρητικότητα, χαμηλότερη αγωγιμότητα και ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια χρήσης τους όπως η ευφλεκτότητα, η πτητικότητα και η τοξικότητα. Επιπλέον, ένας οργανικός ηλεκτρολύτης απαιτεί πολύπλοκες διεργασίες καθαρισμού και χειρισμού σε αυστηρά ελεγχόμενο περιβάλλον για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμματικών ακαθαρσιών, όπως το νερό που μπορεί να οδηγήσει σε μεγάλη υποβάθμιση της απόδοσης και σε ζητήματα αυτοεκφόρτισης [28].

3.5.3 Ηλεκτρολύτες Ιοντικών Υγρών

Ως ιοντικοί ηλεκτρολύτες ορίζονται γενικά τα άλατα που αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα (κατιόντα και ανιόντα) με σημεία τήξης κάτω από 100°C. Συνήθως αποτελούνται από ένα μεγάλο ασύμμετρο οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ή οργανικό ανιόν, με τον συνδυασμό αυτών των δύο να συμβάλλει σε χαμηλό σημείο τήξης. Οι ιοντικοί ηλεκτρολύτες είναι ο μόνος τύπος ηλεκτρολύτη που μπορεί να λειτουργήσει ακόμη και σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες λόγω της υψηλής ηλεκτροχημικής και θερμικής σταθερότητάς τους και το μεγάλο εύρος τάσης λειτουργίας [60]. Τα πλεονεκτήματα τους περιλαμβάνουν επίσης την αμελητέα πτητικότητα, την μη ευφλεκτότητα τους (ανάλογα με τον συνδυασμό κατιόντων και ανιόντων) και την εύκολη ρύθμιση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων τους, λόγω του πλήθους των συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων.

3.6 Υλικά Διαχωριστή Υπερπυκνωτών

Ο διαχωριστής χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό του θετικού και αρνητικού ηλεκτροδίου προς αποφυγή βραχυκυκλώματος, το οποίο είναι η κύρια αιτία αυτοεκφόρτισης του υπερπυκνωτή. Αν και ο διαχωριστής είναι ένας εξαιρετικός ηλεκτρικός μονωτής, είναι καλός ιοντικός αγωγός, ο οποίος επιτρέπει στα ιόντα των

ηλεκτρολυτών να περάσουν διαμέσου του. Πρέπει να έχει πορώδη δομή, να είναι ελαφρύς, με υψηλή διαπερατότητα, καλή μηχανική αντοχή και υδρόφιλη φύση, να μην είναι εύφλεκτο και να έχει υψηλή ιοντική αγωγιμότητα, ώστε αν παρέχει υψηλές πυκνότητες ενέργειας και ισχύος. Καθώς το πορώδες αυξάνεται πάνω από μια ορισμένη βέλτιστη τιμή, η μηχανική αντοχή αρχίζει να μειώνεται. Εκτός από αυτές τις ιδιότητες, ο διαχωριστής πρέπει να έχει σταθερότητα υψηλών διαστάσεων, να μην ανταλλάσσει κανένα υλικό με το ηλεκτρόδιο και να είναι σταθερός σε όλο το εύρος του δυναμικού λειτουργίας [63].

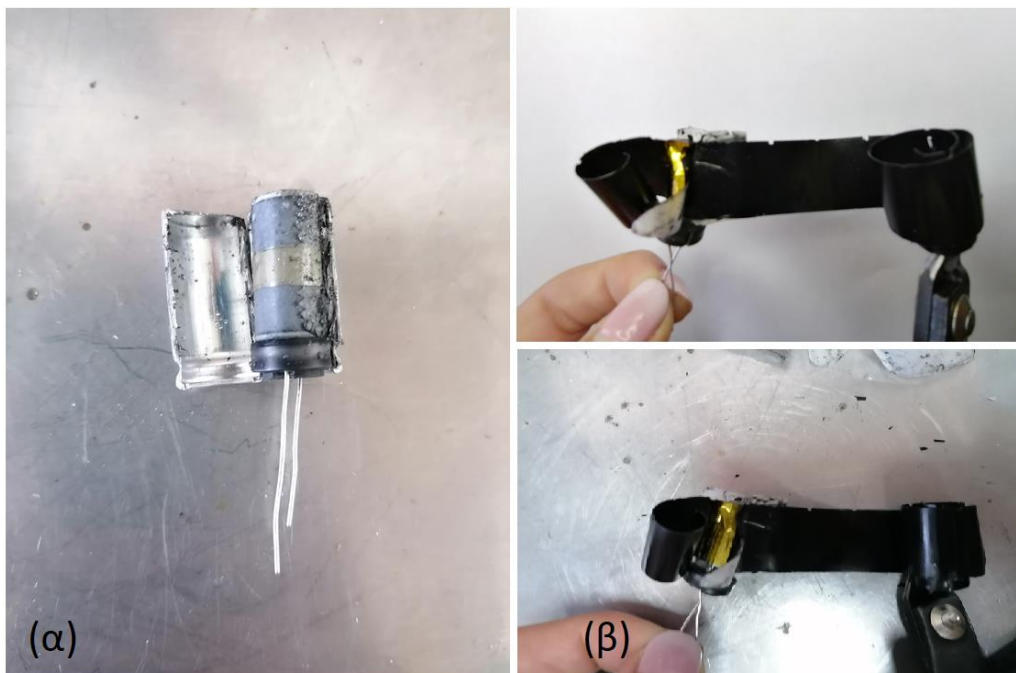
Για την κατασκευή του διαχωριστή, χρησιμοποιούνται διαφορετικοί τύποι υλικών, όπως μη υφασμένες ίνες (βαμβάκι, νάιλον πολυεστέρας και κυτταρίνη), συνθετικά πολυμερή [πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), πολυ(τετραφθοροαιθυλένιο) (PTFE), διφθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), πολυακρυλικό οξύ (PAA), όψιμο πολυαιθυλένιο τερεφάθα (PET), πολυιμίδιο (PI)] και φυσικά υποστρώματα (καουτσούκ, ξύλο) [63].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΟΥ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΗ

Εισαγωγή

Ο χαρακτηρισμός των υλικών είναι η διαδικασία μελέτης και κατανόησης των φυσικών, ηλεκτρικών και χημικών ιδιοτήτων των υλικών. Προηγμένες τεχνικές χαρακτηρισμού υλικού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση ενός ευρέος φάσματος ιδιοτήτων, όπως η μηχανική αντοχή, η θερμική σταθερότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η αντίσταση στη διάβρωση. Με αυτές τις τεχνικές, καθίσταται δυνατή η βελτιστοποίηση της απόδοσης και της αξιοπιστίας, κατανοώντας τα χαρακτηριστικά των υλικών διαφορετικών στοιχείων ενός συστήματος [64]. Ο χαρακτηρισμός του υλικού των ηλεκτροδίων συμβάλει στην δημιουργία ασφαλών και αποτελεσματικών προϊόντων, καθώς και νέων υλικών που συμπεριφέρονται με συγκεκριμένο τρόπο ανάλογα με τη χρησιμότητά τους.

Στην παρούσα εργασία για την ανάλυση του ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της περίθλασης ακτινών – X (X-Ray Diffraction – XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) και η φασματοσκοπία Raman. Το ηλεκτρόδιο που αναλύθηκε προήλθε από υπερπυκνωτή της ANGA POW της σειράς DRE και χωρητικότητας 10 F. Για την απομόνωση του ηλεκτροδίου, αρχικά, ανοίχθηκε ο υπερπυκνωτής κόβοντας με μικρό τροχό το περίβλημα αλουμινίου (σχήμα 4.1.α). Αφού απομακρύνθηκε ο διαχωριστής και τα υπόλοιπα στοιχεία του υπερπυκνωτή (μονωτικά πολυμερή κ.λπ.) απομονώθηκε το ηλεκτρόδιο (σχήμα 4.2.β). Για να είναι έτοιμο για ανάλυση, απομακρύνονται τα υπολείμματα του υγρού ηλεκτρολύτη με διαδοχικές πλύσεις με απιονισμένο νερό.

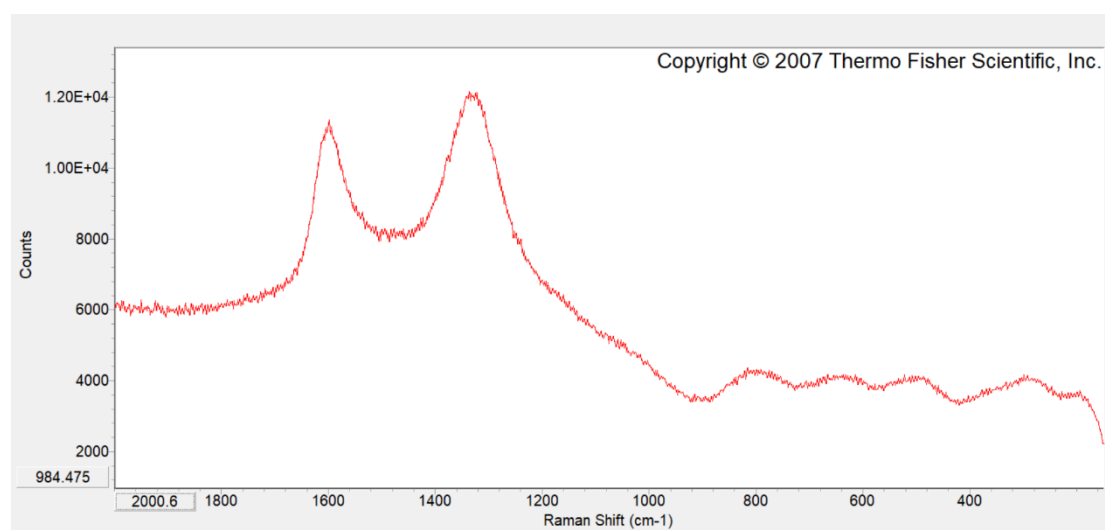


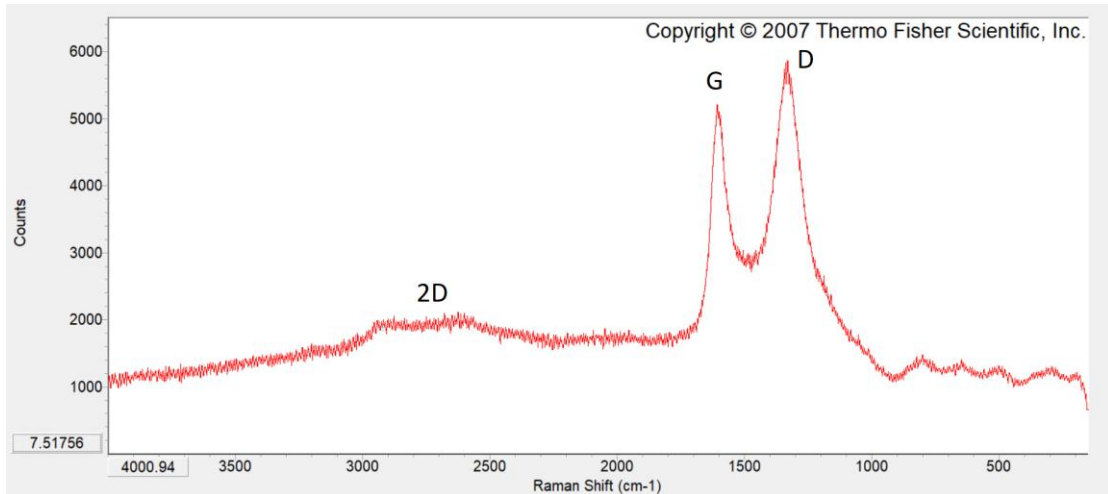
Σχήμα 4.1: (α) Τομή υπερπυκνωτή (β) Ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή

4.1 Φασματοσκοπία Raman

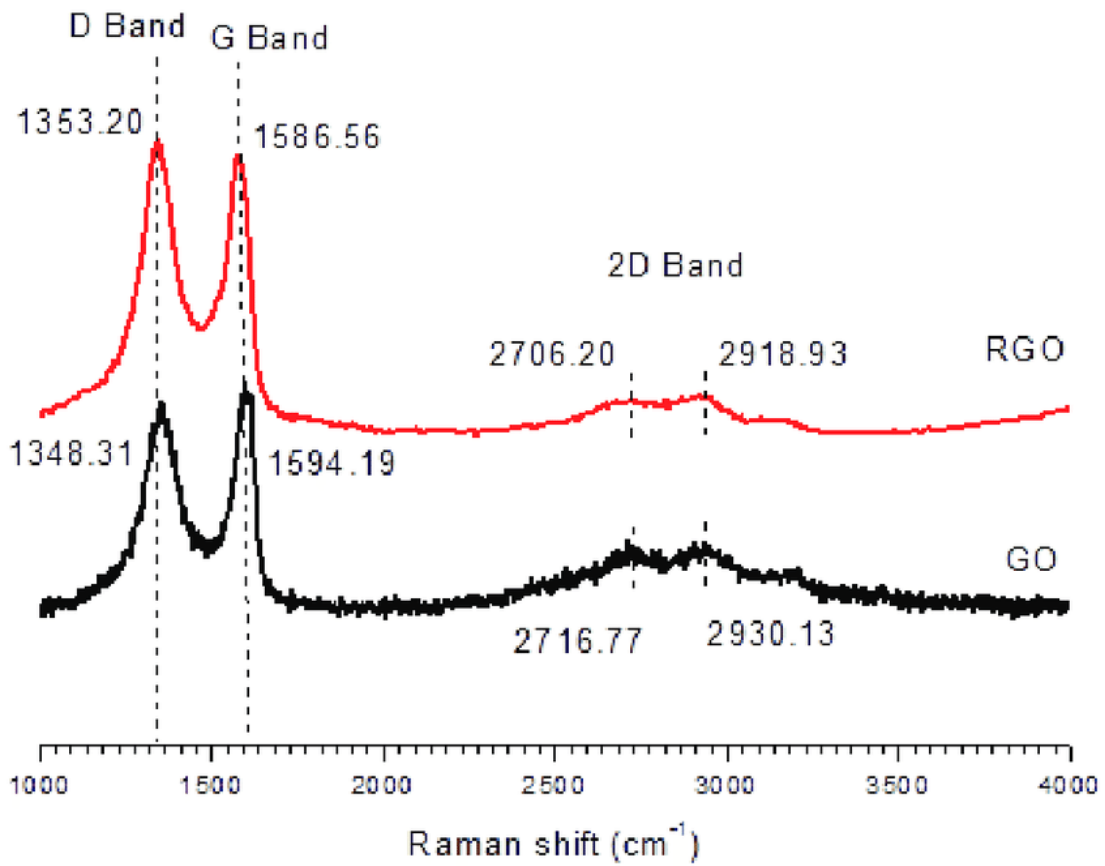
Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μη καταστροφική τεχνική χημικής ανάλυσης που παρέχει λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με τη χημική δομή, τη φάση, την πολυμορφία, την κρυσταλλικότητα και τις μοριακές αλληλεπιδράσεις. Βασίζεται στην αλληλεπίδραση του φωτός με τους χημικούς δεσμούς μέσα σε ένα υλικό. Τυπικά, το φάσμα Raman είναι ένα ξεχωριστό χημικό αποτύπωμα για ένα συγκεκριμένο μόριο ή υλικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πολύ γρήγορη αναγνώριση του υλικού ή τη διάκρισή του από άλλα [65].

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζεται το φάσμα του δείγματος. Συγκρίνοντας το με το φάσμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 4.3 [66] το υλικό του ηλεκτροδίου ταυτοποιείται ως ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced Graphene Oxide – rGO). Παρατηρούνται δύο κύριες κορυφές στο εύρος $1337.54 - 1662.71 \text{ cm}^{-1}$. Η κορυφή D παρουσιάζεται στα 1337.54 cm^{-1} και η κορυφή G στα 1597.67 cm^{-1} . Η κορυφή D, που ονομάζεται επίσης κορυφή διαταραχής, είναι ενδεικτική της λειτουργικότητας του άνθρακα λόγω νόθευσης και δεν εμφανίζεται σε τέλεια διατεταγμένο γραφίτη. Η κορυφή G, που ονομάζεται επίσης γραφιτική ζώνη, είναι αντιπροσωπευτική των τρόπων ταλάντωσης του ζεύγους άνθρακα sp_2 . Η νόθευση και η ενεργοποίηση του άνθρακα επηρεάζει την ποσότητα άνθρακα στην επιφάνεια λόγω του σχηματισμού λειτουργικών ομάδων μέσω αλληλεπίδρασης του επιφανειακού άνθρακα με τα στοιχεία νόθευσης και των αερίων που σχηματίζονται στο περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας, γεγονός που προκαλεί διάσπαση και σχηματισμό δεσμού άνθρακα με τα αντιδρώντα [67]. Επιπλέον, μια ευρεία και μετατοπισμένη σε υψηλότερο κυματικό αριθμό ζώνη 2D παρατηρείται από $2621.3 - 2918.41 \text{ cm}^{-1}$. Η ζώνη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των στρωμάτων του γραφενίου (μονοστρωματικό, διπλό στρώμα ή πολυστρωματικό) που επιβεβαιώνει ότι το ηλεκτρόδιο αποτελείται πολλές στρώσεις γραφενίου [66]. Η τυχούσα υπάρχουσα νόθευση και οι λειτουργικές μονάδες δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν από την φασματοσκοπία Raman οπότε απαιτείται περαιτέρω ανάλυση του δείγματος.





Σχήμα 4.2: Τα φάσματα που προέκυψε από φασματοσκοπία Raman σε δείγμα ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή

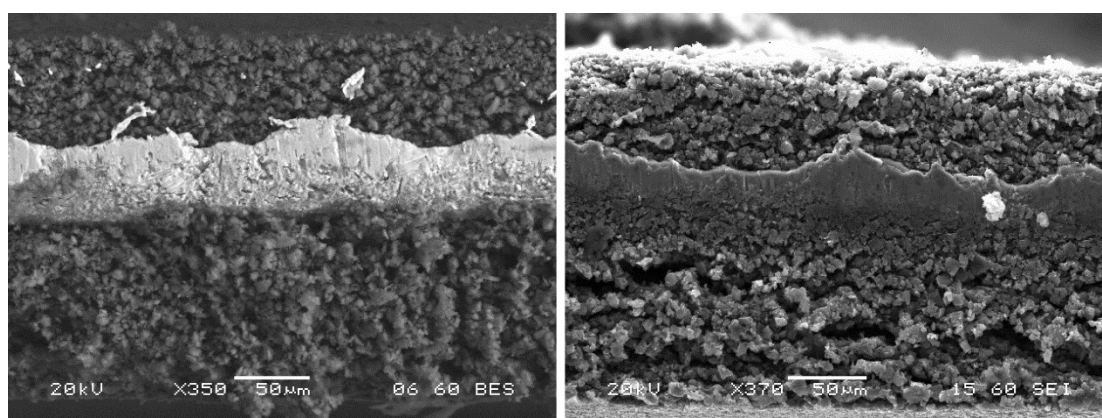


Σχήμα 4.3: Φάσμα αναφοράς οξειδίου του γραφενίου (GO) και ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου (rGO) [66]

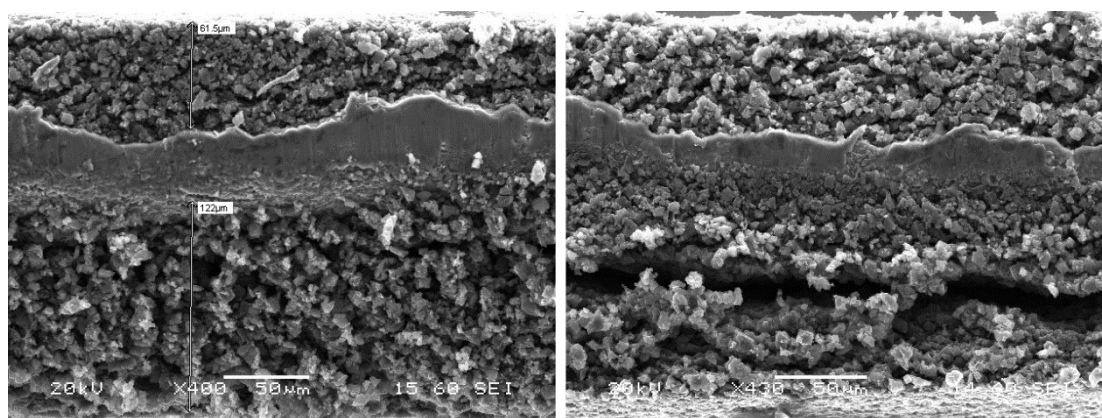
4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας για να δημιουργήσει μια ποικιλία σημάτων στην επιφάνεια των στερεών δειγμάτων. Τα σήματα που προέρχονται από αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-δείγματος αποκαλύπτουν πληροφορίες για το δείγμα, συμπεριλαμβανομένης της εξωτερικής μορφολογίας, της χημικής σύνθεσης, της κρυσταλλικής δομής και του προσανατολισμού των υλικών που αποτελούν το δείγμα. Στις περισσότερες εφαρμογές, τα δεδομένα συλλέγονται σε μια επιλεγμένη περιοχή της επιφάνειας του δείγματος και δημιουργείται μια δισδιάστατη εικόνα που εμφανίζει χωρικές παραλλαγές σε αυτές τις ιδιότητες [68].

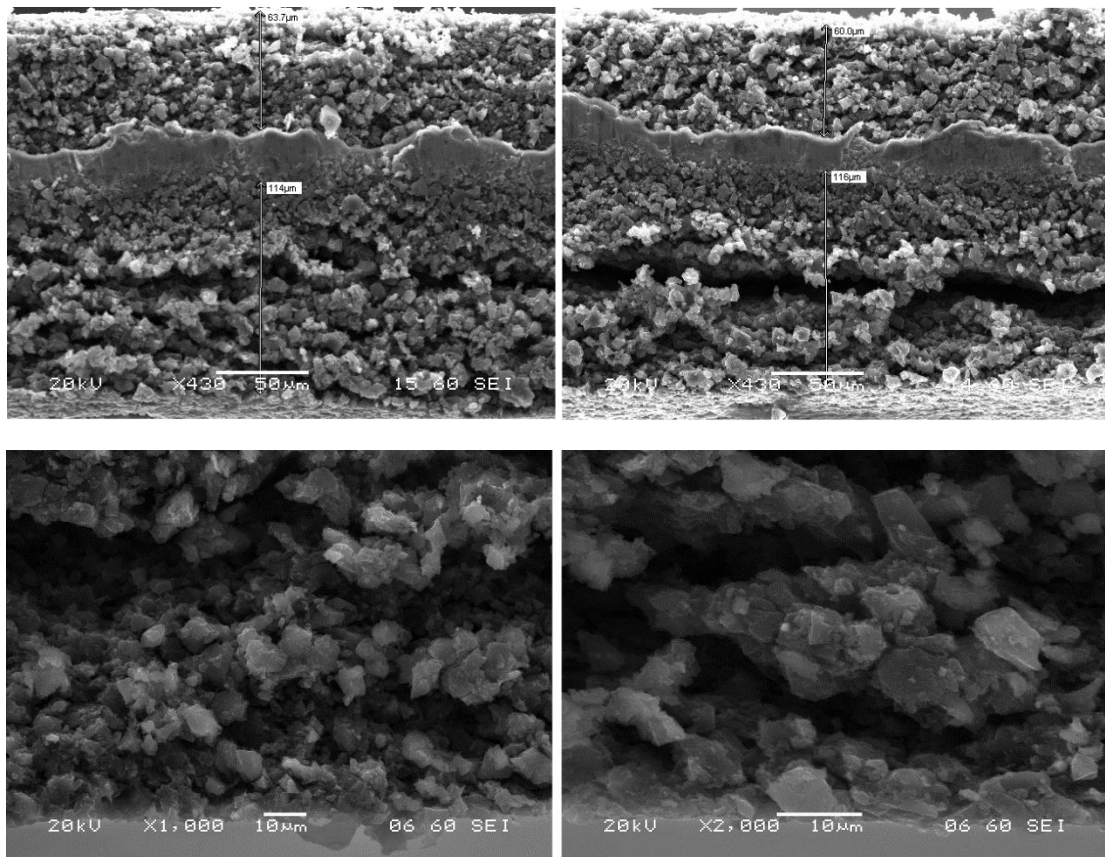
Στα σχήματα 4.4 έως και 4.7 παρουσιάζονται οι απεικονίσεις σε διαφορετικές κλίμακες και μεγεθύνσεις του ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή. Παρατηρούμε ότι μπορεί να χωριστεί σε τρεις ενδεικτικές περιοχές. Για την χημική ανάλυση της κάθε περιοχής λαμβάνονται μετρήσεις, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.8. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζεται η χημική ανάλυση για κάθε σημείο λήψης μετρήσεων.



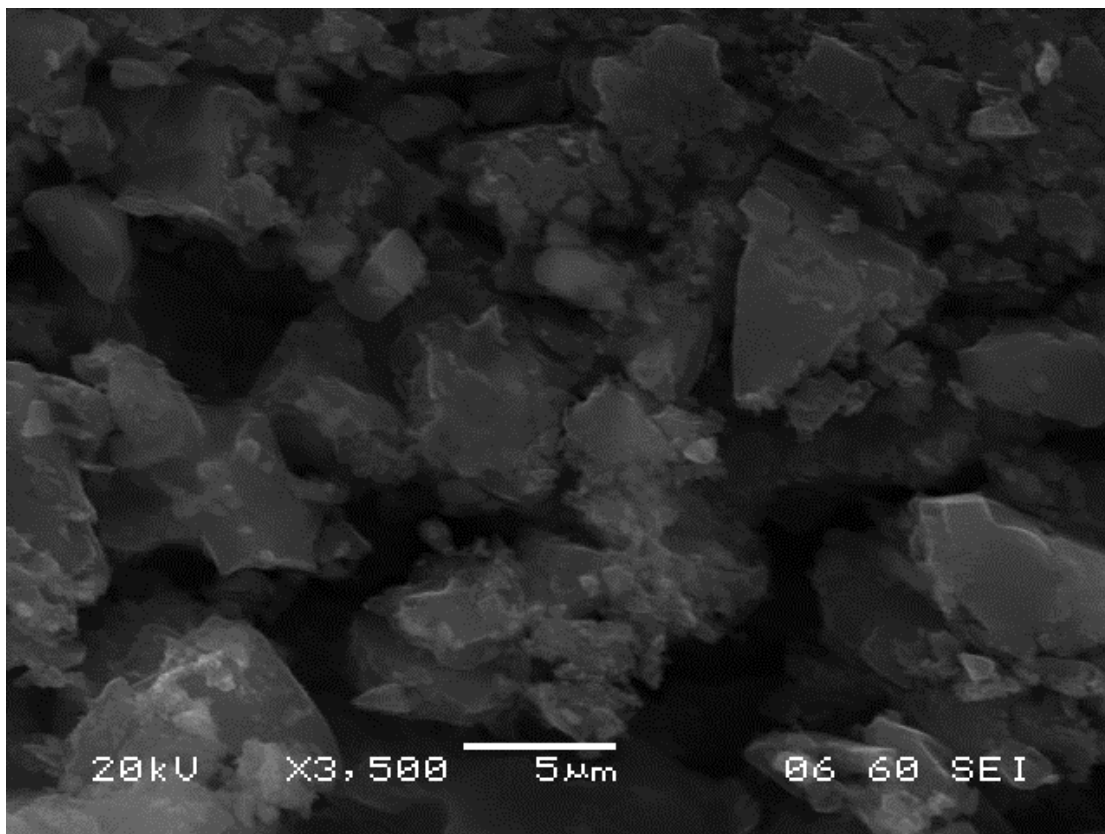
Σχήμα 4.4: Εικόνες SEM σε τομή του ηλεκτροδίου σε μεγέθυνση x350 και x370



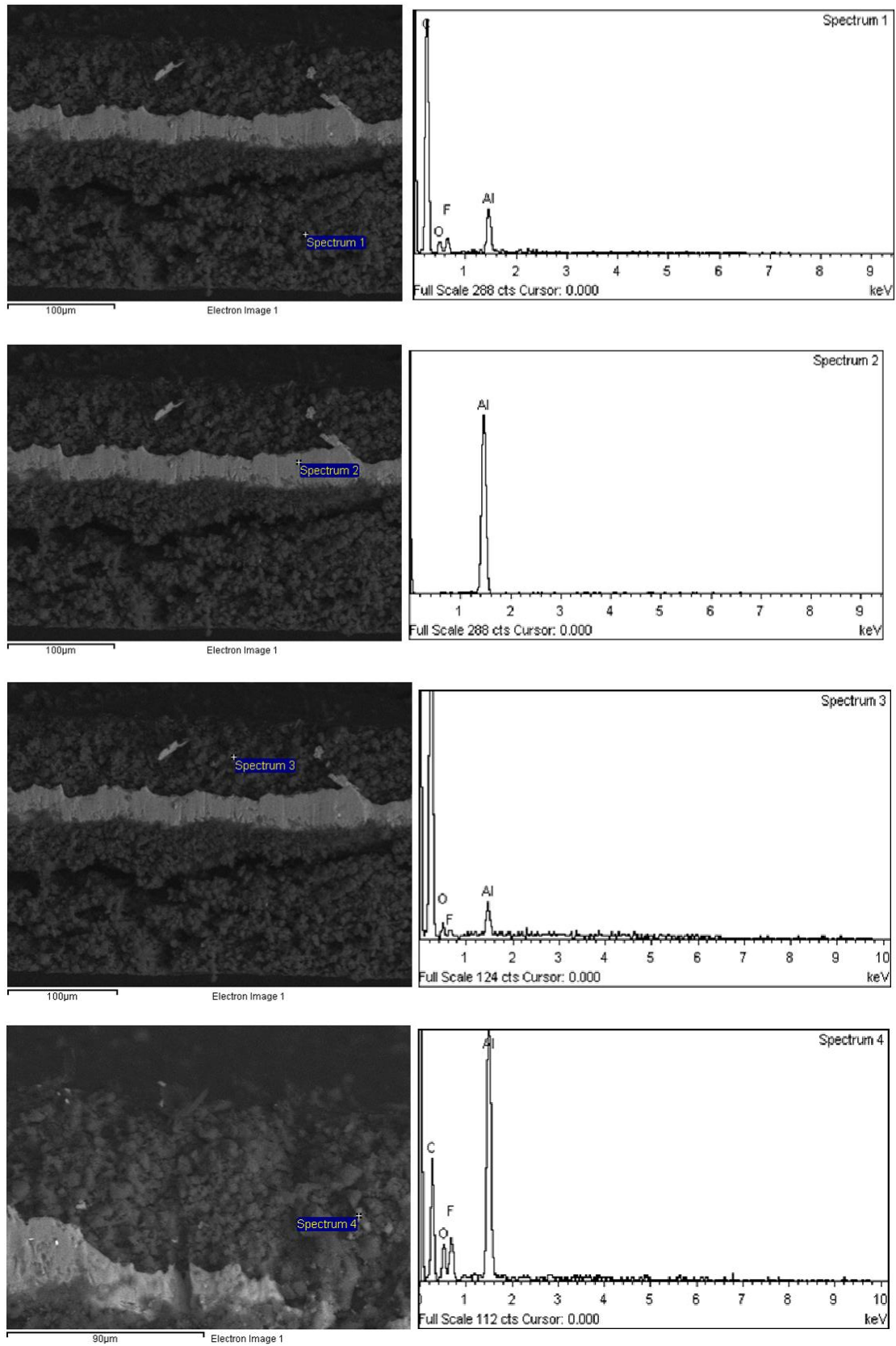
Σχήμα 4.5: Εικόνες SEM σε τομή του ηλεκτροδίου σε μεγέθυνση x400 και x430



Σχήμα 4.6: Εικόνες SEM σε τομή ηλεκτροδίου σε μεγέθυνση x430, x1000 και x2000



Σχήμα 4.7: Εικόνα SEM ηλεκτροδίου σε μεγέθυνση x3500



Σχήμα 4.8: Χημική ανάλυση SEM σε κάθε μία από τις σημειωμένες περιοχές

Spectrum 1			Spectrum 2		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
C K	77.18	83.86			
O K	9.60	7.83	Al K	100.00	100.00
F K	9.39	6.45			
Al K	3.84	1.84			
Total	100			100	

Spectrum 3			Spectrum 4		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	34.19	41.75	C K	51.31	63.44
			O K	16.39	15.22
F K	34.82	35.81	F K	15.46	12.08
Al K	30.99	22.44	Al K	16.83	9.26
Total	100			100	

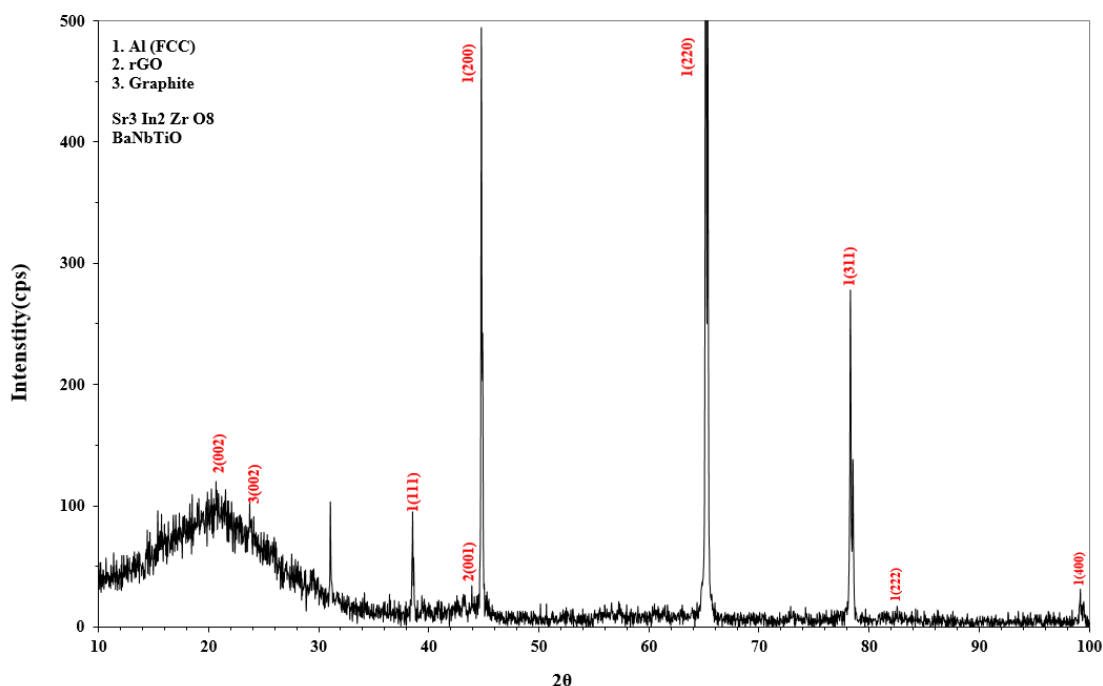
Πίνακας 4.1: Χημική ανάλυση ηλεκτροδίου ανά περιοχή λήψης μετρήσεων

Από την χημική ανάλυση προκύπτει ότι οι περιοχές 1 και 4 (όπως ονομάζονται στο σχήμα 4.8) αποτελούνται σε μεγαλύτερο ποσοστό από άνθρακα και σε μικρότερες ποσότητες από οξυγόνο, αλουμίνιο και φθόριο. Γνωρίζοντας από την φασματοσκοπία Raman ότι το λειτουργικό τμήμα του ηλεκτροδίου αποτελείται από ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου επιβεβαιώνεται η παρουσία άνθρακα και οξυγόνου στο δείγμα. Παρουσία αλουμινίου παρατηρείται επίσης στις περιοχές 2 και 3, με την περιοχή 2 να αποτελείται αποκλειστικά από αλουμίνιο, που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου εναποτίθεται σε υπόστρωμα αλουμινίου το οποίο λειτουργεί και ως συλλέκτης ρεύματος. Η περιοχή 3, η οποία βρίσκεται σε μικρή απόσταση από το μεταλλικό υπόστρωμα, αποτελείται από ενώσεις του αλουμινίου με το οξυγόνο και το φθόριο. Οι ενώσεις αυτές οφείλονται στην αλληλεπίδραση του επιφανειακού αλουμινίου με τα στοιχεία νόθευσης και του ηλεκτρολύτη, οι οποίες σχηματίζονται στο περιβάλλον υψηλής θερμοκρασίας κατά την λειτουργία του υπερπυκνωτή. Η παρουσία φθορίου σε όλες τις περιοχές μετρήσεων οφείλεται στον ηλεκτρολύτη, ο οποίος μπορεί να περιέχει φθόριο (π.χ. οργανικός ηλεκτρολύτης), χωρίς ωστόσο το συμπέρασμα να προκύπτει από χημική ανάλυσή του. Η υψηλή κινητικότητα του ατόμου του φθορίου σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν, οδηγούν στην εύκολη διείδυση του και τον σχηματισμό ενώσεων τόσο με τον άνθρακα, λειτουργώντας ως νόθευση, όσο και με το αλουμίνιο. Τέλος, η παρουσία φθορίου και οξυγόνου στο πλέγμα του άνθρακα, εμποδίζει τη στοίβαξη των στρωμάτων γραφενίου.

4.3 Περίθλαση Ακτινών – Χ

Η περίθλαση ακτινών-Χ (X-Ray Diffraction – XRD) αποτελεί ένα εργαλείο που χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της ατομικής και μοριακής δομής ενός κρυστάλλου, στον οποίο τα άτομα του κρυστάλλου περιθλούν μια δέσμη

προσπιπτουσών ακτινών-Χ σε πολλές ειδικές κατευθύνσεις. Μετρώντας τις γωνίες και τις εντάσεις αυτών των περιθλώμενων δεσμών, ένας κρυσταλλογράφος μπορεί να παράξει μια τρισδιάστατη εικόνα της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στον κρύσταλλο. Από αυτήν την ηλεκτρονική πυκνότητα, μπορούν να προσδιοριστούν οι μέσες θέσεις των ατόμων στον κρύσταλλο, καθώς και οι χημικοί δεσμοί τους, η αταξία και διάφορες άλλες πληροφορίες [69].



Σχήμα 4.9: XRD φάσμα του ηλεκτροδίου του υπερπυκνωτή

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το XRD φάσμα του ηλεκτροδίου. Στις γωνίες 38° , 44° , 65° , 78° και 99° παρουσιάζονται κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311) και (400) αντίστοιχα. Συγκρίνοντας με τις πρότυπες μετρήσεις που διεξήγαγαν οι Αγίεκο et.al. [70] προκύπτει ότι οι κορυφές αυτές αντιστοιχούν στο αλουμίνιο του υποστρώματος στο οποίο αναπτύχθηκε το ηλεκτρόδιο. Στις γωνίες 20.8° και 42.74° οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (002) και (001) αντίστοιχα, αντιστοιχούν κορυφές που συμπίπτουν με αυτές του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου [71]. Με την εξάλειψη των λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο κατά τη διάρκεια της χημικής αναγωγής, μπορεί να φανεί μια ευρεία κορυφή για το σε γωνία 22.87° , η παρουσία της οποίας υποδηλώνει ότι η κρυσταλλική φάση (002) διευθετήθηκε τυχαία σε σύγκριση με τη δομή υψηλής κρυστάλλωσης του γραφίτη [66].

4.4 Συμπεράσματα

Με την φασματοσκοπία Raman επιβεβαιώνεται η προβλεπόμενη γραφίτική φύση του ηλεκτροδίου και έπειτα από σύγκριση με πρότυπες μετρήσεις ταυτοποιείται ως ανηγμένο οξείδιο του γραφενίου (reduced Graphene Oxide – rGO). Το φάσμα που

λαμβάνεται είναι ενδεικτικό της λειτουργικότητας του άνθρακα και υποδηλώνει την ύπαρξη είτε κάποιας μορφής νόθευσης είτε λειτουργικών ομάδων, χωρίς ωστόσο να βοηθά στην ταυτοποίησή τους. Η ευρεία και μετατοπισμένη σε υψηλότερο κυματικό αριθμό ζώνη 2D δίνει πληροφορίες για την πολυστρωματικότητα του rGO υποδηλώνοντας την ύπαρξη πολλών στρωμάτων γραφενίου.

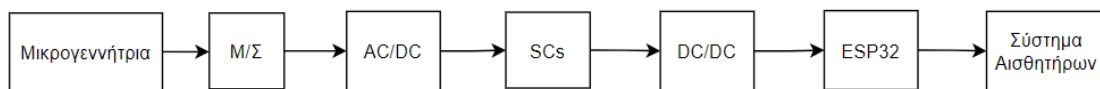
Για περαιτέρω διερεύνηση διεξάγεται ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM). Από τις εικόνες SEM ταυτοποιούνται τρεις ενδεικτικές περιοχές στις οποίες πραγματοποιείται χημική ανάλυση, και επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη ιδιαίτερος πορώδους ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου εκατέροθεν υποστρώματος καθαρού αλουμινίου, το οποίο λειτουργεί ως συλλέκτης ρεύματος. Στις περιοχές που ταυτοποιήθηκαν ως rGO εκτός από την αναμενόμενη ύπαρξη άνθρακα και οξυγόνου παρατηρείται μικρή ποσότητα νόθευσης φθορίου και παρουσία αλουμινίου. Η ύπαρξη φθορίου στο rGO αποδίδεται στον ηλεκτρολύτη, ο οποίος μπορεί να περιέχει φθόριο (π.χ. οργανικός ηλεκτρολύτης) και λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται στο εσωτερικό του υπερπυκνωτή κατά την λειτουργία του, της υψηλής διεισδυτικότητας και του μεγάλου μεγέθους του μορίου του φθορίου να οδήγησε στην εισχώρηση του στην δομή του ηλεκτροδίου. Αξίζει να σημειωθεί πως το οξυγόνο σε συνδιασμό με το φθόριο δρουν ως «διαχωριστικό» μεταξύ των στρωμάτων του γραφενίου, αποτρέποντας την στοίβαξή τους. Η παρουσία αλουμινίου στις περιοχές που έχει αναπτυχθεί rGO μπορεί να οφείλεται είτε σε τυχούσα σκέδαση της δέσμης των ηλεκτρονίων στο μεταλλικό υπόστρωμα, δίνοντας ψευδή κορυφή, είτε στην πραγματική ύπαρξη αλουμινίου στις περιοχές αυτές λόγω του τρόπου κοπής του ηλεκτροδίου.

Για την ταυτοποίηση της ατομικής και μοριακής δομής του ηλεκτροδίου διεξάγεται περίθλαση ακτινών – X. Στις γωνίες 38° , 44° , 65° , 78° και 99° παρουσιάζονται κορυφές, οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (111), (200), (220), (311) και (400) αντίστοιχα οι οποίες αντιστοιχούν στο αλουμίνιο του υποστρώματος στο οποίο αναπτύχθηκε το ηλεκτρόδιο. Στις γωνίες 20.8° και 42.74° οι οποίες αντιστοιχούν στα επίπεδα (002) και (001) αντίστοιχα, αντιστοιχούν κορυφές που συμπίπτουν με αυτές του ανηγμένου οξειδίου του γραφενίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΣΤΗΜΑ ΣΥΓΚΟΜΙΔΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Εισαγωγή

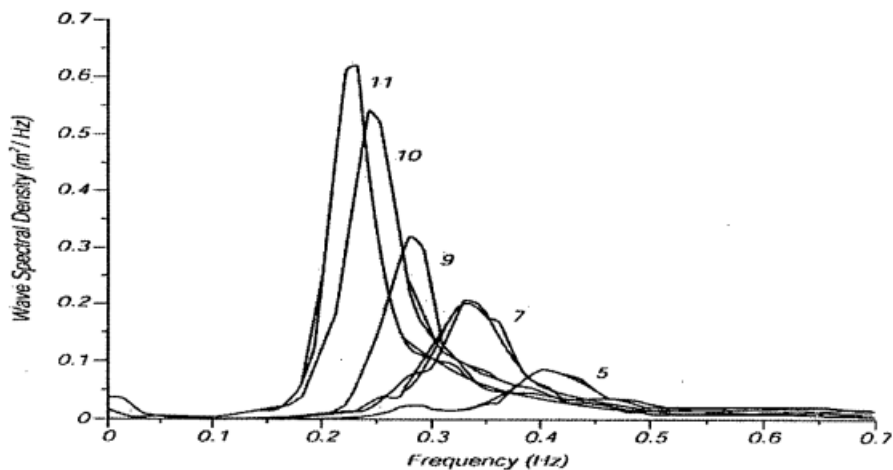
Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε σύστημα συγκομιδής και διαχείρισης μηχανικής ενέργειας από δονήσεις και κραδασμούς πλοίου με σκοπό την συλλογή δεδομένων από σύστημα αισθητήρων. Οι κραδασμοί και οι δονήσεις του πλοίου μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα μέσω ηλεκτρομαγνητικής μικρογεννήτριας. Το τυχαίο σήμα που λαμβάνεται ενισχύεται μέσω μετασχηματιστή και στην συνέχεια ανορθώνεται, ώστε να φορτίσει συστοιχία υπερπυκνωτών οι οποίοι θα τροφοδοτήσουν μικροελεγκτή. Η αρχιτεκτονική του συστήματος που σχεδιάστηκε περιγράφεται στο σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Βασική αρχιτεκτονική συστήματος συγκομιδής και διαχείρισης ενέργειας

5.1 Κραδασμοί Πλοίων

Οι κραδασμοί και οι δονήσεις στα πλοία μπορούν να ταξινομηθούν είτε σε κραδασμούς κίνησης χαμηλής συχνότητας, οι οποίοι οφείλονται στις θαλάσσιες συνθήκες είτε σε κραδασμούς υψηλότερης συχνότητας, που προέρχονται από τους κινητήρες, τους άξονες των προπέλων και τα μηχανήματα επί του σκάφους. Από το σχήμα 5.2 φαίνεται ότι το φάσμα συχνοτήτων για τα ωκεάνια κύματα κυμαίνεται από 0.1 έως 0.7 Hz. Αντίστοιχα, για το εύρος συχνοτήτων των κραδασμών που προκαλούνται από παρεμβολές στην ροή των υδάτων και από την κακή ευθυγράμμιση του συστήματος του άξονα της προπέλας είναι 1-11 Hz. Ο ντιζελοκινητήρας είναι η βασική πηγή κραδασμών, η συχνότητα των οποίων εξαρτάται από την ταχύτητα λειτουργίας του, και κυμαίνεται στο διάστημα 2 έως 20 Hz [72].



Σχήμα 5.2: Εύρος συχνοτήτων ωκεάνιων κυμάτων

5.2 Ηλεκτρομαγνητική Μικρογεννήτρια

Οι ηλεκτρομαγνητικές μικρογεννήτριες είναι ένας τύπος γεννήτριας αδράνειας. Χρησιμοποιούν, δηλαδή, μια κινούμενη μάζα στην οποία μεταφέρεται ενέργεια από τους κραδασμούς με αποτέλεσμα να ταλαντώνεται εντός κάποιων ορίων, με συχνότητα αυτή των κραδασμών και μέσω κάποιου ηλεκτρομηχανικού μετατροπέα η ενέργεια που αποκτά μετατρέπεται σε ηλεκτρική. Για τις γεννήτριες αυτές, ως αδρανειακή μάζα, τις περισσότερες φορές, χρησιμοποιούνται μαγνήτες νεοδυμίου, διότι είναι πιο ισχυροί μαγνήτες με αποτέλεσμα να επάγουν ισχυρό μαγνητικό πεδίο, αυξάνοντας την απόδοση της γεννήτριας. Ο μαγνήτης ή η συστοιχία μαγνητών κινούνται μέσα σε ένα πηνίο ή συστοιχία αυτών και λόγω του νόμου του Faraday δημιουργείται εναλλασσόμενη τάση στα άκρα του πηνίου [7].

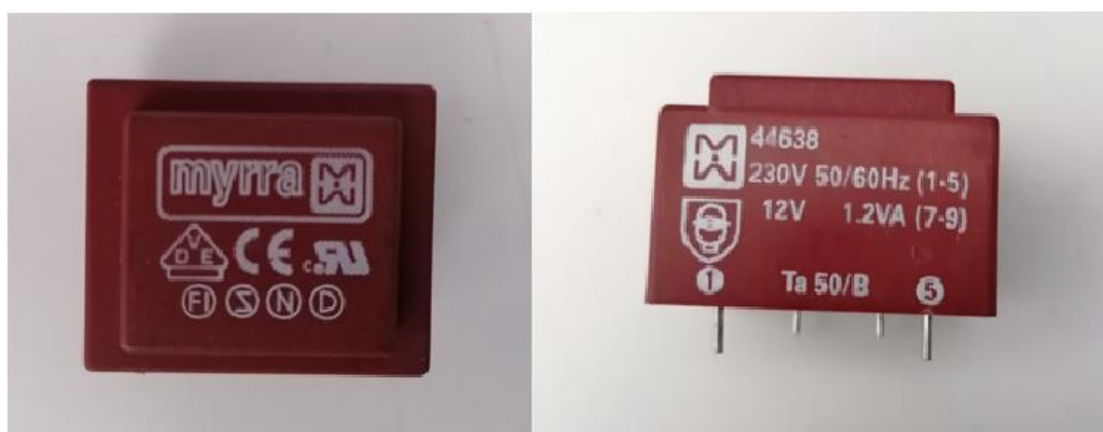
Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρομαγνητική μικρογεννήτρια η οποία αποτελείται από δύο γεννήτριες των 10 mm και μια των 8 mm, όλες συνδεδεμένες σε σειρά μεταξύ τους, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 5.3 [7]. Ως αδρανειακή μάζα χρησιμοποιήθηκαν κυλινδρικοί μαγνήτες νεοδυμίου (NdFeB) με μήκος 2 mm ο καθένας. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε πλαστικός κύλινδρος διαμέτρου 5 mm μεγαλύτερης από αυτή των μαγνητών, στα άκρα του οποίου τοποθετήθηκαν δακτυλειοειδείς μαγνήτες νεοδυμίου προκυμένου να αποφευχθούν συγκρούσεις της αδρανειακής μάζας με τα τοιχώματα και να μειωθούν οι μηχανικές φθορές. Η συχνότητα του σήματος που προκύπτει αντιστοιχεί σε εύρος από 0 έως 20 Hz, ενώ το πλάτος ισούται τουλάχιστον με 50 mV.



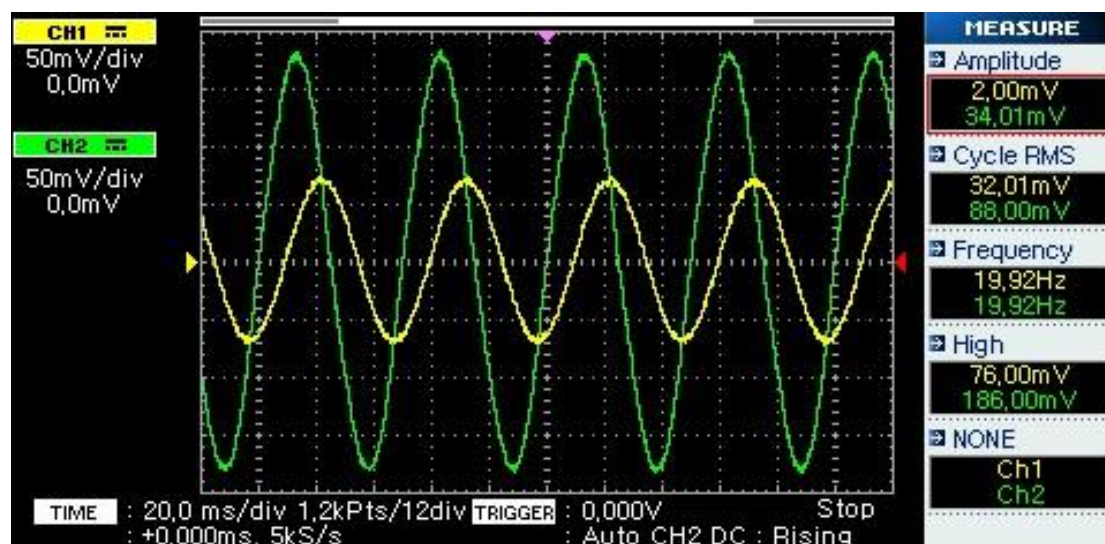
Σχήμα 5.3: Ηλεκτρομαγνητική μικρογεννήτρια [7]

5.3 Ενισχυτική Βαθμίδα

Λόγω της έλλειψης τροφοδοσίας στα κυκλώματα συγκομιδής ενέργειας, ως ενισχυτές της εναλλασσόμενης τάσης χρησιμοποιούνται μετασχηματιστές έναντι τελεστικών ενισχυτών. Εφαρμόζοντας εναλλασσόμενη τάση στο πρωτεύον τύλιγμα ενός μετασχηματιστή, η μεταβολή του ρεύματος έχει σαν συνέπεια την μεταβολή της μαγνητικής ροής στο δευτερεύον τύλιγμα, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρεγερτικής δύναμης στα άκρα του δευτερεύοντος τυλίγματος του μετασχηματιστή. Η τάση και το ρεύμα στο δευτερεύον τύλιγμα του μετασχηματιστή εξαρτάται από το πάχος του σύρματος των πηνίων, τον αριθμό στροφών των πηνίων και το μέγεθος του σιδηροπυρήνα. Στο κύκλωμα που σχεδιάστηκε χρησιμοποιήθηκε μετασχηματιστής κλειστού τύπου με λόγο ενίσχυσης 230V/12V, 1.2VA και με συχνότητα λειτουργίας 50/60 Hz (σχήμα 5.4). Το αρχικό (ch1) και το ενισχυμένο σήμα (ch2) φαίνονται στο σχήμα 5.5.



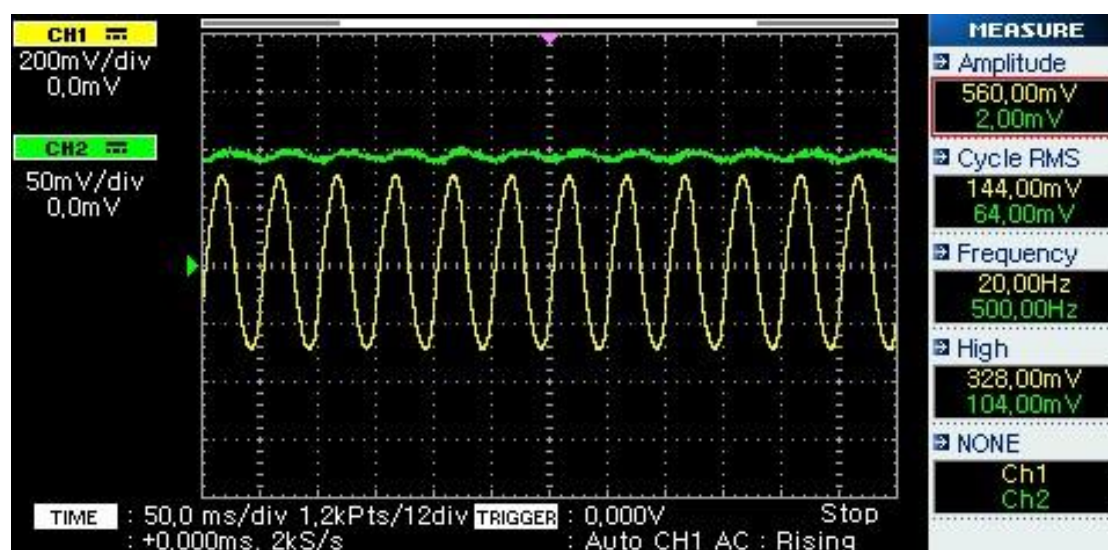
Σχήμα 5.4: Μετασχηματιστής Myrra 230V/12V, 1.2VA, 50/60Hz που χρησιμοποιήθηκε



Σχήμα 5.5: Αρχικό και ενισχυμένο σήμα μετασχηματιστή

5.4 Ανορθωτική Βαθμίδα

Για την φόρτωση των υπερπυκνωτών και την τροφοδοσία του μικροελεγκτή απαιτείται συνεχές σήμα το οποίο διαμορφώνεται από ανορθωτή πλήρους γέφυρας όπως αυτός περιγράφεται στο κεφάλαιο 2. Για την κατασκευή της ανορθωτικής βαθμίδας έγιναν δομικές με απλές διόδους πυριτίου (1N4007) και διόδους Schottky (BAT85). Τα αποτελέσματα από την ανόρθωση του σήματος για κάθε μία από τις δύο κατηγορίες διόδων φαίνονται στα επόμενα σχήματα. Επιλέγεται η διάδος 1N4007 λόγω των καλύτερων χαρακτηριστικών της. Στο τέλος της γέφυρας προστίθεται πυκνωτής με στόχο την εξομάλυνση του ανορθωμένου σήματος.



Σχήμα 5.6: Αρχικό σήμα (ch1) και ανορθωμένο (ch2)

5.5 Αποθήκευση Ενέργειας - Υπερπυκνωτές

Για την αποθήκευση της παραγόμενης ενέργειας για μελλοντική χρήση χρησιμοποιούνται υπερπυκνωτές της ANGA POW της σειράς DRE με χωρητικότητα 10 Farad και μέγιστη τάση 2.5V. Χρησιμοποιούνται συνολικά τέσσερις υπερπυκνωτές, οι οποίοι σχηματίζουν δύο συστοιχίες εν σειρά συνδεδεμένων υπερπυκνωτών σε παράλληλη διάταξη, ώστε να επιτευχθεί το όριο τάσης τροφοδοσίας του φορτίου (μικροελεγκτής). Για την κατανόηση της λειτουργίας του κυκλώματος, μετράται ο χρόνος φόρτισης και εκφόρτισης του υπερπυκνωτή. Πειραματικά προκύπτει ότι ο χρόνος φόρτισης ισούται περίπου με 30 λεπτά, ενώ ο χρόνος εκφόρτισης κυμαίνεται από τέσσερα έως πέντε λεπτά.

5.6 DC-DC Μετατροπέας

Ένας ρυθμιστής τάσης παράγει μια σταθερή τάση εξόδου ενός προκαθορισμένου μεγέθους που παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από τις αλλαγές στην τάση εισόδου ή

στις συνθήκες φορτίου. Υπάρχουν δύο τύποι ρυθμιστών τάσης: γραμμικοί και μεταγωγικοί. Ένας γραμμικός ρυθμιστής χρησιμοποιεί μια ενεργή (BJT ή MOSFET) συσκευή διέλευσης που ελέγχεται από έναν διαφορικό ενισχυτή υψηλού κέρδους. Ένας ρυθμιστής μεταγωγής μετατρέπει την τάση εισόδου συνεχούς ρεύματος σε τάση μεταγωγής που εφαρμόζεται σε διακόπτη ισχύος MOSFET ή BJT. Η φιλτραρισμένη τάση εξόδου του διακόπτη τροφοδοσίας τροφοδοτείται πίσω σε ένα κύκλωμα που ελέγχει τους χρόνους ενεργοποίησης και απενεργοποίησης του διακόπτη τροφοδοσίας, έτσι ώστε η τάση εξόδου να παραμένει σταθερή ανεξάρτητα από τις αλλαγές τάσης εισόδου ή ρεύματος φορτίου [73]. Υπάρχουν τρεις κοινές τοπολογίες: buck, boost και buck-boost, οι οποίες αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 2.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ως ρυθμιστής τάσης το ολοκληρωμένο L7805CV, με σκοπό την σταθεροποίηση της τάσης στα 5V ώστε τυχούσες μεταβολές στο επίπεδο τάσης να μην επηρεάζουν την λειτουργία του μικροελεγκτή, προστατεύοντάς τον από υπερτάσεις.

5.7 Μικροελεγκτής ESP32

Ο μικροελεγκτής ESP32 είναι ένας χαμηλού κόστους και κατανάλωσης μικροελεγκτής με δυνατότητες WiFi και Bluetooth. Πρόκειται για πλακέτα που προωθείται ως μια αυτόνομη λύση για συνδεσιμότητα σε WiFi, ικανό να λειτουργήσει σαν γέφυρα μεταξύ των μικροελεγκτών και του διαδικτύου, αλλά και να τρέχει αυτόνομες εφαρμογές. Ακολουθούν τα χαρακτηριστικά του ESP32.

- 448 KBytes ROM for booting and core functions
- 520 KBytes on-chip SRAM
- 8 KBytes SRAM in RTC SLOW
- 8 KBytes SRAM in RTC FAST
- 1 Kbit of EFUSE, 256 bits MAC
- WiFi: 802.11 b/g/n/d/e/i/k/r (802.11n up to 150 Mbps)
- Bluetooth v4.2 BR/EDR and BLE specification
- Wi-Fi mode Station/softAP/SoftAP+station/P2P
- Security WPA/WPA2/WPA2-Enterprise/WPS
- Encryption AES/RSA/ECC/SHA
- IPv4, IPv6, SSL, TCP/UDP/HTTP/FTP/MQTT
- Interfaces: SD-card, UART, SPI, SDIO, I2C, LED PWM, Motor PWM, I2S, IR, GPIO, capacitive touch sensor, ADC, DAC, Hall sensor, temperature sensor
- Operating temperature -40 + 85C

- Operating voltage: 2.2-3.6V
- Consumption: 80 mA typ

Στην παρούσα εργασία ο ESP32 χρησιμοποιείται και προγραμματίζεται ώστε να λαμβάνει μετρήσεις από έναν αισθητήρα (π.χ. αισθητήρας Hall) και να μεταδίδει τις μετρήσεις μέσω Bluetooth ή WiFi. Επειδή η μετάδοση μέσω του συμβατικού Bluetooth και ιδίως μέσω του WiFi απαιτεί σχετικά υψηλή ισχύ, η οποία στις εφαρμογές συγκομιδής ενέργειας δεν είναι εύκολα διαθέσιμη, ο μικροελεγκτής ESP32 διαθέτει λειτουργία Bluetooth χαμηλής ενέργειας (Bluetooth Low Energy – BLE). Στα σχήματα 5.7, 5.8 και 5.9 παρουσιάζονται οι κώδικες για τις εφαρμογές Bluetooth, BLE και WiFi αντίστοιχα.

```

1  #include <BluetoothSerial.h>
2
3  BluetoothSerial SerialBT;
4
5  #if !defined(CONFIG_BT_ENABLED) || !defined(CONFIG_BLUEDROID_ENABLED)
6  #error Bluetooth is not enabled! Please run `make menuconfig` to and enable it
7  #endif
8
9  void setup() {
10     Serial.begin(115200);
11     SerialBT.begin("ESP32test"); // Set Bluetooth device name
12     Serial.println("Connected!");
13
14     // Set the analog pin for your sensor
15     int analogPin = A0; // Change to the appropriate analog pin
16     pinMode(analogPin, INPUT);
17 }
18
19 void loop() {
20     if (Serial.available()) {
21         SerialBT.write(Serial.read());
22     }
23     if (SerialBT.available()) {
24         Serial.write(SerialBT.read());
25     }
26     delay(20);
27 }
28

```

Σχήμα 5.7: Κώδικας για μετάδοση δεδομένων μέσω Bluetooth

```

1  #include <BLEDevice.h>
2  #include <BLEUtils.h>
3  #include <BLEServer.h>
4
5  BLEServer* pServer = NULL;
6  BLECharacteristic* pCharacteristic = NULL;
7  bool deviceConnected = false;
8  float sensorValue = 0.0;
9
10 class MyServerCallbacks : public BLEServerCallbacks {
11     void onConnect(BLEServer* pServer) {
12         deviceConnected = true;
13     }
14
15     void onDisconnect(BLEServer* pServer) {
16         deviceConnected = false;
17     }
18 };
19
20 void setup() {
21     Serial.begin(115200);
22     pinMode(A0, INPUT); // Set the analog pin for your sensors
23     // Create the BLE Server
24     BLEDevice::init("ESP32test"); // Set your device name
25     pServer = BLEDevice::createServer();
26     pServer->setCallbacks(new MyServerCallbacks());
27     // Create the BLE Service
28     BLEService* pService = pServer->createService(BLEUUID("UUID")); // Use your own service UUID
29     // Create the BLE Characteristic
30     pCharacteristic = pService->createCharacteristic(
31         BLEUUID("beb5483e-36e1-4688-b7f5-ea07361b26a8"), BLECharacteristic::PROPERTY_READ |
32         BLECharacteristic::PROPERTY_NOTIFY);
33     pCharacteristic->addDescriptor(new BLE2902());
34     // Start the service
35     pService->start();
36     // Start advertising
37     pServer->getAdvertising()->start();
38 }
39
40 void loop() {
41     // Read data from the analog sensor
42     sensorValue = analogRead(A0); // Change to the appropriate analog pin
43     if (deviceConnected) {
44         // Update the BLE characteristic with sensor data
45         pCharacteristic->setValue(String(sensorValue).c_str());
46         pCharacteristic->notify();
47     }
48     delay(200); // Adjust the delay as needed
49 }

```

Σχήμα 5.8: Κώδικας για μετάδοση δεδομένων μέσω BLE

```

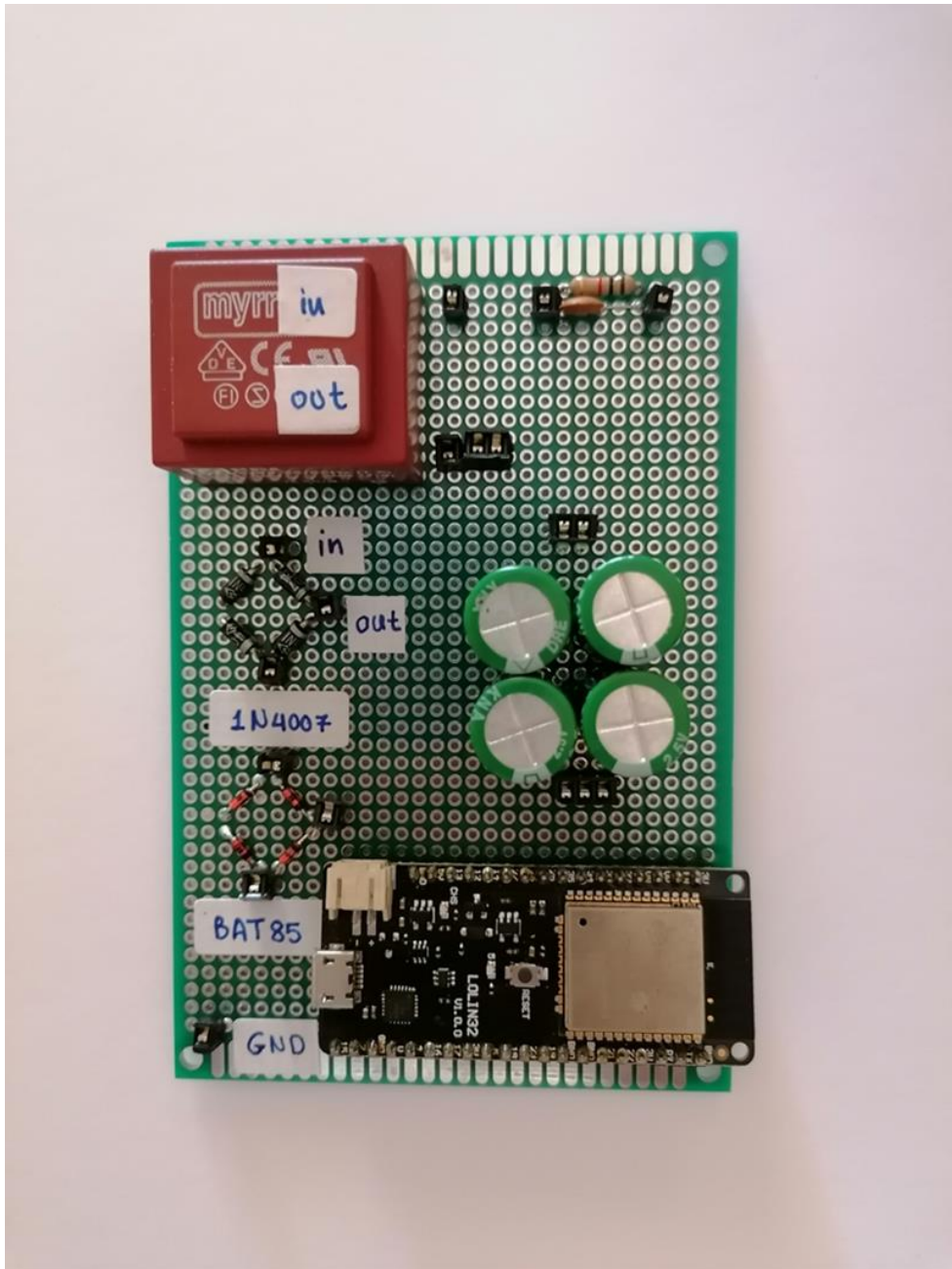
1  #include <WiFi.h>
2
3  const char* ssid = "YourWiFiSSID"; // Replace with your WiFi network name (SSID)
4  const char* password = "YourWiFiPassword"; // Replace with your WiFi password
5
6  const char* host = "your-server.com"; // Replace with your server address
7  const int httpPort = 80; // Replace with your server port
8
9  void setup() {
10     Serial.begin(115200);
11     delay(10);
12
13     // Connect to WiFi network
14     Serial.println();
15     Serial.println();
16     Serial.print("Connecting to ");
17     Serial.println(ssid);
18
19     WiFi.begin(ssid, password);
20
21     while (WiFi.status() != WL_CONNECTED) {
22         delay(500);
23         Serial.print(".");
24     }
25
26     Serial.println("");
27     Serial.println("WiFi connected");
28     Serial.println("IP address: ");
29     Serial.println(WiFi.localIP());
30 }
31
32 void loop() {
33     // Read data from the analog sensor
34     int sensorValue = analogRead(A0); // Change to the appropriate analog pin
35
36     // Create a URL with the sensor data
37     String url = "/path/to/your/script.php"; // Replace with your server-side script URL
38     url += "?data=" + String(sensorValue);
39
40     // Use WiFiClient to send data to the server
41     WiFiClient client;
42     if (client.connect(host, httpPort)) {
43         Serial.println("Connected to server");
44         client.print(String("GET ") + url + " HTTP/1.1\r\n" +
45             "Host: " + host + "\r\n" +
46             "Connection: close\r\n\r\n");
47         client.stop();
48     } else {
49         Serial.println("Connection to server failed");
50     }
51
52     delay(10000); // Adjust the delay as needed
53 }

```

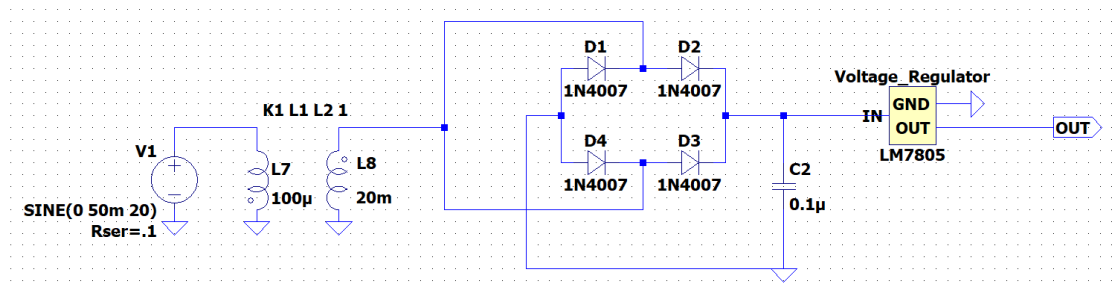
Σχήμα 5.9: Κώδικας για μετάδοση δεδομένων μέσω WiFi

5.8 Τελικό Κύκλωμα και Μοντέλο SPICE

Το τελικό κύκλωμα προκύπτει από την σύνθεση των παραπάνω βαθμίδων και παρουσιάζεται στην εικόνα 5.10. Το μοντέλο σε spice φαίνεται στο σχήμα 5.11.



Σχήμα 5.10: Τελικό Κύκλωμα



Σχήμα 5.11: Μοντέλο SPICE

5.9 Συμπεράσματα και Μελλοντική Εργασία

Το κύκλωμα που αναπτύχθηκε αποτελεί μια απλή διάταξη διαχείρισης ισχύος που προέρχεται από περιβάλλουσα ενέργεια η οποία συλλέχθηκε από κραδασμούς και δονήσεις πλοίων. Το τυχαίο σήμα που λαμβάνεται από την ηλεκτρομαγνητική μικρογεννήτρια ενισχύεται μέσω μετασχηματιστή, ώστε η επίδραση του διάκενου των διόδων να είναι όσο το δυνατόν μικρότερη, και οδηγείται σε γέφυρα ανόρθωσης πλήρους κύματος. Το ανορθωμένο σήμα φορτίζει τέσσερις όμοιους υπερπυκνωτές οι οποίοι σχηματίζουν δύο συστοιχίες εν σειρά συνδεδεμένων υπερπυκνωτών σε παράλληλη διάταξη, ώστε να επιτευχθεί το όριο τάσης των 5V. Η έξοδος των υπερπυκνωτών οδηγείται σε σταθεροποιητή τάσης των 5V, ώστε να προστατεύσει το φορτίο από τυχούσες υπερτάσεις, και στην συνέχεια τροφοδοτείται ο μικροελεγκτής ESP32, η τροφοδοσία του οποίου ελέγχεται μέσω χειροκίνητου διακόπτη. Η μετάδοση των δεδομένων που συλλέγονται από τον αισθητήρα Hall γίνεται μέσω Bluetooth, Bluetooth Low Energy και WiFi, με την χαμηλότερη κατανάλωση ισχύος να παρατηρείται κατά την μετάδοση με Bluetooth Low Energy.

Το κύκλωμα που περιγράφηκε παραπάνω ενώ είναι πλήρως λειτουργικό θα μπορούσε να βελτιωθεί περαιτέρω μέσω των εξής προτάσεων – διορθώσεων:

- Μελέτη κατασκευής κυκλώματος διαχείρισης της ισχύος με στόχο την αποφυγή του μετασχηματιστή
- Αλλαγή των διόδων της ανορθωτικής γέφυρας με στόχο την μείωση του διακένου των διόδων
- Χρήση υπερπυκνωτών τάσης με όριο τάσης 5V για να μειωθεί ο αριθμός των υπερπυκνωτών που χρησιμοποιούνται.
- Χρήση sleep transistor για τον έλεγχο της τροφοδοσίας του μικροελεγκτή ώστε να γίνεται αυτόματα η διαδικασία ενεργοποίησής του και λήψης μετρήσεων

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Χ. Φιλιππουπολίτη, 'Αρχές λειτουργίας και εφαρμογές της συγκομιδής ενέργειας (energy harvesting)', *Operating principles and applications of energy harvesting*, Μαρτίου 2022, doi: 10.26265/polynoe-1837.
- [2] 'What is energy harvesting? | ONiO'. Ημερομηνία πρόσβασης: 15 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.onio.com/article/what-is-energy-harvesting.html>
- [3] T. Nikolic, M. Stojcev, G. Nikolic, και G. Jovanović, 'ENERGY HARVESTING TECHNIQUES IN WIRELESS SENSOR NETWORKS', *Facta Universitatis, Series: Automatic Control and Robotics*, τ. 17, σ. 117, Δεκεμβρίου 2018, doi: 10.22190/FUACR1802117N.
- [4] D. Vinko, 'Minimizing switching time of energy harvesting management circuit', στο *2018 41st International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO)*, Φεβρουαρίου 2018, σσ. 0099–0102. doi: 10.23919/MIPRO.2018.8400019.
- [5] 'Φωτοβολταϊκό φαινόμενο', *Βικιπαίδεια*. 22 Μάρτιος 2022. Ημερομηνία πρόσβασης: 17 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%A6%CF%89%CF%84%CE%BF%CE%B2%CE%BF%CE%BB%CF%84%CE%B1%CF%8A%CE%BA%CF%8C_%CF%86%CE%B1%CE%B9%CE%BD%CF%8C%CE%BC%CE%B5%CE%BD%CE%BF&oldid=9387286
- [6] 'Εργαστηριακή Άσκηση-2022.pdf'. Ημερομηνία πρόσβασης: 17 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://helios.ntua.gr/pluginfile.php/174421/mod_resource/content/3/%CE%95%CF%81%CE%B3%CE%B1%CF%83%CF%84%CE%B7%CF%81%CE%B9%CE%B1%CE%BA%CE%AE%20%CE%91%CF%83%CE%BA%CE%B7%CF%83%CE%B7-2022.pdf
- [7] Α. Κατσούλας και A. Katsoulas, 'Ανάπτυξη μαγνητικού συστήματος συγκομιδής ενέργειας από ταλαντώσεις σε πλοία', Οκτωβρίου 2022, doi: 10.26240/heal.ntua.23549.
- [8] S. Roundy, D. Steingart, L. Frechette, P. Wright, και J. Rabaey, 'Power Sources for Wireless Sensor Networks', στο *Wireless Sensor Networks*, H. Karl, A. Wolisz, και A. Willig, Επιμ., στο *Lecture Notes in Computer Science*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004, σσ. 1–17. doi: 10.1007/978-3-540-24606-0_1.
- [9] 'Photovoltaics and electricity - U.S. Energy Information Administration (EIA)'. Ημερομηνία πρόσβασης: 17 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.eia.gov/energyexplained/solar/photovoltaics-and-electricity.php>
- [10] A. R. Gherc και R. Olaru, 'HARVESTING VIBRATION ENERGY BY ELECTROMAGNETIC INDUCTION'.
- [11] S. Boisseau, G. Despesse, B. A. Seddik, S. Boisseau, G. Despesse, και B. A. Seddik, 'Electrostatic Conversion for Vibration Energy Harvesting', στο *Small-Scale Energy Harvesting*, IntechOpen, 2012. doi: 10.5772/51360.

- [12] A. A. Athavale, 'An analytical model for piezoelectric unimorph cantilever subjected to an impulse load', Rutgers University - Graduate School - New Brunswick, 2015. doi: 10.7282/T3KH0Q41.
- [13] E. L. Pradeesh, S. Udhayakumar, M. G. Vasundhara, και G. K. Kalavathi, 'A review on piezoelectric energy harvesting', *Microsyst Technol*, τ. 28, τχ. 8, σσ. 1797–1830, Αυγούστου 2022, doi: 10.1007/s00542-022-05334-4.
- [14] T. Li και P. S. Lee, 'Piezoelectric Energy Harvesting Technology: From Materials, Structures, to Applications', *Small Structures*, τ. 3, τχ. 3, σ. 2100128, 2022, doi: 10.1002/sstr.202100128.
- [15] Y. K. Ramadass, 'Energy processing circuits for low-power applications', Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2009. Ημερομηνία πρόσβασης: 21 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/63026>
- [16] D. Enescu, 'Thermoelectric Energy Harvesting: Basic Principles and Applications', στο *Green Energy Advances*, IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.83495.
- [17] M. Von Lukowicz, E. Abbe, T. Schmiel, και M. Tajmar, 'Thermoelectric Generators on Satellites—An Approach for Waste Heat Recovery in Space', *Energies*, τ. 9, τχ. 7, Art. τχ. 7, Ιουλίου 2016, doi: 10.3390/en9070541.
- [18] H. H. Ibrahim κ.ά., 'Radio Frequency Energy Harvesting Technologies: A Comprehensive Review on Designing, Methodologies, and Potential Applications', *Sensors (Basel)*, τ. 22, τχ. 11, σ. 4144, Μαΐου 2022, doi: 10.3390/s22114144.
- [19] F. K. Shaikh και S. Zeadally, 'Energy harvesting in wireless sensor networks: A comprehensive review', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, τ. 55, σσ. 1041–1054, Μαρτίου 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.11.010.
- [20] C.-H. Wang, K.-H. Huang, και C.-Y. Wu, 'Ambient Energy Harvesting Chips for IoT End Devices: Review', στο *2021 9th International Japan-Africa Conference on Electronics, Communications, and Computations (JAC-ECC)*, Σεπτεμβρίου 2021, σσ. 221–224. doi: 10.1109/JAC-ECC54461.2021.9691438.
- [21] P. Chauhan, 'AC to DC Converters: Features, Design & Applications', How To Electronics. Ημερομηνία πρόσβασης: 18 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://how2electronics.com/ac-to-dc-converters-features-design-applications/>
- [22] S. Kumar, R. Kumar, και N. Singh, 'Performance of closed loop SEPIC converter with DC-DC converter for solar energy system', Μαρτίου 2017. doi: 10.1109/ICPCES.2017.8117668.
- [23] 'BQ25570 data sheet, product information and support | TI.com'. Ημερομηνία πρόσβασης: 19 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.ti.com/product/BQ25570#description>
- [24] R. A. Kjellby κ.ά., 'Self-powered IoT Device based on Energy Harvesting for Remote Applications', στο *2018 IEEE International Conference on Advanced Networks and Telecommunications Systems (ANTS)*, Σεπτεμβρίου 2018, σσ. 1–4. doi: 10.1109/ANTS.2018.8710171.

- [25] 'LTC3331 Datasheet and Product Info | Analog Devices'. Ημερομηνία πρόσβασης: 19 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.analog.com/en/products/ltc3331.html#product-overview>
- [26] 'LTC3109 Datasheet and Product Info | Analog Devices'. Ημερομηνία πρόσβασης: 20 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.analog.com/en/products/ltc3109.html#product-overview>
- [27] 'LTC3588-1 Datasheet and Product Info | Analog Devices'. Ημερομηνία πρόσβασης: 20 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.analog.com/en/products/ltc3588-1.html>
- [28] 'Materials for Supercapacitor Applications - 1st Edition'. Ημερομηνία πρόσβασης: 26 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://shop.elsevier.com/books/materials-for-supercapacitor-applications/scibioh/978-0-12-819858-2>
- [29] Poonam, K. Sharma, A. Arora, και S. K. Tripathi, 'Review of supercapacitors: Materials and devices', *Journal of Energy Storage*, τ. 21, σσ. 801–825, Φεβρουαρίου 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.01.010.
- [30] 'Supercapacitor', *Wikipedia*. 25 Ιούλιος 2023. Ημερομηνία πρόσβασης: 27 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Supercapacitor&oldid=1167042656#cite_ref-2
- [31] M. Valizadeh Kiamahalleh, S. Sharifzain, G. Najafpour, S. Abdsata, και Suranibuniran, 'Multiwalled carbon nanotubes based nanocomposites for supercapacitors: a review of electrode materials', *Nano*, τ. 07, Μαΐου 2012, doi: 10.1142/S1793292012300022.
- [32] E. Gongadze, S. Petersen, U. Beck, και U. van Rienen, 'Classical Models of the Interface between an Electrode and an Electrolyte'.
- [33] 'Structure-of-double-layer-Models.pdf'. Ημερομηνία πρόσβασης: 28 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.tvu.edu.in/wp-content/uploads/2019/10/Structure-of-double-layer-Models.pdf>
- [34] 'Double layer (surface science)', *Wikipedia*. 23 Μάιος 2023. Ημερομηνία πρόσβασης: 28 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: [https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Double_layer_\(surface_science\)&oldid=1156499386](https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Double_layer_(surface_science)&oldid=1156499386)
- [35] O. Stern, 'Zur Theorie Der Elektrolytischen Doppelschicht', *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, τ. 30, τχ. 21–22, σσ. 508–516, 1924, doi: 10.1002/bbpc.192400182.
- [36] S. Mohapatra, A. Acharya, και G. Roy, 'The role of nanomaterial for the design of supercapacitor', 2012. Ημερομηνία πρόσβασης: 30 Ιούλιος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-role-of-nanomaterial-for-the-design-of-Mohapatra-Acharya/5413923024e1e4e2b8474f2e9394a03b87297f1b>
- [37] K. Naoi και P. Simon, 'New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors', *Electrochemical Society Interface*, τ. 17, Μαρτίου 2008, doi: 10.1149/2.F040811F.

- [38] 'A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications | Request PDF', *ResearchGate*, doi: 10.1016/j.rser.2018.10.026.
- [39] M. S. Halper, 'Supercapacitors: A Brief Overview', 2006.
- [40] Z. S. Iro, C. Subramani, και S. S. Dash, 'A Brief Review on Electrode Materials for Supercapacitor', *International Journal of Electrochemical Science*, τ. 11, τχ. 12, σσ. 10628–10643, Δεκεμβρίου 2016, doi: 10.20964/2016.12.50.
- [41] B. Arumugam, G. Mayakrishnan, S. K. Subburayan Manickavasagam, S. C. Kim, και R. Vanaraj, 'An Overview of Active Electrode Materials for the Efficient High-Performance Supercapacitor Application', *Crystals*, τ. 13, τχ. 7, Art. τχ. 7, Ιουλίου 2023, doi: 10.3390/cryst13071118.
- [42] R. Liang κ.ά., 'Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments', *Nanomaterials (Basel)*, τ. 11, τχ. 5, σ. 1248, Μαΐου 2021, doi: 10.3390/nano11051248.
- [43] S. T. Senthilkumar, V. Sankar, J. Melo, A. Gedanken, και R. Kalai Selvan, 'Carbon-Based Hybrid Composites as Advanced Electrodes for Supercapacitors', στο *Advanced Functional Materials*, 2015, σσ. 399–432. doi: 10.1002/9781118998977.ch9.
- [44] P. Sinha, S. Banerjee, και K. K. Kar, 'Activated Carbon as Electrode Materials for Supercapacitors', στο *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II: Performance*, K. K. Kar, Επιμ., στο Springer Series in Materials Science. , Cham: Springer International Publishing, 2020, σσ. 113–144. doi: 10.1007/978-3-030-52359-6_5.
- [45] Y. Anil Kumar κ.ά., 'Carbon Materials as a Conductive Skeleton for Supercapacitor Electrode Applications: A Review', *Nanomaterials*, τ. 13, τχ. 6, Art. τχ. 6, Ιανουαρίου 2023, doi: 10.3390/nano13061049.
- [46] D. Dong κ.ά., 'High performance aqueous supercapacitor based on nitrogen-doped coal-based activated carbon electrode materials', *Journal of Colloid and Interface Science*, τ. 580, σσ. 77–87, Νοεμβρίου 2020, doi: 10.1016/j.jcis.2020.07.018.
- [47] V. Presser, M. Heon, και Y. Gogotsi, 'Carbide-Derived Carbons – From Porous Networks to Nanotubes and Graphene', *Advanced Functional Materials*, τ. 21, τχ. 5, σσ. 810–833, 2011, doi: 10.1002/adfm.201002094.
- [48] W. Nickel κ.ά., 'Direct synthesis of carbide-derived carbon monoliths with hierarchical pore design by hard-templating', *Journal of Materials Chemistry A*, τ. 2, τχ. 32, σσ. 12703–12707, 2014, doi: 10.1039/C4TA02260B.
- [49] A. M. Holban, A. M. Grumezescu, και E. Andronescu, 'Chapter 10 - Inorganic nanoarchitectonics designed for drug delivery and anti-infective surfaces', στο *Surface Chemistry of Nanobiomaterials*, A. M. Grumezescu, Επιμ., William Andrew Publishing, 2016, σσ. 301–327. doi: 10.1016/B978-0-323-42861-3.00010-8.
- [50] N. Gupta, S. M. Gupta, και S. K. Sharma, 'Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications', *Carbon Lett.*, τ. 29, τχ. 5, σσ. 419–447, Οκτωβρίου 2019, doi: 10.1007/s42823-019-00068-2.
- [51] J. Prasek κ.ά., 'Methods for carbon nanotubes synthesis—review', *J. Mater. Chem.*, τ. 21, τχ. 40, σσ. 15872–15884, Οκτωβρίου 2011, doi: 10.1039/C1JM12254A.

- [52] Z. Zhai κ.ά., 'A review of carbon materials for supercapacitors', *Materials & Design*, τ. 221, σ. 111017, Σεπτεμβρίου 2022, doi: 10.1016/j.matdes.2022.111017.
- [53] Z. Yang κ.ά., 'Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications', *Chem. Rev.*, τ. 115, τχ. 11, σσ. 5159–5223, Ιουνίου 2015, doi: 10.1021/cr5006217.
- [54] Y. B. Tan και J.-M. Lee, 'Graphene for supercapacitor applications', *J. Mater. Chem. A*, τ. 1, τχ. 47, σσ. 14814–14843, Νοεμβρίου 2013, doi: 10.1039/C3TA12193C.
- [55] P. H. Patil, V. V. Kulkarni, και S. A. Jadhav, 'An Overview of Recent Advancements in Conducting Polymer–Metal Oxide Nanocomposites for Supercapacitor Application', *Journal of Composites Science*, τ. 6, τχ. 12, Art. τχ. 12, Δεκεμβρίου 2022, doi: 10.3390/jcs6120363.
- [56] L. Zhou, C. Li, X. Liu, Y. Zhu, Y. Wu, και T. van Ree, '7 - Metal oxides in supercapacitors', στο *Metal Oxides in Energy Technologies*, Y. Wu, Επιμ., στο *Metal Oxides*, Elsevier, 2018, σσ. 169–203. doi: 10.1016/B978-0-12-811167-3.00007-9.
- [57] E. Tanumihardja, W. Olthuis, και A. Van den Berg, 'Ruthenium Oxide Nanorods as Potentiometric pH Sensor for Organs-On-Chip Purposes', *Sensors*, τ. 18, τχ. 9, Art. τχ. 9, Σεπτεμβρίου 2018, doi: 10.3390/s18092901.
- [58] V. Quispe-Garrido, G. A. Cerron-Calle, A. Bazan-Aguilar, J. G. Ruiz-Montoya, E. O. López, και A. M. Baena-Moncada, 'Advances in the design and application of transition metal oxide-based supercapacitors', *Open Chemistry*, τ. 19, τχ. 1, σσ. 709–725, Ιανουαρίου 2021, doi: 10.1515/chem-2021-0059.
- [59] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, και R. Jose, 'Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review', *Nanoscale Adv.*, τ. 1, τχ. 10, σσ. 3807–3835, Οκτωβρίου 2019, doi: 10.1039/C9NA00374F.
- [60] P. Sharma και V. Kumar, 'Study of electrode and electrolyte material of supercapacitor', *Materials Today: Proceedings*, τ. 33, σσ. 1573–1578, Ιανουαρίου 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.694.
- [61] M. Z. Iqbal, S. Zakar, και S. S. Haider, 'Role of aqueous electrolytes on the performance of electrochemical energy storage device', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, τ. 858, σ. 113793, Φεβρουαρίου 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113793.
- [62] R. Ramachandran, F. Wang, R. Ramachandran, και F. Wang, 'Electrochemical Capacitor Performance: Influence of Aqueous Electrolytes', στο *Supercapacitors - Theoretical and Practical Solutions*, IntechOpen, 2017. doi: 10.5772/intechopen.70694.
- [63] K. D. Verma, P. Sinha, S. Banerjee, K. K. Kar, και M. K. Ghorai, 'Characteristics of Separator Materials for Supercapacitors', στο *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I: Characteristics*, K. K. Kar, Επιμ., στο *Springer Series in Materials Science*, Cham: Springer International Publishing, 2020, σσ. 315–326. doi: 10.1007/978-3-030-43009-2_11.
- [64] TechTalks, 'Characterization of materials: What techniques are used?', ATRIA Innovation. Ημερομηνία πρόσβασης: 8 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.atriainnovation.com/en/characterization-of-materials-what-techniques-are-used/>

- [65] 'What is Raman Spectroscopy? - HORIBA'. Ημερομηνία πρόσβασης: 10 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.horiba.com/usa/scientific/technologies/raman-imaging-and-spectroscopy/raman-spectroscopy/>
- [66] W. W. Liu, C. wei Lai, N. N. Zulkepli, C.-S. Khe, U. Hashim, και H. C. Lee, 'Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization', παρουσιάστηκε στο AIP Conference Proceedings, Οκτωβρίου 2017, σ. 150002. doi: 10.1063/1.5005764.
- [67] I. Denmark, A. Khan, T. Scifres, T. Viswanathan, F. Watanabe, και N. Siraj, 'Synthesis and Characterization of Supercapacitor Materials from Soy', *Electrochem*, τ. 2, τχ. 4, Art. τχ. 4, Δεκεμβρίου 2021, doi: 10.3390/electrochem2040034.
- [68] 'Scanning Electron Microscopy (SEM)', Techniques. Ημερομηνία πρόσβασης: 10 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- [69] 'Κρυσταλλογραφία ακτίνων Χ', *Βικιπαίδεια*. 11 Ιούνιος 2023. Ημερομηνία πρόσβασης: 8 Αύγουστος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: https://el.wikipedia.org/w/index.php?title=%CE%9A%CF%81%CF%85%CF%83%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%BF%CE%B3%CF%81%CE%B1%CF%86%CE%AF%CE%B1_%CE%B1%CE%BA%CF%84%CE%AF%CE%BD%CF%89%CE%BD_%CE%A7&oldid=10087603
- [70] C. Ayieko, R. Musembi, A. Ogacho, B. Aduda, B. Muthoka, και P. Jain, 'Controlled Texturing of Aluminum Sheet for Solar Energy Applications', *Advances in Materials Physics and Chemistry*, τ. 05, σσ. 458–466, Ιανουαρίου 2015, doi: 10.4236/ampc.2015.511046.
- [71] L. Stobinski κ.ά., 'Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods', *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, τ. 195, σσ. 145–154, Αυγούστου 2014, doi: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.
- [72] Y. Yao, 'Energy harvesting from ship vibration', University of British Columbia, 2006. doi: 10.14288/1.0065605.
- [73] 'Understanding How a Voltage Regulator Works | Analog Devices'. Ημερομηνία πρόσβασης: 26 Σεπτέμβριος 2023. [Έκδοση σε ψηφιακή μορφή]. Διαθέσιμο στο: <https://www.analog.com/en/technical-articles/how-voltage-regulator-works.html>