



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

Σύνθεση και χαρακτηρισμός πυκνωτών
ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας (EDLC) με
χρήση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΥΔΙΑΣ ΓΙΑΛΑΜΑ

Διπλωματούχου Φυσικού Ε.Κ.Π.Α

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ

Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2024



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

Σύνθεση και χαρακτηρισμός πυκνωτών
ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας (EDLC) με
χρήση νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΛΥΔΙΑΣ ΓΙΑΛΑΜΑ

Διπλωματούχου Φυσικού Ε.Κ.Π.Α

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Μ. ΜΠΟΥΡΟΥΣΙΑΝ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Κ. ΚΟΛΛΙΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2024

Ευχαριστίες

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του Τμήματος Φυσικοχημείας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε "Δημόκριτος". Η επιτυχής ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας διευκολύνθηκε σημαντικά από την πολύτιμη υποστήριξη και καθοδήγηση του κ. Μιρτάτ Μπουρουσιάν, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π. Η εμπιστοσύνη του και η άριστη συνεργασία του ήταν καθοριστικές για αυτή την εργασία.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλονται επίσης στον κ. Διονύση Καρούσο, μεταδιδακτορικό ερευνητικό συνεργάτη στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", για την αμέριστη υποστήριξή του και τις ώρες που αφιέρωσε για την καθοδήγηση αυτής της έρευνας. Επιπλέον, ευχαριστίες εκφράζονται στον κ. Ευάγγελο Φάββα, ερευνητή Β στο Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. "Δημόκριτος", ο οποίος ήταν επιστημονικά υπεύθυνος για την παρούσα μελέτη.

Ευχαριστίες εκφράζονται στον κ. Θεοδωρακόπουλο Γεώργιο για τη συνεχή καθοδήγηση και βοήθεια κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, στον ερευνητικό συνεργάτη κ. Πιλάτο Γεώργιο για την εργασία του στην έψηση του υλικού για την παραγωγή ηλεκτροδίων και στον ερευνητικό συνεργάτη κ. Κατσαρό Φώτη για τη βοήθειά του στη χρήση του ποτενσιοστάτη.

Τέλος, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται στην κα. Κόλλια Κωνσταντίνα, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π και στον κ. Κυρίτση Απόστολο, Καθηγητή της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών Ε.Μ.Π για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή. Η συμμετοχή τους αποτελεί σημαντική τιμή.

~Αυδία Γιαλαμά

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι η παρασκευή και ο χαρακτηρισμός πυκνωτών ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας (EDLC) σε μορφή coin cell με νανοϋλικά άνθρακα. Αρχικά, αναφέρονται μέθοδοι αποθήκευσης ενέργειας, όπως μπαταρίες, συμβατικοί πυκνωτές και υπερπυκνωτές, και συγκρίνονται οι επιδόσεις τους. Αναλύονται οι αρχές λειτουργίας και η δομή των EDLC, συμπεριλαμβανομένων των υλικών ηλεκτροδίων, των ηλεκτρολυτών και των διαχωριστών. Εξετάζονται παράμετροι όπως χωρητικότητα, ενεργειακή πυκνότητα και πυκνότητα ισχύος.

Χρησιμοποιήθηκε ποτενσιοστάτης για τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των EDLC. Στο πειραματικό τμήμα, περιγράφεται η παρασκευή των EDLC. Τα νανοϋλικά άνθρακα- CNT (νανοσωλήνες άνθρακα) και GNP (νανοπλακίδια γραφενίου)- τροποποιήθηκαν για αύξηση της ειδικής επιφάνειας και των πόρων, και αναμείχθηκαν με PVA (πολυβινυλική αλκοόλη) για τη δημιουργία ξηρού πηκτώματος, το οποίο απανθρακώθηκε. Οι αερογέλες άνθρακα παρασκευάστηκαν από κολλοειδές διάλυμα (sol) που μετατράπηκε σε gel και λυοφιλιώθηκε για να δημιουργηθούν πόροι. Το xero-gel πυρολύθηκε στους 400°C για την παραγωγή αερογελών που χρησιμοποιήθηκαν ως ενεργός ουσία στα ηλεκτρόδια.

Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων, το ενεργό υλικό άνθρακα αναμείχθηκε με Carbon Black και PVDF (πολυβινυλιδένιο φθορίδιο) για τη δημιουργία πάστας σε αναλογία 8:1:1. Η πάστα εφαρμόστηκε σε αγωγίμο υπόστρωμα αλουμινίου και στερεοποιήθηκε με αντιστροφή φάσης. Στη συνέχεια, τα ηλεκτρόδια κόπηκαν σε δίσκους διαμέτρου 12mm και χρησιμοποιήθηκαν για τη συναρμολόγηση των coin cell. Τα coin cell αποτελούνταν από τα ηλεκτρόδια και εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη πορώδες διαχωριστικό δισκίο και συναρμολογήθηκαν με πρέσα. Υποβλήθηκαν σε γαλβανοστατική φόρτιση-εκφόρτιση και μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας με ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄ (θειικό οξύ).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έφτασαν μια μέγιστη ειδική χωρητικότητα ίση με 88 F/g. Η έρευνα προτείνει βελτίωση των ηλεκτροδίων με ντόπινγκ, ανάμιξη διαφορετικών ενεργών υλικών και δημιουργία μη συμμετρικών coin cells.

Abstract

The aim of this study is the preparation and characterization of Electric Double-Layer Capacitors (EDLC) coin cells with carbon nanomaterials. Initially, energy storage methods such as batteries, conventional capacitors and supercapacitors are reported and their performance is compared. The operating principles and structure of EDLC are analysed, including electrode materials, electrolytes and separators. Parameters such as capacitance, energy density and power density are considered.

A potentiostat was used for the electrochemical characterization of EDLC. In the experimental section, the preparation of EDLC is described. Carbon nanomaterials - CNT (carbon nanotubes) and GNP (graphene nanoplatelets) -were modified to increase surface area and porosity, and mixed with PVA (polyvinyl alcohol) to form a dry gel, which was carbonized to produce activated carbon materials. The carbon aerogel was prepared from colloidal solution (sol) that was converted to gel and lyophilized to create pores. The xero-gel was pyrolysed at 400°C to produce aerogels that were used as the active substance in the electrodes.

To prepare the electrodes, activated carbon material was mixed with Carbon Black and PVDF (polyvinylidene fluoride) to create a paste in a ratio of 8:1:1. The paste was applied to a conductive aluminium substrate and solidified by phase inversion. The electrodes were then cut into discs with a 12 mm diameter and used to assemble the coin cells. The coin cells consisted of the electrodes and electrolyte-impregnated porous separator wafer and were assembled by press. They were subjected to galvanostatic charge-discharge and cyclic voltammetry measurements with 1M H₂SO₄ (sulfuric acid) electrolyte.

The measurement results reached a maximum specific capacitance equal to 88 F/g. The research suggests improving the electrodes by doping, mixing different active materials, and creating non-symmetric coin cells.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες	4
Περίληψη	5
Abstract	6
I. Θεωρητικό Μέρος.....	10
1. Τύποι Αποθήκευσης Ενέργειας	11
1.1 Μπαταρίες.....	11
1.2 Συμβατικοί Πυκνωτές.....	12
1.3 Υπερπυκνωτές.....	15
1.4 Σύγκριση των υπερπυκνωτών, των μπαταριών και των συμβατικών πυκνωτών	16
1.4.1 Σύγκριση υπερπυκνωτών με μπαταρίες.....	16
1.4.2 Σύγκριση με συμβατικούς πυκνωτές	17
2. Αρχές Λειτουργίας των EDLC	20
2.1 Δομή των EDLCs.....	21
2.1.1 Υλικά ηλεκτροδίων.....	22
2.1.2 Ηλεκτρολύτες.....	23
2.1.3 Διαχωριστής.....	24
2.2 Παράμετροι ηλεκτροχημικής απόδοσης των EDLC	24
2.2.1 Χωρητικότητα (C)	24
2.2.2 Πυκνότητα ενέργειας (E).....	25
2.2.3 Πυκνότητα ισχύος (P).....	25
2.2.4. Κύκλος ζωής.....	26
2.3 Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα για τα ηλεκτρόδια των EDLC	26
2.3.1 Ενεργός άνθρακας.....	27
2.3.2 CNTs	27
2.3.3 Γραφένιο	28
2.3.4 Σύνθετα υλικά άνθρακα/οξειδίων μετάλλων και άνθρακα/αγώγιμων πολυμερών.....	28
3. Κυκλική βολταμμετρία για τον χαρακτηρισμό των EDLC	29
3.1 Αρχές και ρύθμιση	29
3.2 Χαρακτηρισμός των EDLC με CV.....	30
3.2.1 Ειδική χωρητικότητα	30
3.2.2 Πυκνότητα ενέργειας και ισχύος	30
3.2.3 Επιδράσεις του ρυθμού σάρωσης	30

3.2.4 Πλεονεκτήματα της CV στον χαρακτηρισμό των EDLCs και προβληματισμοί.....	31
3.3 Φαρανταϊκό ρεύμα στην κυκλική βολταμετρία.....	31
3.3.1 Αρχές του φαρανταϊκού ρεύματος.....	32
3.3.2 Διάκριση μεταξύ φαρανταϊκών και χωρητικών ρευμάτων.....	32
3.3.3 Μέθοδοι απομόνωσης του φαρανταϊκού ρεύματος.....	32
3.3.4 Εφαρμογές και σημασία.....	33
4. Γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση των EDLCs.....	33
5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης.....	35
5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM).....	35
5.1.1 Αρχή λειτουργίας.....	36
5.1.2 Απεικόνιση και ανάλυση.....	36
5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM).....	37
5.2.1 Αρχή λειτουργίας.....	38
5.2.2 Απεικόνιση και ανάλυση.....	39
5.3 Συγκριτική ανάλυση των SEM και TEM.....	39
6. BET, TPV και MPV.....	40
6.1 Επιφάνεια BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	40
6.2 Συνολικός όγκος πόρων (Total Pore Volume, TPV).....	40
6.3 Όγκος πόρων πλέγματος (Matrix Pore Volume, MPV).....	40
II. Πειραματικό Μέρος.....	42
7. Παρασκευή και χαρακτηρισμός EDLC.....	43
7.1 Πρώτη μέθοδος παρασκευής αερογέλης άνθρακα για τη σύνθεση ηλεκτροδίων.....	43
7.2 Δεύτερη μέθοδος παρασκευής ενεργού υλικού για τη σύνθεση ηλεκτροδίων.....	50
7.3 Παρασκευή ηλεκτροδίων πάστας άνθρακα (carbon paste electrode).....	51
7.3 Μορφολογία νανοσωματιδίων άνθρακα.....	55
7.4 Προετοιμασία ηλεκτρολύτη 1M, 3M και 6M KOH.....	58
7.5 Διαδικασία συναρμολόγησης των coin cells.....	59
8. Χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων EDLC.....	62
8.1 Πειραματική διάταξη ποτενσιοστάτη.....	62
8.2 Αποτελέσματα Γαλβανοστατικής φόρτισης εκφόρτισης και CV.....	63
8.3 Συνοπτικά αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας.....	78
9. Συμπεράσματα-Προτάσεις.....	81

I. Θεωρητικό Μέρος

1. Τύποι Αποθήκευσης Ενέργειας

1.1 Μπαταρίες

Οι μπαταρίες χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες ως τρόπος αποθήκευσης ενέργειας. Μια τυπική μπαταρία αποτελείται από ένα ή περισσότερα στοιχεία που χρησιμοποιούν χημικές αντιδράσεις για να διευκολύνουν τη ροή των ηλεκτρονίων. Βυθίζοντας ανόμοια μέταλλα ή μεταλλικές ενώσεις (ηλεκτρόδια) σε ένα σύστημα που οδηγεί ιόντα (ηλεκτρολύτης), μια μπαταρία λειτουργεί ως δεξαμενή ηλεκτρικής ενέργειας με τη μορφή χημικής ενέργειας. Αυτό δημιουργεί μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων, με αποτέλεσμα μια διαδικασία που ονομάζεται αντίδραση οξειδοαναγωγής [1].

Όταν συνδέεται ένα φορτίο, τα ηλεκτρόνια ρέουν από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο, παράγοντας ηλεκτρική ενέργεια, η οποία ονομάζεται εκφόρτιση. Για να επαναφορτιστεί η μπαταρία, εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό για να επιστρέψουν τα ηλεκτρόνια στις αρχικές τους θέσεις, πράγμα που ονομάζεται φόρτιση. Το αρνητικό ηλεκτρόδιο ονομάζεται άνοδος, ενώ το θετικό ονομάζεται κάθοδος. Για να αποφευχθεί ο επανασυνδυασμός ιόντων, ένας ιοντο-διαπερατός διαχωριστής τοποθετείται συνήθως μεταξύ των ηλεκτροδίων στον ηλεκτρολύτη [1].

Τα συστήματα αποθήκευσης ενέργειας παρουσιάστηκαν ήδη από τη δεκαετία του 1740 κατά τη διάρκεια των πρώτων ερευνών της ηλεκτρικής ενέργειας του Benjamin Franklin. Ωστόσο, τα στοιχεία δείχνουν ότι οι αναφορές στην αποθήκευση ηλεκτρικής ενέργειας προϋπήρχαν, όπως σε ινδουιστικές γραφές πριν από χιλιάδες χρόνια. Ο όρος «μπαταρία» επινοήθηκε από τον Benjamin Franklin το 1748, αν και έχουν βρεθεί από αρχαιολόγους υλικά που χρονολογούνται 2000 χρόνια πίσω και μπορεί να αντιπροσωπεύουν πρωτόγονες μπαταρίες (λ.χ η μπαταρία της Βαγδάτης).

Η άνοδος των ηλεκτροκίνητων οχημάτων στα τέλη του 19ου και στις αρχές του 20ού αιώνα έδωσε ώθηση στην περαιτέρω ανάπτυξη των τεχνολογιών αποθήκευσης ενέργειας. Σήμερα, η ευρεία χρήση φορητών ηλεκτρονικών συσκευών και η στροφή προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας έχουν αυξήσει σημαντικά τη ζήτηση για μπαταρίες. Η τεχνολογία των μπαταριών εξακολουθεί να

εξελίσσεται, με τη συνεχιζόμενη παγκόσμια έρευνα να επικεντρώνεται στα υλικά για την ανάπτυξη πιο αποδοτικών και περιβαλλοντικά φιλικών επιλογών.

Οι μπαταρίες μπορούν γενικά να κατηγοριοποιηθούν σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς μπαταρίες, όπως οι μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα, οι αλκαλικές μπαταρίες διοξειδίου του μαγγανίου και οι μη αναστρέψιμες μπαταρίες λιθίου, είναι σχεδιασμένες για μία μόνο χρήση και δεν επαναφορτίζονται. Οι δευτερογενείς μπαταρίες, όπως οι μπαταρίες ιόντων λιθίου, οι μπαταρίες μολύβδου-οξέος, οι μπαταρίες νικελίου-καδμίου και οι μπαταρίες νικελίου-υδριδίου μετάλλου, μπορούν να επαναφορτιστούν και να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένα. Αυτές οι δευτερογενείς μπαταρίες χρησιμοποιούνται σε διάφορες ηλεκτρονικές συσκευές, ηλεκτρικά οχήματα και συστήματα αποθήκευσης ενέργειας δικτύου. [1].

1.2 Συμβατικοί Πυκνωτές

Οι πυκνωτές αποτελούν ένα συναρπαστικό παράδειγμα για το πώς, μέσα σε 250 χρόνια τεχνικής προόδου, ακόμη και οι πιο βασικές συσκευές, που αποτελούνται από έναν μονωτή μεταξύ δύο αγωγών, μπορούν να εξελιχθούν σε πολύπλοκες συσκευές. Η εφεύρεση του βάζου Leyden (Εικόνα 1) τον Οκτώβριο του 1745 από τον Γερμανό Ewald Georg von Kleist αποδίδεται συνήθως η απαρχή της τεχνολογίας των πυκνωτών. Ο Pieter van Musschenbroek, ένας Ολλανδός φυσικός, ανακάλυψε επίσης το βάζο Leyden το 1746.

Το αρχικό βάζο Leyden κατασκευάστηκε από ένα στενόλαιμο βάζο μερικώς γεμάτο με νερό, με ένα ηλεκτρικό καλώδιο που περνούσε μέσα από ένα φελλό στο λαιμό του μπουκαλιού προς το νερό. Τα χέρια του von Kleist λειτουργούσαν ως το εξωτερικό ηλεκτρόδιο. Φορτίζοντας το βάζο με μια ηλεκτροστατική γεννήτρια συνδεδεμένη με το νερό, ο von Kleist δέχθηκε ένα επώδυνο σοκ όταν άγγιξε το καλώδιο στο νερό ενώ κρατούσε το βάζο. Το ολλανδικό βάζο Leyden χρησιμοποιούσε ένα ηλεκτρόδιο από φύλλο αλουμινίου στην εξωτερική επιφάνεια, δημιουργώντας έναν πραγματικό πυκνωτή [2].



Εικόνα 1: Βάζο Leyden φτιαγμένο από μπουκάλι κρασιού, αγγλικό, γύρω στο 1785. Συλλογή ιστορικών επιστημονικών οργάνων, Πανεπιστήμιο Χάρβαρντ, DW0020 [3]

Ο Benjamin Franklin,, απέδειξε ότι το νερό δεν αποτελούσε βασικό συστατικό του βάζου, σε αντίθεση με την αρχική πεποίθηση των εφευρετών. Δημιούργησε με επιτυχία επίπεδους πυκνωτές χρησιμοποιώντας ένα φύλλο γυαλιού μεταξύ ηλεκτροδίων από φύλλο αλουμινίου.

Ο Michael Faraday συνέβαλε σημαντικά στην τεχνολογία των πυκνωτών εισάγοντας τις έννοιες όπως η διηλεκτρική σταθερά και εφηύρε τους πρώτους πρακτικούς πυκνωτές [2].

Οι πυκνωτές αποτελούνται από δύο αγώγιμα ηλεκτρόδια που χωρίζονται από ένα διηλεκτρικό υλικό. Όταν εφαρμόζεται τάση στον πυκνωτή, φορτία αντίθετης πολικότητας συσσωρεύονται στις επιφάνειες κάθε ηλεκτροδίου. Το διηλεκτρικό εμποδίζει τα φορτία αυτά να έρθουν σε επαφή, δημιουργώντας ένα ηλεκτρικό πεδίο που επιτρέπει στον πυκνωτή να αποθηκεύει ενέργεια [4].

Η χωρητικότητα, C , ενός πυκνωτή ορίζεται ως ο λόγος του φορτίου, Q , που αποθηκεύεται σε μια πλάκα προς την τάση, V , στις πλάκες:

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.2.1)$$

Η μονάδα της χωρητικότητας είναι το φαραντ (F), το οποίο είναι μια μεγάλη μονάδα, οπότε οι πρακτικοί πυκνωτές μετρώνται συνήθως σε μικροφαραντ (μF), νανοφαραντ (nF) ή πικοφαραντ (pF).

Όταν μια τάση, V , εφαρμόζεται στις πλάκες ενός πυκνωτή, δημιουργείται ένα ηλεκτρικό πεδίο, E , στο διηλεκτρικό υλικό. Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο αποθηκεύει ενέργεια και η ποσότητα της ενέργειας, U , που αποθηκεύεται σε έναν πυκνωτή δίνεται από τη σχέση:

$$U = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.2.2)$$

Το διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των πλακών ενός πυκνωτή επηρεάζει τη χωρητικότητά του. Ένα διηλεκτρικό είναι ένα μονωτικό υλικό που μπορεί να πολωθεί από ένα ηλεκτρικό πεδίο. Όταν το διηλεκτρικό τοποθετείται σε ηλεκτρικό πεδίο, μειώνει το πεδίο εντός του πυκνωτή, επιτρέποντας στον πυκνωτή να αποθηκεύει περισσότερο φορτίο για δεδομένη τάση. Η αποτελεσματικότητα ενός διηλεκτρικού περιγράφεται από τη διηλεκτρική σταθερά του, κ . Η χωρητικότητα, C , με ένα διηλεκτρικό είναι:

$$C = \kappa \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (1.2.3)$$

Όπου ϵ_0 είναι η διαπερατότητα του κενού, A είναι το εμβαδόν μιας από τις πλάκες και d είναι η απόσταση μεταξύ των πλακών.

Σύμφωνα με τους Westerlund και Ekstam, ένα πιο ολοκληρωμένο μοντέλο ενός πυκνωτή περιλαμβάνει την εξέταση της κλασματικής παραγωγού της τάσης. Αυτή η προσέγγιση λαμβάνει υπόψη τη διηλεκτρική απορρόφηση, ένα φαινόμενο κατά το οποίο ο πυκνωτής «θυμάται» προηγούμενες τάσεις στις οποίες έχει υποβληθεί. Το προτεινόμενο μοντέλο βασίζεται στον εμπειρικό νόμο του Curie του 1889, ο οποίος συσχετίζει το ρεύμα που διαρρέει τον πυκνωτή με μια κλασματική δύναμη του χρόνου:

$$i(t) = \frac{U_0}{h_1 t^n} \quad (1.2.4)$$

Όπου h_1 και n σταθερές, και $0 < n < 1$ [5].

Σε αυτό το μοντέλο, η σύνθετη αντίσταση, $Z(i\omega)$, ενός πυκνωτή δίνεται από τη σχέση:

$$Z(i\omega) = \frac{1}{(i\omega)^n C} \quad (1.2.5)$$

Αυτό δείχνει ότι η συμπεριφορά του πυκνωτή είναι δυναμική, με την εφαιπόμενη απωλειών να είναι ανεξάρτητη της συχνότητας, αντανακλώντας τις απώλειες τριβής στο διηλεκτρικό υλικό [5].

Στις πρακτικές εφαρμογές, οι πυκνωτές χρησιμοποιούνται για διάφορους σκοπούς, όπως φίλτράρισμα, σύζευξη και αποσύζευξη σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Το δυναμικό μοντέλο που περιγράφεται από τους Westerlund και Ekstam παρέχει μια πιο ακριβή αναπαράσταση των πραγματικών πυκνωτών, ιδίως όταν πρόκειται για σήματα υψηλής συχνότητας ή για μακροχρόνια αποθήκευση ενέργειας [5].

Η κατανόηση της φυσικής των πυκνωτών μέσω τόσο του κλασικού όσο και του δυναμικού μοντέλου επιτρέπει στους μηχανικούς να σχεδιάζουν πιο αξιόπιστα και αποδοτικά ηλεκτρονικά εξαρτήματα και συστήματα.

1.3 Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές, γνωστοί και ως ηλεκτροχημικοί πυκνωτές, αποτελούν σημαντική πρόοδο στην τεχνολογία αποθήκευσης ενέργειας. Συνδυάζουν τις δυνατότητες ταχείας φόρτισης-εκφόρτισης των συμβατικών πυκνωτών με την υψηλότερη ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας.

Οι υπερπυκνωτές αποθηκεύουν ενέργεια μέσω ενός συνδυασμού ηλεκτροστατικών και ηλεκτροχημικών διεργασιών. Αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια που χωρίζονται από έναν ηλεκτρολύτη, παρόμοια με τις μπαταρίες. Σε αντίθεση με τις μπαταρίες, οι υπερπυκνωτές αποθηκεύουν ενέργεια στο διπλό ηλεκτρικό στρώμα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μεταξύ του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολύτη. Αυτός ο μοναδικός μηχανισμός αποθήκευσης επιτρέπει στους υπερπυκνωτές να επιτυγχάνουν υψηλές τιμές χωρητικότητας, που συνήθως μετριοούνται σε φαραντ, χιλιάδες φορές μεγαλύτερες από τους συμβατικούς πυκνωτές.

Οι υπερπυκνωτές μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις κύριους τύπους με βάση τους μηχανισμούς αποθήκευσης ενέργειας:

Πυκνωτές ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας (Electric Double-Layer Capacitors, EDLCs): Αυτοί βασίζονται στο διαχωρισμό των φορτίων σε ένα διπλό στρώμα στη διεπιφάνεια μεταξύ της επιφάνειας ενός αγωγίμου ηλεκτροδίου και ενός ηλεκτρολύτη. Χρησιμοποιούν υλικά με μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως ο ενεργός άνθρακας, για να επιτύχουν υψηλή χωρητικότητα [6][7][8].

Ψευδοπυκνωτές: Αυτοί αποθηκεύουν ενέργεια μέσω γρήγορων και αντιστρεπτών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Υλικά όπως τα οξειδία μετάλλων μετάπτωσης ή τα αγωγά πολυμερή χρησιμοποιούνται συνήθως σε ψευδοπυκνωτές λόγω της ικανότητάς τους να υφίστανται φαρανταϊκές αντιδράσεις [6][7][8].

Υβριδικοί πυκνωτές: Αυτοί συνδυάζουν τις ιδιότητες τόσο των EDLC όσο και των ψευδοπυκνωτών, χρησιμοποιώντας υλικά άνθρακα υψηλής ειδικής επιφάνειας για την ενίσχυση τόσο της ενέργειας όσο και της πυκνότητας ισχύος [6][7][8].

Οι υπερπυκνωτές έχουν πολλά βασικά πλεονεκτήματα απόδοσης. Η πυκνότητα ισχύος τους είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη των μπαταριών, επιτρέποντάς τους να παρέχουν γρήγορες εκρήξεις ενέργειας. Μπορούν να φορτίζονται και να εκφορτίζονται γρήγορα, συχνά μέσα σε δευτερόλεπτα, και έχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, που συχνά υπερβαίνει το ένα εκατομμύριο κύκλους. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τους υπερπυκνωτές ιδανικούς για εφαρμογές που απαιτούν συχνή, ταχεία παροχή ενέργειας και μακροπρόθεσμη αξιοπιστία.

1.4 Σύγκριση των υπερπυκνωτών, των μπαταριών και των συμβατικών πυκνωτών

1.4.1 Σύγκριση υπερπυκνωτών με μπαταρίες

Ενώ οι μπαταρίες αποθηκεύουν ενέργεια μέσω χημικών αντιδράσεων, οι υπερπυκνωτές βασίζονται σε φυσικό διαχωρισμό φορτίου. Αυτή η θεμελιώδης διαφορά έχει ως αποτέλεσμα διαφορετικά χαρακτηριστικά απόδοσης. Οι μπαταρίες έχουν συνήθως υψηλότερες πυκνότητες ενέργειας, γεγονός που τις καθιστά κατάλληλες για εφαρμογές που απαιτούν συνεχή παραγωγή ενέργειας για μεγάλα χρονικά διαστήματα, όπως σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και ηλεκτρικά οχήματα.

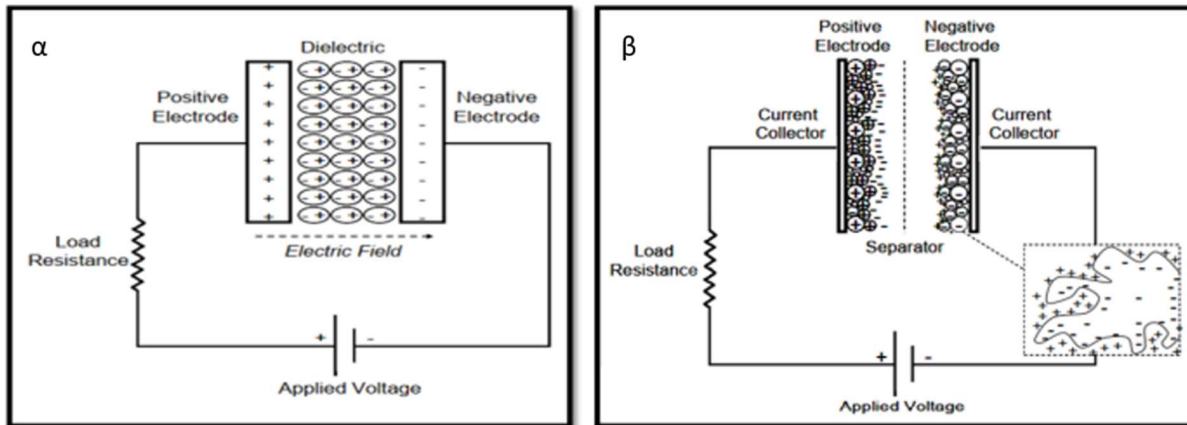
Ωστόσο, οι μπαταρίες έχουν περιορισμούς όσον αφορά την πυκνότητα ισχύος και τη διάρκεια ζωής των κύκλων. Μπορούν να αποδώσουν υψηλή ενέργεια, αλλά με βραδύτερο ρυθμό σε σύγκριση με τους υπερπυκνωτές. Επιπλέον, οι μπαταρίες έχουν περιορισμένο αριθμό κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης, που γενικά κυμαίνονται από 150 έως 1500 κύκλους, ανάλογα με τον τύπο και τις συνθήκες χρήσης. Με την πάροδο του χρόνου, οι μπαταρίες υποβαθμίζονται, οδηγώντας σε μειωμένη χωρητικότητα και απόδοση.

Αντίθετα, οι υπερπυκνωτές υπερέχουν σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή πυκνότητα ισχύος και γρήγορους κύκλους. Μπορούν να αποδίδουν γρήγορα μεγάλα ποσά ισχύος, γεγονός που είναι απαραίτητο για εφαρμογές όπως η αναγεννητική πέδηση σε υβριδικά οχήματα και η εξομάλυνση ισχύος σε συστήματα ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η μεγάλη διάρκεια ζωής τους εξασφαλίζει ανθεκτικότητα και μειώνει την ανάγκη για συχνές αντικαταστάσεις, προσφέροντας εξοικονόμηση κόστους και περιβαλλοντικά οφέλη μακροπρόθεσμα.

1.4.2 Σύγκριση με συμβατικούς πυκνωτές

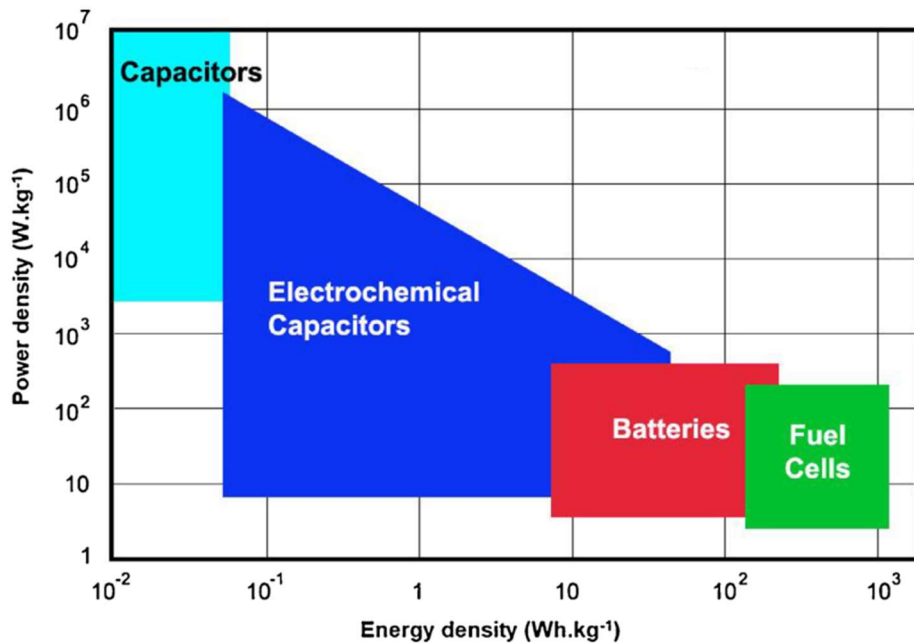
Οι συμβατικοί πυκνωτές αποθηκεύουν ενέργεια ηλεκτροστατικά, με ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας που μετριέται σε μF ή mF . Χαρακτηρίζονται από την ικανότητά τους να φορτίζονται και να εκφορτίζονται σχεδόν ακαριαία, καθιστώντας τους κατάλληλους για εφαρμογές παροχής ενέργειας και φιλτραρίσματος υψηλής ταχύτητας σε ηλεκτρονικά κυκλώματα. Ωστόσο, η χωρητικότητά τους για αποθήκευση ενέργειας είναι περιορισμένη σε σύγκριση με τους υπερπυκνωτές.

Οι υπερπυκνωτές γεφυρώνουν το χάσμα μεταξύ των συμβατικών πυκνωτών και των μπαταριών. Ενώ οι συμβατικοί πυκνωτές έχουν πολύ υψηλή πυκνότητα ισχύος, στερούνται σημαντικής ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας. Οι υπερπυκνωτές, από την άλλη πλευρά, προσφέρουν πολύ μεγαλύτερη χωρητικότητα, επιτρέποντάς τους να αποθηκεύουν περισσότερη ενέργεια, ενώ παράλληλα παρέχουν δυνατότητες γρήγορης φόρτισης και εκφόρτισης.



Εικόνα 2: (α) Συμβατικός πυκνωτής: θετικά και αρνητικά ηλεκτρόδια που χωρίζονται από ένα διηλεκτρικό, δημιουργώντας ηλεκτρικό πεδίο υπό εφαρμοζόμενη τάση. (β) Υπερπυκνωτής: ηλεκτρόδια με συλλέκτες ρεύματος και διαχωριστή, σχηματίζοντας ηλεκτρικά διπλά στρώματα για μεγαλύτερη αποθήκευση ενέργειας [4].

Η κατασκευή των υπερπυκνωτών περιλαμβάνει υλικά ηλεκτροδίων υψηλής επιφάνειας, όπως ο ενεργός άνθρακας, τα οποία αυξάνουν τη χωρητικότητα παρέχοντας μεγαλύτερη επιφάνεια για τη συσσώρευση φορτίου. Αυτός ο σχεδιασμός επιτρέπει στους υπερπυκνωτές να επιτυγχάνουν τιμές χωρητικότητας που υπερβαίνουν κατά πολύ αυτές των συμβατικών πυκνωτών, καθιστώντας τους κατάλληλους για εφαρμογές που απαιτούν τόσο υψηλή ενέργεια όσο και υψηλή ισχύ.



Εικόνα 3: Διάγραμμα Ragone: Πυκνότητα ισχύος ως συνάρτηση της ενεργειακής πυκνότητας για διάφορες ενεργειακές συσκευές [9].

Όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 3, οι μπαταρίες μπορούν να επιτύχουν ενεργειακή πυκνότητα έως και 150 Wh/kg, η οποία είναι περίπου δέκα φορές υψηλότερη από εκείνη των υπερπυκνωτών. Ωστόσο, όσον αφορά την πυκνότητα ισχύος, οι μπαταρίες υπολείπονται των υπερπυκνωτών, φθάνοντας συνήθως μόνο σε περίπου 200 W/kg - περίπου είκοσι φορές λιγότερο από την προβλεπόμενη απόδοση των ηλεκτροχημικών πυκνωτών.

Επιπλέον, οι μπαταρίες αντιμετωπίζουν αρκετούς περιορισμούς, όπως σημαντική πτώση της απόδοσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, περιορισμένους κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης, υψηλό κόστος διαχείρισης και μικρή διάρκεια ζωής. Επί του παρόντος, οι υπερπυκνωτές δεν είναι σε θέση να αντικαταστήσουν πλήρως την τεχνολογία των μπαταριών, αλλά μπορούν να τη συμπληρώσουν παρέχοντας το στιγμιαίο ρεύμα που απαιτείται για τη μείωση του φορτίου της μπαταρίας κατά τη διάρκεια προσωρινών και σύντομων απωλειών ισχύος.

Οι EDLC μπορούν επίσης να εγκατασταθούν παράλληλα με μονάδες μπαταριών μεγάλης κλίμακας για την αντιστάθμιση βραχυπρόθεσμων διακοπών, μειώνοντας σημαντικά την επιβάρυνση των μπαταριών. Στόχος αποτελεί η βελτίωση της ενεργειακής πυκνότητας των

υπερπυκνωτών, διατηρώντας παράλληλα τη σταθερότητα των κύκλων, την υψηλή πυκνότητα ισχύος και τις δυνατότητες ταχείας φόρτισης/εκφόρτισης [10].

2. Αρχές Λειτουργίας των EDLC

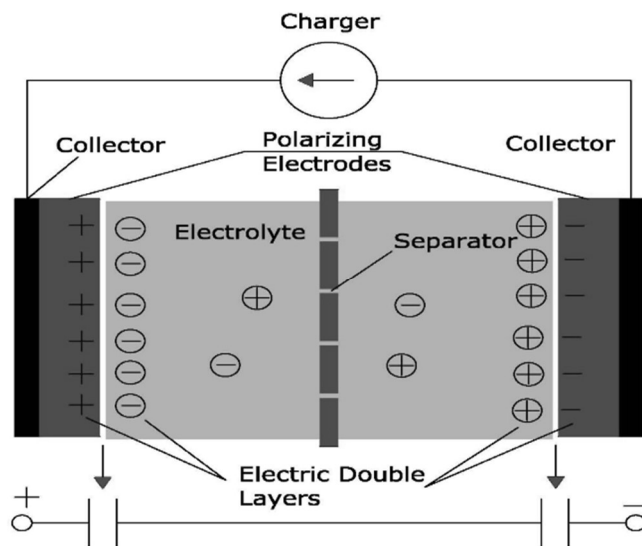
Τα ηλεκτροχημικά συστήματα αποθήκευσης ενέργειας διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στην αντιμετώπιση των προκλήσεων που σχετίζονται με την αποθήκευση και τη διανομή ενέργειας από ανανεώσιμες πηγές όπως η ηλιακή και η αιολική, καθώς και στα ηλεκτρικά και υβριδικά οχήματα. Μεταξύ των διαφόρων ηλεκτροχημικών συσκευών αποθήκευσης ενέργειας (Energy Storage Devices, ESD), οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες υψηλής ενέργειας έχουν υιοθετηθεί ευρέως λόγω της σχετικά υψηλής ενεργειακής πυκνότητας και του λογικού κόστους. Μια άλλη κατηγορία, οι ηλεκτροχημικοί πυκνωτές (Electrochemical Capacitors, EC), οι οποίοι περιλαμβάνουν τους EDLC, κερδίζει έδαφος για υψηλής ισχύος εφαρμογές, με στόχο τη γεφύρωση του χάσματος μεταξύ των παραδοσιακών πυκνωτών και των τεχνολογιών μπαταριών.

Σε ένα σύστημα EC, η αποθήκευση φορτίου πραγματοποιείται είτε μέσω της συσσώρευσης ηλεκτρικού φορτίου, όπως παρατηρείται στους EDLC, είτε μέσω μεταφοράς φαρανταϊκού φορτίου μέσω ηλεκτροχημικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, που αναφέρονται ως ψευδοπυκνωτές ή υβριδικοί πυκνωτές [11].

Στο πλαίσιο των EDLC, η αποθήκευση ενέργειας πραγματοποιείται μέσω μιας φυσικής διαδικασίας γνωστής ως σχηματισμός διπλής στιβάδας, που λαμβάνει χώρα μεταξύ των ηλεκτροδίων και των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Οι εμπορικά διαθέσιμοι EDLC χρησιμοποιούν συνήθως ενεργό άνθρακα (Activated Carbon, AC) ως υλικό ηλεκτροδίου με τον ηλεκτρολύτη να αποτελείται συνήθως από διαλύματα που περιέχουν ακετονιτρίλιο (Acetonitrile, ACN) ή προπυλένιο (Propylene Carbonate, PC) και το άλας τετρααιθυλαμμώνιο τετραφθοροβορικό.

Λόγω της ταχείας φύσης του σχηματισμού διπλής στιβάδας, που λαμβάνει χώρα μέσα σε χιλιοστά του δευτερολέπτου, οι EDLC μπορούν να φορτιστούν και να εκφορτιστούν μέσα σε πολύ μικρά

χρονικά διαστήματα, συχνά μέσα σε δευτερόλεπτα ή λιγότερο, παρουσιάζοντας εξαιρετικά υψηλή ισχύ.



Εικόνα 4: Τυπική διαμόρφωση ενός EDLC. Το σχήμα δείχνει τα ηλεκτρόδια πόλωσης, τον ηλεκτρολύτη και τον διαχωριστή ενός υπερπυκνωτή. Οι διπλοστιβάδες στα ηλεκτρόδια επιτρέπουν την ταχεία φόρτιση και εκφόρτιση. Ο διαχωριστής αποτρέπει την επαφή των ηλεκτροδίων ενώ επιτρέπει τη ροή ιόντων [12].

Στους EDLC, το φορτίο αποθηκεύεται στη διεπιφάνεια μεταξύ των ηλεκτροδίων και των ιόντων του ηλεκτρολύτη. Επομένως, ο ηλεκτρολύτης σε αυτές τις διατάξεις δρα ως ενεργό υλικό, παρόμοιο με τα ηλεκτρόδια [13].

2.1 Δομή των EDLCs

Διατίθεται ένα ευρύ φάσμα υλικών και διαδικασιών για την κατασκευή EDLC (Εικόνα 4) και κάθε επιλογή επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διάταξης.

2.1.1 Υλικά ηλεκτροδίων

Η απόδοση ενός υπερπυκνωτή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από την επιλογή υλικού του ηλεκτροδίου. Τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του ηλεκτροδίου διαδραματίζουν κρίσιμο ρόλο στον καθορισμό της χωρητικότητας του στοιχείου. Διάφορα υλικά, όπως άνθρακας, οξείδια μετάλλων και αγώγιμα πολυμερή, χρησιμοποιούνται για ηλεκτρόδια.

Ο άνθρακας αποτελεί βασικό υλικό για ηλεκτρόδια υψηλής ειδικής επιφάνειας από την αρχή των ηλεκτροχημικών πυκνωτών. Η συνεχιζόμενη δημοτικότητά του οφείλεται στο χαμηλό κόστος, τη διαθεσιμότητα και την καθιερωμένη χρήση του. Τα ηλεκτρόδια άνθρακα διατίθενται σε διάφορες μορφές, συμπεριλαμβανομένων αφρών, ινών και νανοσωλήνων. Η επεξεργασία του ενεργού άνθρακα επηρεάζει την πορώδη δομή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, η οποία είναι ζωτικής σημασίας για την πρόσβαση του ηλεκτρολύτη. Η κινητικότητα των ιόντων εντός αυτών των πόρων, η οποία διαφέρει από το διάλυμα του κύριου ηλεκτρολύτη, επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των πόρων. Οι πόροι πρέπει να έχουν επαρκές μέγεθος για να επιτρέπουν την πρόσβαση των ιόντων του ηλεκτρολύτη.

Τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούν διαδικασίες οξειδοαναγωγής για την αποθήκευση και την απελευθέρωση φορτίου. Κατά τη διάρκεια της οξείδωσης, τα ιόντα ενσωματώνονται στη ραχοκοκαλιά του πολυμερούς. Κατά την αναγωγή, τα ιόντα αυτά απελευθερώνονται πίσω στο διάλυμα. Σε αντίθεση με τα υλικά άνθρακα, η αποθήκευση φορτίου στα αγώγιμα πολυμερικά φιλμ πραγματοποιείται σε όλο τον όγκο του υλικού και όχι μόνο στην επιφάνεια. Αυτό το χαρακτηριστικό μπορεί να οδηγήσει σε υψηλά επίπεδα ειδικής χωρητικότητας. Η έρευνα στο Εθνικό Εργαστήριο Los Alamos (Los Alamos National Lab) παράγαγε πρωτότυπους πυκνωτές πολυμερικής μεμβράνης με πυκνότητα ενέργειας 39 Wh/kg και πυκνότητα ισχύος 35 kW/kg.

Οι υβριδικές διαμορφώσεις, που αποτελούνται από δύο διαφορετικά υλικά ηλεκτροδίων, παρουσιάζουν σημαντικές δυνατότητες. Τα σύνθετα ηλεκτρόδια ενσωματώνουν έναν τύπο υλικού σε ένα άλλο μέσα στο ίδιο ηλεκτρόδιο, συνδυάζοντας τις πλεονεκτικές ιδιότητες κάθε συστατικού.

2.1.2 Ηλεκτρολύτες

Η επιλογή του ηλεκτρολύτη είναι κρίσιμη για την απόδοση των EDLC, επηρεάζοντας τόσο την τάση του ηλεκτροχημικού κελιού όσο και την ενεργειακή πυκνότητα. Η τάση διάσπασης του ηλεκτρολύτη περιορίζει την πιθανή ενεργειακή πυκνότητα, ενώ η πυκνότητα ισχύος επηρεάζεται από την αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη και την ισοδύναμη αντίσταση σειράς (Equivalent Series Resistance, ESR) του κελιού.

Η ESR είναι μια κρίσιμη παράμετρος στους EDLC. Αντιπροσωπεύει την εσωτερική αντίσταση που παρουσιάζουν αυτές οι διατάξεις κατά τη λειτουργία τους και επηρεάζει σημαντικά την απόδοσή τους, ιδίως σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή συχνότητα, γρήγορη φόρτιση ή εκφόρτιση. Από πρακτική άποψη, η ESR περιορίζει την ποσότητα της διαθέσιμης ενέργειας και την ταχύτητα με την οποία μπορεί να μεταδοθεί. Για παράδειγμα, σε εφαρμογές όπως τα ηλεκτρικά οχήματα ή τα δίκτυα ηλεκτρικής ενέργειας, το χαμηλό ESR είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη αποδοτικών επιδόσεων.

Οι EDLC χρησιμοποιούν συνήθως δύο τύπους ηλεκτρολυτών: οργανικούς και υδατικούς. Χρησιμοποιούνται συνήθως σε εμπορικές συσκευές, οι οργανικοί ηλεκτρολύτες επιτρέπουν υψηλότερες τάσεις κελιών (2-2,5V). Ωστόσο, η σχετικά υψηλή ειδική αντίστασή τους μπορεί να περιορίσει την ισχύ εξόδου.

Ενώ οι υδατικοί ηλεκτρολύτες έχουν χαμηλότερη τάση διάσπασης (περίπου 1V), προσφέρουν καλύτερη αγωγιμότητα από τους οργανικούς εναλλακτικούς. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη επηρεάζει σημαντικά τη χωρητικότητα του EDLC, καθώς το μέγεθος των ιόντων του ηλεκτρολύτη και η προσβασιμότητα στην πορώδη επιφάνεια του ηλεκτροδίου είναι κρίσιμοι παράγοντες. Η βέλτιστη κατανομή μεγέθους πόρων στο ηλεκτρόδιο πρέπει να ταιριάζει με το μέγεθος των ιόντων του ηλεκτρολύτη, γεγονός που απαιτεί προσεκτική επιλογή και των δύο υλικών.

2.1.3 Διαχωριστής

Ο διαχωριστής (separator) σε ένα EDLC αποτρέπει την ηλεκτρική επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ επιτρέπει τη μεταφορά ιόντων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά, όπως πολυμερή ή χαρτί για οργανικούς ηλεκτρολύτες και κεραμικά ή ίνες γυαλιού για υδατικούς ηλεκτρολύτες. Για βέλτιστη απόδοση, ο διαχωριστής πρέπει να έχει υψηλή ηλεκτρική αντίσταση, υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και ελάχιστο πάχος [14].

2.2 Παράμετροι ηλεκτροχημικής απόδοσης των EDLC

Η απόδοση των EDLC αξιολογείται με βάση διάφορες βασικές παραμέτρους: χωρητικότητα, πυκνότητα ενέργειας, πυκνότητα ισχύος και διάρκεια ζωής κύκλου.

2.2.1 Χωρητικότητα (C)

Η χωρητικότητα είναι η ικανότητα των EDLC να αποθηκεύουν ηλεκτρικό φορτίο. Καθορίζεται κυρίως από την επιφάνεια των υλικών των ηλεκτροδίων και την προσβασιμότητα των ιόντων του ηλεκτρολύτη σε αυτές τις επιφάνειες.

Οι ίνες ενεργού άνθρακα (Active Carbon Fibers, ACF) με μεγάλη ειδική επιφάνεια και μεσοπορώδεις δομές έχουν παρουσιάσει σημαντικές βελτιώσεις χωρητικότητας. Για παράδειγμα, οι ACF που παρασκευάστηκαν με ενεργοποίηση NaOH από ίνες πολυακρυλονιτριλίου παρουσίασαν ειδικές χωρητικότητες 371 F/g σε 6 mol/L KOH και 213 F/g σε 1 mol/L LiClO₄/PC [15].

Η μεσοπορώδης δομή των υλικών από άνθρακα είναι κρίσιμη για τη χωρητικότητα. Οι μεσοπόροι είναι πιο αποτελεσματικοί από τους μικροπόρους στα EDLC, επειδή επιτρέπουν καλύτερη προσβασιμότητα ιόντων, η οποία είναι απαραίτητη για το σχηματισμό της ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας [15].

2.2.2 Πυκνότητα ενέργειας (E)

Η ενεργειακή πυκνότητα είναι η ποσότητα ενέργειας που αποθηκεύεται ανά μονάδα μάζας ή όγκου. Υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.2.2.1):

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2.2.2.1)$$

Όπου C η χωρητικότητα και V η τάση λειτουργίας.

Η επιλογή του ηλεκτρολύτη παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ενεργειακής πυκνότητας. Οι ηλεκτρολύτες με υψηλότερες λειτουργικές τάσεις μπορούν να ενισχύσουν σημαντικά την ενεργειακή πυκνότητα. Για παράδειγμα, τα EDLCs που χρησιμοποιούν ηλεκτρολύτες με βάση ιοντικά υγρά μπορούν να επιτύχουν υψηλότερες ενεργειακές πυκνότητες λόγω της ικανότητάς τους να λειτουργούν σε τάσεις άνω των 3V [16] [17].

Η χρήση προηγμένων υλικών άνθρακα, όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα οποία έχουν μεγάλες ειδικές επιφάνειες και ευνοϊκές δομές πόρων, μπορεί να ενισχύσει περαιτέρω την ενεργειακή πυκνότητα των EDLC [18].

2.2.3 Πυκνότητα ισχύος (P)

Η πυκνότητα ισχύος αναφέρεται στον ρυθμό με τον οποίο μπορεί να παρασχεθεί ενέργεια από τους EDLC. Δίνεται από τη σχέση (2.2.3.1):

$$P = \frac{V^2}{4R} \quad (2.2.3.1)$$

όπου R είναι η ESR.

Η χρήση υλικών χαμηλής αντίστασης, όπως το γραφένιο και οι νανοσωλήνες άνθρακα, βελτιώνει την πυκνότητα ισχύος μειώνοντας την ESR. Αυτό επιτρέπει γρήγορους κύκλους φόρτισης και εκφόρτισης, καθιστώντας τους EDLC κατάλληλους για εφαρμογές υψηλής ισχύος [18].

Τα ιοντικά υγρά, παρά το υψηλό ιξώδες τους, μπορούν να αναμιχθούν με οργανικούς διαλύτες για να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ σταθερότητας υψηλής τάσης και χαμηλότερης αντίστασης, βελτιώνοντας έτσι την πυκνότητα ισχύος [16].

2.2.4. Κύκλος ζωής

Η διάρκεια ζωής μετρά τον αριθμό των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης που μπορεί να υποστεί ένας EDLC πριν υποβαθμιστεί σημαντικά η απόδοσή του. Οι EDLC είναι γνωστοί για την εξαιρετική διάρκεια ζωής κύκλου σε σύγκριση με τις μπαταρίες λόγω της φύσης του μηχανισμού αποθήκευσης φορτίου τους.

Τα υψηλής ποιότητας υλικά άνθρακα, όπως ο ενεργός άνθρακας και οι άνθρακες με πρόσμιξη αζώτου (N), παρουσιάζουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής κύκλου. Για παράδειγμα, οι EDLC με σφαιρίδια άνθρακα μελανίνης (Melanin Carbon, MC) με N-ντοπαρισμένο άνθρακα διατηρούν υψηλή χωρητικότητα κατά τη διάρκεια εκτεταμένων κύκλων [13].

Η σταθερότητα του ηλεκτρολύτη επηρεάζει επίσης τη διάρκεια ζωής του κύκλου. Οι ηλεκτρολύτες που μπορούν να αντέξουν υψηλές τάσεις χωρίς σημαντική υποβάθμιση συμβάλλουν στη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής κύκλου. Για παράδειγμα, ηλεκτρολύτες με βάση το ανθρακικό προπυλένιο με συγκεκριμένα αγωγιμα άλατα παρουσίασαν σταθερή απόδοση για πάνω από 50.000 κύκλους [16].

2.3 Νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα για τα ηλεκτρόδια των EDLC

Τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη αποτελεσματικών ηλεκτροδίων για τους EDLC λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας, της εξαιρετικής αγωγιμότητας και των ρυθμιζόμενων δομών πόρων τους. Οι βασικοί τύποι νανοϋλικών με βάση τον άνθρακα περιλαμβάνουν τους ενεργούς άνθρακες, τους νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotubes, CNT), το γραφένιο και τα σύνθετά τους.

2.3.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται ευρέως στους EDLC λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας και της πορώδους δομής του, που διευκολύνουν την αποτελεσματική αποθήκευση φορτίου.

Οι ίνες ενεργού άνθρακα (Activated carbon fibers, ACFs) που παρασκευάζονται με ενεργοποίηση NaOH παρουσιάζουν ειδικές χωρητικότητες 371 F/g σε 6 mol/L KOH και 213 F/g σε 1 mol/L LiClO₄/PC. Σφαίρες άνθρακα ρεζορκινόλης-φορμαλδεΐδης (Resorcinol-formaldehyde carbon, RFC) με ειδική επιφάνεια 3958 m²/g παρουσιάζουν ειδικές χωρητικότητες έως 335 F/g, αποδεικνύοντας γραμμική σχέση μεταξύ ειδικής επιφάνειας και χωρητικότητας [18].

Η αύξηση της ειδικής επιφάνειας και η βελτιστοποίηση της κατανομής του μεγέθους των πόρων είναι ζωτικής σημασίας για την ενίσχυση της χωρητικότητας. Για παράδειγμα, οι αερογέλες άνθρακα με προσαρμοσμένες μεσοπορώδεις δομές έχουν παρουσιάσει σημαντικές βελτιώσεις στις δυνατότητες αποθήκευσης ενέργειας [18].

2.3.2 CNTs

Οι CNTs είναι νανοϋλικά γνωστά για τη σωληνοειδή δομή τους, που αποτελούνται από ένα ή περισσότερα κυλινδρικά στρώματα ατόμων άνθρακα τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα. Ταξινομούνται κυρίως σε νανοσωλήνες άνθρακα ενός τοιχώματος (Single-wall Carbon Nanotubes, SWCNTs), οι οποίοι έχουν ένα μόνο στρώμα άνθρακα, και σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-wall Carbon Nanotubes, MWCNTs), οι οποίοι αποτελούνται από πολλαπλά ομόκεντρα στρώματα άνθρακα. Το μήκος των CNTs μπορεί να φτάσει στην κλίμακα των μικρομέτρων, καθιστώντας τους πολύ μεγαλύτερους από τη διάμετρό τους. Οι διαμέτροι κυμαίνονται συνήθως από περίπου 1-2 nm για τους SWCNTs και 2-100 nm για τους MWCNTs [19].

Ο συνδυασμός των CNTs με άλλα υλικά, όπως οξείδια μετάλλων και αγωγίμα πολυμερή, μπορεί να βελτιώσει τη συνολική απόδοση των EDLC. Για παράδειγμα, οι CNTs σε συνδυασμό με πολυανιλίνη (polyaniline, PANI) σχηματίζουν ένα σύνθετο υλικό που βελτιώνει τόσο τη

χωρητικότητα όσο και τη σταθερότητα του κύκλου λόγω των συνεργιστικών επιδράσεων των συστατικών [20][18].

Η ενσωμάτωση CNTs σε σύνθετα ηλεκτρόδια οδηγεί σε βελτιωμένες δυνατότητες ρυθμού και ειδικής χωρητικότητας. Αυτό οφείλεται στην εξαιρετική αγωγιμότητά τους και στην ικανότητά τους να παρέχουν αποτελεσματικές οδούς για τη μεταφορά ηλεκτρονίων [13].

2.3.3 Γραφένιο

Το γραφένιο, με την υψηλή ειδική επιφάνεια, την εξαιρετική αγωγιμότητα και τις μηχανικές του ιδιότητες, είναι ακόμη ένα πολλά υποσχόμενο υλικό για την παραγωγή ηλεκτροδίων για EDLC.

Τα ηλεκτρόδια με βάση το γραφένιο επιδεικνύουν υψηλή ειδική χωρητικότητα και εξαιρετικές δυνατότητες ρυθμού. Για παράδειγμα, το γραφένιο σε συνδυασμό με άνθρακες που προέρχονται από καρβίδια (carbide-derived carbons, CDC) επιτυγχάνει πυκνότητες ειδικής ενέργειας έως και 25 Wh/kg, αναδεικνύοντας τις δυνατότητές του για EDLC υψηλής απόδοσης.

Τα σύνθετα υλικά γραφενίου, όπως αυτά με οξείδια μετάλλων ή αγώγιμα πολυμερή, ενισχύουν περαιτέρω τις ηλεκτροχημικές επιδόσεις συνδυάζοντας τα πλεονεκτήματα κάθε υλικού. Αυτά τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν συχνά βελτιωμένη χωρητικότητα, ενεργειακή πυκνότητα και σταθερότητα κύκλου [20].

2.3.4 Σύνθετα υλικά άνθρακα/οξειδίων μετάλλων και άνθρακα/αγώγιμων πολυμερών

Ο συνδυασμός νανοϋλικών άνθρακα με οξείδια μετάλλων ή αγώγιμα πολυμερή μπορεί να αντιμετωπίσει τους περιορισμούς των ηλεκτροδίων καθαρού άνθρακα και να βελτιώσει τις ηλεκτροχημικές επιδόσεις τους.

Σύνθετα υλικά όπως το RuO₂/ενεργοποιημένος άνθρακας και το MnO₂/γραφένιο παρουσιάζουν αυξημένη ειδική χωρητικότητα και ενεργειακή πυκνότητα λόγω της ψευδοχωρητικότητας των

οξειδίων μετάλλων. Αυτά τα σύνθετα υλικά αξιοποιούν την υψηλή επιφάνεια των υλικών άνθρακα και τις φαρανταϊκές αντιδράσεις των οξειδίων μετάλλων για τη βελτίωση των επιδόσεων [20].

Τα σύνθετα υλικά άνθρακα/αγώγιμων πολυμερών, όπως τα CNTs/PANI, παρέχουν υψηλή χωρητικότητα και βελτιωμένη σταθερότητα κύκλου. Το αγώγιμο πολυμερές συνεισφέρει ψευδοχωρητικότητα, ενώ τα νανοϋλικά άνθρακα ενισχύουν την αγωγιμότητα και τη δομική σταθερότητα [20][13].

3. Κυκλική βολταμμετρία για τον χαρακτηρισμό των EDLC

Η κυκλική βολταμμετρία (Cyclic Voltammetry, CV) είναι μια βασική ηλεκτροχημική τεχνική που χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό των EDLC. Παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη χωρητική συμπεριφορά, τους μηχανισμούς φόρτισης-εκφόρτισης και τη συνολική απόδοση των EDLC αναλύοντας την απόκριση του ρεύματος σε ένα γραμμικά στρεφόμενο δυναμικό.

3.1 Αρχές και ρύθμιση

Η CV περιλαμβάνει τη σάρωση του δυναμικού ενός ηλεκτροδίου εργασίας με σταθερό ρυθμό μεταξύ δύο καθορισμένων τιμών και τη μέτρηση του προκύπτοντος ρεύματος. Αυτό παράγει ένα βολταμμογράφημα, ένα διάγραμμα ρεύματος σε σχέση με το δυναμικό, το οποίο αποκαλύπτει λεπτομέρειες σχετικά με τις ηλεκτροχημικές διεργασίες που συμβαίνουν στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Η τυπική διάταξη περιλαμβάνει ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων με ένα ηλεκτρόδιο εργασίας (το υπό μελέτη ηλεκτρόδιο), ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (που διατηρεί ένα σταθερό δυναμικό) και ένα αντίθετο ηλεκτρόδιο (που συμπληρώνει το κύκλωμα).

3.2 Χαρακτηρισμός των EDLC με CV

3.2.1 Ειδική χωρητικότητα

Η ειδική χωρητικότητα ενός EDLC μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα της CV χρησιμοποιώντας την περιοχή κάτω από την καμπύλη ρεύματος-δυναμικού. Η χωρητικότητα είναι ευθέως ανάλογη της περιοχής κάτω από την καμπύλη και αντιστρόφως ανάλογη του ρυθμού σάρωσης. Υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας παρατηρούνται συνήθως σε χαμηλότερους ρυθμούς σάρωσης λόγω αποτελεσματικότερης διάχυσης ιόντων και πλήρους φόρτισης του υλικού του ηλεκτροδίου.

3.2.2 Πυκνότητα ενέργειας και ισχύος

Η ενεργειακή πυκνότητα (E) και η πυκνότητα ισχύος (P) ενός EDLC μπορούν επίσης να προκύψουν από μετρήσεις CV. Η ενεργειακή πυκνότητα σχετίζεται με το συνολικό αποθηκευμένο φορτίο, το οποίο μπορεί να υπολογιστεί από την περιοχή κάτω από το βολταμμογράφημα, ενώ η πυκνότητα ισχύος εξαρτάται από τον ρυθμό φόρτισης και εκφόρτισης. Υψηλότεροι ρυθμοί σάρωσης μπορούν να δώσουν πληροφορίες σχετικά με την ικανότητα διαχείρισης ισχύος του πυκνωτή [21][22].

3.2.3 Επιδράσεις του ρυθμού σάρωσης

Ο ρυθμός σάρωσης (v) είναι μια κρίσιμη παράμετρος στην CV. Σε χαμηλούς ρυθμούς σάρωσης, τα ιόντα στον ηλεκτρολύτη έχουν επαρκή χρόνο για να μετακινηθούν και να σχηματίσουν μια πλήρη ηλεκτροχημική διπλοστιβάδα, με αποτέλεσμα υψηλότερη μετρούμενη χωρητικότητα. Σε υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης, η χωρητικότητα μειώνεται λόγω του περιορισμένου χρόνου που είναι διαθέσιμος για τη διάχυση των ιόντων, οδηγώντας σε ατελή σχηματισμό της διπλοστιβάδας και αυξημένες απώλειες αντίστασης. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές

σε πορώδη υλικά ηλεκτροδίων, όπου οι περιορισμοί διάχυσης γίνονται πιο σημαντικοί σε υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης [23][21].

3.2.4 Πλεονεκτήματα της CV στον χαρακτηρισμό των EDLCs και προβληματισμοί

Η CV πλεονεκτεί επειδή παρέχει μια γρήγορη και ολοκληρωμένη ανάλυση της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των EDLC. Βοηθά στον εντοπισμό των χωρητικών και αντιστατικών συνιστωσών της απόκρισης, στη διάκριση μεταξύ EDLC και ψευδοπυκνωτών και στην αξιολόγηση της κινητικής των διαδικασιών αποθήκευσης φορτίου. Επιπλέον, η CV μπορεί να εκτελεστεί σε ένα ευρύ φάσμα ρυθμών σάρωσης, προσφέροντας πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική απόδοση των πυκνωτών [21].

Παρά τα πλεονεκτήματά της, η ερμηνεία της CV μπορεί να είναι πολύπλοκη λόγω της αλληλεπίδρασης διαφόρων παραγόντων, όπως το πορώδες του ηλεκτροδίου, η σύνθεση του ηλεκτρολύτη και η θερμοκρασία. Η ακριβής ερμηνεία απαιτεί την κατανόηση των υποκείμενων ηλεκτροχημικών μηχανισμών και την εξέταση των επιδράσεων των πειραματικών παραμέτρων στα βολταμογραφήματα. Για παράδειγμα, το πορώδες του υλικού του ηλεκτροδίου επηρεάζει σημαντικά τη χωρητική απόκριση και πρέπει να λαμβάνεται προσεκτικά υπόψη κατά την ανάλυση των δεδομένων CV [21][22].

3.3 Φαρανταϊκό ρεύμα στην κυκλική βολταμμετρία

Το φαρανταϊκό ρεύμα είναι μια σημαντική πτυχή των μελετών της CV. Αντιπροσωπεύει το ρεύμα που παράγεται από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, συγκεκριμένα τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του ηλεκτροδίου και των ηλεκτροενεργών ειδών στον ηλεκτρολύτη. Η κατανόηση και η απομόνωση του φαρανταϊκού ρεύματος είναι ζωτικής σημασίας για την ακριβή ερμηνεία των δεδομένων CV, ιδίως στη μελέτη ηλεκτροχημικών πυκνωτών όπως οι EDLC και οι ψευδοπυκνωτές.

3.3.1 Αρχές του φαρανταϊκού ρεύματος

Το φαρανταϊκό ρεύμα προκύπτει από τις αντιδράσεις οξειδωσης και αναγωγής που συμβαίνουν όταν εφαρμόζεται δυναμικό σε ένα ηλεκτρόδιο εντός ηλεκτροχημικού κελιού. Οι αντιδράσεις αυτές περιλαμβάνουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων προς ή από το ηλεκτρόδιο, με αποτέλεσμα την παραγωγή ρεύματος ανάλογου με τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Το φαρανταϊκό ρεύμα διαφέρει από το χωρητικό ρεύμα, το οποίο προκύπτει από το σχηματισμό της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη.

3.3.2 Διάκριση μεταξύ φαρανταϊκών και χωρητικών ρευμάτων

Μια πρόκληση στην CV είναι ο διαχωρισμός του φαρανταϊκού ρεύματος από το χωρητικό ρεύμα. Το χωρητικό ρεύμα είναι συνήθως μεγάλο και μπορεί να επισκιάσει το φαρανταϊκό ρεύμα, ιδίως σε υψηλούς ρυθμούς σάρωσης. Το χωρητικό ρεύμα σχετίζεται με τη φόρτιση και την εκφόρτιση της ηλεκτροχημικής διπλοστιβάδας και είναι ευθέως ανάλογο του ρυθμού σάρωσης. Αντίθετα, το φαρανταϊκό ρεύμα σχετίζεται με την κινητική των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και συχνά ακολουθεί διαφορετική εξάρτηση από τον ρυθμό σάρωσης [24][25].

3.3.3 Μέθοδοι απομόνωσης του φαρανταϊκού ρεύματος

Αφαίρεση υποβάθρου: Αυτή η μέθοδος περιλαμβάνει τη μέτρηση του ρεύματος σε ένα κενό διάλυμα χωρίς ηλεκτροδραστικά είδη και την αφαίρεσή του από το συνολικό ρεύμα που λαμβάνεται παρουσία των ηλεκτροδραστικών ειδών. Ωστόσο, η μέθοδος αυτή υποθέτει ότι τα χωρητικά και τα φαρανταϊκά ρεύματα είναι ανεξάρτητα, γεγονός που μπορεί να μην είναι πάντα ακριβές λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ αυτών των ρευμάτων παρουσία μη αντισταθμισμένης αντίστασης [24].

Αριθμητικές μέθοδοι: Οι προηγμένες αριθμητικές μέθοδοι μπορούν να διαχωρίσουν τα φαρανταϊκά και τα χωρητικά ρεύματα μοντελοποιώντας την αναμενόμενη συμπεριφορά κάθε συνιστώσας. Αυτές οι μέθοδοι λαμβάνουν υπόψη την εξαρτώμενη από το δυναμικό χωρητικότητα

και την ωμική πτώση, παρέχοντας μια πιο ακριβή αναπαράσταση των πραγματικών ρευμάτων. Για παράδειγμα, οι προσομοιώσεις που χρησιμοποιούν μεθόδους πεπερασμένων στοιχείων μπορούν να διακρίνουν αποτελεσματικά αυτά τα είδη ρευμάτων ακόμη και σε συνθήκες όπου οι παραδοσιακές μέθοδοι αποτυγχάνουν [24].

3.3.4 Εφαρμογές και σημασία

Η ανάλυση των φαρανταϊκών ρευμάτων είναι ζωτικής σημασίας για τη μελέτη των ψευδοπυκνωτών και των υβριδικών πυκνωτών, όπου τόσο οι φαρανταϊκές όσο και οι χωρητικές διεργασίες συμβάλλουν στην αποθήκευση φορτίου. Στους ψευδοπυκνωτές, το φαρανταϊκό ρεύμα προκύπτει από αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που παρέχουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα σε σύγκριση με τους αμιγώς χωρητικούς EDLC. Η ακριβής μέτρηση του φαρανταϊκού ρεύματος βοηθά στην κατανόηση της απόδοσης και της κινητικής αυτών των οξειδοαναγωγικών διεργασιών, οδηγώντας σε καλύτερο σχεδιασμό και βελτιστοποίηση των υλικών ηλεκτροδίων [25].

4. Γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση των EDLCs

Η γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση είναι θεμελιώδεις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της απόδοσης των EDLC. Σε αυτή τη μέθοδο, εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα στον EDLC και καταγράφονται οι μεταβολές της τάσης που προκύπτουν με την πάροδο του χρόνου. Η διαδικασία αυτή βοηθά στον προσδιορισμό της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας, της απόδοσης και της σταθερότητας του πυκνωτή.

Κατά τη φάση φόρτισης, εφαρμόζεται σταθερό ρεύμα, με αποτέλεσμα η τάση να αυξάνεται καθώς ο πυκνωτής συσσωρεύει φορτίο. Η τάση αυξάνεται μέχρι να φτάσει σε ένα καθορισμένο ανώτατο όριο. Αντίθετα, κατά τη φάση εκφόρτισης, η κατεύθυνση του ρεύματος αντιστρέφεται, οδηγώντας σε μείωση της τάσης καθώς ο πυκνωτής απελευθερώνει το αποθηκευμένο φορτίο του. Η τάση μειώνεται μέχρι να φτάσει σε ένα προκαθορισμένο κατώτατο όριο.

Οι βασικές μετρήσεις επιδόσεων που προκύπτουν από τη γαλβανοστατική φόρτιση και εκφόρτιση περιλαμβάνουν την ειδική χωρητικότητα, την ενεργειακή πυκνότητα, την πυκνότητα ισχύος και την κουλομπική απόδοση.

Η ειδική χωρητικότητα (C_s) υπολογίζεται από την καμπύλη εκφόρτισης που λαμβάνεται κατά τη διάρκεια της γαλβανοστατικής διαδικασίας. Ο τύπος που χρησιμοποιείται είναι ο εξής:

$$C_s = m \cdot \frac{\Delta V}{I} \cdot \Delta t \quad (4.1)$$

όπου I είναι το ρεύμα εκφόρτισης, Δt είναι ο χρόνος εκφόρτισης, m είναι η μάζα του ενεργού υλικού και ΔV είναι η πτώση τάσης κατά την εκφόρτιση. Υψηλότερες τιμές ειδικής χωρητικότητας υποδηλώνουν καλύτερη ικανότητα αποθήκευσης φορτίου του EDLC.

Η πυκνότητα ενέργειας (E) και η πυκνότητα ισχύος (P) προσδιορίζονται επίσης από τις καμπύλες φόρτισης-εκφόρτισης. Η ενεργειακή πυκνότητα υπολογίζεται με την εξίσωση:

$$E = \frac{1}{2} C_s V^2 \quad (4.2)$$

όπου V είναι η τάση λειτουργίας. Η πυκνότητα ισχύος υπολογίζεται διαιρώντας την πυκνότητα ενέργειας με το χρόνο εκφόρτισης:

$$P = E/\Delta t \quad (4.3)$$

Υψηλότερες τιμές πυκνότητας ενέργειας και ισχύος προτιμώνται για εφαρμογές που απαιτούν ταχεία και αποτελεσματική παροχή ενέργειας.

Η κουλομπική απόδοση (η) (Coulombic efficiency) μετρά την αποτελεσματικότητα της διατήρησης του φορτίου και ορίζεται ως ο λόγος του φορτίου εκφόρτισης προς το φορτίο φόρτισης:

$$\eta = (Q_{\text{εκφόρτιση}}/Q_{\text{φόρτιση}}) \cdot 100\% \quad (4.4)$$

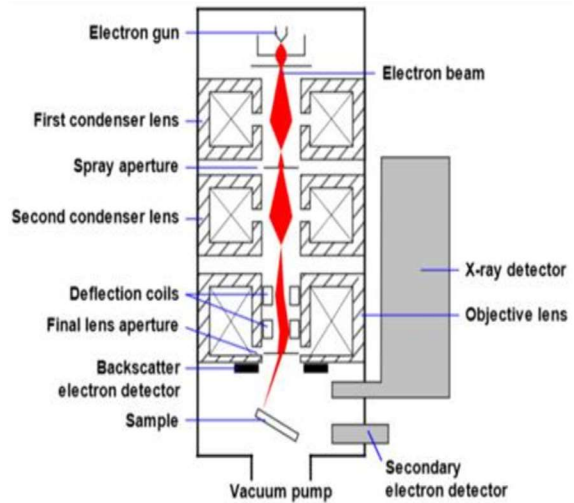
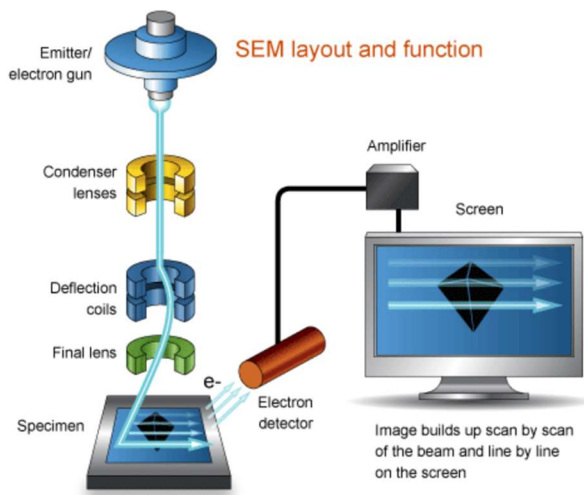
Μια υψηλή κουλομπική απόδοση υποδηλώνει ελάχιστη απώλεια φορτίου κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης, γεγονός που σηματοδοτεί καλή αντιστρεψιμότητα και σταθερότητα του EDLC [26].

5. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (Transmission Electron Microscopy, TEM) αποτελούν κρίσιμα εργαλεία στην επιστήμη των υλικών, επιτρέποντας τη λεπτομερή εξέταση των επιφανειών και των εσωτερικών δομών των δειγμάτων σε κλίμακα από νανόμετρα έως άτομα. Οι τεχνικές αυτές έχουν προωθήσει σημαντικά την επιστημονική έρευνα, επιτρέποντας τη διερεύνηση των ιδιοτήτων και των συμπεριφορών των υλικών που είναι απαραίτητες για την τεχνολογική πρόοδο.

5.1 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το SEM είναι ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που δημιουργεί εικόνες της επιφάνειας ενός δείγματος σαρώνοντας το με δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας. Τα βασικά στοιχεία ενός SEM περιλαμβάνουν το πυροβόλο ηλεκτρονίων, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς, θάλαμο κενού και ανιχνευτές για τα οπισθοσκεδαζόμενα και δευτερογενή ηλεκτρόνια [27]. Η Εικόνα 5 παρέχει μια τυπική διάταξη SEM, όπου παρουσιάζονται αυτά τα βασικά μέρη.



Εικόνα 5: Αριστερά απεικονίζεται η διάταξη μικροσκοπίου SEM, τονίζοντας τη διαδρομή της δέσμης ηλεκτρονίων μέσω του πυροβόλου ηλεκτρονίων, των φακών του συμπυκνωτή, των πηνίων εκτροπής και του τελικού φακού προς το δείγμα, με την εικόνα που προκύπτει να εμφανίζεται σε μια οθόνη. Δεξιά περιγράφονται λεπτομερώς τα εξαρτήματα του SEM, συμπεριλαμβανομένου του όπλου ηλεκτρονίων, των φακών, των πηνίων εκτροπής και των ανιχνευτών για δευτερογενή και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και ακτίνες X, που διατηρούνται σε περιβάλλον κενού [27].

5.1.1 Αρχή λειτουργίας

Η SEM λειτουργεί με την εκπομπή εστιασμένης δέσμης ηλεκτρονίων από το όπλο ηλεκτρονίων, η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα. Όταν αυτά τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα, παράγονται διάφορα σήματα, όπως δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και χαρακτηριστικές ακτίνες X. Τα σήματα αυτά ανιχνεύονται και μετατρέπονται σε εικόνα [28].

Η διαδικασία ξεκινά με τη διέλευση της δέσμης ηλεκτρονίων από συγκλίνοντες φακούς που την εστιάζουν σε ένα λεπτό σημείο. Στη συνέχεια, η εστιασμένη δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος σε μοτίβο Raster (Raster Pattern) χρησιμοποιώντας πηνία εκτροπής. Καθώς τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα, παράγουν δευτερογενή ηλεκτρόνια από την επιφάνεια και οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια από το εσωτερικό του δείγματος, παρέχοντας πληροφορίες για την τοπογραφία και τη σύνθεση του δείγματος [27]

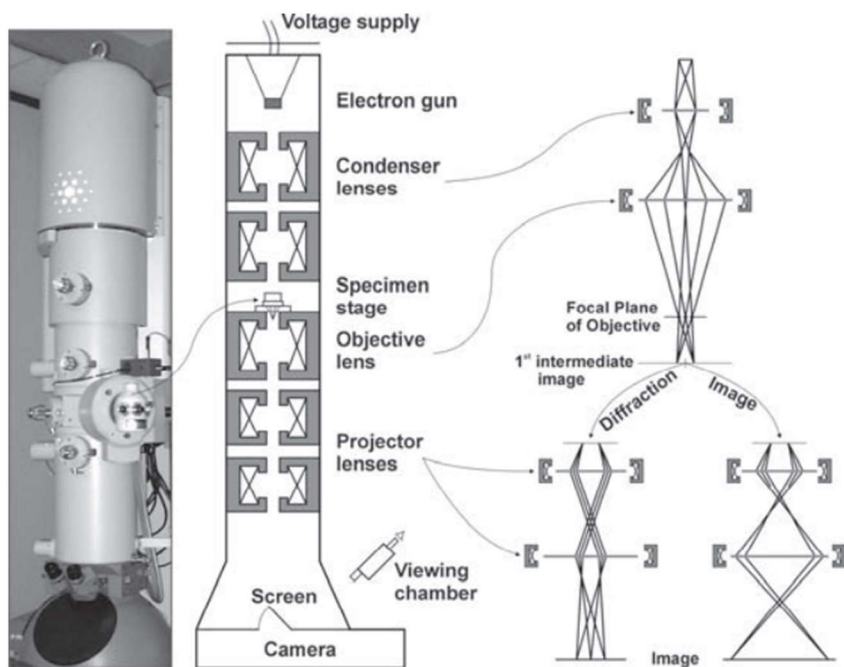
5.1.2 Απεικόνιση και ανάλυση

Η SEM μπορεί να επιτύχει μεγεθύνσεις που κυμαίνονται από 10x έως 300.000x, επιτρέποντας την απεικόνιση επιφανειακών λεπτομερειών σε πολύ υψηλή ανάλυση. Οι εικόνες σχηματίζονται με την ανίχνευση των εκπεμπόμενων δευτερογενών ηλεκτρονίων, τα οποία παρέχουν τοπογραφικές πληροφορίες υψηλής ανάλυσης, και των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, τα οποία προσφέρουν πληροφορίες για τη σύνθεση και τη δομή του δείγματος [27]

Η φασματοσκοπία ακτίνων-X ενεργειακής διασποράς (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS), που συχνά συνδυάζεται με το SEM, επιτρέπει την ποιοτική και ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του δείγματος. Η EDS λειτουργεί με τη μέτρηση των χαρακτηριστικών ακτίνων X που εκπέμπονται από το δείγμα όταν βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια, προσδιορίζοντας έτσι τη στοιχειακή σύνθεση του δείγματος [27][28].

5.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM)

Η TEM είναι μια προηγμένη τεχνική μικροσκοπίας όπου μια δέσμη ηλεκτρονίων μεταδίδεται μέσω ενός λεπτού δείγματος, αλληλεπιδρώντας με το δείγμα καθώς περνάει. Τα κύρια εξαρτήματα ενός μικροσκοπίου TEM περιλαμβάνουν το όπλο ηλεκτρονίων, τους συγκλίνοντες φακούς, τους αντικειμενικούς φακούς και τους ανιχνευτές για τα διαδιδόμενα ηλεκτρόνια [28]. Στην Εικόνα 6 παρουσιάζονται τα βασικά εξαρτήματα ενός TEM.



Εικόνα 6: Το διάγραμμα απεικονίζει τη διάταξη μιας στήλης TEM στα αριστερά και την οπτική διαδρομή των ακτίνων στα δεξιά. Η εικόνα δείχνει το ηλεκτρονικό πυροβόλο, τους φακούς του συμπυκνωτή, τη βαθμίδα του δείγματος, τον αντικειμενικό φακό, τους φακούς του προβολέα και την οθόνη προβολής. Οι φακοί του προβολέα με διαφορετικές εντάσεις πεδίου καθιστούν δυνατή τη δημιουργία δύο διαδρομών ακτίνων μετά την πρώτη ενδιάμεση εικόνα. Αυτό επιτρέπει την προβολή είτε του οπίσθιου εστιακού επιπέδου του αντικειμενικού φακού (για μοτίβα περίθλασης) είτε του ενδιάμεσου επιπέδου εικόνας (για σχηματισμό εικόνας). [29]

5.2.1 Αρχή λειτουργίας

Στην TEM, η δέσμη ηλεκτρονίων επιταχύνεται σε πολύ υψηλές τάσεις (συνήθως 80-300 kV) για να επιτευχθεί η ενέργεια που απαιτείται για τη διείσδυση στο δείγμα. Τα ηλεκτρόνια που διαπερνούν το δείγμα εστιάζονται από τους αντικειμενικούς φακούς για να σχηματίσουν μια εικόνα. Η εικόνα αυτή μεγεθύνεται στη συνέχεια από πρόσθετους φακούς και ανιχνεύεται από μια κάμερα ή οθόνη.

Οι αλληλεπιδράσεις των ηλεκτρονίων με το δείγμα έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφόρων σημάτων, συμπεριλαμβανομένων των διαδιδόμενων ηλεκτρονίων, των ελαστικά σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και των ανελαστικά σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Τα σήματα αυτά παρέχουν

πληροφορίες σχετικά με την εσωτερική δομή του δείγματος, συμπεριλαμβανομένης της κρυσταλλογραφίας, της μορφολογίας και της σύνθεσής του [28].

5.2.2 Απεικόνιση και ανάλυση

Η TEM μπορεί να επιτύχει ανάλυση μέχρι την ατομική κλίμακα, καθιστώντας την ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη των λεπτομερειών των δομών των υλικών. Είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την ανάλυση της εσωτερικής μικροδομής νανοϋλικών, λεπτών υμενίων και βιολογικών δειγμάτων. Τεχνικές όπως η περίθλαση ηλεκτρονίων και η TEM υψηλής ανάλυσης (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) επιτρέπουν τη λεπτομερή μελέτη των κρυσταλλογραφικών δομών και των ατελειών [28].

Οι προηγμένες τεχνικές TEM περιλαμβάνουν την TEM σάρωσης (Sanning Transmission Electron Microscopy, STEM), η οποία συνδυάζει τις αρχές των SEM και TEM για να παρέχει απεικόνιση υψηλής ανάλυσης και αναλυτικές δυνατότητες, και την Cryo-TEM, η οποία επιτρέπει την εξέταση δειγμάτων σε κρυογονικές θερμοκρασίες, διατηρώντας την εγγενή τους κατάσταση [28].

5.3 Συγκριτική ανάλυση των SEM και TEM

Ενώ τόσο η SEM όσο και η TEM είναι απαραίτητες για τον χαρακτηρισμό υλικών, εξυπηρετούν διαφορετικούς σκοπούς και έχουν διακριτά πλεονεκτήματα. Η SEM είναι ιδανική για λεπτομερή απεικόνιση της επιφάνειας και ανάλυση της σύνθεσης, προσφέροντας ευκολία στη χρήση και υψηλή απόδοση για διάφορους τύπους δειγμάτων. Η TEM, από την άλλη πλευρά, παρέχει απαράμιλλη ανάλυση και τη δυνατότητα απεικόνισης των εσωτερικών δομών, καθιστώντας την απαραίτητο για την έρευνα νανοϋλικών [28].

6. BET, TPV και MPV

6.1 Επιφάνεια BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Η επιφάνεια BET είναι μια μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των υλικών. Περιλαμβάνει την προσρόφηση μορίων αερίου σε μια στερεή επιφάνεια σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, συνήθως 77,3 K. Το αποτέλεσμα εκφράζεται σε τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο (m^2/g) και παρέχει μια κατανόηση του πορώδους του υλικού και της διαθέσιμης επιφάνειας για αντιδράσεις ή διαδικασίες προσρόφησης [30][31].

6.2 Συνολικός όγκος πόρων (Total Pore Volume, TPV)

Ο συνολικός όγκος πόρων (TPV) είναι ο αθροιστικός όγκος όλων των πόρων μέσα σε ένα υλικό. Υπολογίζεται συνήθως από ισόθερμες προσρόφησεις αζώτου σε σχετική πίεση κοντά στο 1 ($P/P_0 = 0,99$). Ο TPV εκφράζεται σε κυβικά εκατοστά ανά γραμμάριο (cm^3/g) και αντιπροσωπεύει το συνολικό χώρο εντός των πόρων του υλικού που μπορεί να πληρωθεί από ένα ρευστό ή αέριο. Η παράμετρος αυτή είναι απαραίτητη για την αξιολόγηση της αποθηκευτικής ικανότητας και του συνολικού πορώδους των υλικών [30][31].

6.3 Όγκος πόρων πλέγματος (Matrix Pore Volume, MPV)

Ο όγκος πόρων πλέγματος (MPV) αναφέρεται συγκεκριμένα στον όγκο των πόρων εντός της μήτρας ενός υλικού, εξαιρουμένων των μικροπόρων. Συχνά επικεντρώνεται στους μεσοπόρους (πόροι με διάμετρο μεταξύ 20 Å και 6000 Å). Ο MPV είναι ζωτικής σημασίας για την κατανόηση της αποτελεσματικότητας της αναγέννησης και της δομικής σταθερότητας υλικών όπως οι καταλύτες. Για παράδειγμα, στην καταλυτική πυρόλυση ρευστών (Fluid Catalytic Cracking, FCC), ένα υψηλό MPV στην περιοχή των μεσοπόρων σχετίζεται με καλύτερη απόδοση

αναγέννησης, επειδή αυτοί οι πόροι διευκολύνουν την απομάκρυνση των πρόδρομων ουσιών κατά τη διαδικασία αναγέννησης [30][31].

Αυτές οι μετρήσεις παρέχουν μια ολοκληρωμένη εικόνα των χαρακτηριστικών της επιφάνειας και των πόρων του υλικού, τα οποία είναι κρίσιμα για εφαρμογές στην κατάλυση, την προσρόφιση και το σχεδιασμό υλικών.

II. Πειραματικό Μέρος

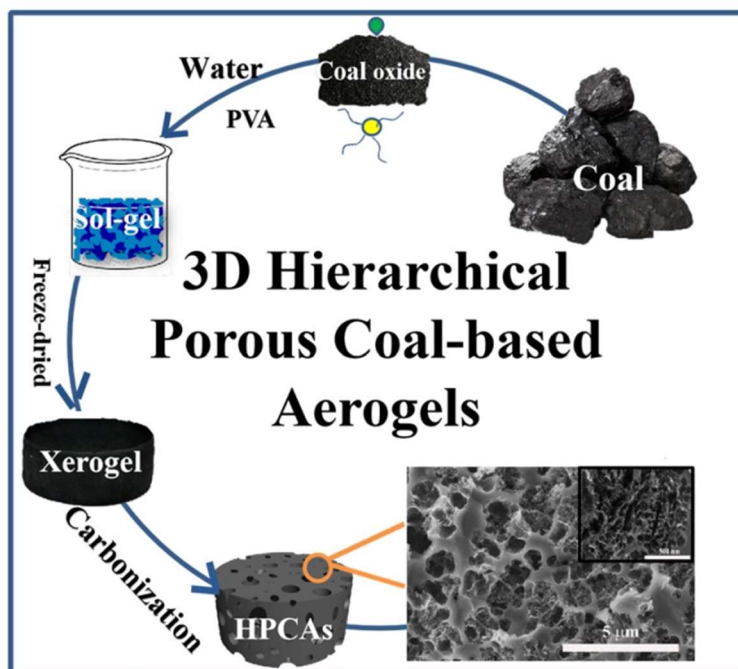
7. Παρασκευή και χαρακτηρισμός EDLC

7.1 Πρώτη μέθοδος παρασκευής αερογέλης άνθρακα για τη σύνθεση ηλεκτροδίων

Στην αρχική φάση του πειράματος παρασκευάστηκαν αερογέλες άνθρακα. Οι αερογέλες άνθρακα (Carbon aerogels, CA) είναι συνθετικά υλικά με δομή που μοιάζει με πηκτή (sol-gel), στα οποία πάνω από το 90% του όγκου αποτελείται από πόρους. Αυτό το υψηλό πορώδες προσδίδει στις CA μια σειρά από μοναδικές ιδιότητες, όπως εξαιρετικά χαμηλή πυκνότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και μεγάλη ειδική επιφάνεια. Τα χαρακτηριστικά αυτά καθιστούν τις CA χρήσιμα σε διάφορες εφαρμογές, όπως προσροφητικά, υποστρώματα για καταλύτες και υλικά για την αποθήκευση ενέργειας [32].

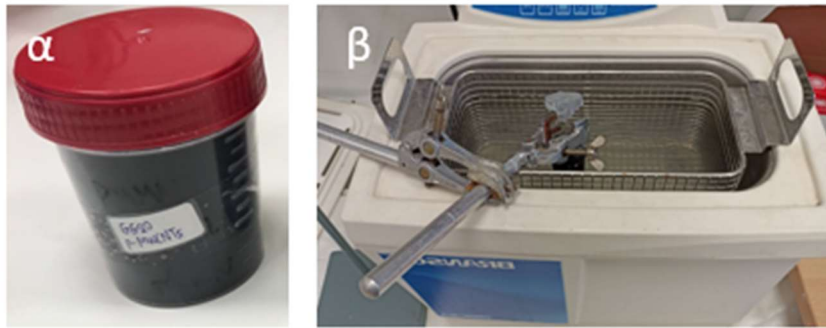
Η δομή των CA περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα μεγεθών πόρων, από μικροσκοπικούς μικροπόρους έως μεγαλύτερους μεσοπόρους, το οποίο είναι ιδανικό για ηλεκτρονικές χρήσεις και χρήσεις αποθήκευσης ενέργειας. Οι μικροπόροι, οι οποίοι έχουν μέγεθος μικρότερο από 2 νανόμετρα, προσφέρουν πολυάριθμες θέσεις για την προσρόφιση ιόντων, οδηγώντας σε υψηλή ειδική χωρητικότητα στα ηλεκτρόδια. Οι μεσοπόροι, οι οποίοι κυμαίνονται από 2 έως 50 νανόμετρα, διευκολύνουν τη γρήγορη μετακίνηση των ιόντων του ηλεκτρολύτη, βελτιώνοντας την ικανότητα ρυθμού και τη σταθερότητα των ηλεκτροδίων σε κύκλους [32].

Η ξηρογέλη (xerogel) είναι μια μορφή πηκτής που έχει υποστεί ξήρανση μέσω εξάτμισης για την εξάλειψη του υγρού συστατικού της, με αποτέλεσμα να έχει μια πορώδη, στερεή δομή. Οι ξηρογέλες διατηρούν μεγάλο μέρος της πορώδους αρχιτεκτονικής του αρχικού υγρού πηκτώματος, γεγονός που τις καθιστά χρήσιμες σε πολλές εφαρμογές, όπως η παραγωγή ιεραρχικών πορωδών αερογελών άνθρακα (Hierarchical Porous Coal-based Aerogels, HPCAs) (Εικόνα 7).



Εικόνα 7: Διαδικασία σύνθεσης τρισδιάστατων HPCAs. Ξεκινώντας από τον ακατέργαστο άνθρακα, το υλικό οξειδώνεται για να σχηματιστεί οξείδιο του άνθρακα. Στη συνέχεια, το οξείδιο του άνθρακα συνδυάζεται με νερό και πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) για να σχηματιστεί ένα sol-gel. Αυτό το sol-gel υποβάλλεται σε ξήρανση με κατάψυξη για την παραγωγή ενός xerogel. Τέλος, η ξηρογέλη ανθρακοποιείται για τη δημιουργία των HPCAs. Η ένθετη εικόνα κάτω δεξιά δείχνει τη μικροσκοπική δομή των HPCAs, αναδεικνύοντας την ιεραρχική πορώδη φύση τους [33].

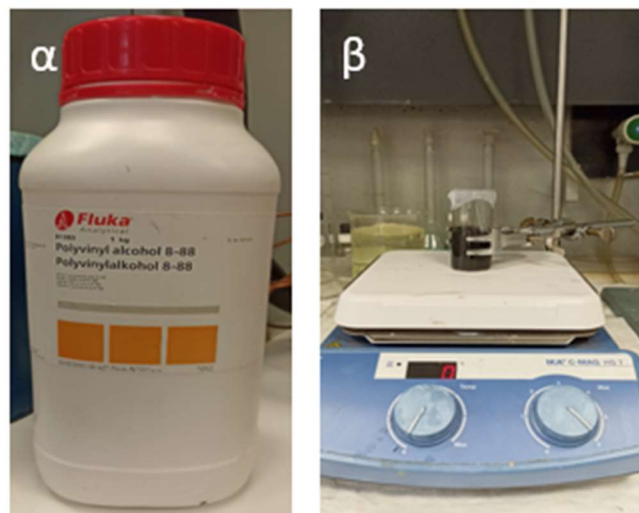
Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε μέτρηση προϊόντος ενεργού άνθρακα (Εικόνα 8,α) με τη χρήση ζυγού ακριβείας. Στη συνέχεια, αυτή η μετρούμενη ποσότητα εισήχθη μεθοδικά, με ελεγχόμενο ρυθμό, σε υπερκάθαρο νερό, διατηρώντας την ανάδευση σε χαμηλή ταχύτητα για να μειωθεί ο κίνδυνος υπερχειλίσης. Το δοχείο που περιείχε το εναιώρημα που προέκυψε υποβλήθηκε σε ένα διαδικαστικό βήμα στο οποίο περιβαλλόταν με parafilm για την αποφυγή της εξάτμισης. Στη συνέχεια, το εναιώρημα υποβλήθηκε σε 45 λεπτά έκθεσης σε λουτρό υπερήχων (Εικόνα 8,β), με πρωταρχικό στόχο τη διάλυση των εγγενών συσσωματωμάτων.



Εικόνα 8: α. προϊόν ενεργού άνθρακα, β. λουτρό υπερήχων

Η διάλυση των συσσωματωμάτων υποδεικνύεται από την απουσία δακτυλίου στο εσωτερικό τοίχωμα του δοχείου.

Το παρασκευασμένο εναιώρημα μεταφέρθηκε σε θερμαινόμενο μαγνητικό αναδευτήρα, με τη θερμοκρασία να ρυθμίζεται στους 70 °C, όπως προσδιορίζεται από το θερμομέτρο ακριβείας. Κατά τη διάρκεια της θερμαινόμενης ανάδευσης του εναιωρήματος, προστέθηκε σταδιακά πολυβινυλική αλκοόλη (Polyvinyl Alcohol, PVA) (Εικόνα 9, α) με ελεγχόμενο, αργό ρυθμό. Το εναιώρημα υποβλήθηκε σε θερμαινόμενη ανάδευση για διάρκεια 16 ωρών (Εικόνα 9, β).



Εικόνα 9: α. PVA , β. θερμαινόμενη ανάδευση σε μαγνητικό αναδευτήρα

Μετά την περίοδο αυτή, το εναιώρημα μεταφέρθηκε σε τρυβλίο Petri (Εικόνα 10) και στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε καταψύκτη που διατηρήθηκε στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται συγκεκριμένα η σύσταση του εναιωρήματος.



Εικόνα 10: Τρυβλία Petri με το παρασκευασμένο εναιώρημα

Μετά από 24 ώρες, το υλικό υποβλήθηκε σε λυοφιλίωση (ξήρανση με κατάψυξη) (Εικόνα 11). Η διαδικασία ξήρανσης με κατάψυξη διεξήχθη για 48 ώρες.

Πίνακας 1: Ποσοτική σύσταση εναιωρήματος ενεργού άνθρακα και PVA

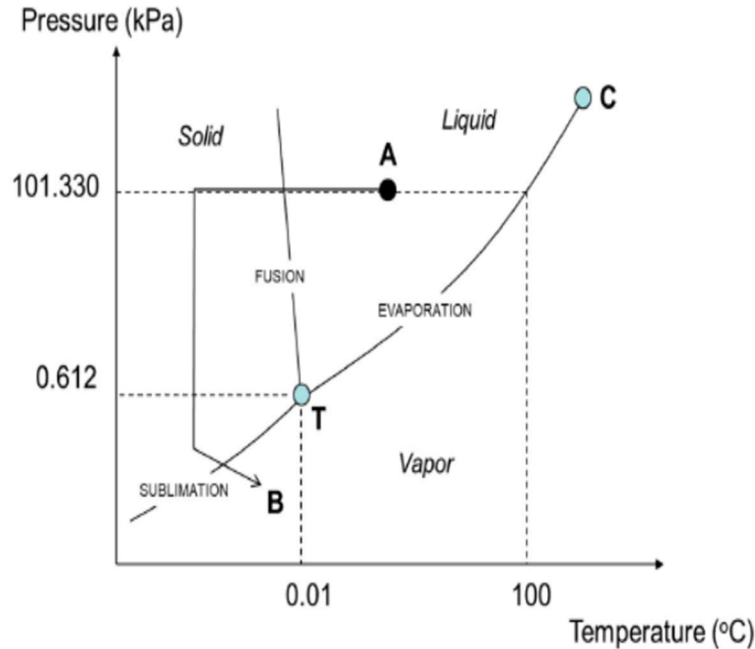
Ενεργή ουσία	Ποσότητα ενεργής ουσίας (g)	PVA (g)	Απιονισμένο νερό (mL)
Οξειδωμένα Graphite Nanoparticles (GNPs)	0.8	0.4	10
Επεξεργασμένα με πλάσμα CNTs	0.4	0.2	10



Εικόνα 11: Διάταξη λυοφιλίωσης από την Biobase, που χρησιμοποιείται στη διαδικασία μετατροπής του sol-gel σε xerogel

Η λυοφιλίωση, επίσης γνωστή ως ξήρανση με κατάψυξη, είναι μια μέθοδος κατά την οποία το νερό σε ένα δείγμα καταψύχεται πρώτα και στη συνέχεια αφαιρείται. Η απομάκρυνση αυτή πραγματοποιείται σε δύο στάδια: εξάχνωση (πρωτογενής ξήρανση) και εκρόφιση (δευτερογενής ξήρανση). Αυτή η τεχνική ξήρανσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή ορισμένων φαρμακευτικών και βιολογικών προϊόντων που είναι ασταθή σε υγρή μορφή αλλά σταθερά όταν είναι ξηρά [34]. Η λυοφιλίωση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες και πιέσεις κάτω από το τριπλό σημείο του νερού, επιτρέποντας στον πάγο να υπολείπεται άμεσα [35].

Ένα ποιοτικό παράδειγμα της διαδικασίας ξήρανσης με κατάψυξη απεικονίζεται στην Εικόνα 12 εντός του διαγράμματος φάσεων p-T του νερού.



Εικόνα 12: Διάγραμμα φάσεων του νερού (T: τριπλό σημείο του νερού, C: κρίσιμο σημείο του νερού). Το “A” αντιπροσωπεύει το σημείο εκκίνησης πριν από την αποξήρανση με κατάψυξη (ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος), ενώ το “B”, τις επιθυμητές τελικές συνθήκες κατά την εξάχνωση (κάτω από το τριπλό σημείο T) [36].

Το διάγραμμα φάσεων πίεσης-θερμοκρασίας (p-T) είναι μια γραφική αναπαράσταση που δείχνει τις διάφορες φάσεις (στερεό, υγρό, αέριο) μιας ουσίας υπό διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Στο πλαίσιο της λυοφιλίωσης (ξήρανση με κατάψυξη), το διάγραμμα φάσεων p-T του νερού είναι ιδιαίτερα σημαντικό.

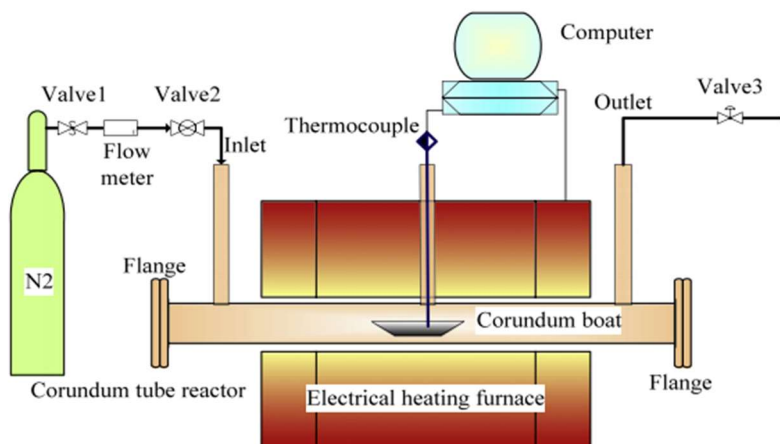
Στο διάγραμμα φάσεων p-T του νερού, διαφορετικές περιοχές αντιπροσωπεύουν τις φάσεις του νερού υπό συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, το νερό υπάρχει στη στερεά φάση ως πάγος. Αυτή η περιοχή του διαγράμματος αντιπροσωπεύει συνήθως θερμοκρασίες κάτω από το σημείο πήξης του νερού. Η υγρή φάση του νερού αντιπροσωπεύεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις, όπου το νερό υπάρχει ως υγρό. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες και χαμηλότερες πιέσεις, το νερό μεταπίπτει στην αέρια φάση ως ατμός. Αυτή η περιοχή του διαγράμματος αντιπροσωπεύει συνήθως θερμοκρασίες πάνω από το σημείο βρασμού του νερού.

Τα όρια μεταξύ αυτών των φάσεων αντιπροσωπεύουν τις συνθήκες στις οποίες συμβαίνουν οι μεταβάσεις φάσης, όπως η τήξη (από στερεό σε υγρό) και η εξάτμιση (από υγρό σε αέριο). Η κατανόηση του διαγράμματος φάσεων p-T είναι ζωτικής σημασίας στις διεργασίες λυοφιλίωσης, καθώς βοηθά στον καθορισμό των βέλτιστων συνθηκών για την εξάχνωση του πάγου (από στερεό σε αέριο) κατά τη λυοφιλίωση [37].

Το προκύπτον λυοφιλωμένο υλικό τοποθετήθηκε σε σκαφίδα (Εικόνα 13) και στη συνέχεια δόθηκε για έψηση. Το υλικό υποβλήθηκε σε ψήσιμο στους 400°C για διάρκεια 2 ωρών υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αζώτου (Εικόνα 14).



Εικόνα 13: Λυοφιλωμένο υλικό τοποθετημένο σε σκαφίδα για έψηση

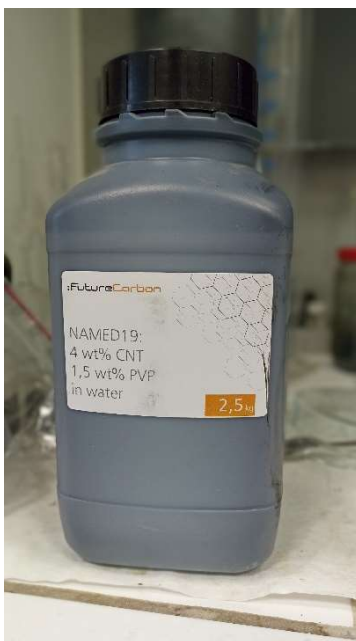


Εικόνα 14: Σχηματική αναπαράσταση αντιδραστήρα ενανθράκωσης υψηλής θερμοκρασίας [38].

Μετά την επίτευξη θερμοκρασίας 200°C κατά τη φάση της ψύξης, η ατμόσφαιρα αζώτου αντικαταστάθηκε με αέρα, διευκολύνοντας την οξείδωση του υλικού. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν η παραγωγή δύο ενεργών υλικών, του Activated Carbon material 6 (AC₆) που παρήχθη από τα οξειδωμένα CNTs και του Activated Carbon material 7 (AC₇) που παρήχθη από επεξεργασμένα με πλάσμα GNPs. Τα υλικά αυτά στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση ηλεκτροδίων.

7.2 Δεύτερη μέθοδος παρασκευής ενεργού υλικού για τη σύνθεση ηλεκτροδίων

Αντί να χρησιμοποιηθεί σκόνη MWCNTs όπως στην προηγούμενη πειραματική διαδικασία, χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα που περιείχε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) και πολυβινυλοπυρρολιδόνη (Polyvinylpyrrolidone, PVP) (Εικόνα 15).



Εικόνα 15: Υδατικό διάλυμα 4 wt% CNT 1,5 wt% PVP

Για την επεξεργασία, μια μετρημένη ποσότητα αυτού του διαλύματος εισήχθη σε μικρά γυάλινα δοχεία, τα οποία στη συνέχεια καλύφθηκαν με προστατευτική μεμβράνη (parafilm) και

τοποθετήθηκαν σε κατάψυξη για διάρκεια 24 ωρών. Μετά το πέρας των 24 ωρών, τα γυάλινα δοχεία μεταφέρθηκαν σε θάλαμο λυοφιλίωσης για περίοδο 48 ωρών. Το προκύπτον λυοφιλωμένο υλικό στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε σκαφίδα και δόθηκε για έψηση. Το υλικό υποβλήθηκε σε ψήσιμο στους 400°C για διάρκεια 2 ωρών υπό ελεγχόμενη ατμόσφαιρα αζώτου. Μετά την επίτευξη θερμοκρασίας 200°C κατά τη φάση της ψύξης, η ατμόσφαιρα αζώτου αντικαταστάθηκε με αέρα, διευκολύνοντας την οξείδωση του υλικού.

Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής ήταν η παραγωγή του Activated Carbon material 1 (AC₁) το οποίο στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση ηλεκτροδίων.

7.3 Παρασκευή ηλεκτροδίων πάστας άνθρακα (carbon paste electrode)

Για τη σύνθεση των ηλεκτροδίων, μετρήθηκε πρώτα η ακριβής ποσότητα ενεργού υλικού άνθρακα με τη χρήση ζυγού ακριβείας (Εικόνα 16) και μεταφέρεται σε φιαλίδιο.

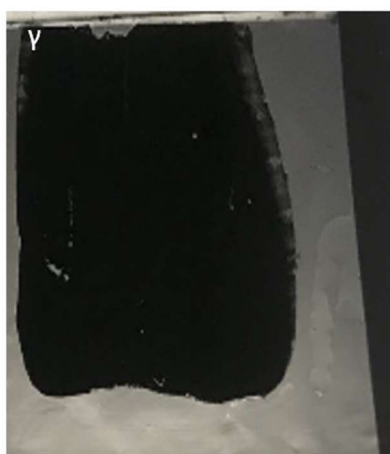
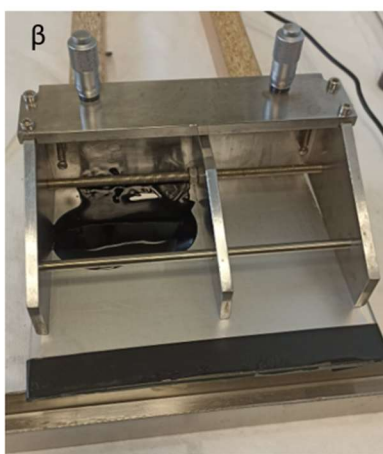


Εικόνα 16: Ζύγιση ενεργού υλικού σε ζυγό ακριβείας

Στη συνέχεια, μετρήθηκε με ακρίβεια και προστέθηκε στο ίδιο φιαλίδιο φθοριούχο πολυβινυλιδένιο (polyvinylidene fluoride, PVDF) και Carbon Black, διατηρώντας αναλογία 8:1:1 σε σχέση με το ενεργό υλικό άνθρακα.

Ακολούθως, εισήχθη στο δοχείο N-μεθυλ-2-πυρρολιδόνη (NMP) και το μείγμα υποβλήθηκε σε μαγνητική ανάδευση για διάρκεια 24 ωρών.

Μετά την παρέλευση του προβλεπόμενου χρόνου, η προκύπτουσα πάστα απλώθηκε ομοιόμορφα σε γυάλινη επιφάνεια με τη χρήση film casting doctor blade. Πριν από αυτό, εφαρμόστηκε ένα στρώμα NMP στο γυαλί για να εξασφαλιστεί η πρόσφυση, και ακολούθησε η τοποθέτηση φύλλου αλουμινίου στην επεξεργασμένη γυάλινη επιφάνεια. Το φύλλο αλουμινίου στερεώθηκε σταθερά με μονωτική ταινία και από τις δύο πλευρές και επιπλέον NMP χύνεται από πάνω του. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε μια μπατονέτα για να εξομαλυνθεί το φύλλο αλουμινίου, εξαλείφοντας τυχόν ανωμαλίες και ρύπους (Εικόνα 17).

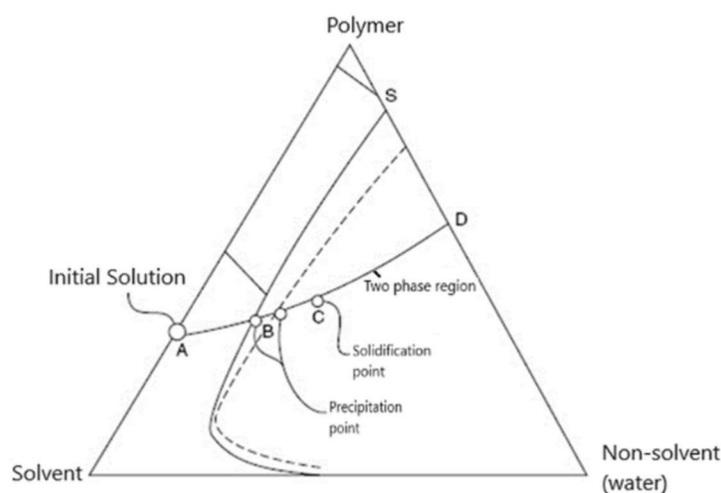


Εικόνα 17: Διαδικασία απλώματος της πάστας με τη χρήση film casting doctor blade

Μετά τη διαδικασία εξάπλωσης με το film casting doctor blade, το επικαλυμμένο με πάστα φύλλο βυθίστηκε σε λουτρό απιονισμένου νερού για διάστημα 30 λεπτών, ώστε να επιτευχθεί αναστροφή φάσης (phase inversion).

Η αναστροφή φάσης είναι μια ουσιαστική διαδικασία στην παρασκευή μεμβρανών, η οποία μετατρέπει ένα ομοιογενές διάλυμα πολυμερούς σε ένα διφασικό σύστημα. Η μετατροπή αυτή δημιουργεί μια πορώδη μεμβράνη με διακριτές περιοχές: η μία περιοχή είναι πλούσια σε πολυμερές, σχηματίζοντας τη συνεχή δομή της μεμβράνης, ενώ η άλλη περιοχή είναι φτωχή σε πολυμερές, γεμίζοντας τους πόρους της μεμβράνης.

Η διαδικασία αναστροφής φάσης περιλαμβάνει γενικά τρία κύρια στάδια (Εικόνα 18). Πρώτον, το πολυμερές διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη ή μείγμα διαλυτών. Στη συνέχεια, σχηματίζεται μια μεμβράνη αυτού του διαλύματος πολυμερούς σε μια επίπεδη ή σωληνοειδή επιφάνεια. Τέλος, το πολυμερές καταβυθίζεται με την επεξεργασία του φιλμ με έναν μη διαλύτη, με αποτέλεσμα την πραγματική αναστροφή φάσης.



Εικόνα 18: Διάγραμμα του τριμερούς συστήματος πολυμερούς-διαλύτη-μη διαλύτη [39]

Κατά την αναστροφή φάσης, η συγκέντρωση του μη διαλύτη στο σύστημα πολυμερούς/διαλύτη/μη διαλύτη αυξάνεται σε σημείο όπου το διάλυμα γίνεται θερμοδυναμικά ασταθές. Αυτή η αστάθεια προκαλεί το διαχωρισμό του διαλύματος, οδηγώντας στο σχηματισμό της επιθυμητής δομής μεμβράνης [39].

Στη συνέχεια, η προκύπτουσα μεμβράνη, αποτελούμενη από την πάστα άνθρακα και το φύλλο αλουμινίου, αφέθηκε να στεγνώσει. Μετά την ξήρανση, από τη μεμβράνη κόπηκαν με ακρίβεια κυκλικά ηλεκτρόδια διαμέτρου 12 mm με τη χρήση εργαλείου κοπής.

Τα ενεργά υλικά άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν, κατόπιν επεξεργασίας, για την παρασκευή ηλεκτροδίων, μαζί με την ονομασία που τους δόθηκε κατά την πειραματική διαδικασία, δίνονται στον Πίνακα 2 καθώς και στο υποκεφάλαιο 7.3 που ακολουθεί:

Πίνακας 2: Κωδικές ονομασίες ενεργών υλικών άνθρακα (AC)

Δείγμα	
AC ₁	(4% CNT+1.5% PVP) _{aq} (αερογέλες)
AC ₂	Χημικά οξειδωμένα GNPs
AC ₃	Επεξεργασμένα με πλάσμα GNPs
AC ₄	Επεξεργασμένα με πλάσμα MWCNTs
AC ₅	Επεξεργασμένα με πλάσμα SWCNTs
AC ₆	Επεξεργασμένα με πλάσμα MWCNTs + PVA (αερογέλες)
AC ₇	Χημικά οξειδωμένα GNPs + PVA (αερογέλες)
AC ₈	Σκόνη ενεργού άνθρακα (Sigma-Aldrich)
AC ₉	Calgon® Filtrasorb 400 powder

Κατά την κατασκευή μιας μεμβράνης από το ενεργό υλικό, παρατηρήθηκαν κενά μετά την επάλειψη της πάστας στο φύλλο αλουμινίου. Για να διορθωθεί αυτό το πρόβλημα, εφαρμόστηκε από πάνω ένα στρώμα του υλικού AC₂, καθώς ήταν το υλικό που παρουσίαζε τις πιο συνεκτικές ιδιότητες.

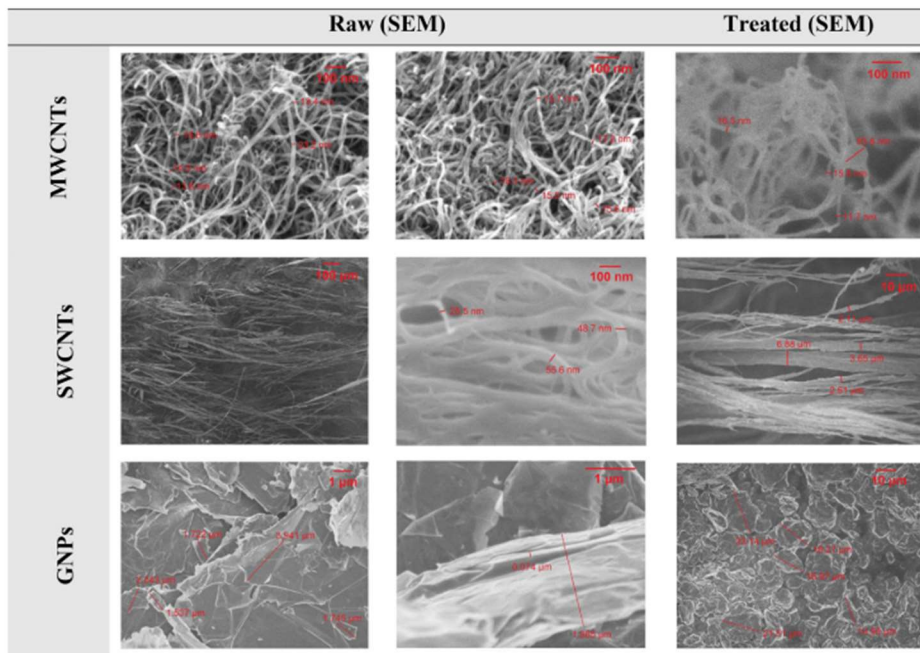
Η μέθοδος διπλής επικάλυψης παρήγαγε δύο τύπους μεμβρανών: μία μεμβράνη που έχει ένα στρώμα AC₂ πάνω από το AC₉ (Εικόνα 19) και μία άλλη με ένα στρώμα AC₂ πάνω από ένα μίγμα 50%-50% των ενεργών υλικών AC₆ και AC₇.



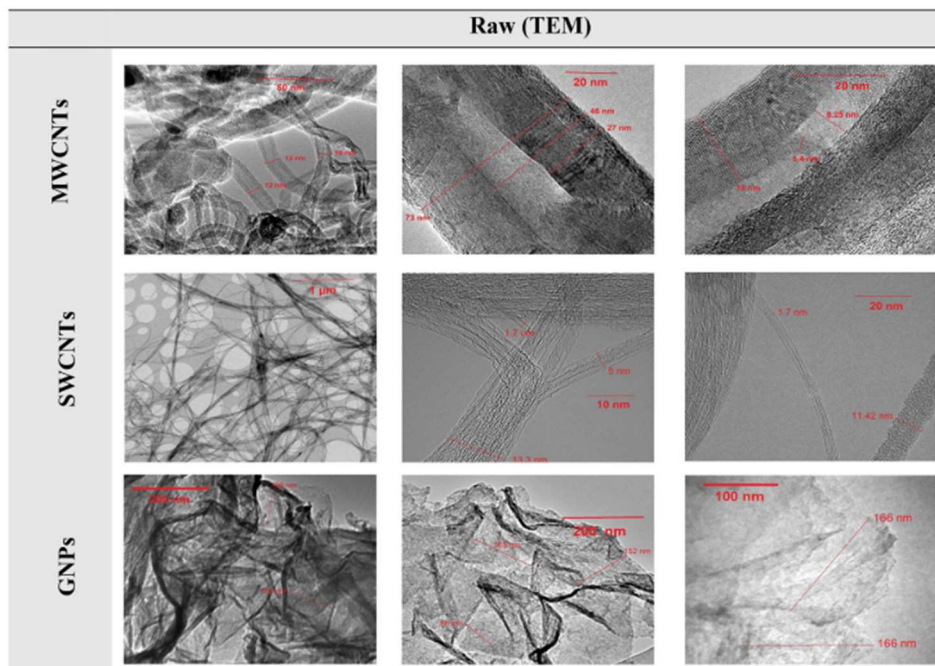
Εικόνα 19: Διπλή επίστρωση μεμβρανών από AC₂ και AC₉

7.3 Μορφολογία νανοσωματιδίων άνθρακα

Παρατίθενται εικόνες SEM και TEM και πίνακες με μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας των νανουλικών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή ηλεκτροδίων.



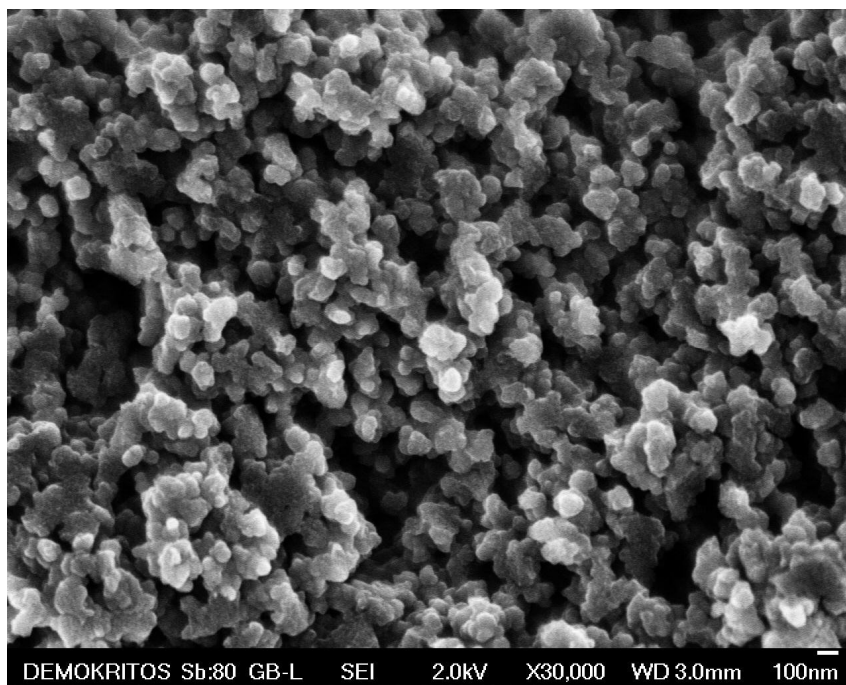
Εικόνα 20: SEM των ακατέργαστων και επεξεργασμένων υλικών MWCNTs, SWCNTs και GNPs [40].



Εικόνα 21: TEM των υλικών MWCNTs, SWCNTs και GNPs [40].

Πίνακας 3: Ειδική επιφάνεια, συνολικός όγκος πόρων και όγκος μικροπόρων [40].

Δείγμα	BET (m ² /g)	TPV (ml/g)	MPV (ml/g)
p-MWCNTs (20 min Ar + 90 min O ₂ (700 W))	193.0	0.607	0.537
p-SWCNTs (20 min Ar + 60 min O ₂)	1151.0	1.278	0.869
o-GNPs (KMnO ₄)	37.6	0.058	0.044
p-GNPs (20 min Ar + 60 min O ₂)	114.5	0.138	0.097



Εικόνα 22: FE-SEM εικόνα αλεσμένου ενεργού άνθρακα με βάση την καρύδα Calgon® Filtrasorb 400 [41].

Πίνακας 4: Ειδική επιφάνεια, συνολικός όγκος πόρων και όγκος μικροπόρων
Calgon® Filtrasorb 400 [41].

Sample	BET (m ² /g)	TPV (ml/g)	MPV (ml/g)
AC ₉	1194	1.20	0.52

AC₈: σκόνη ενεργού άνθρακα (Sigma-Aldrich, αριθμός προϊόντος 05105). Ο άνθρακας αυτός έχει μοριακό βάρος 12,01 και πληροί τις προδιαγραφές για την προσρόφηση του μπλε του μεθυλενίου και του ιωδίου, με κατάλοιπο κατά την ανάφλεξη $\leq 2,0\%$ [42]

7.4 Προετοιμασία ηλεκτρολύτη 1M, 3M και 6M KOH

Για την παρασκευή διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (KOH) 6M από στερεό KOH και στη συνέχεια τη δημιουργία διαλυμάτων 3M και 1M KOH μέσω αραίωσης, ακολουθήθηκε η διαδικασία που παρουσιάζεται παρακάτω.

Ζυγίστηκε ποσότητα στερεού KOH από την Janssen Chimica® για τη δημιουργία διαλύματος 6M. Δεδομένου ότι η μοριακή μάζα του KOH είναι 56,11 g/mol, υπολογίστηκε η ποσότητα που απαιτείται για 20 mL διαλύματος 6M η οποία ισούται με 6.73 g. Ο υπολογισμός έγινε ακούθώντας την εξής συλλογιστική πορεία:

Το διάλυμα 6M KOH ισοδυναμούν με 6 mol KOH σε 1 L διαλύματος, επομένως για την παρασκευή 20 mL διαλύματος 6M KOH απαιτούνται 0.12 mol KOH.

Ισχύει ότι,

$$\begin{aligned}m &= M_r \cdot n \rightarrow \\m &= 56.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 0.12 \text{ mol} \rightarrow \\m &= 6.73 \text{ g}\end{aligned}$$

Επομένως, η ποσότητα που ζυγίστηκε για τη δημιουργία 20 mL διαλύματος 6M KOH ήταν 6.73 g.

Η ποσότητα αυτή προστέθηκε με αργό ρυθμό σε απεσταγμένο νερό το οποίο είχε τεθεί σε ανάδευση με μαγνητικό αναδευτήρα. Αυτή η σταδιακή προσθήκη βοηθά στον έλεγχο της εξώθερμης αντίδρασης, η οποία απελευθερώνει θερμότητα και μπορεί να προκαλέσει την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Η ανάδευση συνεχίστηκε μέχρι η στερεή ουσία να διαλυθεί πλήρως. Το τελικό διάλυμα αποθηκεύτηκε σε γυάλινο δοχείο.

Το διάλυμα 6M KOH χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή διαλύματος 3M KOH σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης:

$$\begin{aligned}c_1 V_1 &= c_2 V_2 \rightarrow \\6M \cdot 5\text{mL} &= 3M V_2 \rightarrow \\V_2 &= 10\text{mL}\end{aligned}$$

Επομένως για την παρασκευή διαλύματος 3M KOH χρησιμοποιώντας 5mL 6M KOH, χρειάζεται η προσθήκη 5 mL απεσταγμένου νερού.

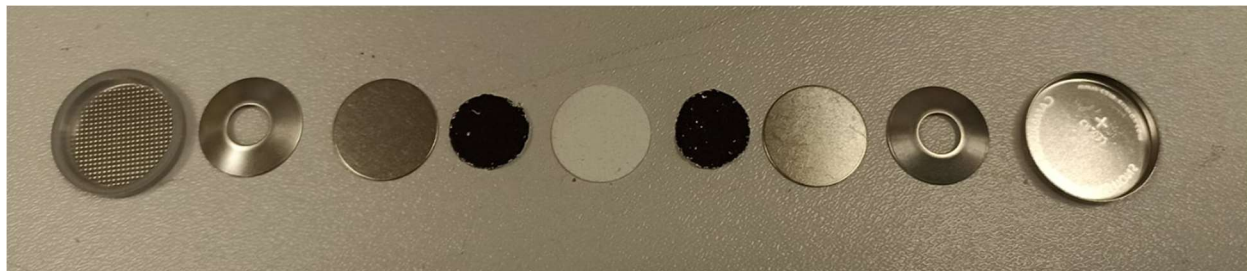
Αντίστοιχα για την παρασκευή διαλύματος 1M KOH χρησιμοποιώντας 5mL 3M KOH, χρειάζεται η προσθήκη 10 mL απεσταγμένου νερού.

7.5 Διαδικασία συναρμολόγησης των coin cells

Για την παρασκευή ηλεκτρικών πυκνωτών διπλής στιβάδας (EDLCs) με χρήση coin cell από ανοξείδωτο χάλυβα CR2032, τα ηλεκτρόδια που προετοιμάστηκαν σύμφωνα με προηγούμενες διαδικασίες τοποθετήθηκαν προσεκτικά στα coin cell. Τα ηλεκτρόδια είναι κρίσιμα εξαρτήματα και αντιμετωπίστηκαν με προσοχή για να διασφαλιστεί η σωστή τοποθέτηση και η βέλτιστη απόδοση.

Για τον διαχωρισμό των ηλεκτροδίων χρησιμοποιήθηκε διαχωριστικό, συγκεκριμένα microfiber glass paper Whatman® με πάχος 47 μm και διάμετρο 15 mm. Αυτός ο διαχωριστής ήταν

απαραίτητος για την αποφυγή της άμεσης επαφής μεταξύ των ηλεκτροδίων, ενώ παράλληλα επέτρεπε την ιοντική αγωγιμότητα εντός του coin cell.



Εικόνα 23: Τα μέρη από τα οποία αποτελείται κάθε coin cell. Με μαύρο χρώμα τα δύο ηλεκτρόδια και με άσπρο ο διαχωριστής.

Λίγες σταγόνες ηλεκτρολύτη εφαρμόστηκαν στον διαχωριστή με τη χρήση πιπέτας, εξασφαλίζοντας ότι ήταν επαρκώς διαβρεγμένος. Αυτό το βήμα ήταν απαραίτητο για να εξασφαλιστεί ότι ο διαχωριστής ήταν επαρκώς κορεσμένος με τον ηλεκτρολύτη, διευκολύνοντας την κίνηση των ιόντων μεταξύ των ηλεκτροδίων και συμβάλλοντας στην αποθήκευση και την απελευθέρωση ενέργειας εντός του EDLC.

Μετά την ύγρανση του διαχωριστή, ολοκληρώθηκε η συναρμολόγηση των coin cell με προσεκτική τοποθέτηση όλων των εξαρτημάτων μεταξύ τους (Εικόνα 23). Στη συνέχεια, το συναρμολογημένο coin cell πιέστηκε με τη χρήση μηχανικής πρέσας (Εικόνα 24). Αυτό το βήμα συμπίεσης ήταν κρίσιμο για να διασφαλιστεί ότι όλα τα εξαρτήματα ήταν ασφαλώς στη θέση τους και ότι υπήρχε καλή επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων και του διαχωριστή, βελτιστοποιώντας την απόδοση του EDLC.



Εικόνα 24: Διαδικασία συμπίεσης με πρέσα για την παραγωγή του coin cell

Για όλα τα coin cell που παρασκευάστηκαν επιλέχθηκε ως ηλεκτρολύτης το θειϊκό οξύ. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε 1M H_2SO_4 .

Δοκιμάστηκε και το οξείδιο του καλίου σε συγκεντρώσεις 1M, 3M και 6M KOH αλλά τα coin cell μετά το πέρας λίγης ώρες αποσυναρμολογήθηκαν με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατός ο ηλεκτροχημικός χαρακτηρισμός τους.

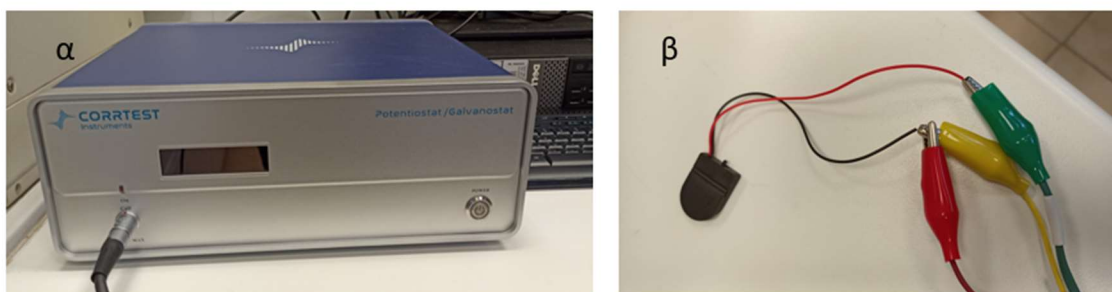


Εικόνα 25: Αποσυναρμολογημένα coin cell, λόγω χρήσης ηλεκτρολύτη 1M, 3M και 6M KOH

8. Χαρακτηρισμός των παρασκευασθέντων EDLC

8.1 Πειραματική διάταξη ποτενσιοστάτη

Ο ποτενσιοστάτης της Εικόνας 26.α χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή ηλεκτροχημικών μετρήσεων στο EDLC. Λειτουργεί ελέγχοντας με ακρίβεια το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου εργασίας σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς, επιτρέποντας τη λεπτομερή εξέταση των ηλεκτροχημικών ιδιοτήτων.



Εικόνα 26: α: Ποτενσιοστάτης CORRTTEST που χρησιμοποιείται για ηλεκτροχημικές μετρήσεις. β: Συνδέσεις για τη μέτρηση του EDLC με χρήση του ποτενσιοστάτη.

Σε μια τυπική διαμόρφωση, το σύστημα ποτενσιοστάτη αποτελείται από τρία κύρια ηλεκτρόδια: το ηλεκτρόδιο εργασίας (Working Electrode, WE), το ηλεκτρόδιο αναφοράς (Reference Electrode, RE) και το ηλεκτρόδιο αντι-ροής (Counter Electrode, CE). Στο ηλεκτρόδιο εργασίας λαμβάνει χώρα η αντίδραση-στόχος, το ηλεκτρόδιο αναφοράς παρέχει μια σταθερή αναφορά δυναμικού και το αντίθετο ηλεκτρόδιο συμπληρώνει το ηλεκτρικό κύκλωμα επιτρέποντας τη ροή ρεύματος.

Ο ποτενσιοστάτης λειτουργεί εφαρμόζοντας μια συγκεκριμένη διαφορά δυναμικού μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Διατηρεί αυτόν τον έλεγχο ρυθμίζοντας συνεχώς το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ώστε να ταιριάζει με το επιθυμητό επίπεδο σε

σχέση με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ταυτόχρονα, ο ποτενσιοστάτης μετρά το ρεύμα που ρέει μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του αντίθετου ηλεκτροδίου, το οποίο αντανακλά τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας [43].

Στη διάταξη συνδεσμολογίας που παρουσιάζεται στην Εικόνα 26.β, χρησιμοποιούνται συνδετήρες αλιγάτορα για τη δημιουργία ηλεκτρικών συνδέσεων μεταξύ του EDLC και του ποτενσιοστάτη. Κανονικά, ο κόκκινος συνδετήρας αλιγάτορα συνδέεται με το ηλεκτρόδιο εργασίας, ο πράσινος συνδετήρας με το αντίθετο ηλεκτρόδιο και ο μαύρος συνδετήρας με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Σε ορισμένες διατάξεις, ιδίως για συμμετρικά EDLC, γίνονται μόνο δύο συνδέσεις εάν δεν χρησιμοποιείται ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Οι συνδετήρες αλιγάτορα συνδέονται σταθερά στους αντίστοιχους ακροδέκτες του EDLC για να εξασφαλιστεί μια σταθερή επαφή. Στη συνέχεια, οι συνδετήρες συνδέονται στις αντίστοιχες θύρες του ποτενσιοστάτη, όπως φαίνεται στην Εικόνα 26. Αφού δημιουργηθούν οι συνδέσεις, ο ποτενσιοστάτης ρυθμίζεται με τις κατάλληλες παραμέτρους μέτρησης, όπως ο ρυθμός σάρωσης, το εύρος τάσης και ο τύπος της ηλεκτροχημικής δοκιμής (π.χ. κυκλική βολταμετρία ή γαλβανοστατική φόρτιση-αποφόρτιση).

Αυτή η ρύθμιση επιτρέπει την ακριβή παρακολούθηση και καταγραφή της ηλεκτροχημικής απόδοσης του EDLC, παρέχοντας πολύτιμα δεδομένα σχετικά με τη συμπεριφορά φόρτισης-εκφόρτισης, τη χωρητικότητα και τη συνολική αποδοτικότητα. Η εξασφάλιση της κατάλληλης συνδεσιμότητας είναι απαραίτητη για τη λήψη αξιόπιστων και αναπαραγωγίμων αποτελεσμάτων στον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό των EDLC.

8.2 Αποτελέσματα Γαλβανοστατικής φόρτισης εκφόρτισης και CV

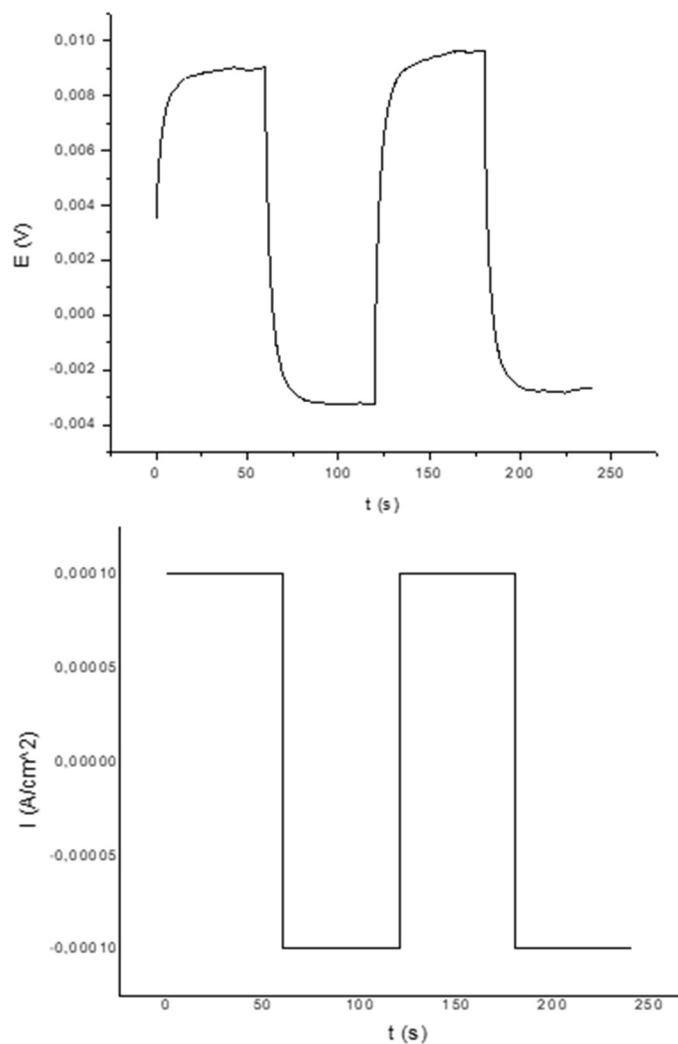
Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα διαγράμματα Γαλβανοστατικής φόρτισης-εκφόρτισης στο 0.1mA για όλα τα παρασκευασμένα coin cell. Η χωρητικότητα ανά γραμμάριο προέκυψε από την κλίση του διαγράμματος τάσης -

χρόνου κατά τον δεύτερο κύκλο φόρτισης- εκφόρτισης σε τρία διαφορετικά σημεία, στην αρχή του κύκλου (C_{0s}) μετά το πέρας 5s (C_{5s}) από την εκκίνηση του κύκλου και μετά από 30s (C_{30s}) από την εκκίνηση του κύκλου.

Πίνακας 5: Αποτελέσματα Γαλβανοστατικής φόρτισης -εκφόρτισης

Γαλβανοστατική φόρτιση -εκφόρτιση στο 0.1mA						
Σύσταση ηλεκτροδίων για κάθε coin cell	C_{0s} C_{5s} C_{30s}			mA/g	mA/cm ²	mg (one electrode)
	F/g					
AC ₁ +AC ₂	2.93	16.3	95.8	58.2	0.0782	1.52
AC ₂ +AC ₉	7.78	12.5	18.5	43.8	0.0782	2.02
AC ₂ (10%)+AC ₉ (90%)	9.55	35.6	627	9.55	0.0301	3.57
AC ₂ (30%)+AC ₉ (70%)	11.6	88	617	38.9	0.0782	2.27
AC ₁	2.48	56.9	238	82.6	0.0782	1.07
AC ₂	2.74	7,74	13.9	42.7	0.0782	2.07
AC ₃	0.752	23	187	29.8	0.0782	2.97
AC _{3b}	0.0731	0.403	1,53	42.7	0.0782	2.07
AC ₄	1.85	22.2	174	102	0.0782	0.87
AC ₆	1.59	35.6	146	102	0.0782	0.87
AC ₆ χωρίς το υπόστρωμα αλουμινίου	3.78	105	230	9.10	0.0782	9.72
AC ₇ χωρίς το υπόστρωμα αλουμινίου	0.655	1,67	5,42	35.1	0.0782	2.52
AC ₂ /AC ₄ Διπλή επίστρωση	2.59	6,86	14.4	60.1	0.0782	1.47
AC ₂ /AC ₉ Διπλή επίστρωση	7.05	20	101	19.8	0.0782	4.47
AC ₂ /AC ₉ Διπλή επίστρωση (επαναληπτική μέτρηση μετά από 23 μέρες)	4.41	13.3	226	19.8	0.0782	4.47
AC ₂ +AC ₈	5.53	10.4	13.6	50	0.0782	1.77
AC ₅ +AC ₉	Ωμικά χαρακτηριστικά, με αποτέλεσμα μια γραμμική σχέση τάσης-ρεύματος (V-I) και μη εύρεση κλίσης					
AC ₂ /(AC ₆ +AC ₇) Διπλή επίστρωση από AC ₂ και από μίγμα (AC ₆ +AC ₇)	1.83	4,06	6,54	2.44	0.0782	3.62
AC ₂ (40%)+AC ₈ (60%)	99.5	16.6	33.2	26.4	0.0611	2.62
AC ₂ (40%)+AC ₉ (60%)	9,47	17.9	80.5	42.7	0.0782	2.07

Στην τελευταία στήλη του Πίνακα 5 αναγράφεται η μάζα του κάθε ηλεκτροδίου. Για την καθαρή μάζα του υλικού ενεργού άνθρακα χρειάζεται να αφαιρεθεί το βάρος του υποστρώματος αλουμινίου. Για το σκοπό αυτό ζυγίστηκαν αρκετοί κυκλικοί δίσκοι αλουμινίου διαμέτρου 12 mm ώστε να βρεθεί το μέσο βάρος κάθε δίσκου και να αφαιρεθεί από το βάρος κάθε ηλεκτροδίου. Το βάρος του μέσου δίσκου αλουμινίου υπολογίστηκε στα 4,74 mg.



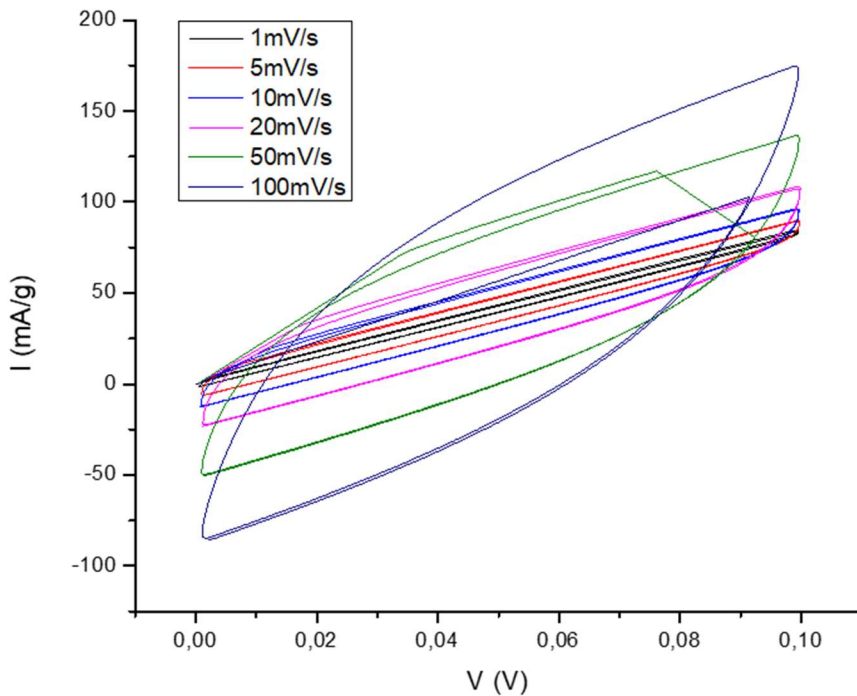
Εικόνα 27: Συμπεριφορά φόρτισης-εκφόρτισης EDLC με χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από υλικά ενεργού άνθρακα 70% AC₉ και 30% AC₂, παρουσιάζοντας τα προφίλ τάσης (E) συναρτήσει του χρόνου (t) και ρεύματος (I) συναρτήσει του χρόνου (t) κατά τη διάρκεια κύκλων σταθερού ρεύματος.

Τα προφίλ φόρτισης-εκφόρτισης παρουσιάζονται σε δύο ξεχωριστά διαγράμματα: τάση (E) σε συνάρτηση με το χρόνο (t) και ρεύμα (I) σε συνάρτηση με το χρόνο (t).

Στο άνω διάγραμμα απεικονίζεται η μεταβολή της τάσης του EDLC με την πάροδο του χρόνου κατά τη διάρκεια των κύκλων φόρτισης-εκφόρτισης. Κατά τη διάρκεια της φάσης φόρτισης, η τάση αυξάνεται γραμμικά με το χρόνο, υποδεικνύοντας ότι ο πυκνωτής συσσωρεύει ηλεκτρικό φορτίο. Το προφίλ της τάσης αυξάνεται σταθερά έως ότου φτάσει στη μέγιστη τιμή της. Αντίθετα, κατά τη φάση εκφόρτισης, η τάση μειώνεται γραμμικά με το χρόνο, υποδηλώνοντας ότι ο πυκνωτής απελευθερώνει την αποθηκευμένη ενέργεια. Η τάση πέφτει σταθερά μέχρι να φτάσει στην ελάχιστη τιμή της. Αυτή η γραμμική μεταβολή της τάσης τόσο στη φάση φόρτισης όσο και στη φάση εκφόρτισης είναι χαρακτηριστική των πυκνωτών και υποδηλώνει αποτελεσματική αποθήκευση και απελευθέρωση ενέργειας εντός του EDLC.

Το κάτω διάγραμμα δείχνει το ρεύμα που εφαρμόζεται στο EDLC και αντλείται από αυτό με την πάροδο του χρόνου. Το προφίλ ρεύματος εμφανίζει ένα μοτίβο τετραγωνικού κύματος, το οποίο αντικατοπτρίζει τη μέθοδο σταθερού ρεύματος που χρησιμοποιείται για τη φόρτιση και την εκφόρτιση του πυκνωτή. Κατά τη διάρκεια της φάσης φόρτισης, το ρεύμα παραμένει σταθερό και θετικό, υποδεικνύοντας μια σταθερή εισροή ηλεκτρικού φορτίου στον πυκνωτή. Στη φάση εκφόρτισης, το ρεύμα παραμένει επίσης σταθερό, αλλά αρνητικό, αντιπροσωπεύοντας μια συνεχή εκροή ηλεκτρικού φορτίου από τον πυκνωτή.

Οι σχεδόν συμμετρικές καμπύλες τάσης κατά τις φάσεις φόρτισης και εκφόρτισης υποδηλώνουν ότι το EDLC λειτουργεί αποτελεσματικά, με ελάχιστη αντίσταση και σταθερή απόδοση. Οι κορυφές και οι κοιλίες του προφίλ τάσης υποδεικνύουν το εύρος τάσης λειτουργίας του EDLC, το οποίο είναι ζωτικής σημασίας για τον προσδιορισμό της ικανότητας αποθήκευσης ενέργειας του πυκνωτή. Το μοτίβο τετραγωνικού κύματος στο προφίλ ρεύματος καταδεικνύει τη χρήση της μεθόδου σταθερού ρεύματος στο πείραμα, εξασφαλίζοντας ομοιόμορφη φόρτιση και εκφόρτιση και επιτρέποντας την ακριβή μέτρηση της απόδοσης του πυκνωτή. Η γραμμική αύξηση και μείωση της τάσης υποδηλώνουν αποτελεσματική αποθήκευση και ανάκτηση ενέργειας, η οποία αποτελεί επιθυμητό χαρακτηριστικό για πυκνωτές που χρησιμοποιούνται σε πρακτικές εφαρμογές.



dV/dt (mV/s)	I _{max} (mA/g)	C(F/g)
1	80,51	80,51
5	90,22	18,04
10	95,72	9,57
20	106,72	5,34
50	135,57	2,71
100	173,46	1,74

Εικόνα 28: Καμπύλες CV EDLC με ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από συνδυασμό 70% AC₉ και 30% AC₂, καταγεγραμμένες σε ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s, σε ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄. Ο πίνακας παρέχει τις τιμές του ρεύματος αιχμής (I_{max}) και της ειδικής χωρητικότητας (C) για κάθε ρυθμό σάρωσης.

Το γράφημα εμφανίζει τη σχέση μεταξύ ρεύματος (I) και τάσης (V) για τον EDLC σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης, προσφέροντας πληροφορίες για την ηλεκτροχημική απόδοση του υλικού.

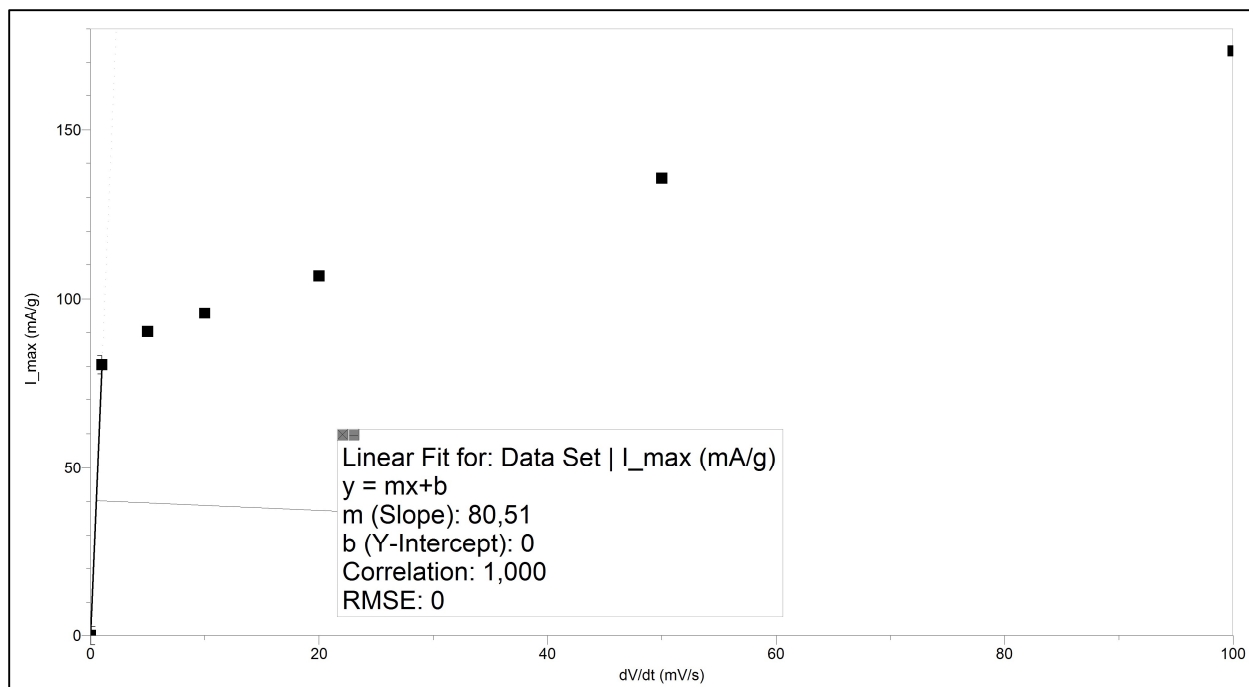
Οι καμπύλες CV μετρήθηκαν σε διάφορους ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s. Κάθε καμπύλη αντιπροσωπεύει την απόκριση ρεύματος του πυκνωτή στην εφαρμοζόμενη τάση σε συγκεκριμένο ρυθμό σάρωσης. Σε χαμηλότερους ρυθμούς σάρωσης (π.χ. 1 mV/s και 5 mV/s), οι καμπύλες είναι πιο ορθογώνιες, υποδεικνύοντας ιδανική χωρητική συμπεριφορά με ελάχιστη αντίσταση. Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης, οι καμπύλες γίνονται πιο παραμορφωμένες, παρουσιάζοντας απόκλιση από το ιδανικό ορθογώνιο σχήμα. Αυτό υποδηλώνει αυξημένη αντίσταση και βραδύτερους ρυθμούς διάχυσης ιόντων σε υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης.

Το μέγιστο ρεύμα (I_{\max}) αυξάνεται με υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης, κάτι που είναι σύνηθες για τους EDLC. Οι υψηλότεροι ρυθμοί σάρωσης οδηγούν σε υψηλότερες αποκρίσεις ρεύματος λόγω ταχύτερων κύκλων φόρτισης και εκφόρτισης. Ο συνοδευτικός πίνακας του διαγράμματος παρέχει τις τιμές του ρεύματος αιχμής και της ειδικής χωρητικότητας (C) που υπολογίζονται για κάθε ρυθμό σάρωσης. Η ειδική χωρητικότητα, η οποία μετράται σε φαραντ ανά γραμμάριο (F/g) και προκύπτει από το ρεύμα αιχμής και τον ρυθμό σάρωσης σύμφωνα με τη σχέση (8.1.1), κορυφώνεται στον χαμηλότερο ρυθμό σάρωσης (1 mV/s), με τιμή 80,51 F/g.

$$C_m = \frac{I_{\max}/g}{dV/dt} \quad (8.2.1)$$

Καθώς αυξάνεται ο ρυθμός σάρωσης, η ειδική χωρητικότητα μειώνεται, υποδεικνύοντας μειωμένη απόδοση σε υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης.

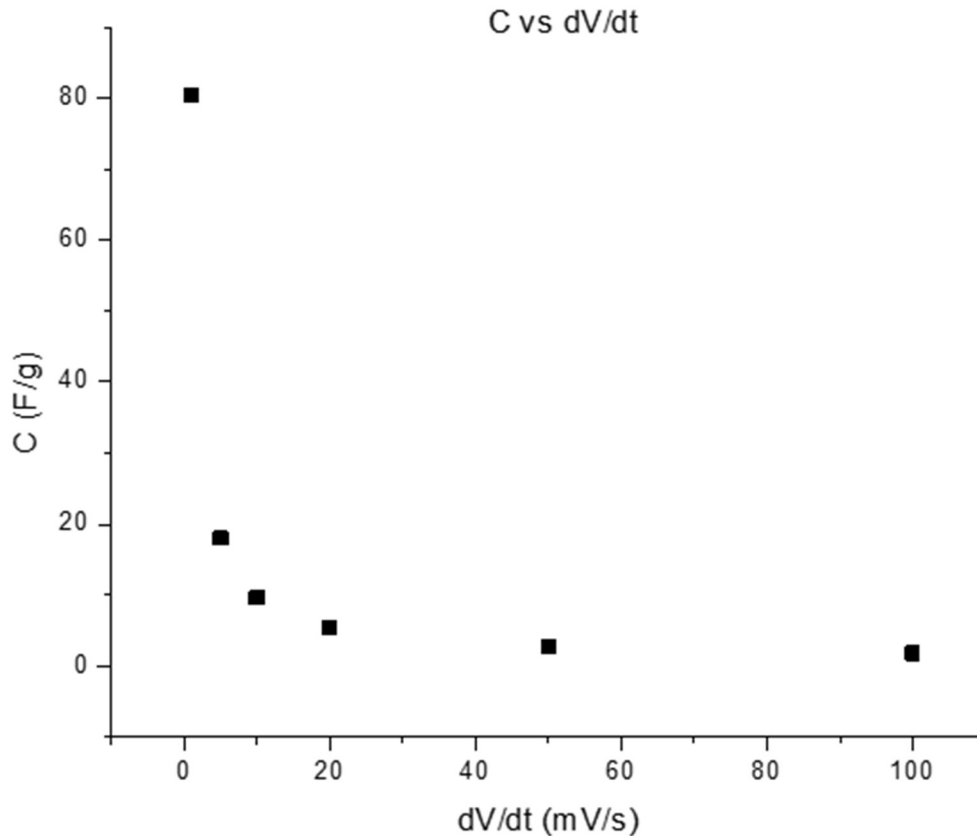
Σε χαμηλότερους ρυθμούς σάρωσης, οι σχεδόν ορθογώνιες καμπύλες CV δείχνουν καλή χωρητική συμπεριφορά, υποδηλώνοντας αποτελεσματική αποθήκευση και απελευθέρωση φορτίου με ελάχιστη αντίσταση. Η στρέβλωση των καμπυλών CV σε υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης υπογραμμίζει την επίδραση της αυξημένης αντίστασης και της βραδύτερης μεταφοράς ιόντων εντός του υλικού του ηλεκτροδίου. Αυτό είναι χαρακτηριστικό για πορώδη υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, όπου η διάχυση ιόντων γίνεται περιοριστικός παράγοντας σε υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης. Η μείωση της ειδικής χωρητικότητας με την αύξηση των ρυθμών σάρωσης υποδηλώνει ότι το υλικό του ηλεκτροδίου αποδίδει καλύτερα σε χαμηλότερους ρυθμούς σάρωσης. Αυτό το αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς οι βραδύτεροι ρυθμοί σάρωσης επιτρέπουν πιο ολοκληρωμένες διαδικασίες προσρόφησης και εκρόφησης ιόντων.



Εικόνα 29: Μέγιστο ρεύμα συναρτήσει του ρυθμού σάρωσης δυναμικού για το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂, καταγεγραμμένο σε ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s, σε ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄.

Η Εικόνα 29 παρουσιάζει ένα διάγραμμα του μέγιστου ρεύματος των κυκλικών βολταμμογραφημάτων της Εικόνας 28 για κάθε ρυθμό σάρωσης ως συνάρτηση του ρυθμού σάρωσης.

Η κλίση, δηλαδή η χωρητικότητα, του χαμηλότερου ρυθμού σάρωσης θεωρείται ακριβέστερη τιμή, καθώς στους υψηλότερους ρυθμούς σάρωσης, το ηλεκτρόδιο δεν έχει αρκετό χρόνο να φορτιστεί πλήρως.



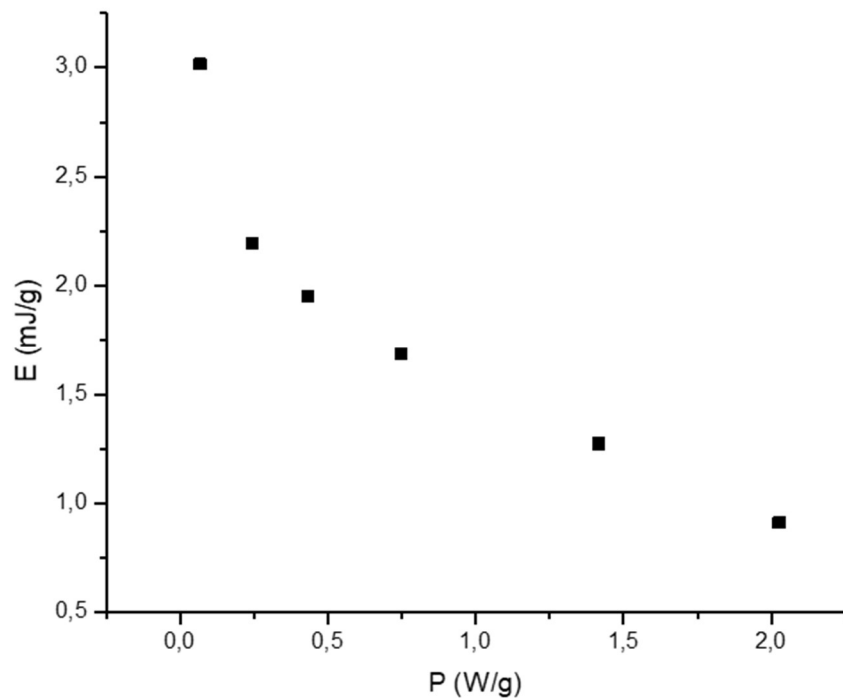
Εικόνα 30: Χωρητικότητα συναρτήσει ρυθμού σάρωσης δυναμικού, σύμφωνα με την εφαρμογή της εξίσωσης 8.2.1 για τις αντίστοιχες τιμές έντασης ρεύματος της Εικόνας 28.

Είναι εμφανές ότι υψηλές ταχύτητες σάρωσης οδηγούν σε μειωμένη μετρούμενη χωρητικότητα.

Η ισχύς P (W/g) αντιστοιχεί στο εμβαδό του διαγράμματος κυκλικής βολταμμετρίας ($I - V$) και υπολογίζεται ολοκληρώνοντας την περιοχή φόρτισης από τα 0 έως τα 0,1 V. Η ενέργεια E (J/g) υπολογίζεται χρησιμοποιώντας εξής σχέση:

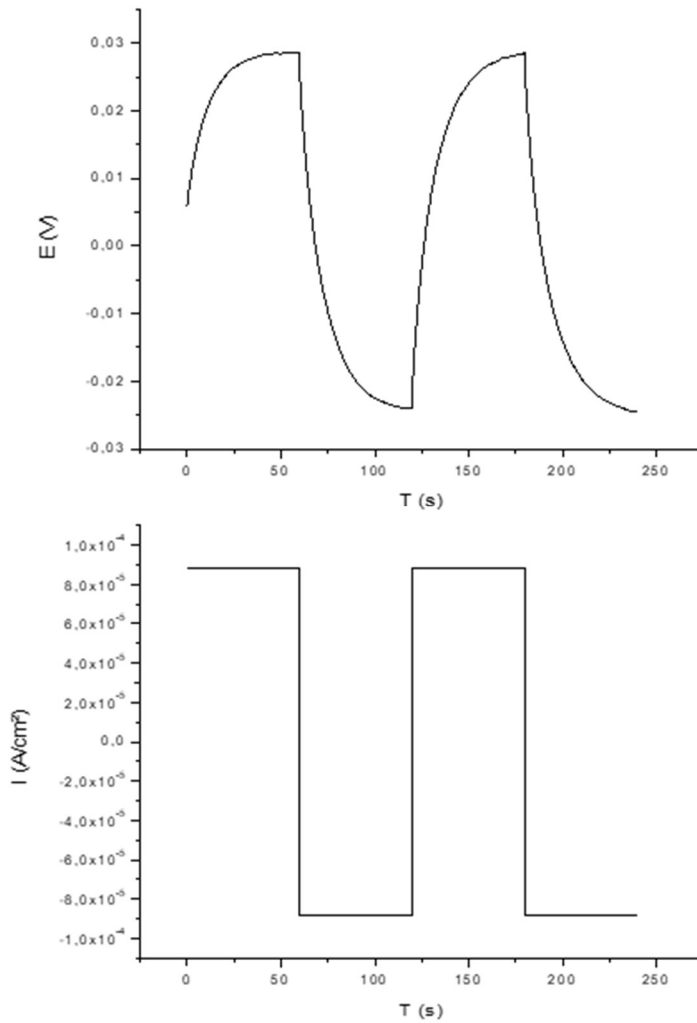
$$E_m = \frac{1}{2} P_m \frac{V}{dV/dt} \quad (8.2.2)$$

Όπου V η τάση όπου υπολογίζεται η αντίστοιχη ισχύς P , ίση με 0.09V (τάση στην οποία ο EDLC έχει φορτιστεί πλήρως) για το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂.

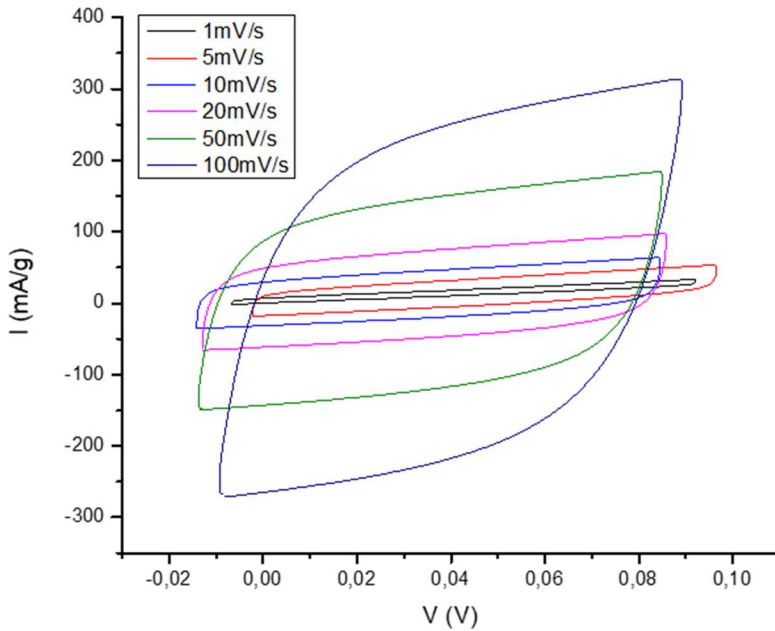


Εικόνα 31: Μέγιστη ενέργεια συναρτήσει ισχύος για το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂ στους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης.

Τα σημεία στο διάγραμμα (Εικόνα 31) δείχνουν ότι όσο αυξάνεται η ισχύς, τόσο μειώνεται η ενέργεια, υποδεικνύοντας μια αντίστροφη σχέση μεταξύ αυτών των δύο μεταβλητών. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης για να απεικονιστούν τα χαρακτηριστικά απόδοσης του δείγματος.

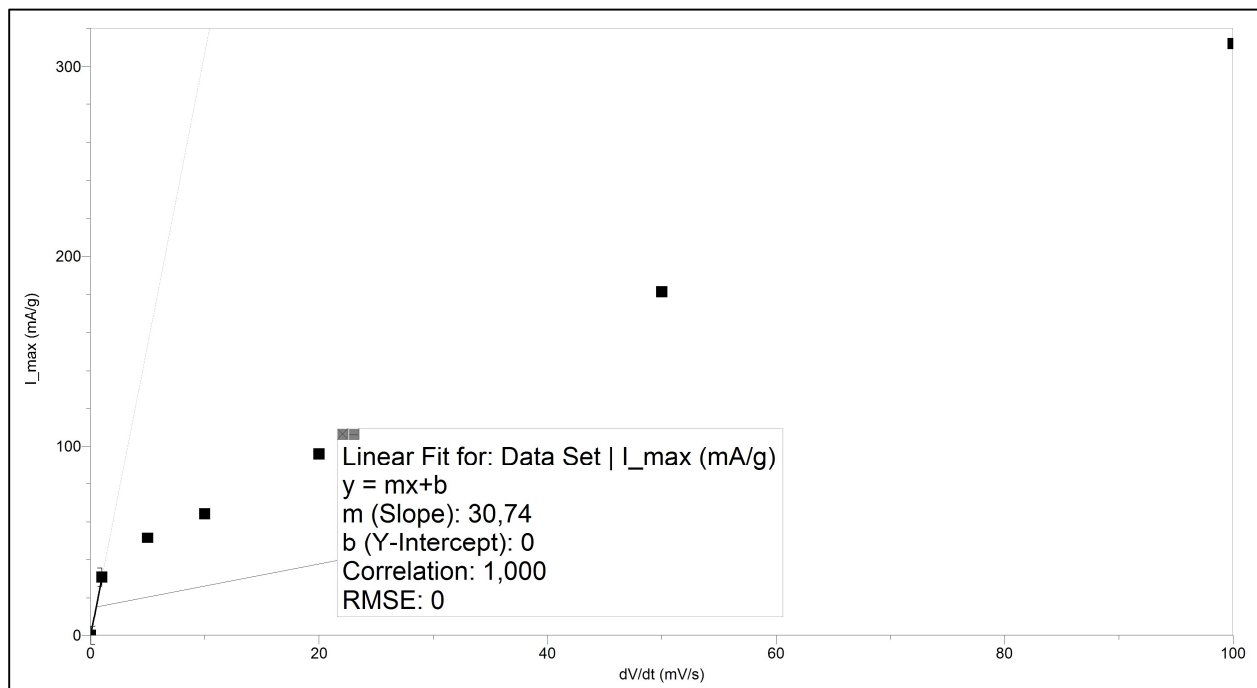


Εικόνα 32: Συμπεριφορά φόρτισης-εκφόρτισης EDLC με χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από υλικά ενεργού άνθρακα 60% AC₉ και 40% AC₂, παρουσιάζοντας τα προφίλ τάσης (E) συναρτήσει του χρόνου (t) και ρεύματος (I) συναρτήσει του χρόνου (t) κατά τη διάρκεια κύκλων σταθερού ρεύματος.

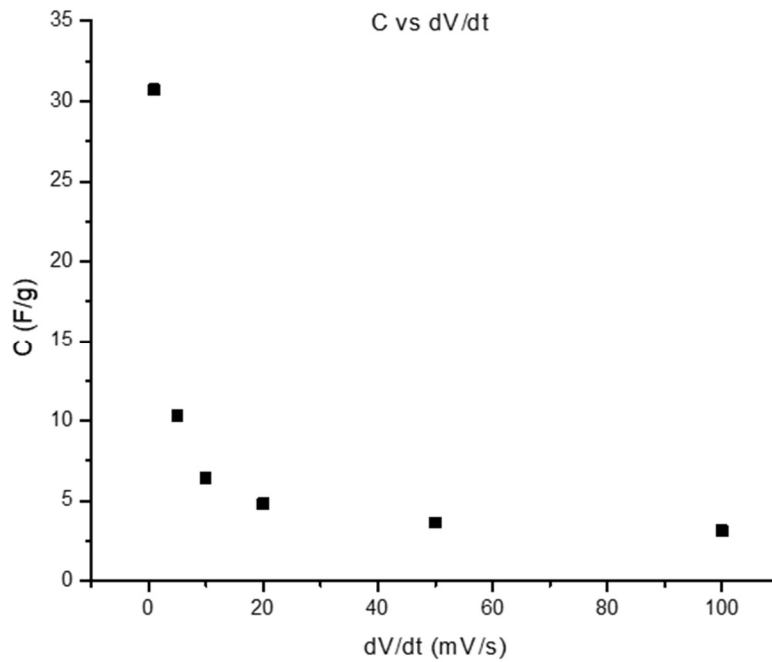


dV/dt (mV/s)	I _{max} (mA/g)	C(F/g)
1	30,74	30,74
5	51,42	10,28
10	64,12	6,41
20	95,86	4,79
50	181,47	3,63
100	311,91	3,12

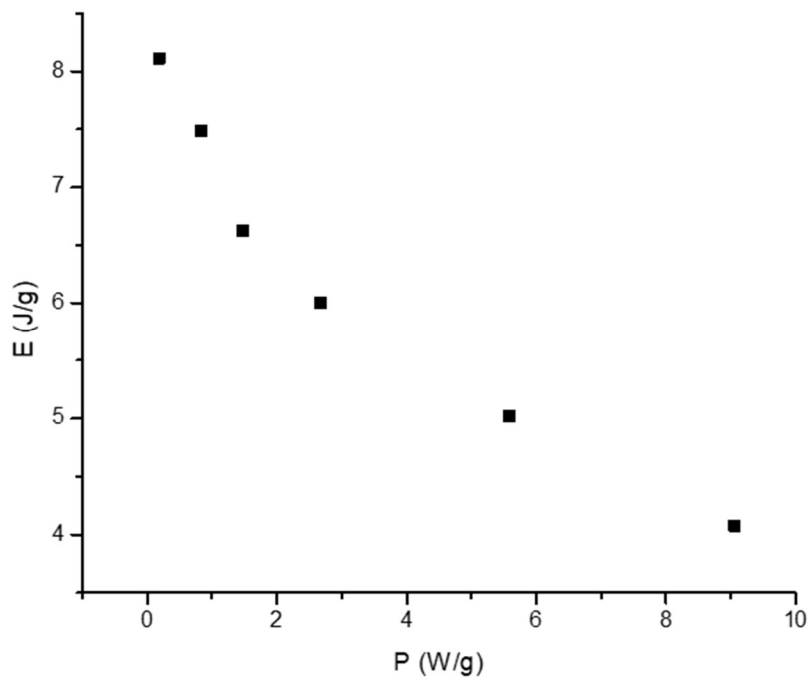
Εικόνα 33: Καμπύλες CV EDLC με ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από συνδυασμό 60% AC₉ και 40% AC₂, καταγεγραμμένες σε ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s, σε ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄. Ο πίνακας παρέχει τις τιμές του ρεύματος αιχμής (I_{max}) και της ειδικής χωρητικότητας (C) για κάθε ρυθμό σάρωσης.



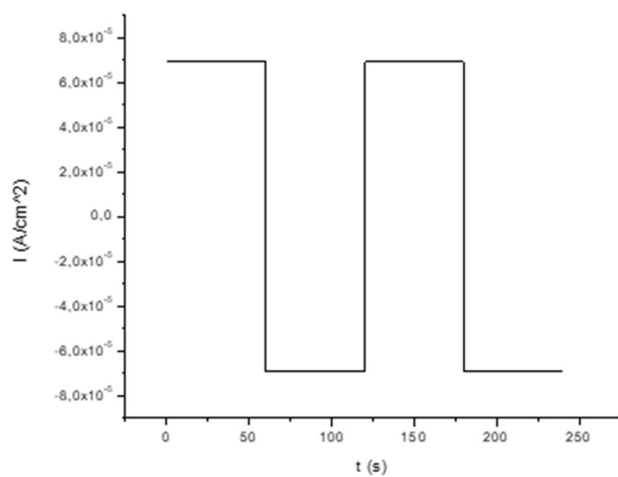
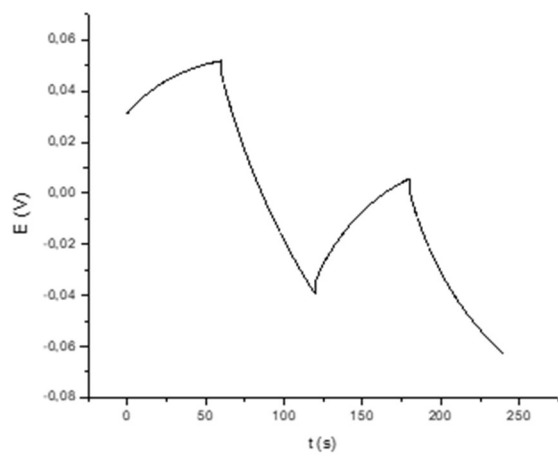
Εικόνα 34: Μέγιστο ρεύμα συναρτήσεως του ρυθμού σάρωσης δυναμικού για το δείγμα 60% AC₉ και 40% AC₂, καταγεγραμμένο σε ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s, σε ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄.



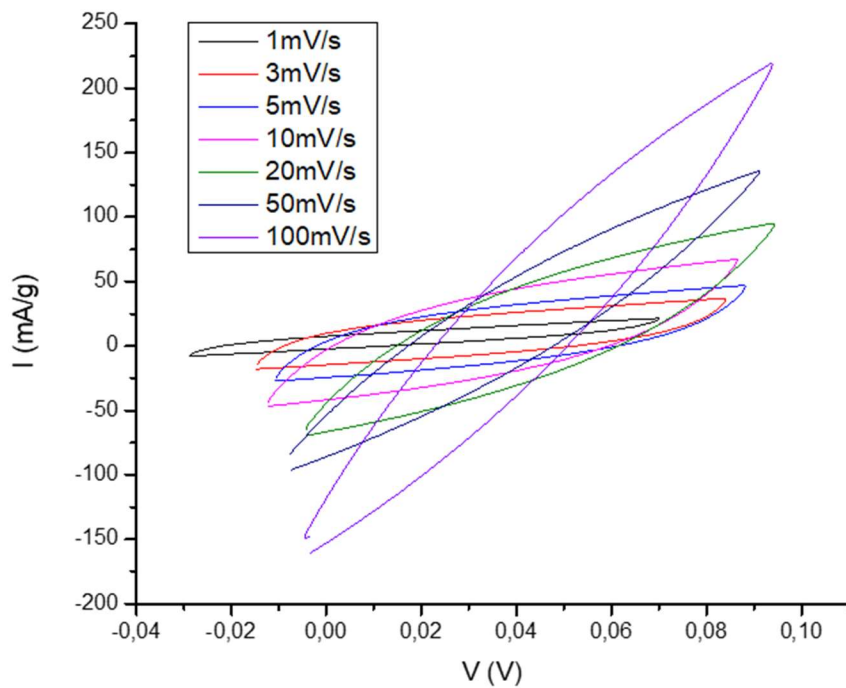
Εικόνα 35: Χωρητικότητα συναρτήσει ρυθμού σάρωσης δυναμικού, σύμφωνα με την εφαρμογή της εξίσωσης 8.2.1 για τις αντίστοιχες τιμές έντασης ρεύματος της Εικόνας 33.



Εικόνα 36: Μέγιστη ενέργεια συναρτήσει ισχύος για το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂ στους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης.

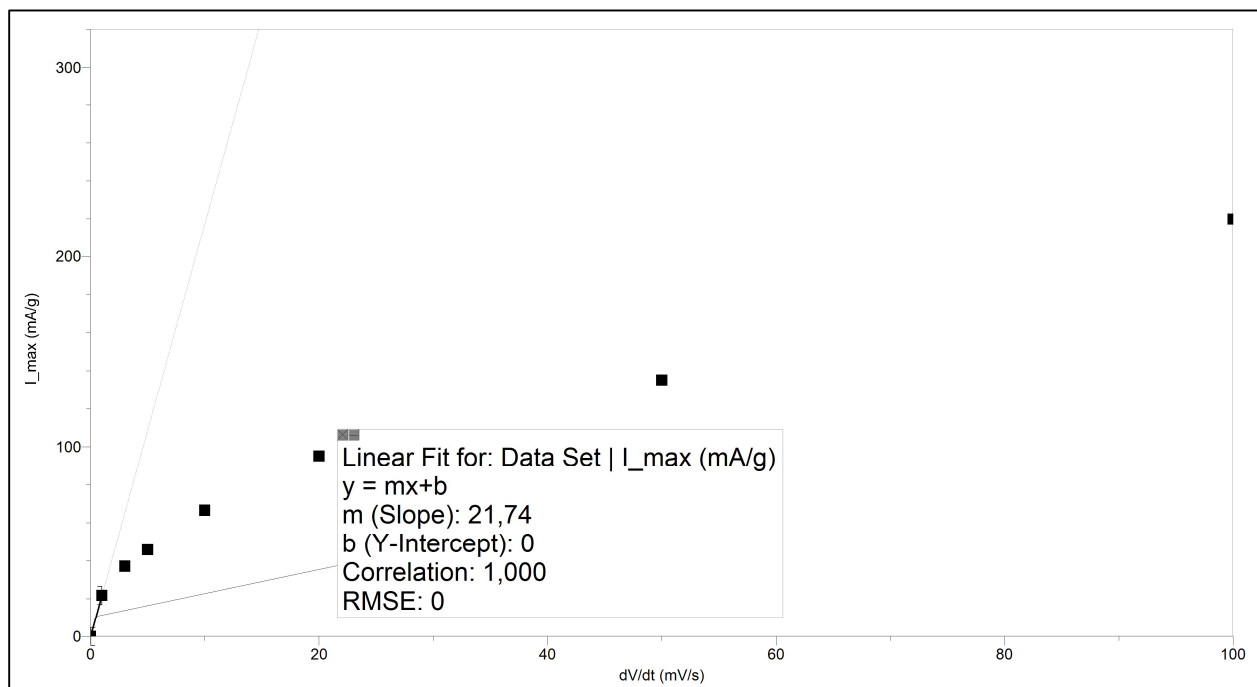


Εικόνα 37: Συμπεριφορά φόρτισης-εκφόρτισης EDLC με χρήση ηλεκτροδίων κατασκευασμένων από 60% AC₈ και 40% AC₂, παρουσιάζοντας τα προφίλ τάσης (E) συναρτήσει του χρόνου (t) και ρεύματος (I) συναρτήσει του χρόνου (t) κατά τη διάρκεια κύκλων σταθερού ρεύματος.

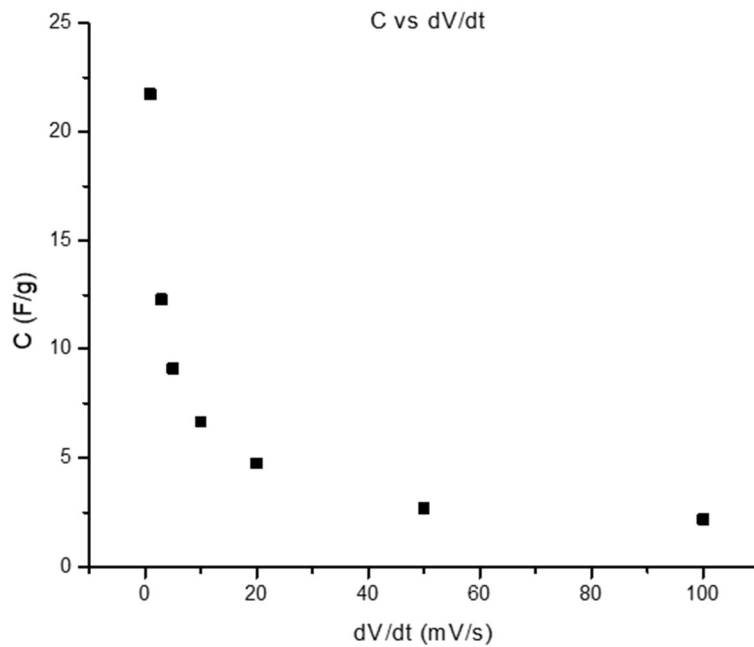


dV/dt (mV/s)	I _{max} (mA/g)	C(F/g)
1	21,74	21,74
3	36,98	12,33
5	45,59	9,12
10	66,48	6,65
20	95,12	4,76
50	135,07	2,70
100	219,86	0,22

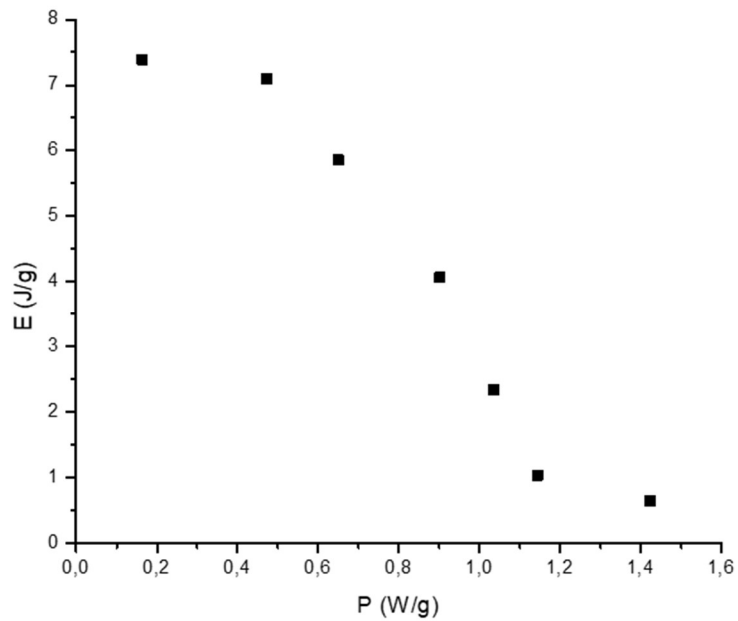
Εικόνα 38: Καμπύλες CV EDLC με ηλεκτρόδια κατασκευασμένα από συνδυασμό 60% AC₈ και 40% AC₂, καταγεγραμμένες σε ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s, σε ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄. Ο πίνακας παρέχει τις τιμές του ρεύματος αιχμής (I_{max}) και της ειδικής χωρητικότητας (C) για κάθε ρυθμό σάρωσης.



Εικόνα 39: Μέγιστο ρεύμα συναρτήσει του ρυθμού σάρωσης δυναμικού για το δείγμα 60% AC₈ και 40% AC₂, καταγεγραμμένο σε ρυθμούς σάρωσης που κυμαίνονται από 1 mV/s έως 100 mV/s, σε ηλεκτρολύτη 1M H₂SO₄.

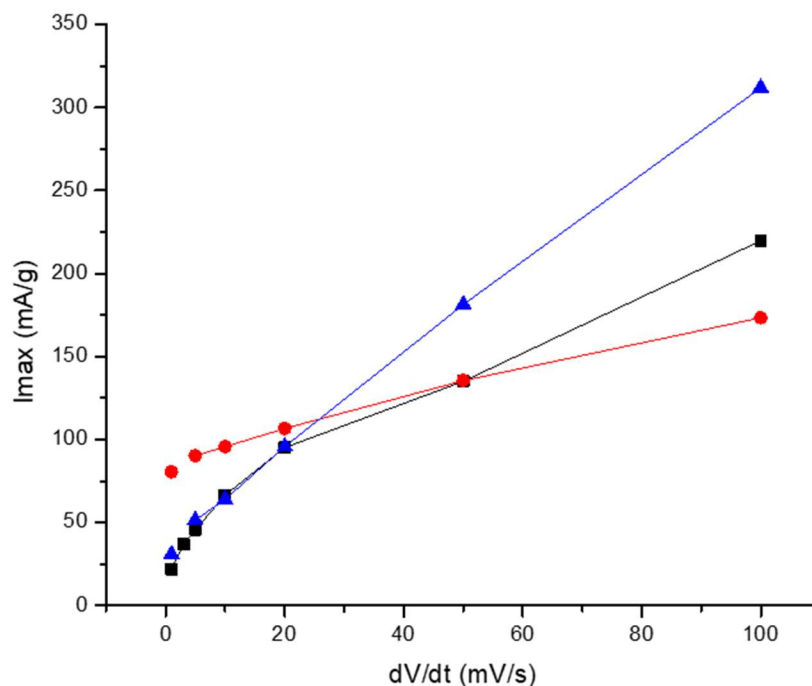


Εικόνα 40: Χωρητικότητα συναρτήσει ρυθμού σάρωσης δυναμικού, σύμφωνα με την εφαρμογή της εξίσωσης 8.2.1 για τις αντίστοιχες τιμές έντασης ρεύματος της Εικόνας 38.



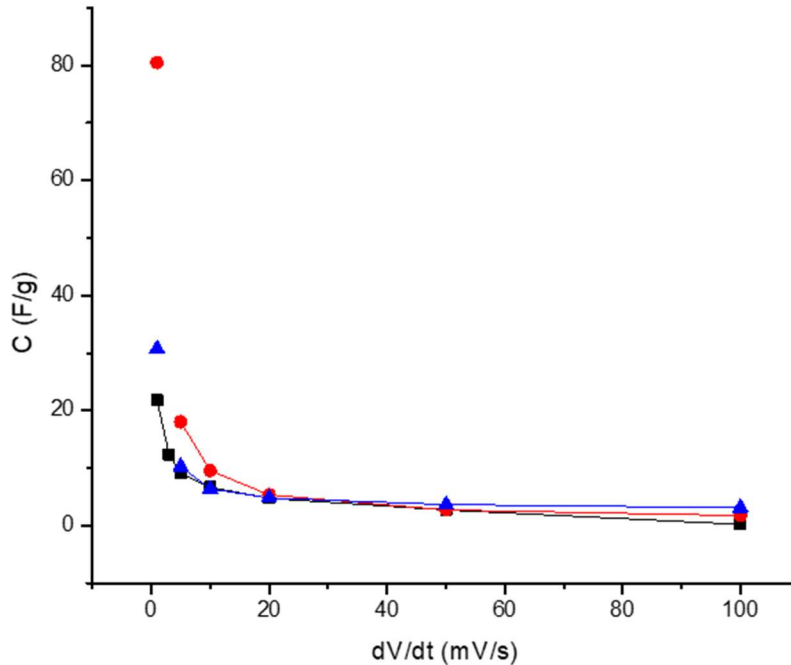
Εικόνα 41: Μέγιστη ενέργεια συναρτήσει ισχύος για το δείγμα 60% AC₈ και 40% AC₂ στους διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης.

8.3 Συνοπτικά αποτελέσματα κυκλικής βολταμετρίας



Εικόνα 42: Κοινό διάγραμμα μέγιστου ρεύματος συναρτήσεως του ρυθμού σάρωσης για όλα τα δείγματα. Με κόκκινο χρώμα το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂, με μπλε χρώμα το δείγμα 60% AC₉ και 40% AC₂ και με μαύρο χρώμα το δείγμα 60% AC₈ και 40% AC₂.

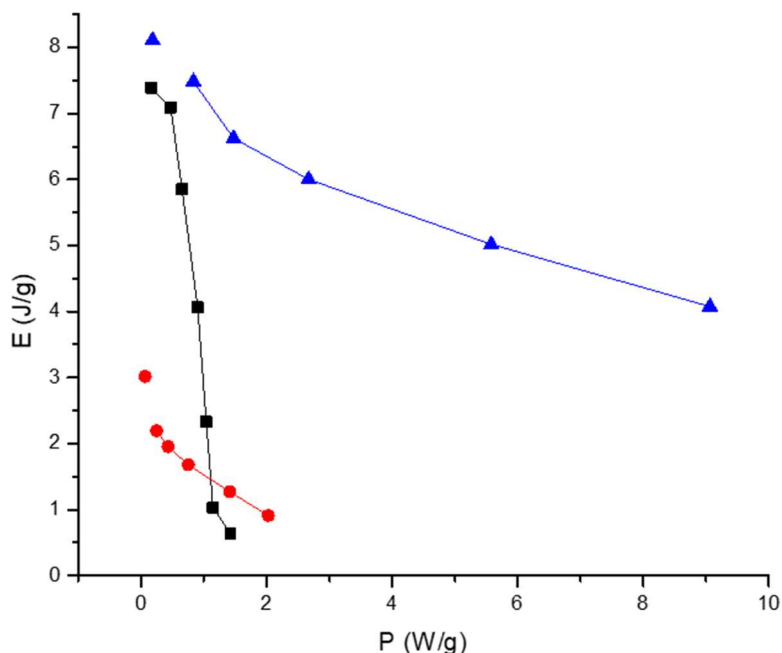
Ο EDLC με ηλεκτρόδια από 70% AC₉ και 30% AC₂ παρουσιάζει σχετικά γραμμική αύξηση του ρεύματος με το ρυθμό μεταβολής της τάσης μέχρι 100 mV/s. Ο EDLC με ηλεκτρόδια από 60% AC₈ και 40% AC₂ έχει παρόμοια εικόνα, αν και με μικρότερη κλίση. Ο EDLC με ηλεκτρόδια από 60% AC₉ και 40% AC₂ παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αύξηση του ρεύματος με το ρυθμό μεταβολής της τάσης, υποδεικνύοντας μεγαλύτερη απόδοση σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης. Επομένως, σύμφωνα με το διάγραμμα ο EDLC με ηλεκτρόδια από 60% AC₉ και 40% AC₂ παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση όσον αφορά την ικανότητα ρεύματος σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης, ενώ αυτός με ηλεκτρόδια από 70% AC₉ και 30% AC₂ έχει σταθερή και γραμμική απόδοση.



Εικόνα 43: Κοινό διάγραμμα χωρητικότητας συναρτήσει του ρυθμού σάρωσης για όλα τα δείγματα. Με κόκκινο χρώμα το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂, με μπλε χρώμα το δείγμα 60% AC₉ και 40% AC₂ και με μαύρο χρώμα το δείγμα 60% AC₈ και 40% AC₂.

Το δείγμα, το οποίο αποτελείται από 70% AC₉ και 30% AC₂, παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή χωρητικότητα σε χαμηλές ταχύτητες σάρωσης, αλλά μειώνεται δραστικά καθώς αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης, dV/dt. Το δείγμα, που αποτελείται από 60% AC₈ και 40% AC₂, παρουσιάζει παρόμοια τάση με το δείγμα, το οποίο αποτελείται από 70% AC₉ και 30% AC₂, αν και η αρχική χωρητικότητα είναι χαμηλότερη. Το δείγμα με 60% AC₉ και 40% AC₂, παρουσιάζει χαμηλότερη αρχική χωρητικότητα αλλά σταθερότερη μείωση καθώς αυξάνεται η ταχύτητα σάρωσης.

Συμπερασματικά, το δείγμα, το οποίο αποτελείται από 70% AC₉ και 30% AC₂ έχει την υψηλότερη αρχική χωρητικότητα, αλλά μειώνεται γρήγορα με την αύξηση της ταχύτητας σάρωσης, ενώ το δείγμα από 60% AC₉ και 40% AC₂ προσφέρει πιο σταθερή απόδοση σε διαφορετικούς ρυθμούς σάρωσης.



Εικόνα 44: Κοινό διάγραμμα μέγιστης ενέργειας συναρτήσει μέγιστης ισχύος για όλα τα δείγματα. Με κόκκινο χρώμα το δείγμα 70% AC₉ και 30% AC₂, με μπλε χρώμα το δείγμα 60% AC₉ και 40% AC₂ και με μαύρο χρώμα το δείγμα 60% AC₈ και 40% AC₂.

Το διάγραμμα αυτό παρουσιάζει τη σχέση μεταξύ ενέργειας (E) και ισχύος (P) για τρία διαφορετικά ηλεκτρόδια. Τα κόκκινα σημεία αντιπροσωπεύουν το δείγμα που αποτελείται από 70% AC₉ και 30% AC₂, δείχνοντας μια χαμηλή ενεργειακή απόδοση που μειώνεται ραγδαία καθώς αυξάνεται η ισχύς. Τα μαύρα σημεία, που αντιπροσωπεύουν το δείγμα αποτελούμενο από 60% AC₈ και 40% AC₂, παρουσιάζουν παρόμοια τάση με το κόκκινο δείγμα, αλλά με υψηλότερη αρχική ενέργεια. Τέλος, τα μπλε σημεία, που αντιπροσωπεύουν το δείγμα αποτελούμενο από 60% AC₉ και 40% AC₂, επιδεικνύουν την καλύτερη ενεργειακή απόδοση, διατηρώντας υψηλότερα επίπεδα ενέργειας σε όλο το φάσμα ισχύος. Εν κατακλείδι, το δείγμα που αποτελείται από 60% AC₉ και 40% AC₂, υπερτερεί των υπολοίπων όσον αφορά την ενεργειακή απόδοση, καθιστώντας το πιο κατάλληλο για εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ενέργεια σε αυξημένα επίπεδα ισχύος.

9. Συμπεράσματα-Προτάσεις

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν ηλεκτρόδια για υπερπυκνωτές ηλεκτροχημικής διπλοστοιβάδας χρησιμοποιώντας νανοϋλικά άνθρακα. Αυτά τα ηλεκτρόδια αξιολογήθηκαν με γαλβανική φόρτιση-εκφόρτιση και κυκλική βολταμμετρία. Για να βελτιωθούν οι ιδιότητες των νανοσωματιδίων άνθρακα, τροποποιήθηκαν ώστε να αυξηθεί η ειδική επιφάνεια και η διάμετρος των πόρων τους και χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία αερογέλης άνθρακα. Η αναλογία νανοσωματιδίων άνθρακα προς PVA καθορίστηκε ως 2:1, και η λυοφιλίωση χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των μορίων διαλύτη από το sol-gel. Η πυρόλυση του xero-gel στους 400°C παρήγαγε αερογέλες, οι οποίες αποτέλεσαν ενεργό υλικό άνθρακα σε ηλεκτρόδια.

Διάφορα υλικά ενεργού άνθρακα τα οποία παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 2, αναμίχθηκαν με Carbon Black και PVDF για τη δημιουργία πάστας, η οποία εφαρμόστηκε σε αγωγίμο υπόστρωμα αλουμινίου και σταθεροποιήθηκε μέσω αντίστροφης φάσης. Στη συνέχεια, συναρμολογήθηκαν coin cell χρησιμοποιώντας τα ηλεκτρόδια και πορώδες διαχωριστικό δισκίο εμποτισμένο με ηλεκτρολύτη για διαχωριστή, και υποβλήθηκαν σε γαλβανική φόρτιση-εκφόρτιση και μετρήσεις κυκλικής βολταμμετρίας.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι τα ηλεκτρόδια είχαν υψηλή ειδική χωρητικότητα, φτάνοντας τα 88 F/g. Σαν συνέχεια της έρευνας, θα μπορούσαν να προταθούν οι εξής κατευθύνσεις:

- Δημιουργία ηλεκτροδίων με ανάμιξη διαφορετικών ενεργών υλικών: Η μελέτη διαφορετικών αναλογιών ανάμιξης μπορεί να οδηγήσει σε βελτιστοποίηση της απόδοσης των ηλεκτροδίων.
- Δοκιμή διαφορετικών ηλεκτρολυτών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.
- Ντοπάρισμα των ενεργών υλικών άνθρακα: Η ενίσχυση των ιδιοτήτων των ενεργών υλικών με ντόπινγκ μπορεί να αυξήσει την ειδική επιφάνεια και τη χωρητικότητα των ηλεκτροδίων.

- Παρασκευή μη συμμετρικών coin cell: Η χρήση μη συμμετρικών ηλεκτροδίων, δηλαδή δύο ηλεκτροδίων από διαφορετικά ενεργά υλικά, μπορεί να βελτιώσει τη συνολική απόδοση και να παρέχει καλύτερη σταθερότητα στον κύκλο φόρτισης-εκφόρτισης.
- Χαρακτηρισμός των νέων ηλεκτροδίων: Η ηλεκτροχημική και φυσικοχημική ανάλυση των νέων ηλεκτροδίων είναι απαραίτητη για την κατανόηση των βελτιώσεων που επιτεύχθηκαν με τις παραπάνω μεθόδους.

Αυτές οι προτάσεις μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές βελτιώσεις στην απόδοση των υπερπυκνωτών και να ανοίξουν νέους δρόμους για την εφαρμογή τους σε ενεργειακές αποθήκες υψηλής απόδοσης.

Βιβλιογραφία

- [1] A. Dutta, S. Mitra, M. Basak, and T. Banerjee, “A comprehensive review on batteries and supercapacitors: Development and challenges since their inception,” *Energy Storage*, vol. 5, no. 1, pp. 1–36, 2023, doi: 10.1002/est2.339.
- [2] J. Ho, T. R. Jow, and S. Boggs, “Historical Introduction to Capacitor,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 26, pp. 20–25, doi: 10.1109/MEI.2010.5383924.
- [3] Sara J. Schechner, “The art of Making Leyden Jars and Batteries According to Benjamin Franklin,” *eRittenhouse*, vol. 26, no. October, pp. 1–11, 2015, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Sara-Schechner-2/publication/282651884_The_Art_of_Making_Leyden_Jars_and_Batteries_According_to_Benjamin_Franklin/links/5615f04908aed47facf0072b/The-Art-of-Making-Leyden-Jars-and-Batteries-According-to-Benjamin-Franklin.pdf
- [4] J. C. Ellenbogen, “Supercapacitors : A Brief Overview,” March, 2006.
- [5] L. Ekstam, “Capacitor Theory,” vol. 1, no. 5, 1994.
- [6] A. S. Sengupta, S. Satpathy, S. P. Mohanty, D. Baral, and B. K. Bhattacharyya, “Supercapacitors Outperform Conventional Batteries [Energy and Security],” *IEEE Consum. Electron. Mag.*, vol. 7, no. 5, pp. 50–53, 2018, doi: 10.1109/MCE.2018.2835958.
- [7] Meet Gidwani, Anand Bhagwani, and Nikhil Rohra, “Supercapacitors: the near Future of Batteries,” *Int. J. Eng. Invent.*, vol. 4, no. 5, pp. 22–27, 2014, [Online]. Available: <http://www.ijejournal.com/pages/v4i5.html>
- [8] P. Sharma and V. Kumar, “Current Technology of Supercapacitors: A Review,” *J. Electron. Mater.*, vol. 49, no. 6, pp. 3520–3532, 2020, doi: 10.1007/s11664-020-07992-4.
- [9] J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech, and M. Sedlářiková, “Supercapacitors: Properties and applications,” *J. Energy Storage*, vol. 17, no. March, pp. 224–227, 2018, doi: 10.1016/j.est.2018.03.012.
- [10] N. I. Jalal, R. I. Ibrahim, and M. K. Oudah, “A review on Supercapacitors: Types and components,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1973, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1973/1/012015.
- [11] A. F. Burke and J. Zhao, “Past, present and future of electrochemical capacitors:

- Technologies, performance and applications,” *J. Energy Storage*, vol. 35, p. 102310, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102310.
- [12] M. Jayalakshmi and K. Balasubramanian, “Simple capacitors to supercapacitors - An overview,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 3, no. 11, pp. 1196–1217, 2008, doi: 10.1016/s1452-3981(23)15517-9.
- [13] A. Balducci, “Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article,” *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 534–540, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.029.
- [14] P. Sharma and T. S. Bhatti, “A review on electrochemical double-layer capacitors,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 51, no. 12, pp. 2901–2912, 2010, doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.031.
- [15] B. Xu *et al.*, “Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes,” *Electrochem. commun.*, vol. 10, no. 5, pp. 795–797, 2008, doi: 10.1016/j.elecom.2008.02.033.
- [16] S. Pohlmann, C. Ramirez-Castro, and A. Balducci, “The Influence of Conductive Salt Ion Selection on EDLC Electrolyte Characteristics and Carbon-Electrolyte Interaction,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5020–A5030, 2015, doi: 10.1149/2.0041505jes.
- [17] A. Lewandowski, P. Jakobczyk, M. Galinski, and M. Biegun, “Self-discharge of electrochemical double layer capacitors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 22, pp. 8692–8699, 2013, doi: 10.1039/c3cp44612c.
- [18] H. S. Kim, M. A. Abbas, M. S. Kang, H. Kyung, J. H. Bang, and W. C. Yoo, “Study of the structure-properties relations of carbon spheres affecting electrochemical performances of EDLCs,” *Electrochim. Acta*, vol. 304, pp. 210–220, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.02.121.
- [19] S. A. Solorio-Rodriguez *et al.*, “Single-Walled vs. Multi-Walled Carbon Nanotubes: Influence of Physico-Chemical Properties on Toxicogenomics Responses in Mouse Lungs,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 6, 2023, doi: 10.3390/nano13061059.
- [20] Y. Pan, K. Xu, and C. Wu, “Recent progress in supercapacitors based on the advanced carbon electrodes,” pp. 299–314, 2019.
- [21] X. Cui *et al.*, “Comparative Study of Nanocarbon-Based Flexible Multifunctional Composite Electrodes,” 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c04313.

- [22] K. Vogel, M. Steimecke, S. Kinkelin, R. Fridolin, and M. Bron, “Electrochimica Acta A fundamental study on cyclic voltammetry at porous carbon thin-film electrodes,” vol. 488, no. December 2023, 2024, doi: 10.1016/j.electacta.2024.144183.
- [23] K. J. Rountree, B. D. Mccarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, “A Practical Beginner ’ s Guide to Cyclic Voltammetry,” 2017, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [24] G. Wosiak, D. Coelho, E. B. Carneiro-Neto, E. C. Pereira, and M. C. Lopes, “Numerical Resolving of Net Faradaic Current in Fast-Scan Cyclic Voltammetry Considering Induced Charging Currents,” *Anal. Chem.*, vol. 92, no. 23, pp. 15412–15419, 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c03026.
- [25] H. L. Girard, H. Wang, A. D’Entremont, and L. Pilon, “Physical interpretation of cyclic voltammetry for hybrid pseudocapacitors,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 21, pp. 11349–11361, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b00641.
- [26] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, “Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.
- [27] A. Abdullah and A. Mohammed, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review,” *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX*, pp. 77–85, 2019.
- [28] B. J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X.
- [29] F. Nieto, “TEM in Geology. Basics and applications.,” *Instrum. Tech. Appl. to Mineral. geochemistry. Semin. la Soc. Española Mineral. Vol. 5*, pp. 21–42, 2008.
- [30] T. Zhu *et al.*, “Atom-economical preparation of polybismaleimide-based microporous organic polymers,” *Green Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 2326–2333, 2019, doi: 10.1039/c8gc03891k.
- [31] S. Ghosh *et al.*, “Catalyst pore size engineering and its effects on FCC catalyst properties,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 113, pp. 271–276, 1998, doi: 10.1016/s0167-2991(98)80296-6.
- [32] J. H. Lee, S. Y. Lee, and S. J. Park, “Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes,” *Nanomaterials*, vol. 13, no. 5, 2023, doi: 10.3390/nano13050817.
- [33] Y. Lv *et al.*, “Coal-based 3D hierarchical porous carbon aerogels for high performance and

- super-long life supercapacitors,” *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-64020-5.
- [34] S. Devi and J. P. Paul, “World Journal of Pharmaceutical research FREEZE DRYING,” *World J. Pharm. Res.*, vol. 4, no. 6, pp. 96–111, 2015.
- [35] K. Rajeevani, K. Mahalakshmi, and V. Uma Maheshwar Rao, “Review on lyophilization technique,” *Int. J. trends Pharm. life Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 130–140, 2015, [Online]. Available: <http://ijtpls.com/wp-content/uploads/2015/07/IJTPLS-2015-Vol-11-p-130-1401.pdf>
- [36] J. Joel and E. A. Adu, “FREEZE DRYING – APPLICATION IN FOOD PROCESSING AND STORAGE,” no. August, 2023, doi: 10.35849/BJARE202302/97/003.
- [37] L. S. Klepzig, A. Juckers, P. Knerr, F. Harms, and J. Strube, “Digital Twin for Lyophilization by Process Modeling in Manufacturing of Biologics,” pp. 16–18, 2020.
- [38] J. Cao, G. Xiao, X. Xu, D. Shen, and B. Jin, “Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 41–47, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.06.016.
- [39] B. Cristina *et al.*, “Control of Nanostructured Polysulfone Membrane Preparation by Phase Inversion Method,” pp. 1–20.
- [40] G. V. Theodorakopoulos *et al.*, “Well-established carbon nanomaterials: modification, characterization and dispersion in different solvents,” *J. Mater. Sci.*, vol. 59, no. 8, pp. 3339–3362, 2024, doi: 10.1007/s10853-024-09413-x.
- [41] D. Karousos, “MEMBRANES AND MATERIALS FOR ENVIRONMENTAL SEPARATIONS LABORATORY,” no. October 2018, pp. 1–19, 2019.
- [42] “05105 @ www.sigmaaldrich.com.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/GR/en/specification-sheet/SIAL/05105>
- [43] J. A. Fern, M. Arulepp, J. Leis, F. Stoeckli, and T. A. Centeno, “Electrochimica Acta EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes,” vol. 53, no. 2008, pp. 7111–7116, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.05.028.