

Uređaj za ispitivanje prototipova superkondenzatora

Zoran Stević, Mirjana Rajčić-Vujasinović
 Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru
 Beograd, Srbija
zstevic@tf.bor.ac.rs, mrajcic@tf.bor.ac.rs

Vladimir Panić
 Univerzitet u Beogradu, IHTM Beograd
 Beograd, Srbija
panic@ihtm.bg.ac.rs

Vojkan Nikolić
 MUP Republike Srbije
 Beograd, Srbija
vojkan.nikolic@mup.gov.rs

Sadržaj— Elektrohemijski dvojnosljni kondenzator (takođe se naziva i superkondenzatorom) je elektrohemijski uređaj za skladištenje energije sa velikom gustinom snage, koji može da se koristi u raznim sistemima, kao što su prekidački energetska uređaji ili električna vozila. Rad opisuje aparat za ispitivanje prototipova superkondenzatora, koji se mogu rastaviti i redizajnirati. Omogućeni su standardni testovi superkondenzatora pri temperaturi od 20-100 °C i pritisku 0-2,5 bar.

Ključne reči – superkondenzatori; testiranje; regulacija

I. UVOD

Superkondenzatori na dijagramu zavisnosti specifične snage od specifične energije za tipične uređaje za konverziju i skladištenje energije popunjavaju jednu široku oblast između akumulatorskih baterija i konvencionalnih kondenzatora. I sa aspekta specifične energije i sa aspekta specifične snage ova oblast pokriva područje od nekoliko redova veličine [1].

Baterije i niske temperature gorivne ćelije su tipični uređaji male specifične snage, dok konvencionalni kondenzatori mogu imati specifičnu snagu iznad 1MW/dm³, ali pri veoma niskoj specifičnoj energiji. Elektrohemijski kondenzatori poboljšavaju karakteristike baterija u pogledu specifične snage, ili poboljšavaju osobine kondenzatora u pogledu specifične energije kada se kombinuju sa njima.

U svetu i kod nas ispituju se dve vrste superkondenzatora sa različitim načinima skladištenja energije:

- a) dvojnosljni superkondenzatori
- b) redoks superkondenzatori.

Kod prvih kapacitivnost je elektrostaticka po svojoj prirodi, pri čemu je rastojanje između kvazi elektroda ekstremno malo, a elektrodni materijali imaju veliku razvijenu površinu. Tipičan primer predstavljaju faradejski neaktivni ugljeni prahovi kod kojih su ostvarene obe pretpostavke.

Kod redoks superkondenzatora u toku prolaska elektriciteta dolazi do faradejskih procesa kao kod baterija i nastaje pojava

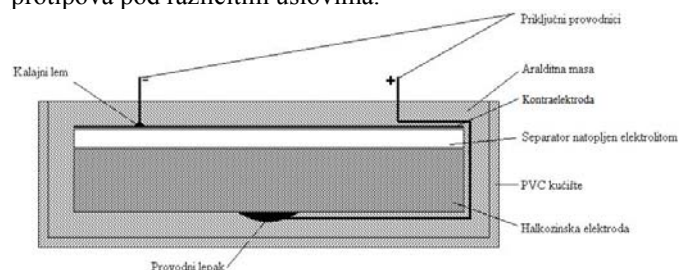
koja je nazvana pseudokapacitivnošću [2]. Zbog toga se ova vrsta superkondenzatora naziva i pseudokondenzatorima.

Tipični predstavnici ovog tipa superkondenzatora su RuO₂, Co₃O₄, NiO₂ i IrO₂ u vodenim rastvorima kiselina.

U literaturi se mogu pronaći podele superkondenzatora i prema vrsti elektrodnog materijala, prema konstrukciji, ili prema vrsti elektrolita [1]-[4]. Najnovija literatura tretira i takozvane kombinovane superkondenzatore [5]. kod kojih su iskorišćeni i pojava pseudokapacitivnosti i fenomen dvojnog sloja, kao i razvijena elektrodna površina.

Sama konstrukcija superkondenzatora može biti simetrična (sa dve iste aktivne elektrode) i asimetrična (sa jednom elektrodom od aktivnog materijala i kontraelektrodom). Na Sl. 1. prikazana je skica prototipa asimetričnog superkondenzatora koji su realizovali autori. Radna elektroda je od halkozina (Cu₂S), površine 86mm², a neaktivni deo zaliven je aralditnom masom. Spoj sa priključnim bakarnim provodnikom ostvaren je provodnim srebrnim lepkom. Kao separator primenjen je nafion, a natopljen je elektrolitom (1M H₂SO₄ + 0,1M CuSO₄). Kontraelektroda je od pozlaćenog bakra.

Zbog visoke cene elektrodnog materijala racionalizacija troškova ispitivanja protipova superkondenzatora iziskuje rasklopivost protipova i ponovno korišćenje materijala. Zato se pristupilo konstruisanju i realizaciji uređaja za ispitivanje protipova pod različitim uslovima.

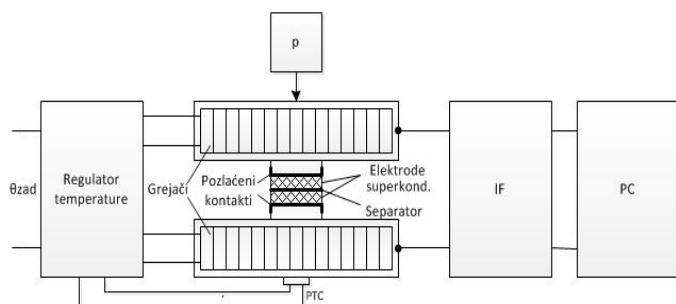


Slika 1. Skica asimetričnog superkondenzatora

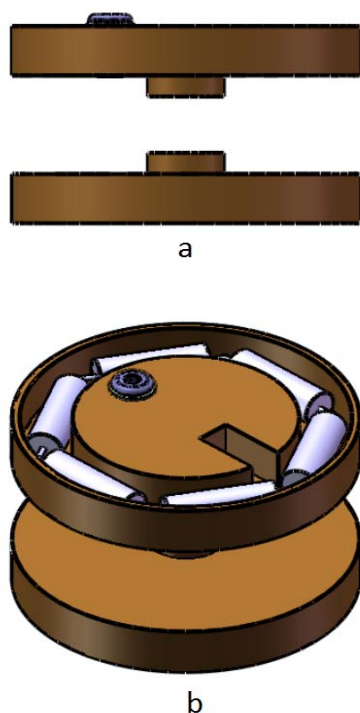
II. KONSTRUKCIJA UREĐAJA

Zadatak je bio konstruisati uređaj za ispitivanje prototipova superkondenzatora, koji se mogu rastaviti i redizajnirati. Predviđeni su standardni testovi superkondenzatora [2], [6], [7] pri temperaturi od 20-100 °C i pritisku 0-2,5 bar.

Na 2. data je blok šema uređaja. Koriste se dve masivne elektrode od mesinga sa ugrađenim grejačima snage 16 W i PTC otpornikom (Sl. 3.). Ugrađeni elementi su zaliveni tečnim metalom koji podnosi zagrevanje preko 300 °C.



Slika 2. Blok šema uređaja



Slika 3. Radne elektrode sa grejačima a) projekcija; b) 3D prikaz pre zalivanja

Istureni kontakti koji su u dodiru sa elektrodnim materijalom superkondenzatora pozlaćeni su, zbog mogućeg kontakta sa elektrolitom. Regulator temperature obezbeđuje zadatu konstantnu temperaturu (θ_{zad} od 20 do 100 °C) masivnih elektroda, što se prati uz pomoć PTC senzora. Na gornju masivnu elektrodu deluje se zdatim pritiskom (p od 0 do 2,5 bar). To je izvedeno baždarenim tegovima.

Mesingane elektrode su sa druge strane spojene sa interfejsom (IF) i računarnom (PC) sa instaliranim softverom za ispitivanje superkondenzatora na bazi LabVIEW paketa koji su autori ranije razvili [8].

III. REALIZACIJA

Primenjen je klasičan PID regulator temperature sa PTC otpornikom KTY84/130 u povratnoj sprezi. Zadavanje temperature vrši se preklopnikom i umerenim trimmer-potencijometrima. Grejanje mesinganih elektroda vrši se zalivenim keramičkim otpornicima snage 16 W. Masa elektrode je 55 g. Konstante regulatora podešene su unutrašnjim trimmer-potencijometrima. Izmereno je vreme zagrevanja od sobne do temperature 100 °C i ono iznosi 125 s. Postignuta je regulacija 20-100 °C u koracima od 10 °C, uz maksimalno odstupanje $\pm 0,5$ °C. Homogenost zagrevanja radne površine proverena je termovizijski.

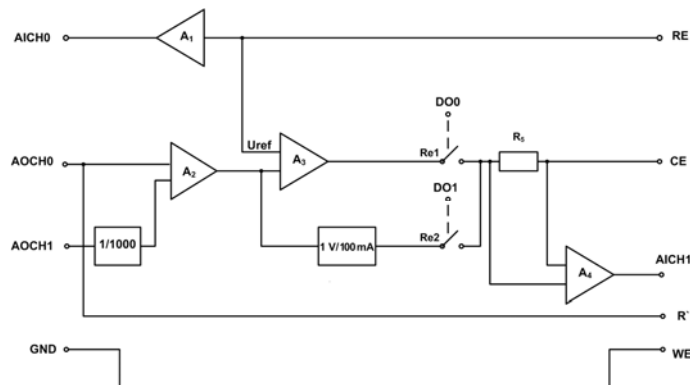
Elektrode superkondenzatora i separator natopljen elektrolitom smeštaju se između gornje (pomične) i donje (nepomične) mesingane elektrode sa pozlaćenim kontaktnim površinama. Na ceo elektrodni sklop deluje zadati pritisak izazvan tegovima izbaždarenim tako da se u radnoj zoni ostvaruje pritisak 0-2,5 bar sa rezolucijom 0,1 bar. Fotografija sklopa data je na Sl. 4.

Opisani elektrodni sklop priključuje se na merno-upravljački interfejs koji su autori ranije razvili [8]. Projektovan je tako da omogućava široku oblast primene sistema i realizaciju različitih mernih metoda ispitivanja elektrohemijskih sistema, kao što su:

- Ciklična voltometrija
- Galvanostatska metoda
- Potencijostatska metoda
- Elektrohemijska impedantna spektrometrija
- Kontrolisano pražnjenje i samopražnjenje
- Merenje potencijala otvorenog kola
- Harmonijska analiza
- Dirakova ekscitacija



Slika 4. Fotografija elektrodnog sklopa



Slika 5. Blok šema interfejsa

Pojačavač A_1 prati potencijal referentne elektrode elektrohemijjskog sistema (RE) i obezbeđuje neophodnu visoku impedansu tog ulaza. Pojačavač A_2 superponira mali naizmenični napon dobijen sa analognog izlaza konvertora (AOCH1) preko delitelja 1/1000 sa zadatim jednosmernim naponom (AOCH0). A_3 obezbeđuje da se na kontra-elektrodi (CE) postavi zadati potencijal u potenciostatskom režimu, odnosno struja u galvanostatskom režimu, preko pretvarača 1V/100mA. Pad napona sa mernog otpornika R_5 srazmeran je izlaznoj struji. On se pojačava (A_4) i vodi na analogni ulaz konvertora (AICH1). Kontakti relea (Re_1 i Re_2) upravljani digitalnim izlazima (DO_0 i DO_1) obezbeđuju izbor režima (potenciostatski ili galvanostatski).

Karakteristike mernog interfejsa su:

- dva upravljačka naponska ulaza ± 10 V;
- jedan merni strujni ulaz ± 100 mA;
- jedan naponski izlaz ± 10 V za ulaznu struju ± 1 A;
- jedan naponski ulaz za merenje referentnog potencijala;
- otpornost ulaza referentne elektrode veća od 10^{12} Ω ;
- četvoroelektrodni izlaz sa automatskim izborom naponskog opsega do ± 10 V sa mogućnošću superponiranja malog sinusnog signala čiji je opseg ± 10 mV, ili strujnog režima u opsegu ± 1 A.

Navedeni zahtevi ostvareni su sklopom čija je blok šema prikazana na slici 5.

Interfejs je spojen sa dva analogna ulaza (AICH0 i AICH1) i dva analogna izlaza (AOCH0 i AOCH1) AD/DA konvertora NI PCI 6251 M.

Pojedinačni moduli i sklop u celini ispitivani su i podešavani uz pomoć laboratorijskih $5\frac{1}{2}$ cifarskih instrumenata PRIMA B7-21A (voltmetar + ampermetar) i PRIMA B7-38 (voltmetar). Podešena su pojačanja, offset napona, proverena temperaturna stabilnost, imunost na smetnje itd. Interfejs i ceo sistem se stabilno ponašaju, a greška merenja uglavnom je ispod 0,2 %, zavisno od uslova.

Autori su razvili softver za čitav niz elektrohemijjskih metoda karakterizacije. Merne metode realizovane su primenom grafičkog programskog jezika G i NI LabVIEW Full Development System razvojnog okruženja [9]. Veza između takozvanih „virtuelnih instrumenata“ (VI) i merno-upravljačkog hardvera (NI PCI 6251 M modula i mernog interfejsa) ostvarena je pomoću NI DAQmx Base drajvera. Virtuelni instrument za svaku mernu metodu sastoji se iz prednjeg panela (*Front Panel*) i blok dijagrama (*Block Diagram*).

Prednji panel je grafički korisnički interfejs instrumenta i sadrži odgovarajuće vizuelne elemente preko kojih korisnik učestvuje u procesu merenja, to jest zadaje parametre procesa i prati rezultate merenja. Svi dobijeni podaci pamte se u obliku tabela i/ili dijagrama. Kao primer, na Sl. 6. prikazan je prednji panel za metodu ciklične voltametrije, a na Sl. 7. dat je dobijeni voltamogram za halkozinsku elektrodu u rastvoru 1M $H_2SO_4+0,1M$ $CuSO_4$, na sobnoj temperaturi, bez natprikiska

ZAHVALNICA

Prikazani rezultati su dobijeni u okviru projekta OI 172060 koji finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

LITERATURA

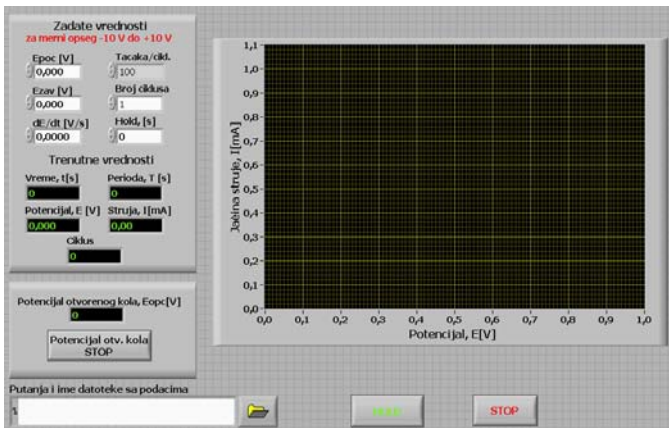
- [1] M.M. Rajčić-Vujasinović, Z.M. Stević, Z.D. Stanković, „Superkondenzatori“, Hemijski pregled, 5, 2002, pp. 108-112
- [2] B.E. Conway, Electrochemical supercapacitors, Plenum Publishing, New York, 1999
- [3] A. Burke, “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology”, Journal of Power Sources 91, 2000, pp. 37-50
- [4] C. Arbizzani, M. Mastragostino, F. Soavi, “New trends in electrochemical supercapacitors”, J. of Power Sources 100, 2001, pp. 164-170
- [5] E. Frackowiak, F. Beguin, “Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes: nanostructured carbons”, Carbon 40, 10, 2002, pp. 1775-1787
- [6] Z. Stević, Dejan Antić, Ispitivanja elektrohemijjskih sistema za skladištenje energije, Akademska misao, Beograd, 2013
- [7] Z. Stević, Z. Anđelković, D. Antić, „A new pc and labview package based system for electrochemical investigations”, Sensors 8, 2008, pp. 1819-1831
- [8] Z. Stevic, Mirjana Rajcic-Vujasinovic, Ilija Radovanovic, “Supercapacitors test methods”, Book title: Supercapacitors: Electrochemical Properties, Applications and Technologies, Edited by: Cindy D. Mullan, Nova Science Publishers, NY, USA, 2014
- [9] National Instruments, LabVIEW development guidelines, NI Corporation, 2012

ABSTRACT

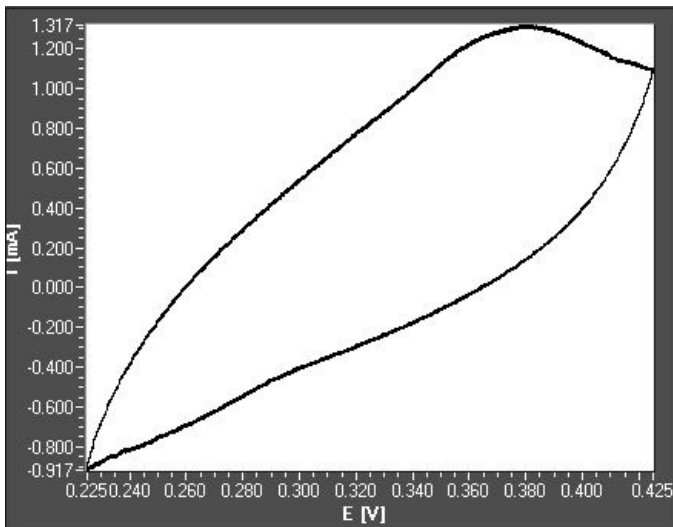
Electrochemical double-layer capacitor (also called supercapacitor) is an electrochemical energy storage device with a high power density, which could be used in application such as pulse power devices or electric vehicles. The paper describes apparatus for prototypes of supercapacitors testing, which can be disassembled and redesigned. Standard tests of supercapacitors at a temperature of 20-100 °C and a pressure 0-2.5 bar are provided.

APPARATUS FOR PROTOTYPES OF SUPERCAPACITORS TESTING

Zoran Stevic, Mirjana Rajcic-Vujasinovic, Vladimir Panic, Vojkan Nikolic



Slika 6. Prednji panel instrumenta za cikličnu voltametriju



Slika 7 – Voltamogram za halkozin u rastvoru 1M H₂SO₄+0,1M CuSO₄ pri dE/dt = 10 μV/s

IV. ZAKLJUČAK

Konstruisan je, realizovan i ispitan uređaj za ispitivanje prototipova superkondenzatora koji se posle ispitivanja mogu rastaviti, te se aktivni materijal može upotrebiti za novi dizajn. Omogućeni su standardni testovi superkondenzatora pri temperaturi od 20-100 °C i pritisku 0-2,5 bar. Uređaj se može upotrebiti i za ispitivanje drugih elemenata u datom opsegu temperature i pritiska.