

Aapo Kattainen

**POLYANILIINI-AKTIIVIHILI-KOMPOSIITTI
PAINETTAVAN SUPERKONDENSAATTORIN
ELEKTRODIMATERIAALINA**

Kandidaatintyö
Informaatioteknologian ja viestinnän tiedekunta
Matti Mäntysalo
Kesäkuu 2023

TIIVISTELMÄ

Aapo Kattainen: Polyaniliini-aktiivihiili-komposiitti painettavan superkondensaattorin elektrodimateriaalina
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tieto- ja sähkötekniikan kandidaatinohjelma
Kesäkuu 2023

Superkondensaattorin kyky varastoida sähköenergiaa perustuu joko sähkökemiallisen kaksoiskerroksen kapasitanssiin, elektrodeilla tapahtuviin faradisiin reaktioihin tai näiden kahden yhdistelmään. Komposiittielektrodimateriaaleja sekä epäsymmetrisiä elektrodikonfiguraatioita hyödyntämällä voidaan saavuttaa erinomaisen sähköisen suorituskyvyn omaavia superkondensaattoreita. Elektroniikan painotekniikat puolestaan mahdollistavat ohuiden ja taipuisien superkondensaattoreiden valmistuksen ja avaavat näin uusia mahdollisuuksia superkondensaattoreiden sovelluskäytölle.

Tässä kandidaatintutkielmassa tutkitaan kokeellisesti kahden polyaniliini-aktiivihiili-komposiittimateriaalin sähköistä suorituskykyä painettavan superkondensaattorin elektrodikäytössä. Materiaalien vertailukohtana käytetään aktiivihiiltä, joka on ylivoimaisesti yleisin superkondensaattoreissa käytetty elektrodimateriaali. Tutkittavista materiaaleista valmistettiin vesipohjaisia elektrolyyttejä hyödyntäviä superkondensaattorinäytteitä symmetrisillä ja epäsymmetrisillä elektrodikonfiguraatioilla, ja valmistettujen näytteiden sähköistä suorituskykyä arvioitiin sähkökemiallisen karakterisoinnin menetelmillä. Superkondensaattorit valmistettiin seripainamalla taipuisille polyeteleenitereftalaattialustoille, ja niiden kokonaispaksuudet olivat alle 1 mm. Näytteitä valmistettiin sekä tavanomaisella vastakkain laminoitulla että monoliittisellä rakenteella, ja rakennetyyppien välisiä eroja tarkasteltiin superkondensaattoreiden sähköisen suorituskyvyn sekä valmistusprosessin kannalta.

Polyaniliini-aktiivihiili-komposiittielektrodimateriaaleilla voidaan tutkielman perusteella kasvat-
taa painetun symmetrisen superkondensaattorikennon kokonaiskapasitanssia noin 200 % aktiivihiileen verrattuna. Superkondensaattorin energiatiheyttä voidaan edelleen optimoida hyödyntämällä epäsymmetrisen elektrodikonfiguraation laajempaa jänniteikkunaa. Monoliittinen superkondensaattorirakenne mahdollistaa superkondensaattoreiden helpomman massatuotannon eliminoimalla käsin tehtävän kokoonpanovaiheen. Tutkielmassa kuvattu monoliittisten superkondensaattoreiden valmistusprosessi soveltuu kuitenkin vain aktiivihiilielektrodeja hyödyntävien superkondensaattoreiden valmistukseen.

Avainsanat: superkondensaattori, polyaniliini, painettava elektroniikka, hybridikondensaattori

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintutkielma on tehty osana Euroopan unionin rahoittamaa *InComEss*-projektia (*Innovative polymer-based composite systems for high-efficient energy scavenging and storage*, avustussopimus 862597). Projektin eräänä tavoitteena on kehittää polymeeripohjaisia komposiittielektrodeja hyödyntävä painettava monoliittinen superkondensaattori, joka soveltuu ympäristöstä kerätyn sähköenergian varastointiin langattomissa sensorisovelluksissa.

Tämä tutkielma keskittyy kahden polyaniliini-aktiivihiili-komposiittielektrodimateriaalin sähköisen suorituskyvyn mittauksiin. Tutkittavat komposiittimateriaalit on valmistanut *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresdenin* tutkija Ezgi Inci, jolle lausun vilpittömät kiitokseni tämän kandidaatintutkielman mahdollistamisesta. Kiitän lisäksi Matti Mäntysaloa sekä Jari Keskistä heidän avustaan koesarjojen suunnitteluun ja tutkielman tarkastukseen liittyen.

Tampereella, 21.6.2023

Aapo Kattainen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. TEORIA	3
2.1 Kondensaattori.....	3
2.2 Superkondensaattori	4
2.2.1 Sähkökemiallinen kaksoiskerroskondensaattori	5
2.2.2 Pseudokondensaattori	7
2.2.3 Hybridikondensaattori	9
2.2.4 Superkondensaattorin sähköisiä ominaisuuksia	10
2.3 Sähkökemiallinen karakterisointi	12
3. KOKEET	15
3.1 Koesarjat.....	15
3.2 Näytteiden rakenne	16
3.3 Käytetyt materiaalit	18
3.4 Näytteiden valmistus	20
3.5 Karakterisointi	23
4. TULOKSET	24
4.1 F2F-näytteiden tulokset.....	24
4.2 Monoliittisten näytteiden tulokset.....	30
5. YHTEENVETO.....	33
LÄHTEET	34

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AC	engl. activated carbon, aktiivihili
CV	engl. cyclic voltammetry, syklinen voltammetria
DI-vesi	deionisoitu vesi
EDLC	engl. electrical double layer capacitor, sähkökemialliseen kaksois-kerrokseen perustuva kondensaattori
ESR	engl. equivalent series resistance, ekvivalentti sarjaresistanssi
F2F	engl. face-to-face, superkondensaattorirakenne, jossa positiivinen ja negatiivinen puoli laminoidaan lopuksi yhteen
GCD	engl. galvanostatic charge-discharge, galvanostaattinen lataus ja purku
IHP	engl. inner Helmholtz plane, sisempi Helmholtz-taso
IoT	engl. Internet of Things, esineiden internet
NaCl	natriumkloridi
Na ₂ SO ₄	natriumsulfaatti
OHP	engl. outer Helmholtz plane, ulompi Helmholtz-taso
PANI	polyaniliini
PANI/C	polyaniliini-aktiivihili-komposiitti
PEDOT	poly(3,4-etyleenidioksitefeeni)
PET	polyetylenitereftalaatti
PPy	polypyrroli
PTh	polytiofeeni
A	pinta-ala
C	kapasitanssi
<i>c_s</i>	ominaiskapasitanssi
<i>d</i>	kondensaattorin levyjen välinen etäisyys
<i>E</i>	energia
ϵ_0	tyhjiön permittiivisyys
ϵ_r	dielektrisen materiaalin suhteellinen permittiivisyys
<i>I</i>	sähkövirta
P	teho
Q	sähkövaraus
R	resistanssi
<i>t</i>	aika
U	jännite

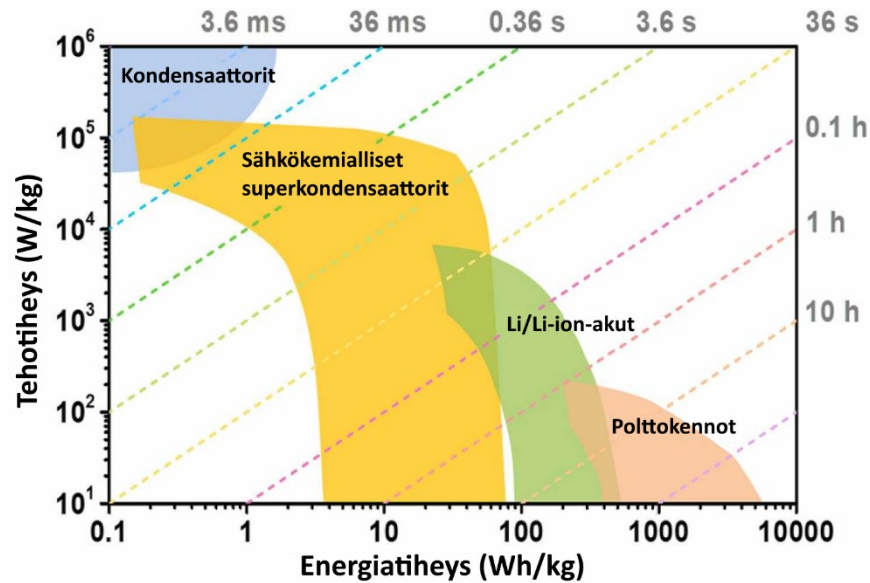
1. JOHDANTO

Sähköenergiaa varastoivien laitteiden kehitys on voimakkaasti kasvava teknologia-ala. Erilaiset kannettavat ja langattomat elektroniikkalaitteet, liikenteen sähköistyminen sekä uusiutuvan sähköenergian hyödyntäminen ovat muutamia esimerkkejä sovelluksista, joissa sähköenergiaa tulee kyetä varastoimaan myöhempää käyttöä varten.

Akut ovat energian varastoinnissa yleisesti käytettyjä sähkökemiallisia laitteita, joiden toiminta perustuu elektredeilla tapahtuviin hapettumis- ja pelkistymisreaktioihin. Akkua ladattaessa sen elektredeilla tapahtuu tiettyjä reaktioita, jotka akun varausta purettaessa tapahtuvat vastakkaiseen suuntaan luovuttaen varastoimansa energian sähkönä. Akkujen etuna on niiden verrattain korkea energiatiheys; esimerkiksi tyypillisen litiumioniakun energiatiheys on noin 100–300 Wh/kg [1]. Akkujen suurimpia heikkouksia ovat kuitenkin niiden rajallinen lataus- ja purkuteho sekä huono lataus-purkusykljen kesto (noin 1000 sykliä) [2, p. 56]. Lisäksi akkuihin liittyy erinäisiä turvallisuus- ja ympäristöriskejä, ja ne joudutaan yleensä hävittämään ongelmajätteenä [3].

Kondensaattorit ovat elektroniikassa hyvin yleisesti käytettyjä komponentteja, jotka kykenevät myös varastoimaan sähköenergiaa. Pienen energiatihedensä (~0,1 Wh/kg) vuoksi kondensaattorit eivät kuitenkaan käytännössä sovellu suurten energiamäärien varastointiin. Toisaalta kondensaattoreiden tehotiheydet ovat suuria, ja ne kestävät useita miljoonia lataus-purkusyklejä [2, p. 56].

Sähkökemialliset kondensaattorit eli superkondensaattorit sijoittuvat sähköisten ominaisuuksiensa puolesta kondensaattoreiden ja akkujen välille (kuva 1). Superkondensaattoreiden kapasitanssit ovat huomattavasti suurempia kuin perinteisten kondensaattoreiden, minkä vuoksi niiden energiatiheydet ovat myös selvästi suurempia (~10 Wh/kg). Toisaalta superkondensaattoreiden tehotiheydet ovat suurempia kuin akkujen, eli niitä voidaan yleisesti ottaen ladata ja purkaa suuremmalla teholla kuin akkuja [1]. Superkondensaattorit ovat käytössä turvallisia ja kestävät tyypillisesti jopa 100 000–1 000 000 lataus-purkusykliä [4, p. 10]. Superkondensaattoreita on myös mahdollista valmistaa kokonaan myrkyttömistä ja ympäristöystävällisistä materiaaleista, jolloin ne voidaan hävittää turvallisesti esimerkiksi energijätteenä [5] [6].



Kuva 1. Sähköenergiaa varastoivien laitteiden energia- ja tehotiheyksiä, muokattu lähteestä [1].

Suuren tehotiheytensä vuoksi superkondensaattoreita hyödynnetään sovelluksissa, jotka vaativat suurta hetkellistä tehoa. Tällaisia sovelluksia ovat esimerkiksi ajoneuvon liike-energian talteenotto ja kiihdytyksen parantaminen. Lisäksi superkondensaattorit soveltuvat käytettäväksi väliaikaisena energiavarastona järjestelmissä, jotka keräävät tarvitsemansa sähköenergian ympäristöstään. [7]

Superkondensaattoreita on mahdollista valmistaa painettavan elektronikan valmistusmenetelmillä. Painettavassa elektronikassa laitteen aktiiviset osat painetaan halutulle alustalle painotekniikoita hyödyntäen. Painettavan elektronikan valmistusmenetelmät mahdollistavat muun muassa erittäin ohuiden, taipuisien ja venyvien superkondensaattoreiden valmistuksen. Tällaisia superkondensaattoreita voidaan hyödyntää esimerkiksi erilaisissa IoT- (engl. Internet of Things) ja puettavan elektronikan sovelluksissa. [6]

Keskeisessä roolissa superkondensaattoreiden kehitystyössä on uusien elektrodimateriaalien tutkimus ja kehitys. Superkondensaattoreiden sähköiset ominaisuudet, kuten kapasitanssi, riippuvat hyvin pitkälti niiden elektrodeilla käytetyistä materiaaleista. Eräs lupaava superkondensaattorielektrodimateriaali on polyaniliini, joka teoriassa mahdollistaa erittäin suuren kapasitanssin.

Tässä tutkielmassa selvitetään kokeellisesti kahden polyaniliinipohjaisen komposiittielektrodimateriaalin käyttökelpoisuutta ja ominaisuuksia painettavan superkondensaattorin elektrodimateriaaleina. Materiaaleista valmistetaan seripainomenetelmällä superkondensaattorinäytteitä, joiden sähköistä suorituskykyä mitataan sähkökemiallisen karakterisoinnin menetelmillä. Näytteet valmistetaan käyttäen suhteellisen turvallisia ja ympäristöystävällisiä materiaaleja.

2. TEORIA

Tässä luvussa luodaan pintapuolinen katsaus superkondensaattoreiden toimintaperiaateisiin ja keskeisiin ominaisuuksiin. Sitä ennen käydään lyhyesti läpi perinteisiin kondensaattoreihin liittyvä teoria sekä olennaisimmat laskukaavat, sillä samat kaavat pätevät pitkälti myös superkondensaattoreille. Luvun lopuksi perehdytään sähkökemiallisen karakterisoinnin teoriaan sikäli, kun se tutkielman puitteissa on tarpeen.

2.1 Kondensaattori

Kondensaattori on passiivinen sähkötekniikan peruskomponentti, joka kykenee varastoi-
maan energiaa sähkökenttään. Levykondensaattori koostuu kahdesta johtavasta le-
vystä, joiden välissä on dielektrinen eriste. Kun kondensaattori ladataan ulkoisella jänni-
telähteellä, kummallekin levyille kertyy yhtä suuri mutta vastakkaismerkkinen sähköva-
raus (kuva 2a). Kondensaattorin levyjen välinen jännite U riippuu lineaarisesti levyillä
olevan varauksen suuruudesta Q kaavan

$$U = \frac{Q}{C} \quad (2.1)$$

mukaisesti. Lukua C kutsutaan kondensaattorin *kapasitanssiksi*, ja sen yksikkö on faradi
(F). Erimerkkisesti varautuneiden levyjen välillä on sähkökenttä, johon on varastoitunut
energiaa. Varastoituneen energian määrä E noudattaa kaavaa

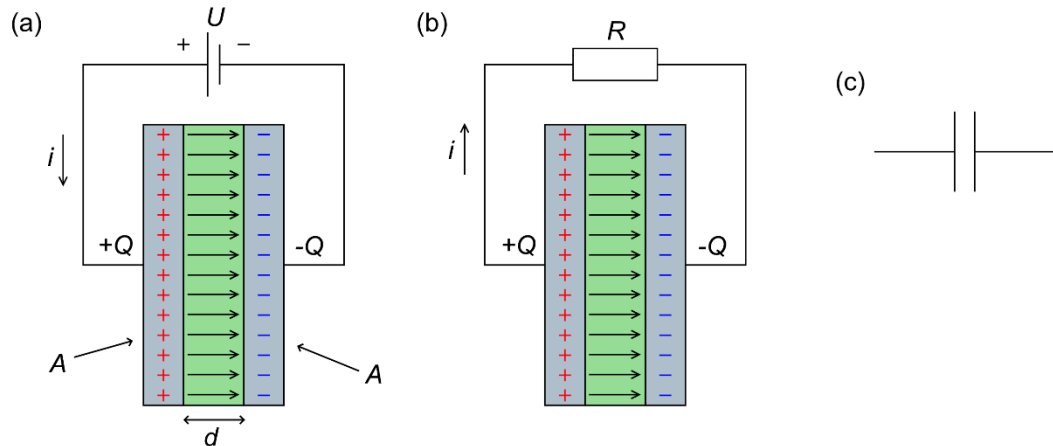
$$E = \frac{1}{2} CU^2. \quad (2.2)$$

Sähkövaraus säilyy kondensaattorin levyillä, vaikka ulkoinen jännitelähde irrotetaan. La-
dattu kondensaattori voidaan kytkeä osaksi ulkoista piiriä, jolloin varaus purkautuu ja
kondensaattorin varastoima energia vapautuu piirin käyttöön (kuva 2b). [2, p. 2–4]

Levykondensaattorin kapasitanssi noudattaa kaavaa

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}, \quad (2.3)$$

missä ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys, ϵ_r dielektrisen materiaalin suhteellinen permittiivisyys,
 A levyjen pinta-ala ja d levyjen välinen etäisyys eli dielektrisen materiaalin paksuus [2,
p. 7]. Kapasitanssia voidaan siis suurentaa kasvattamalla levyjen pinta-aloja, pienentä-
mällä niiden välistä etäisyyttä tai käyttämällä eristeenä materiaalia, jonka suhteellinen
permittiivisyys on suuri. Kondensaattorin kyky varastoida energiaa riippuu suoraan sen
kapasitanssista kaavan (2.2) mukaisesti.



Kuva 2. (a) Kondensaattorin lataaminen ulkoisella jännitelähteellä. (b) Kondensaattorin varauksen purkaminen vastuksen R kautta. (c) Kondensaattorin piirrosmerkki. Perustuu lähteeseen [2].

Kahden kondensaattorin sarjaankytkentä voidaan korvata ekvivalentilla kondensaattorilla, jonka kapasitanssi C_{ekv} noudattaa kaavaa

$$\frac{1}{C_{ekv}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}, \quad (2.4)$$

missä C_1 ja C_2 ovat sarjaankytkettyjen kondensaattoreiden kapasitanssit [2, p. 24]. Huomionarvoista on, että ekvivalentti kapasitanssi on pienempi kuin kummankaan yksittäisen kondensaattorin kapasitanssi. Mikäli kapasitanssit C_1 ja C_2 ovat yhtä suuret ($C_1 = C_2$), pätee $C_{ekv} = \frac{1}{2}C_1$. Mikäli taas toisen kondensaattorin kapasitanssi on huomattavasti pienempi kuin toisen (esimerkiksi $C_1 \ll C_2$), määrätty ekvivalentti kapasitanssi pääasiassa pienemmän kapasitanssin mukaan ($C_{ekv} \approx C_1$).

2.2 Superkondensaattori

Superkondensaattorikenno koostuu kahdesta *elektrodista* (positiivinen ja negatiivinen), joiden välillä on *elektrolyyttiliuos* (kuva 3a) [8]. Elektrolyyttiliuos sisältää ioneja eli sähköisesti varautuneita atomeja tai molekyyliä. Liuoksessa on sekä positiivisesti varautuneita *kationeja* että negatiivisesti varautuneita *anioneja*. Ionit kykenevät liikkumaan liuoksessa suhteellisen vapaasti.

Elektrodit ovat kiinni *virrankerääjissä* (engl. current collector), jotka toimivat superkondensaattorin napoina eli ulkoisina liittiminä. Sekä elektrodit että virrankerääjät koostuvat sähköä johtavista materiaaleista. Elektrodien välissä on eristävästä ja huokoisesta materiaalista koostuva erotin eli *separaattori*, joka estää elektrodeja koskettamasta toisiaan mutta päästää elektrolyytin ionit kulkemaan lävitseen [8]. Separaattori voi olla esimerkiksi paperia [2, p. 70].

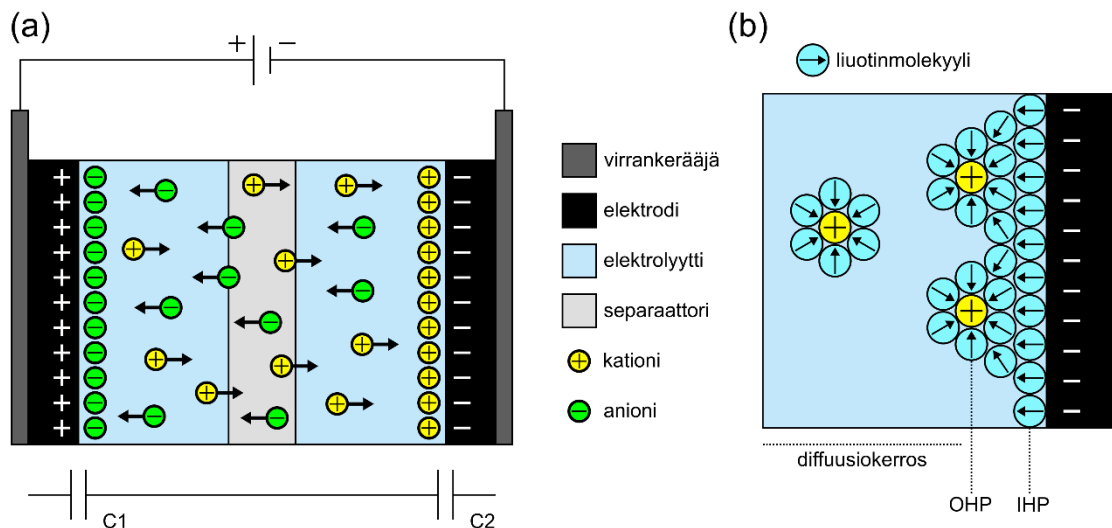
Sähkövarauksen varastoitumiseen superkondensaattorissa on olemassa kaksi eri mekanismia: sähkökemiallisen kaksoiskerroksen kapasitanssi ja pseudokapasitanssi. Superkondensaattorit luokitellaankin varauksen varastointimekanismin perusteella kolmeen ryhmään:

- sähkökemialliseen kaksoiskerrokseen perustuviin kondensaattoreihin
- pseudokondensaattoreihin
- hybridikondensaattoreihin.

Näistä viimeinen hyödyntää kumpaakin edellä mainittua mekanismia. [2, p. 57–64] Seuraavat alaluvut perehtyvät tarkemmin kunkin superkondensaattorityypin toimintaperiaatteen.

2.2.1 Sähkökemiallinen kaksoiskerroskondensaattori

Sähkökemiallisen kaksoiskerroskondensaattorin eli *EDLC*:n (engl. electrical double layer capacitor) toiminta perustuu elektrodin ja elektrolyytin rajapintaan muodostuvaan *sähköiseen kaksoiskerrokseen* (engl. electrical double layer). Kun EDLC ladataan eli sen napojen välille kytketään ulkoinen jännitelähde, elektrodit varautuvat sähköisesti: toinen elektrodi varautuu positiivisesti ja toinen negatiivisesti. Varautuneet elektrodit vetävät puoleensa vastakkaismerkkisesti varautuneita elektrolyytin ioneja, jotka kulkeutuvat separaattorin läpi kuvan 3a mukaisesti. Ionit muodostavat elektrodin pinnalle vastakkaismerkkisen sähkövarauskerroksen, jonka suuruus vastaa elektrodin sähkövarausta. [4, p. 18]

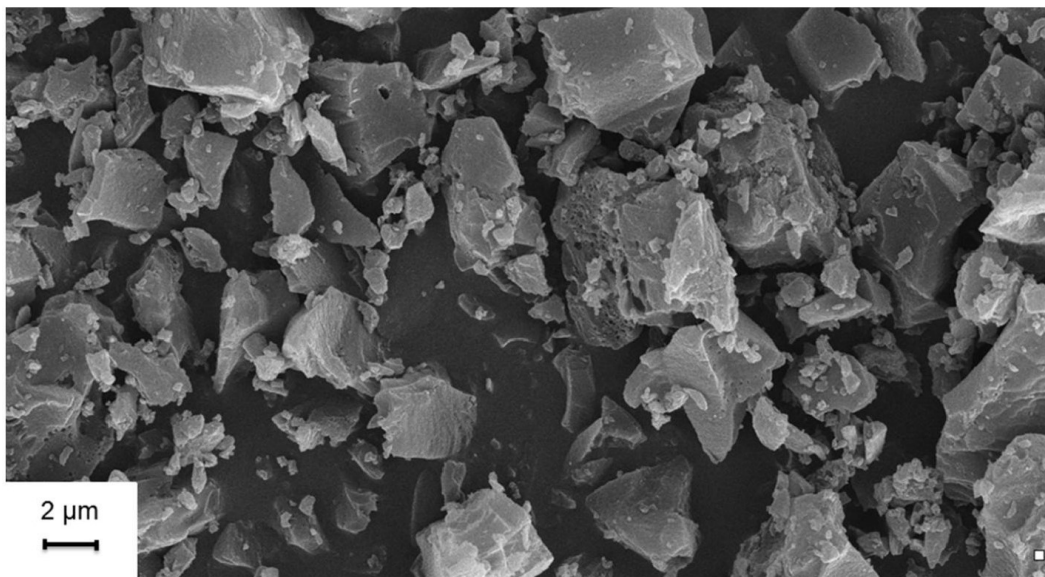


Kuva 3. (a) Superkondensaattorikennon rakenne. Varautuneet elektrodit vetävät vastakkaismerkkisesti varautuneita ioneja puoleensa. (b) Elektrodin ja elektrolyytin rajapintaan muodostuva sähköinen kaksoiskerros. Perustuu lähteeseen [9, p. 33–35].

Elektrolyytin liuottimen molekyylit ympäröivät liuenneita ioneja (kuva 3b). Liuotin on tyypillisesti joko vettä tai jotain orgaanista liuotinta, kuten asetonitriliä [8]. Liuotinmolekyylit muodostavat elektrodin pinnalle ohuen, yhden molekyylin paksuisen kerroksen, joka on luonteeltaan dielektrinen. Kyseistä liuotinmolekyylin muodostamaa tasoa kutsutaan *sisemmäksi Helmholtz-tasoksi* (engl. inner Helmholtz plane, IHP). Elektrodin pintaa lähimpänä olevat liuenneet ionit puolestaan muodostavat *ulomman Helmholtz-tason* (engl. outer Helmholtz plane, OHP). Elektrodin pintavaraus ja OHP:n ionit muodostavat yhdessä sähköisen kaksoiskerroksen. [9, p. 34–35] Sähköisessä kaksoiskerroksessa on siis kaksi tasoa, joilla on yhtä suuret mutta vastakkaismerkkiset varaukset (+Q ja -Q), ja niiden välissä on dielektrinen eriste. Sähköinen kaksoiskerros muodostaa toisin sanoen kondensaattorin.

Todellisuudessa OHP:lla sijaitseva varaus ei täysin riitä neutraloimaan elektrodin varausta; varaustiheys elektrodilla on suurempi kuin OHP:lla sijaitsevien ionien varaustiheys johtuen ionien suuremmasta koosta. OHP:n ulkopuolella sijaitsee diffuusiokerros, jolla sijaitsevat ionit osallistuvat myös kapasitanssin muodostumiseen. [2, p. 60] [9, p. 35]

EDLC-tyyppisten superkondensaattorien elektrodimateriaaleina käytetään aktiivihiltä (kuva 4) tai muuta huokoista materiaalia, jolla on erittäin suuri *ominaispinta-ala*. Yhdessä grammassa aktiivihiltä on tyypillisesti noin 1000–2000 m² pinta-alaa [4, p. 41]; toisin sanoen aktiivihillen ominaispinta-ala on 1000–2000 m²/g. Myös erilaisia hiilen nanomateriaaleja, kuten hiilinanoputkia ja grafeenia, käytetään [8].



Kuva 4. Kuraray YP-80F -aktiivihiltä kuvattuna pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, muokattu lähteestä [10].

Kaavan (2.3) mukaan levykondensaattorin kapasitanssi on suoraan verrannollinen varattujen levyjen pinta-alaan ja kääntäen verrannollinen niiden väliseen etäisyyteen eli dielektrisen materiaalin paksuuteen. EDLC:n suuri kapasitanssi on suoraan seurausta seuraavista, edellä jo todetuista seikoista:

- Huokoisesta elektrodimateriaalista johtuen sähköisen kaksoiskerroksen pinta-ala on erittäin suuri ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Dielektrisen materiaalin paksuus sähköisessä kaksoiskerroksessa vastaa noin yhtä liuotinmolekyyliä, eli se on erittäin pieni ($\sim\text{nm}$).

EDLC:n kummallekin elektrodille muodostuu sähköinen kaksoiskerros ja sitä myöten kondensaattori (kuva 3a). Superkondensaattorikennon kokonaiskapasitanssi muodostuu näin ollen elektrodeille muodostuvien kondensaattoreiden C_1 ja C_2 sarjaankytkennän kapasitanssista, ja se noudattaa kaavaa (2.4). [9, p. 33–34]

Prosessia, jolla EDLC varastoi sähkövarausta, kutsutaan *ei-faradiseksi* (engl. non-faradaic), koska sähkövarausta ei siirry elektrodi-elektrolyytti-rajapinnan (sähköisen kaksoiskerroksen) puolelta toiselle. Energian varastointi EDLC:ssä tapahtuu täysin sähköstaattisesti eli prosessiin ei liity hitaita kemiallisia reaktioita. Tämän vuoksi EDLC kykenee latautumaan ja purkautumaan nopeasti, eli sen tehotehoisuus on suuri. EDLC:llä on myös pitkä elinikä, ja se voi kestää jopa useita miljoonia lataus-purkusyklejä, sillä varauksen sähköstaattinen varastoituminen ei juurikaan vaurioita laitteen rakennetta. [2, p. 60] EDLC:n kapasitanssi on kuitenkin maltillinen verrattuna pseudokondensaattoreihin [9, p. 31].

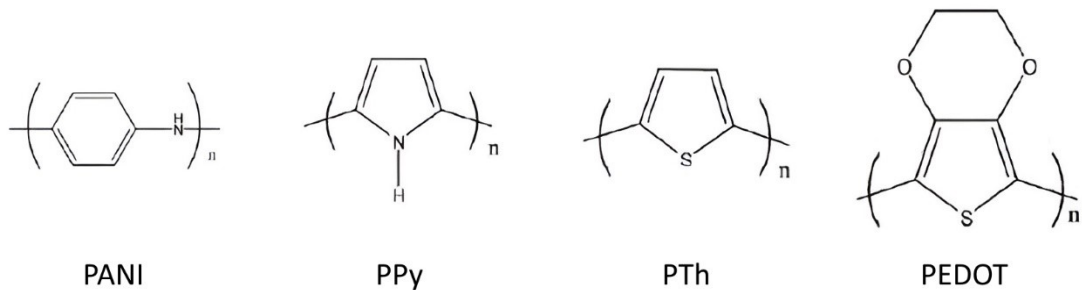
2.2.2 Pseudokondensaattori

Pseudokondensaattori muistuttaa toiminnaltaan akkua, sillä sen toiminta perustuu elektrodeilla tapahtuviin nopeisiin ja palautuviin hapetus-pelkistysreaktioihin. Pseudokondensaattorin teho ja lataus-purkusykljen kesto on tyypillisesti huonompi kuin vastaavan EDLC:n, mutta sen kapasitanssi voi olla jopa 10-kertainen EDLC:hen nähden. [4, p. 29–30]

Kun pseudokondensaattoria ladataan, elektrolyytin ioneja absorboituu sähköisen kaksoiskerroksen yli elektrodin pinnalle, ja elektrodimateriaalissa tapahtuu hapettumis- tai pelkistymisreaktio. Hapettuminen tarkoittaa elektronien luovuttamista ja pelkistyminen niiden vastaanottamista. Vastaavasti pseudokondensaattorin varausta purettaessa reaktiot tapahtuvat vastakkaiseen suuntaan, ja ionit palaavat takaisin elektrolyyttiliuokseen. Koska sähkövarausta siirtyy elektrodi-elektrolyytti-rajapinnan puolelta toiselle, kyseessä on *faradinen* prosessi. [2, p. 61–63] [9, p. 37]

Pseudokapasitanssin olemassaolo riippuu hyvin pitkälti käytetyistä elektrodimateriaaleista. Tavallisimpia pseudokondensaattoreissa käytettyjä materiaaleja ovat siirtymämetallioksidit (esimerkiksi RuO_2 , MnO_2), johtavat polymeerit sekä erilaiset hiilipohjaiset materiaalit [2, p. 66–68] [9, p. 30].

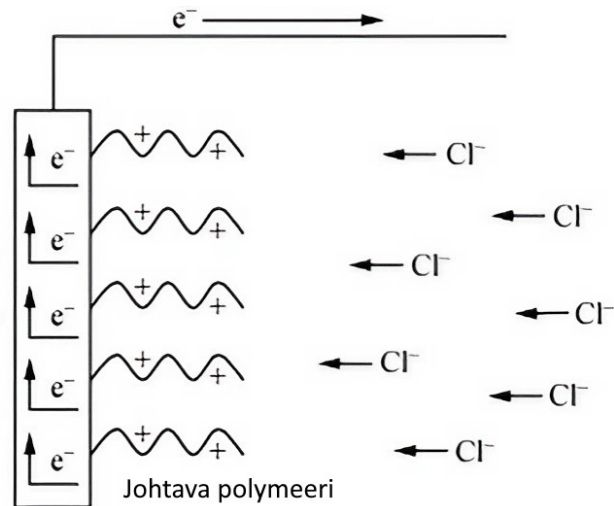
Johtavat polymeerit ovat nimensä mukaisesti polymeerejä, jotka johtavat sähköä. Polymeeri on aine, jonka molekyylit koostuvat pitkistä ketjuista samanlaisia, pienempiä molekyylejä, joita kutsutaan monomeereiksi. Johtavat polymeerit ovat elektrodimateriaaleina kiinnostavia niiden suhteellisen hyvän johtavuuden, edullisen hinnan, taipuisuuden ja korkean pseudokapasitanssin vuoksi. Käytettyjä johtavia polymeerejä ovat muun muassa polyaniliini (PANI), polypyrroli (PPy), polytiofeeni (PTh) sekä poly(3,4-etyleenidioksitiofeeni) (PEDOT) (kuva 5). [9, p. 63–65]



Kuva 5. Johtavia polymeerejä, muokattu lähteestä [11, p. 8].

Edellä mainituista materiaaleista PANI eli polyaniliini on erityisen kiinnostava, koska sillä on mahdollista saavuttaa suurin kapasitanssi. PANIn ominaisuudet myös pysyvät vakaina laajalla lämpötila-alueella, ja sen syntetisointi on helppoa ja edullista. PANIn, kuten monien muidenkin johtavien polymeerien ongelmana on kuitenkin se, että ionien liike polymeerirakenteeseen ja sieltä pois aiheuttaa materiaalin turpoamista ja kutistumista. Tämä vaurioittaa materiaalia ja vähentää näin superkondensaattorin lataus-purkusyklien kestoa. Myös käyttöjännite jää johtavilla polymeereillä usein matalaksi. [12] [13]

Kuva 6 havainnollistaa pseudokapasitanssia johtavalla polymeerielektrodilla. Pseudokondensaattoria ladattaessa positiivisella elektrodilla olevat polymeeriketjut luovuttavat elektroneja eli hapettuvat. Syntyneet, positiivisesti varautuneet *polykationit* vetävät puoleensa negatiivisesti varautuneita anioneja, jotka absorboituvat polymeerirakenteeseen. [12] Vastaavasti varausta purettaessa johtava polymeeri pelkistyy, ja anionit vapautuvat takaisin elektrolyyttiin [13].



Kuva 6. Pseudokapasitanssi johtavalla polymeerielektrodilla. Negatiivisesti varautuneet kloridi-ionit (Cl^-) absorboituvat hapettuneeseen polymeerielektrodiin. Muokattu lähteestä [12].

Vaikka pseudokondensaattori muistuttaakin toiminnaltaan akkua, on näiden kahden välillä kaksi oleellista eroa. Ensinnäkin pseudokondensaattorin prosessit tapahtuvat ainoastaan elektrodin pinnalla tai sen välittömässä läheisyydessä, kun taas akkujen hapetuspelkistysreaktioihin osallistuu koko elektrodi [2, p. 56]. Toisekseen pseudokondensaattorin reaktiot ovat luonteeltaan sellaisia, että pseudokondensaattorin jännite U muuttuu lineaarisesti varastoituneen sähkövarauksen Q funktiona, kuten kondensaattoreissa yleensä (kaava (2.1)). Akkujen tapauksessa näin ei ole, vaan akun jännite pysyy likimain vakiona koko lataus-purkutapahtuman ajan. Kun suhde $\frac{\Delta Q}{\Delta U}$ on vakio, näyttää ulospäin siltä, kuin pseudokondensaattorilla olisi kapasitanssia. [4, p. 29]

Kaikilla pseudokondensaattoreilla on myös EDLC-tyyppistä kapasitanssia, sillä elektrodien pinnoille muodostuu sähköinen kaksoiskerros samaan tapaan kuin EDLC-tyypissä superkondensaattoreissa. Toisaalta käytännössä kaikilla EDLC-tyyppisillä superkondensaattoreilla esiintyy myös pieni määrä pseudokapasitanssia johtuen muun muassa hiilimateriaalin pinnalla olevista heteroatomeista (muu kuin hiili- tai vetyatomi) ja funktionaalisista ryhmistä (suurempi atomiryhmä). [4, p. 29]

2.2.3 Hybridikondensaattori

EDLC- ja pseudokondensaattoreilla on kummallakin omat vahvuutensa ja heikkoutensa. EDLC mahdollistaa suuret lataus- ja purkutehot ja kestää suuren määrän lataus-purkusyklejä. Sen heikkoutena on kuitenkin pienehkö kapasitanssi. Pseudokondensaattoreilla tilanne on päinvastainen.

Eräs toimivaksi havaittu ratkaisu ongelmaan on kehittää niin sanottuja *hybridikondensaattoreita*, joissa hyödynnetään sekä EDLC- että pseudokapasitiivisia materiaaleja. Hybridikondensaattorien kehittämiseen on kaksi lähestymistapaa:

- Kehitetään epäsymmetrisiä superkondensaattoreita, joissa toinen elektrodi on EDLC-tyyppinen ja toinen pseudotyyppinen. Pseudotyyppisten materiaalien yhteydessä on merkitystä sillä, onko kyseinen materiaali positiivisella vai negatiivisella elektrodilla, sillä tietyt reaktiot tapahtuvat vain tietyllä puolella. Tyypillisesti EDLC-tyyppinen materiaali on negatiivisella elektrodilla ja pseudotyyppinen positiivisella.
- Kehitetään komposiittimateriaaleja, eli yhdistetään samaan elektrodiin sekä EDLC- että pseudokapasitiivista materiaalia. Esimerkiksi aktiivihiltä voidaan yhdistää johtavaan polymeeriin. Tällöin aktiivihili parantaa polymeerimateriaalin mekaanista lujuutta ja kasvattaa pinta-alaa, mikä parantaa polymeerin kontaktia elektrolyyttiin. [4, p. 20–21]

2.2.4 Superkondensaattorin sähköisiä ominaisuuksia

Kapasitanssi ja sen merkitys kondensaattorin kyvyille varastoida energiaa on käsitelty luvussa 2.1. Kyseisen luvun kaava (2.2) pätee myös superkondensaattoreille. Huomionarvoista on, että energia on verrannollinen jännitteen neliöön. Superkondensaattorin maksimijännitettä rajoittaa yleensä elektrolyytin hajoamisjännite. Vesipohjaisilla elektrolyyteillä kennon maksimijännite on tyypillisesti noin 1,2 V, kun taas orgaanisilla liuottimilla se voi olla jopa 2,5–2,8 V. Tästä syystä kaupalliset superkondensaattorit käyttävät useimmiten orgaanisia elektrolyyttejä. [8]

Kapasitanssia mielekkäämpi suure elektrodimateriaalien suorituskykyä vertailtaessa on niin kutsuttu *ominaiskapasitanssi* (engl. *specific capacitance*), joka kertoo, kuinka suuri kapasitanssi saavutetaan tietyllä määrällä elektrodimateriaalia. Ominaiskapasitanssin yksikkö on F/g, ja se lasketaan joko kaavalla

$$c_{S,E} = \frac{C_E}{m_E} \quad (2.5)$$

missä C_E on yhdellä elektrodilla syntyvä kapasitanssi ja m_E kyseisen elektrodin massa, tai kaavalla

$$c_{S,T} = \frac{C_T}{m_T} \quad (2.6)$$

missä C_T on superkondensaattorikennon kokonaiskapasitanssi ja m_T molempien elektrodien yhteenlaskettu massa. Käytettävä kaava riippuu siitä, lasketaanko ominaiskapasitanssi yhdelle elektrodille ($c_{S,E}$) vai koko superkondensaattorille ($c_{S,T}$). Kuten luvussa

2.2.1 on todettu, superkondensaattorin kokonaiskapasitanssi muodostuu kahden kapasitanssin sarjaankytkennästä; kummallekin elektrodille muodostuu oma kapasitanssinsa. Täysin symmetriselle superkondensaattorille (molemmilla elektrodeilla yhtä suuri kapasitanssi) voidaan kaavoista (2.4) sekä (2.5) ja (2.6) johtaa tulos

$$c_{S,E} = 4 \cdot c_{S,T}. \quad [4, \text{p. } 346\text{--}347] \quad (2.7)$$

Tarkalleen ottaen edellä esitetyt ominaiskapasitanssit ovat *gravimetrisia ominaiskapasitansseja*, sillä ne määritetään suhteessa elektrodien massaan. Ominaiskapasitanssi voidaan määrittää myös pinta-alan (yksikkö F/cm^2) tai tilavuuden (F/cm^3) suhteen. [4, p. 342] Tämän tutkielman puitteissa ominaiskapasitanssilla tarkoitetaan gravimetristä ominaiskapasitanssia.

Ominaiskapasitanssin käsite antaa ymmärtää, että kapasitanssi tietyllä materiaalilla riippuu lineaarisesti elektrodin massasta. Todellisuudessa asia ei ole näin yksinkertainen, vaan kapasitanssi riippuu useista muistakin tekijöistä, kuten elektrodin tiheydestä ja paksuudesta (jotka riippuvat valmistusprosessista) [4, p. 348–349] sekä elektrolyytistä. Kirjallisuudessa esitetyt ominaiskapasitanssin arvot eivät siksi ole aina suoraan vertailukelpoisia.

Ekvivalentti sarjaresistanssi eli ESR (engl. equivalent series resistance) on superkondensaattorin sisäinen, kapasitanssin kanssa sarjassa oleva resistanssi. ESR:n yksikkö on ohmi (Ω). ESR koostuu virrankerääjien ja elektrodien resistansseista, niiden välisistä kontaktiresistansseista sekä ionien elektrolyytissä kokemasta resistanssista. Vesipohjaisilla elektrolyyteillä resistanssi on tyypillisesti pienempi kuin orgaanisilla. ESR rajoittaa superkondensaattorin maksimitehoa ja on siksi epätoivottu ominaisuus. [4, p. 212] ESR:n yli tapahtuu myös jännitehäviö $U = RI$ aina, kun sen läpi kulkee sähkövirtaa. Superkondensaattorin napojen välinen jännite näin ollen laskee sitä enemmän, mitä suurempaa sähkövirtaa superkondensaattorista otetaan.

Superkondensaattorin *maksimiteho* P_{\max} voidaan laskea kaavalla

$$P_{\max} = \frac{U^2}{4 \cdot R_{ESR}}, \quad (2.8)$$

missä U on superkondensaattorin jännite ja R_{ESR} sen ekvivalenttinen sarjaresistanssi [4, p. 17]. P_{\max} on teoreettinen maksimiteho, jolla superkondensaattoria voidaan purkaa, ja se saavutetaan, kun superkondensaattorin kanssa sarjassa on ESR:n suurin vastus.

Ladattu superkondensaattori tyhjenee ajan kuluessa itsestään, vaikka sitä ei käytettäisi. Ilmiötä kuvaa parametri *vuotovirta* (engl. leakage current). Vuotovirtaa aiheuttavat muun muassa superkondensaattorin sisäisistä epäpuhtauksista johtuvat, ei-toivotut kemialliset reaktiot, jotka purkavat superkondensaattorin varausta. [14]

Tiivistetysti voidaan todeta, että superkondensaattoreilta toivotaan mahdollisimman suurta kapasitanssia ja käyttöjännitettä sekä mahdollisimman pientä ESR:ää ja vuotovirtaa. Näin saavutetaan suuri maksimiteho ja -energia sekä kyky säilyttää varausta pitkiä aikoja. Muita toivottuja ominaisuuksia ovat esimerkiksi hyvä lataus-purkusykljen kesto sekä laaja toimintalämpötila-alue.

2.3 Sähkökemiallinen karakterisointi

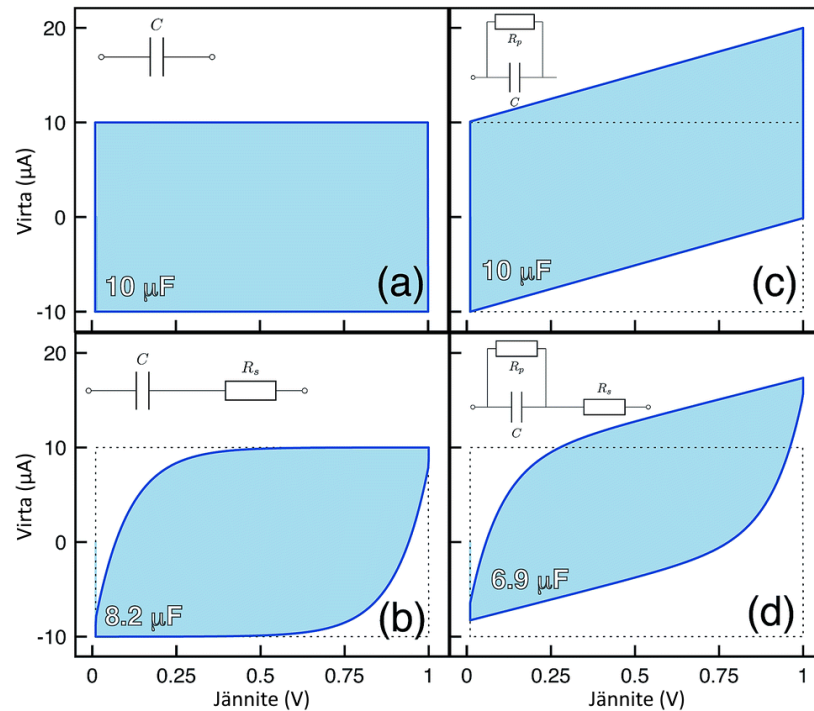
Sähkökemiallinen karakterisointi tarkoittaa superkondensaattorin sähköisten ominaisuuksien, kuten kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran selvittämistä kokeellisesti mittaamalla. Käytetyimpiä sähkökemiallisen karakterisoinnin menetelmiä ovat syklinen voltammetria, galvanostaattinen lataus ja purku sekä sähkökemiallinen impedanssispektroskopia [4, p. 319]. Tässä tutkielmassa hyödynnetään kahta ensiksi mainittua.

Syklisessä voltammetriassa (engl. cyclic voltammetry, CV) superkondensaattorin napojen välistä jännitettä muutetaan ulkoisella jännitelähteellä lineaarisesti ja periodisesti suurimman ja pienimmän arvon välillä, mitaten samalla superkondensaattorin virtaa. Ideaalisen kondensaattorin virran ja jännitteen välillä vallitsee riippuvuus

$$I = C \frac{dU}{dt}, \quad (2.9)$$

missä I on kondensaattorin virta, C kondensaattorin kapasitanssi, ja $\frac{dU}{dt}$ jännitteen 1. aikaderivaatta eli muutosnopeus. Kun jännitettä muutetaan lineaarisesti eli muutosnopeus on vakio, on ideaalisen kondensaattorin virta myös vakio; jännitteen kasvaessa virta on positiivinen ja pienetessä negatiivinen. Nopeutta, jolla jännitettä muutetaan, kutsutaan pyyhkäisy nopeudeksi (engl. scan rate). [2, p. 76]

Mitattu virta voidaan piirtää kuvaajaan jännitteen funktiona, jolloin saadaan niin kutsuttu CV-käyrä. Ideaalisen kondensaattorin CV-käyrä on suorakaide (kuva 7a). Käytännön superkondensaattoreilla on kapasitanssin lisäksi ESR:ää ja vuotovirtaa, joiden vaikutusta CV-käyrään on havainnollistettu kuvassa 7. Myös pseudokapasitanssin olemassaolo voi ilmetä erilaisina CV-käyrän vääristyminä. CV-käyrä on hyödyllinen työkalu arvioitaessa superkondensaattorissa tapahtuvia sähkökemiallisia ilmiöitä. [4, p. 324–327]



Kuva 7. (a) Ideaalisen kondensaattorin CV-käyrä. (b) ESR:n vaikutus CV-käyrään. (c) Vuotovirran vaikutus CV-käyrään. (d) ESR:n ja vuotovirran yhteisvaikutus CV-käyrään. Muokattu lähteestä [15].

Jos CV-mittauksen jänniteikkuna on $0 \dots U_0$, voidaan kapasitanssi C laskea kaavalla

$$C = \frac{\int_0^{\frac{2U_0}{s}} |i(t)| dt}{2U_0}, \quad (2.10)$$

missä s on käytetty pyyhkäisy nopeus ja $i(t)$ mitattu sähkövirta ajan funktiona. Määrätty integraali $\int_0^{\frac{2U_0}{s}} |i(t)| dt$ vastaa edestakaisin siirtyneen sähkövarauksen määrää, ja se on suoraan verrannollinen CV-käyrän sisään jäävän alueen pinta-alaan. [16]

CV-käyrän muoto on sitä lähempänä ideaalisen kondensaattorin CV-käyrää, mitä hitaampaa pyyhkäisy nopeutta käytetään. Hitaalla pyyhkäisy nopeudella mitattu kapasitanssi on tämän vuoksi suurempi kuin nopealla. [4, p. 324]

Galvanostaattinen lataus ja purku (engl. galvanostatic charge-discharge, GCD) viittaa karakterisointimenetelmään, jossa superkondensaattoria ladataan ja puretaan vakiosuuruisella virralla samalla, kun sen napojen välistä jännitettä mitataan. Ideaalisen kondensaattorin tapauksessa jännitteen muutosnopeus $\frac{dU}{dt}$ on vakiovirralla ladattaessa tai purettaessa vakio (kaava (2.9)), eli jännite kasvaa ja pienenee lineaarisesti ajan funktiona. Kapasitanssia C voidaan arvioida kaavalla

$$C = I \frac{\Delta t}{\Delta U}, \quad (2.11)$$

missä I on lataukseen tai purkuun käytetty vakiovirta, ΔU latauksen tai purun aikana aikavälillä $t_1 \dots t_2$ tapahtunut jännitteen muutos, ja $\Delta t = t_2 - t_1$. [4, p. 327–328]

Superkondensaattorin ESR voidaan selvittää mittaamalla ESR:n aiheuttama jännitteenalenema. Kun superkondensaattorin virta muuttuu äkillisesti, myös ESR:n yli oleva jännite muuttuu, mikä näkyy superkondensaattorin napojen välisessä jännitteessä. ESR voidaan laskea kaavalla

$$R_{ESR} = \frac{\Delta U}{\Delta I}, \quad (2.12)$$

missä R_{ESR} on ekvivalentti sarjaresistanssi, ΔU jännitteen äkillinen muutos ja ΔI sähkövirran äkillinen muutos. Jännitteen muutos mitataan yleensä, kun superkondensaattoria aletaan purkaa galvanostaattisesti, ja siitä käytetään nimitystä IR-jännitteenalenema (engl. IR drop). Superkondensaattorin vuotovirta voidaan selvittää lataamalla superkondensaattori maksimijännitteeseen ja mittaamalla tämän jälkeen jännitteen ylläpitämiseen vaadittava virta [4, p. 328–330].

3. KOKEET

Kokeiden tarkoituksena on tutkia kolmella eri elektrodimateriaalilla saavutettavaa sähköistä suorituskykyä eri elektrodikonfiguraatioilla (symmetrinen ja epäsymmetrinen). Tutkittavat elektrodimateriaalit ovat:

- aktiivihili eli AC (engl. activated carbon)
- polyaniliini-aktiivihili-komposiitti (PANI/C) suhteessa 10:1
- polyaniliini-aktiivihili-komposiitti (PANI/C) suhteessa 30:1.

Elektrodimateriaalien suorituskykyä tutkitaan valmistamalla niistä pienikokoisia superkondensaattorinäytteitä (~100 mF) ja karakterisoimalla näytteet sähkökemiallisesti. Näytteet valmistetaan taipuisille alustoille painettavan elektroniikan valmistusmenetelmiä hyödyntäen. Näytteitä valmistetaan kahdella erityyppisellä rakenteella, joiden välisiä eroavaisuuksia vertaillaan keskenään.

Seuraavissa alaluvuissa kuvataan tarkemmin tutkielmaa varten suoritettuja koesarjoja, valmistettujen näytteiden rakenne, käytetyt materiaalit ja valmistusmenetelmät sekä valmiille näytteille tehdyt sähköisen suorituskyvyn mittaukset eli karakterisoinnit.

3.1 Koesarjat

Suoritettavat kokeet jaettiin kolmeen koesarjaan sen mukaan, mitä kyseisten kokeiden avulla tutkittiin. Kutakin koesarjaa varten valmistettuja näytteitä on esitetty taulukossa 1. Jokaista taulukossa esitettyä näytetyyppiä valmistettiin 10 kappaletta. Valmiille näytteille suoritettiin luvun 3.5 mukaiset sähköiset karakterisoinnit.

Taulukko 1. *Koesarjoja varten valmistettuja superkondensaattorinäytteitä.*

Koesarja	Valmistettuja näytteitä		
	Rakenne	Positiivinen elektrodi	Negatiivinen elektrodi
1	F2F	AC	AC
	F2F	AC	PANI/C (10:1)
	F2F	PANI/C (10:1)	AC
	F2F	PANI/C (10:1)	PANI/C (10:1)
2	Monoliittinen	AC	AC
	Monoliittinen	PANI/C (10:1)	AC
	Monoliittinen	PANI/C (10:1)	PANI/C (10:1)
3	F2F	PANI/C (30:1)	AC
	Monoliittinen	PANI/C (30:1)	AC
	F2F	PANI/C (30:1)	PANI/C (30:1)
	Monoliittinen	PANI/C (30:1)	PANI/C (30:1)

Koesarjassa 1 vertailtiin keskenään AC- ja PANI/C (10:1) -materiaalien symmetristen ja epäsymmetristen konfiguraatioiden sähköistä suorituskkyä. Koesarjaa varten valmistettiin neljää eri näytetyyppiä (yhteensä 40 näytettä). Näytteet valmistettiin käyttäen F2F-rakennetta, jota kuvataan tarkemmin luvussa 3.2.

Koesarjassa 2 tutkittiin, kuinka kaksi eri rakennetyyppiä (F2F ja monoliittinen) eroavat toisistaan superkondensaattorin sähköisen suorituskvyn kannalta. Koesarjaa varten valmistettiin monoliittisiä näytteitä kolmella eri konfiguraatiolla, ja niiden suorituskkyä verrattiin koesarjassa 1 valmistettuihin F2F-näytteisiin.

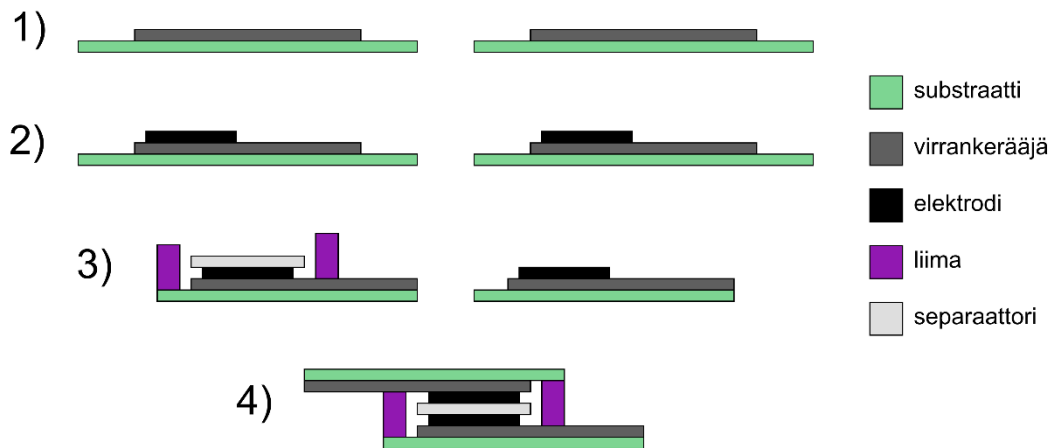
Koesarjassa 3 tutkittiin PANI/C (30:1) -materiaalilla saavutettavaa sähköistä suorituskkyä. Kyseisestä materiaalista valmistettiin symmetrisiä ja epäsymmetrisiä näytteitä sekä F2F- että monoliittisella rakenteella, ja valmistettuja näytteitä vertailtiin koesarjoissa 1 ja 2 valmistettuihin näytteisiin.

3.2 Näytteiden rakenne

Superkondensaattorinäytteitä valmistettiin kahdella eri rakenteella: F2F- ja monoliittisella rakenteella. F2F-rakenteessa (engl. face-to-face) superkondensaattorin positiivinen ja negatiivinen puolisko valmistettiin erikseen, ja puoliskot laminoitiin lopuksi yhdeksi superkondensaattoriksi. Monoliittisessä rakenteessa näytteen kaikki kerrokset painettiin päällekkäin samalle alustalle eli *substraatille*.

F2F-superkondensaattorin navat ovat näytteen vastakkaisilla puolilla, eli toinen näytteen yläpuolella ja toinen alapuolella. F2F-näytteen puoliskot valmistettiin painamalla positiivinen ja negatiivinen virrankerääjä kahdelle erilliselle substraatille. Tämän jälkeen elektrodit painettiin virrankerääjien päälle. Varsinaista painoprosessia ja siinä käytettyjä materiaaleja esitellään tarkemmin luvuissa 3.3 ja 3.4.

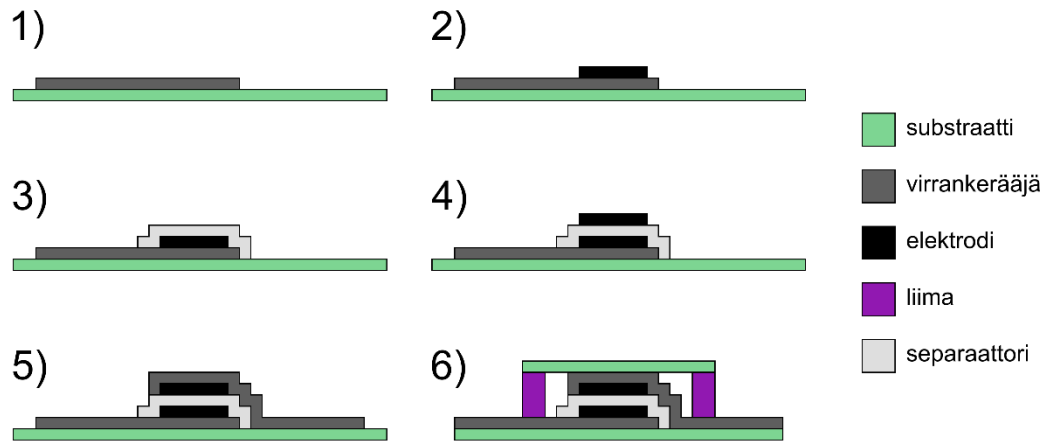
Kun molemmat puoliskot oli painettu, ne leikattiin lopullisiin mittoihinsa, ja toiseen puoliskoista kiinnitettiin liimatarra, jonka avulla näyte lopuksi koteloitiin. Ennen kotelointia elektrodin päälle asetettiin paperiseparaattori, joka kyllästettiin elektrolyyttiliuoksella. Lopuksi puoliskot liimattiin liimatarraalla yhteen siten, että elektrodit asettuivat vastakkain separaattorin molemmin puolin. Puoliskojen kohdistus toisiinsa tehtiin käsin. Liima yhdessä substraattien kanssa toimii superkondensaattorin kotelona ja estää muun muassa elektrolyytin haihtumisen pois. Valmistuksen eri vaiheita on havainnollistettu kuvassa 8.



Kuva 8. F2F-näytteen valmistuksen vaiheet: 1) virrankerääjän paino kahdelle substraatille, 2) elektrodien paino virrankerääjien päälle, 3) substraatin leikkaaminen lopulliseen mittaansa, separaattorin ja liimatarran asennus sekä separaattorin kyllästämisen elektrolyytillä, 4) puoliskojen liittäminen yhteen.

Monoliittisessa rakenteessa superkondensaattorin kaikki kerrokset, mukaan lukien separaattori, painettiin yksi kerrallaan toinen toisensa päälle kuvan 9 osoittamalla tavalla. Elektrodien kohdistusta tai separaattorin asettamista ei näin ollen tarvinnut tehdä käsin, vaan kerrokset saatiin kohdistettua tarkasti toisiinsa painokoneen puoliautomaattista kamerakohdistusta hyödyntäen. Manuaalisen kokoonpanovaiheen eliminointi helpottaa teoriassa superkondensaattoreiden massatuotantoa. Elektrodien tarkka kohdistus toisiinsa on tärkeää, sillä tällöin ionit joutuvat kulkemaan mahdollisimman lyhyen matkan elektrodien välillä liikuessaan.

Kun monoliittisen rakenteen kaikki kerrokset alemmasta virrankerääjästä ylemmän virrankerääjään oli painettu, näyte leikattiin lopulliseen kokoonsa ja separaattoriin sekä elektrodien kohdistukseen imeytettiin elektrolyytti. Lopuksi näyte koteloitiin liimaamalla pala substraattimateriaalia liimatarralla monoliittisen rakenteen päälle. Monoliittisessa rakenteessa superkondensaattorin molemmat navat sijaitsevat näytteen yläpuolella.



Kuva 9. Monoliittisen näytteen valmistuksen vaiheet: 1) alemman virrankerääjän paino substraatille, 2) alemman elektrodin paino virrankerääjän päälle, 3) separaattorin paino edellisten päälle, 4) ylemmän elektrodin paino separaattorin päälle, 5) ylemmän virrankerääjän paino, 6) substraatin leikkaaminen lopulliseen mittaansa, elektrolyytin lisääminen sekä kotelointi liimatarralla ja substraatilla.

Kerrostien paksuuksia on kuvissa 8 ja 9 liioiteltu rakenteen havainnollistamiseksi. Todelliset kerrospaksuudet vaihtelevat muutamista kymmenistä muutamiin satoihin mikrometreihin. F2F-näytteen kokonaispaksuus substraatteineen on noin 400 μm ja monoliittisten näytteen noin 600 μm . Kunkin kerroksen leveys ja pituus on esitetty taulukossa 2. Pituussuunta on kuvissa 8 ja 9 vasemmalta oikealle.

Taulukko 2. F2F- ja monoliittisen rakenteen alueiden mitat.

Alue	leveys (mm) x pituus (mm)	
	F2F	Monoliittinen
Positiivinen virrankerääjä	34 x 31	34 x 31
Positiivinen elektrodi	33 x 10	33 x 10
Separaattori	40 x 20	31 x 14
Negatiivinen elektrodi	29 x 10	29 x 10
Negatiivinen virrankerääjä	34 x 31	27 x 30

3.3 Käytetyt materiaalit

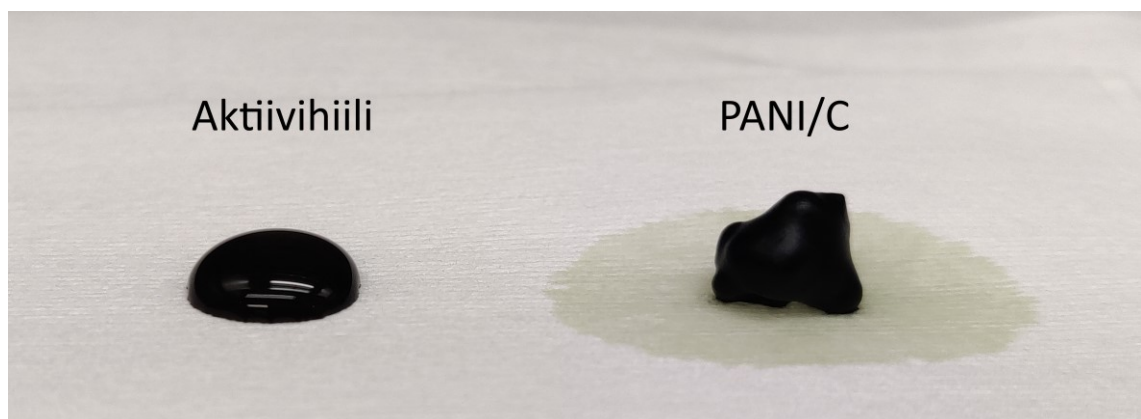
Kaikissa näytteissä substraattina toimi 125 μm paksu polyetylenitereftalaatti- eli PET-kalvo. Virrankerääjät painettiin PET:n päälle käyttäen kaupallista grafiittimustetta (LOCTITE EDAG PF 407C E&C). Elektrodien sekä monoliittisten näytteiden separaattorien painamisessa käytetyt musteet valmistettiin taulukon 3 mukaisista aineista. F2F-näytteissä separaattoria ei painettu, vaan se leikattiin paperista. Kaikissa näytteissä koteloitiin käytettiin 3M 468 MP -liimatarraa.

Taulukko 3. *Musteiden valmistuksessa käytetyt aineet.*

Muste	Aine	Määrä (g)
Aktiivihili	aktiivihili (Kuraray YP-80F)	30,9
	Texilac Ritardante	40,0
	DI-vesi	87,0
	kitosaani	1,7
	etikkahappo	0,7
PANI/C (10:1)	PANI/C (10:1) -komposiitti*	29,3
	DI-vesi	187,0
	kitosaani	1,7
	etikkahappo	0,7
PANI/C (30:1)	PANI/C (30:1) -komposiitti*	30,0
	DI-vesi	249,5
	kitosaani	1,7
	etikkahappo	0,7
Separaattori	talkki (Finntalc M15E)	34,0
	selluloosa (Sigma-Aldrich C6288)	8,5
	DI-vesi	87,0
	kitosaani	1,7
	etikkahappo	0,7

* valmistanut *Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden*

Kaikkien musteiden valmistus alkoi liuottamalla etikkahappo ja kitosaani 67 g:aan deionisoitua (DI) vettä. Liuosta sekoitettiin magneettisekoittimella noin vuorokauden ajan. Tämän jälkeen joukkoon sekoitettiin loppu vesi sekä muut aineet. PANI/C-musteiden tapauksessa musteen koostumusta tasoitettiin sonikaattorilla eli laitteella, joka altistaa musteen voimakkaalle ultraäänelle. Sonikaation tehoksi asetettiin 100 W ja kestoksi 30 min. Kuva 10 havainnollistaa valmiiden elektrodimusteiden koostumusta.



Kuva 10. Valmista aktiivihili- ja PANI/C (10:1) -mustetta. PANI/C-musteen sisältämä polyaniliini värjää alla olevan paperin vihertäväksi.

Symmetrisissä AC-näytteissä käytettiin elektrolyyttinä natriumkloridin (NaCl) vesiliuosta (NaCl:H₂O-suhde 1:5). Muissa näytteissä elektrolyytti oli natriumsulfaatin (Na₂SO₄) 0,5 M vesiliuos.

3.4 Näytteiden valmistus

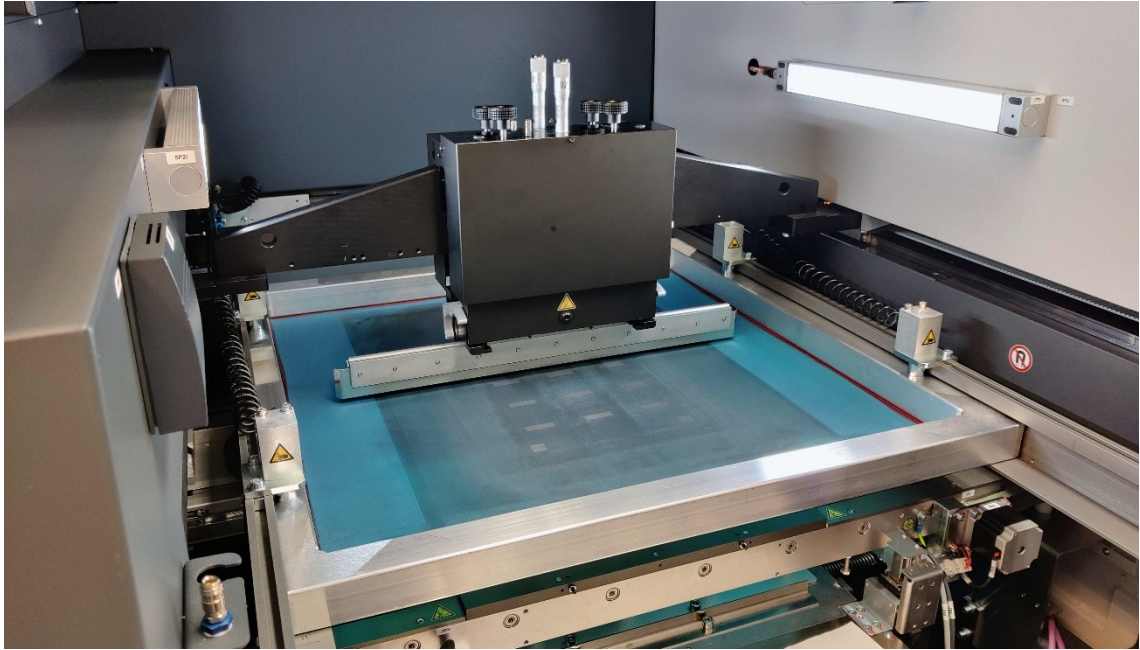
Superkondensaattorinäytteet valmistettiin painamalla tarvittavat kerrokset (virrankerääjät, elektrodit, separaattori) yksi kerrallaan PET-substraatin ja alempien kerrosten päälle. Painamiseen käytettiin *seripainomenetelmää* (engl. screen printing), jossa muste painetaan kuvioidun *seulan* (engl. screen) läpi seulan alla olevalle substraatille. Seripainossa lasta eli *raakkeli* (engl. squeegee) kulkee seulan poikki painaen sitä samalla alaspäin. Seula koskettaa raakkelin kohdalta substraattia, ja seulan päälle levitetty muste siirtyy raakkelin pakottamana seulan avonaisten kuvioiden läpi substraatille. Seripaino on etenkin massatuotantoon hyvin soveltuva painomenetelmä, jolla saadaan tuotettua paksuja materiaalikerroksia nopeasti ja edullisesti. [6] [17]

Tärkeimpiä seripainon onnistumiseen vaikuttavia parametreja ovat raakkelin nopeus, voima, jolla raakkeli painaa seulaa, seulan ja substraatin välinen etäisyys eli *snap-off*, raakkelin materiaali ja kulma seulaan nähden sekä seulan tyyppi. Musteen painettavuus riippuu merkittävästi myös itse musteesta sekä materiaalista, jolle sitä painetaan. [18]

Superkondensaattorinäytteiden kerrokset painettiin *Ekra X5 Professional* -seripainokoneella (kuva 11). Painaminen tehtiin puhdastilassa. Painettavaa mustetta annosteltiin seulalle sopiva määrä, jonka jälkeen metalliraakkeli levitti musteen seulan pinnalle tasaiseksi kerrokseksi. Tämän jälkeen 60° kulmaan asetettu polyuretaaniraakkeli painoi musteen seulan läpi. Kerrokset painettiin käyttäen taulukon 4 mukaisia seripainoparametreja.

Taulukko 4. *Näytteiden valmistuksessa käytetyt seripainoparametrit.*

Kerros	Raakkelin nopeus (mm/s)	Raakkelin voima (N)	Snap-off (mm)	Seulan malli
Virrankerääjät	20	200	2,00	NBC EX 24-125
Elektrodit	5	200	1,50	NBC EX 24-125
Separaattori	20	150	2,00	NBC EX 12-150



Kuva 11. Valmistuksessa käytetty seripainokone Ekra X5 Professional.

Kun substraatin päälle oli painettu virrankerääjä, suoritettiin sille pintakäsittely ennen elektrodin painamista. Pintakäsittelyn tarkoituksena on parantaa elektrodimusteen tarttumista virrankerääjän pinnalle. Pintakäsittely tehtiin altistamalla näyte typpioplasmalle Diener Atto -plasmakammiossa (kuva 12). Plasmakäsittelyn tehoksi asetettiin 200 W ja kestoksi 30 min.



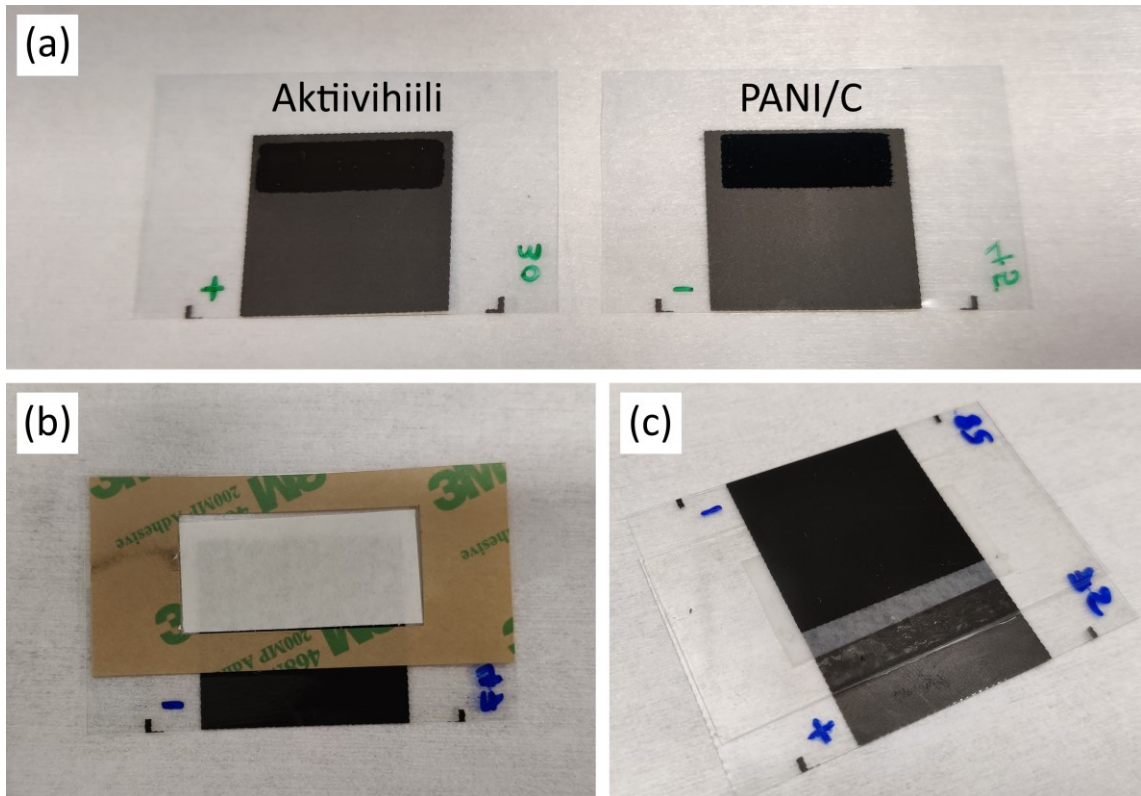
Kuva 12. Diener Atto -plasmakammio.

Kunkin kerroksen painamista seurasi näytteen lämmitys uunissa taulukon 5 mukaisia lämmitysparametreja noudattaen. Lämmityksen aikana musteen sisältämät liuottimet haihtuivat pois, ja painettu muste muodosti kiinteän materiaalikerroksen näytteen pinnalle.

Taulukko 5. *Painettujen kerrosten lämmitysajat ja lämpötilat.*

Kerros	Aika (min)	Lämpötila (°C)
Virrankerääjät	60	95
Elektrodit	30	60
Separaattori	30	60

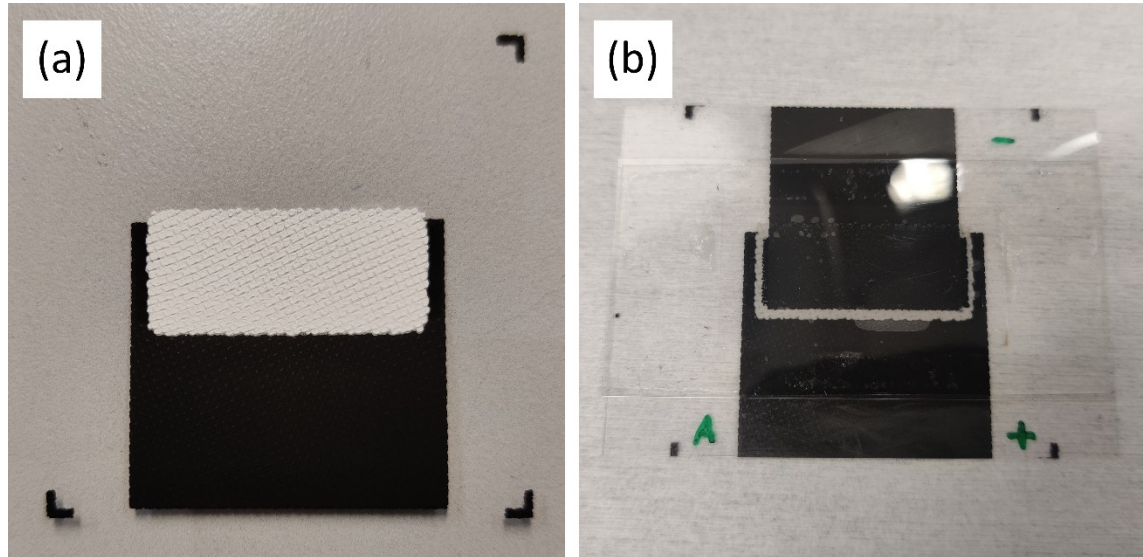
F2F-näytteiden elektrodien massat määritettiin punnitsemalla jokainen F2F-puolisko ennen elektrodin painamista sekä elektrodin painamisen ja lämmityksen jälkeen. Punnitus tehtiin analyttisellä vaa'alla, jonka erotuskyky on 0,1 mg. F2F-näytteiden tapauksessa substraatille painettiin vain virrankerääjä ja elektrodi, minkä jälkeen näytteen puoliskot laminoitiin yhteen luvussa 3.2 kuvatulla tavalla. Kuva 13 havainnollistaa F2F-näytteen kokoonpanon eri vaiheita.



Kuva 13. (a) Epäsymmetrisen F2F-näytteen puoliskot, vasemmalla positiivinen AC-elektrodi ja oikealla negatiivinen PANI/C (10:1) -elektrodi. (b) Toiselle puoliskolle kiinnitetty 3M-liimatarra sekä paperiseparaattori (ilman elektrolyyttiä). (c) Valmis F2F-näyte.

Monoliittisille näytteille painettiin virrankerääjien ja elektrodien lisäksi myös separaattorit (kuva 14a). Painetun separaattorin haasteena ovat siihen jäävät pienet reiät, jotka voivat aiheuttaa oikosulun elektrodien välille. Oikosulun todennäköisyyttä voidaan pienentää painamalla separaattorimustetta useampi kerros päällekkäin. Monoliittisten näytteiden separaattorit painettiin yhteensä 6 kertaa siten, että taulukon 5 mukainen lämmitysprosessi suoritettiin vain joka toisen painokerran jälkeen. Kun monoliittisen näytteen kaikki

kerrokset oli painettu, positiivisen ja negatiivisen virrankerääjän välinen resistanssi mitattiin yleismittarilla (*Fluke 87V*) ennen elektrolyytin lisäystä. Tällä varmistettiin, ettei elektrodien välillä ollut oikosulkua. Ideaalitulanteessa virrankerääjien välinen resistanssi on äärettömän suuri. Valmis monoliittinen superkondensaattori on esitetty kuvassa 14b.



Kuva 14. (a) Seripainomenetelmällä valmistettu monoliittisen näytteen separaattori. (b) Valmis monoliittinen näyte.

3.5 Karakterisointi

Valmiille näytteille suoritettiin *IEC 62391-1* -standardin [19] mukaiset mittaukset *Maccor 4300* -mittausjärjestelmällä. Superkondensaattorin kapasitanssi määritettiin purkamalla se galvanostaattisesti 1 mA:n vakiovirralla ja laskemalla kapasitanssi kaavan 2.11 mukaisesti väliltä 80 %...40 % maksimijännitteestä. ESR määritettiin purkamalla superkondensaattori 10 mA:n vakiovirralla ja mittaamalla purkutapahtuman alussa esiintyvä IR-jännitteenalenema. Vuotovirran mittausta varten superkondensaattoria pidettiin maksimijännitteessä 1 tunnin ajan. Eri konfiguraatioille käytettiin taulukon 6 mukaisia jänniteikkunoita.

Taulukko 6. Karakterisoinnissa käytetyt jänniteikkunat.

Positiivinen elektrodi – negatiivinen elektrodi	Maksimijännite (V)
AC – AC	1,2
AC – PANI/C	0,6
PANI/C – AC	1,0
PANI/C – PANI/C	0,6

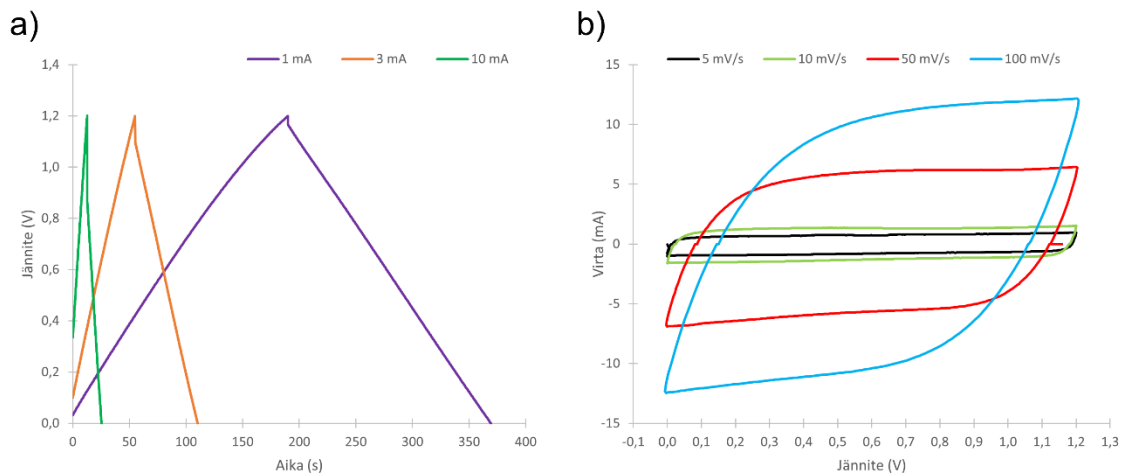
Superkondensaattoreille tehtiin syklinen voltammetriamittaus CV-käyrien piirtämistä varten, mutta CV-mittausta ei käytetty numeeristen arvojen määrittämiseen. CV-mittaus suoritettiin pyyhkäisy nopeuksilla 5 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s ja 100 mV/s.

4. TULOKSET

Tässä luvussa käsitellään näytteiden sähkökemiallisen karakterisoinnin tulokset sekä keskeisimmät seripainoprosessista tehdyt havainnot. Alaluvussa 4.1 käsitellään F2F-näytteiden tulokset ja niiden pohjalta tehdyt johtopäätökset eri konfiguraatioiden sähköisestä suorituskvyyvystä. Alaluvussa 4.2 verrataan monoliittisten näytteiden tuloksia F2F-tuloksiin.

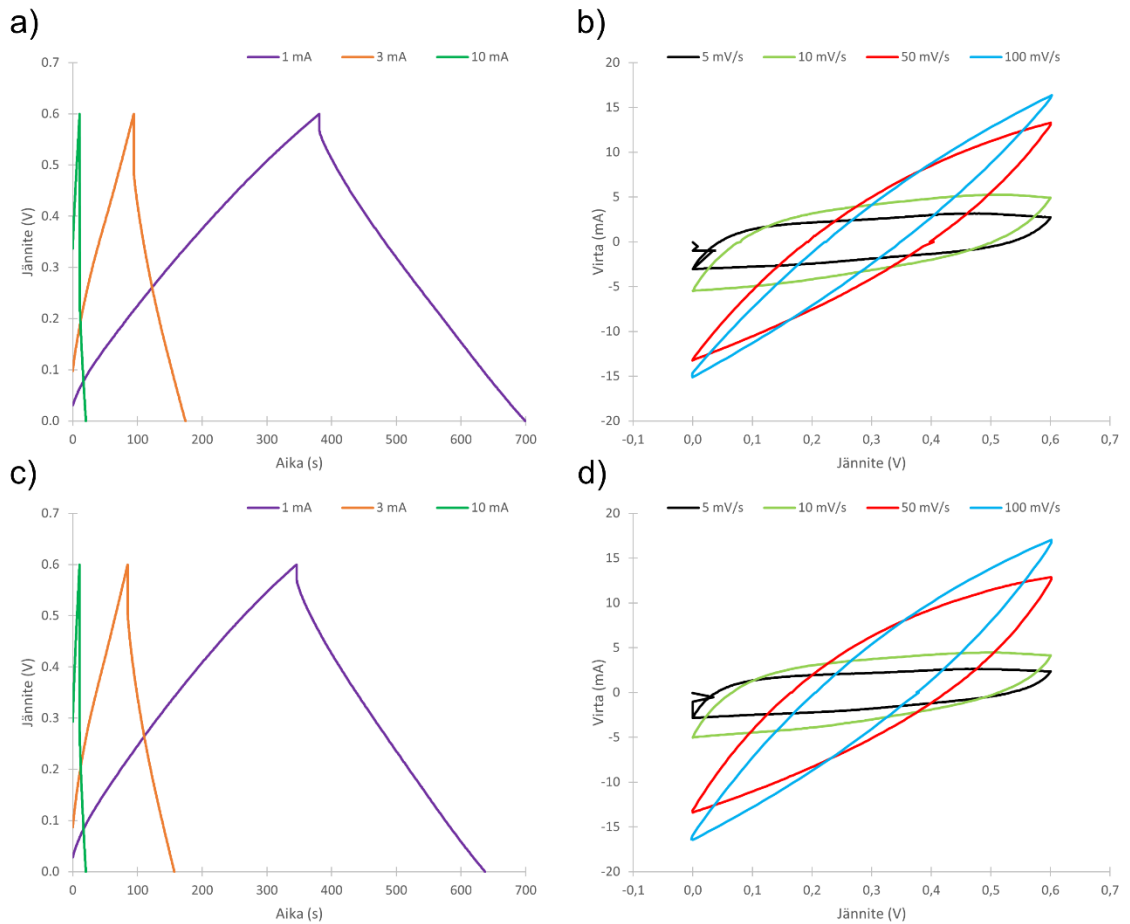
4.1 F2F-näytteiden tulokset

Kuva 15a esittää symmetriselle AC-näytteelle kolmella eri vakiovirralla (1 mA, 3mA ja 10 mA) mitatut GCD-käyrät. Näytteen jännite muuttuu hyvin lineaarisesti, mikä on tunnusomaista EDLC-tyyppiselle superkondensaattorille. GCD-käyrissä havaitaan myös IR-jännitteenalenema, jonka suuruus riippuu käytetystä virrasta. Kuva 15b esittää saman näytteen CV-käyrät pyyhkäisy nopeuksilla 5 mV/s, 10 mV/s, 50 mV/s ja 100 mV/s. Pie-nillä pyyhkäisy nopeuksilla CV-käyrän muoto on lähellä ideaalisen kondensaattorin CV-käyrää. Etenkin suuremmilla pyyhkäisy nopeuksilla näytteen ESR ilmenee CV-käyrän pyöritysmisenä.



Kuva 15. a) Symmetrisen AC-näytteen GCD-käyrät. b) Symmetrisen AC-näytteen CV-käyrät.

Kuva 16 esittää symmetristen PANI/C (10:1) - ja PANI/C (30:1) -näytteiden vastaavat kuvaajat. CV-käyrissä havaitaan pienillä pyyhkäisy nopeuksilla pseudokondensaattoreille tyypillisiä epätasaisuuksia, jotka johtuvat elektrodeilla tapahtuvista faradisista reaktioista [20]. Lisäksi kuvaajista havaitaan CV-käyrien voimakasta kallistumista, mikä on merkki näytteen suuresta vuotovirrasta.



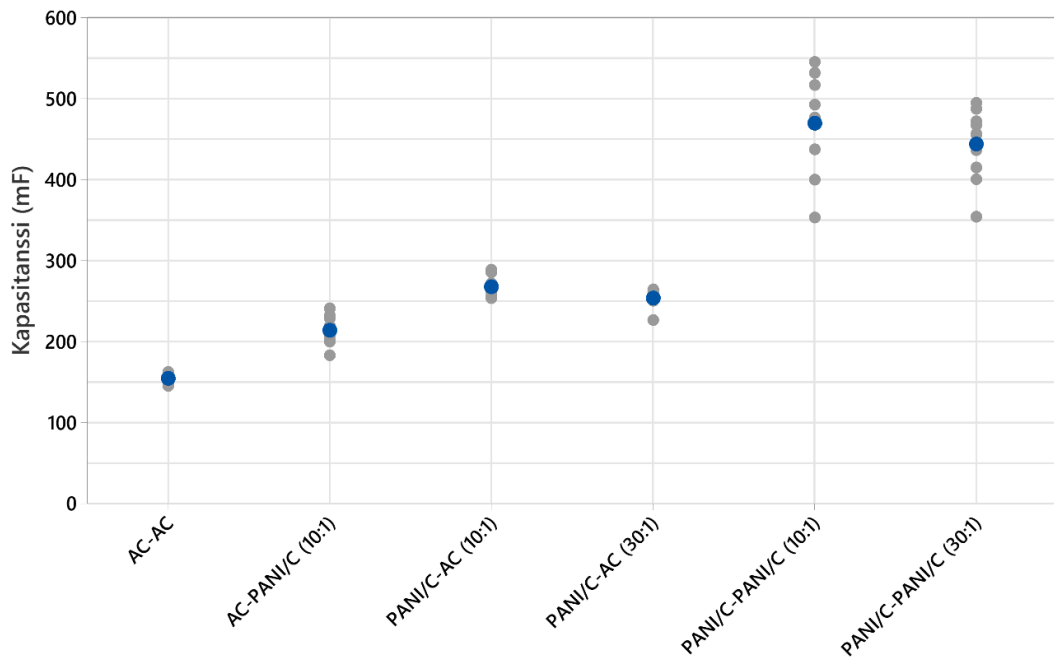
Kuva 16. a) Symmetrisen PANI/C (10:1) -näytteen GCD-käyrä. b) Symmetrisen PANI/C (10:1) -näytteen CV-käyrä. c) Symmetrisen PANI/C (30:1) -näytteen GCD-käyrä. d) Symmetrisen PANI/C (30:1) -näytteen CV-käyrä.

F2F-näytteistä mitatut kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran arvot on esitetty graafisesti kuvissa 17, 18 ja 19. Mitattujen suureiden konfiguraatiokohtaiset otoskeskiarvot ja otoskeskihajonnat on esitetty kootusti taulukossa 7. Näytteet, joiden kapasitanssi, ESR tai vuotovirta poikkesi huomattavasti saman konfiguraation muista näytteistä, jätettiin tarkastelun ulkopuolelle.

Taulukko 7. F2F-näytteiden kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran otoskeskiarvot (\bar{x}) ja otoskeskihajonnat (s). N = otoskoko.

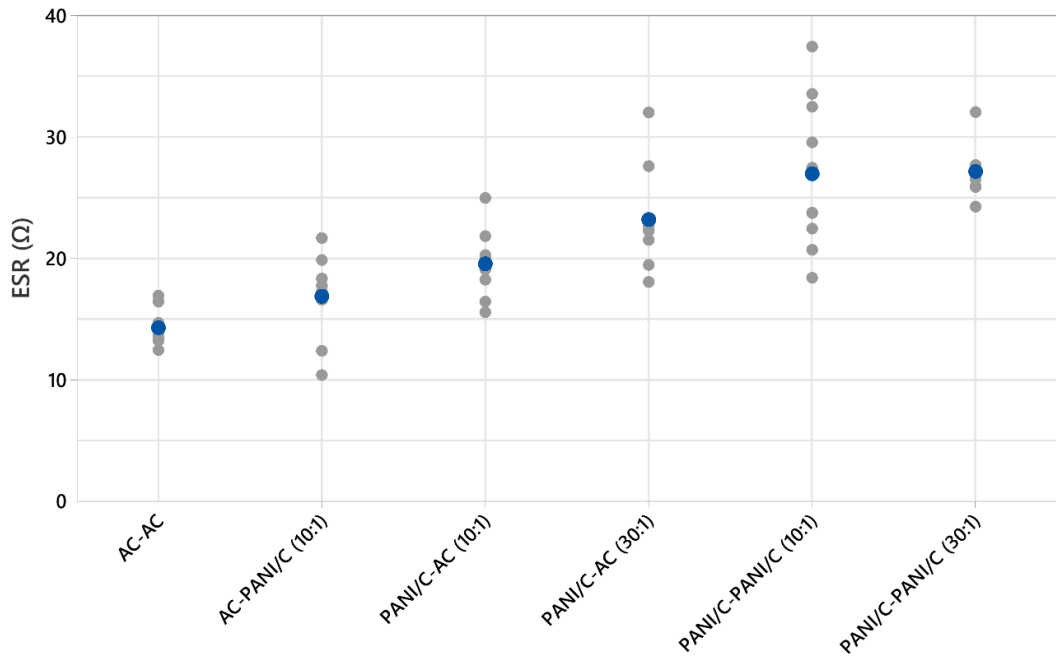
Konfiguraatio (pos. – neg.)	N	Kapasitanssi (mF)		ESR (Ω)		Vuotovirta (μ A)	
		\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
AC-AC	8	154	6,86	14,3	1,61	11,7	2,86
AC-PANI/C (10:1)	10	214	17,2	16,9	3,29	4,54	4,54
PANI/C-AC (10:1)	9	267	12,8	20,0	2,81	145	34,6
PANI/C-AC (30:1)	9	253	11,1	23,2	4,22	135	32,5
PANI/C-PANI/C (10:1)	10	470	59,5	27,0	6,18	427	67,8
PANI/C-PANI/C (30:1)	10	444	43,4	27,2	2,01	409	48,8

PANI/C-elektrodeilla saavutettiin mittausten perusteella huomattavasti suurempi kapasitanssi kuin aktiivihilielektrodeilla. Epäsymmetristen AC-PANI/C-näytteiden kapasitanssit olivat keskimäärin noin 40 % suurempia kuin AC-AC-näytteiden, ja PANI/C-AC-näytteiden kapasitanssit PANI/C-materiaalista riippuen 60–70 % suurempia kuin AC-AC-näytteiden. Symmetristen PANI/C-PANI/C-näytteiden kapasitanssit olivat noin 200 % suurempia, eli 3-kertaisia symmetrisiin AC-AC-näytteisiin nähden. Suurempi kapasitanssi johtui PANI/C-materiaalin sisältämän polyaniliinin pseudokapasitanssista.



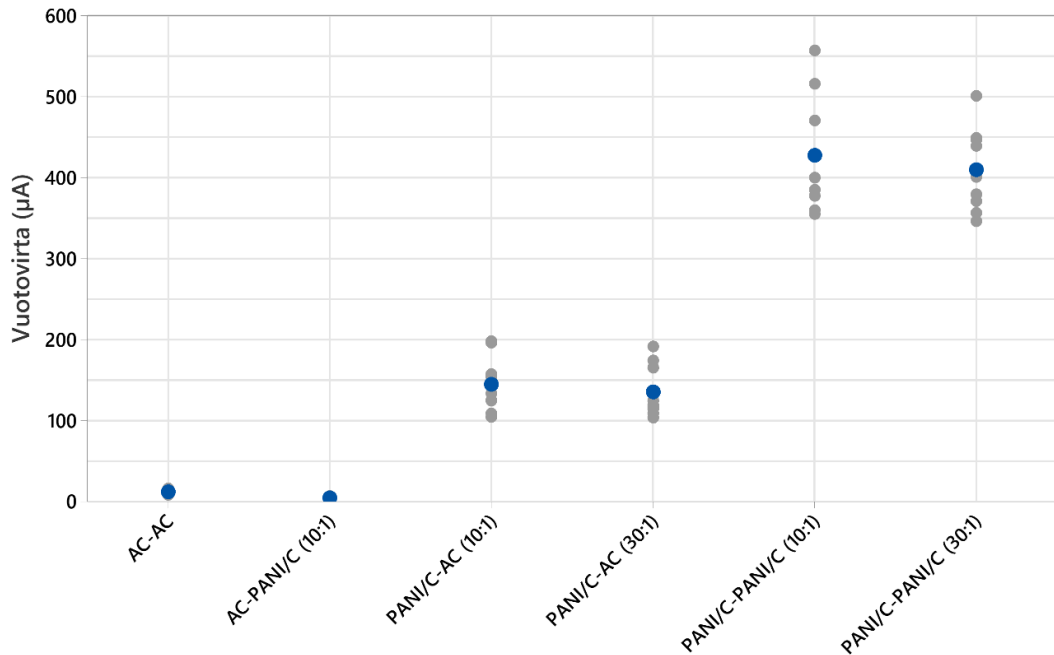
Kuva 17. F2F-näytteiden mitatut kapasitanssit konfiguraatioittain. Sininen piste kuvaa konfiguraation otoskeskiarvoa.

PANI/C-materiaalia sisältävien näytteiden ESR-arvot olivat keskimäärin suurempia kuin AC-AC-näytteiden. Symmetristen PANI/C-näytteiden ESR oli noin 2-kertainen. Havainto voidaan selittää PANI/C-komposiitin huonommalla sähkönjohtavuudella verrattuna aktiivihilielektrodiin sekä polyaniliinissa tapahtuvien faradisten reaktioiden hitaudella verrattuna varauksen sähköstaattiseen varastoitumiseen sähköisessä kaksoiskerroksessa. Lisäksi on mahdollista, että PANI/C-elektrodin ja virrankerääjän välille muodostuva kontaktiresistanssi on suurempi kuin aktiivihilielektrodin tapauksessa muodostuva kontaktiresistanssi.



Kuva 18. F2F-näytteiden mitatut ESR-arvot konfiguraatioittain. Sininen piste kuvaa konfiguraation otoskeskiarvoa.

Vuotovirran havaittiin kasvavan merkittävästi, kun PANI/C-materiaalia käytettiin superkondensaattorin positiivisella elektrodilla. Symmetristen PANI/C-PANI/C-näytteiden vuotovirta oli noin 35-kertainen, ja epäsymmetristen PANI/C-AC-näytteiden 12-kertainen AC-AC-näytteisiin verrattuna. Havainto viittaa positiivisella PANI/C-elektrodilla tapahtuvaan reaktioon, joka aiheuttaa superkondensaattorin varauksen purkautumista. Negatiivisilla aktiivihilielektrodeilla vuotovirtaa aiheuttaa muun muassa hapen pelkistyminen vetyperoksidiksi [21].



Kuva 19. F2F-näytteiden mitatut vuotovirrat konfiguraatioittain. Sininen piste kuvaa konfiguraation otoskeskiarvoa.

Kahden eri PANI/C-materiaalin (10:1 ja 30:1) välisiä eroja sähköisessä suorituskyvyssä tutkittiin vertailemalla niiden symmetrisiä sekä epäsymmetrisiä konfiguraatioita. Havaitut erot materiaalien välillä olivat verrattain pieniä, minkä vuoksi niiden tilastollista merkittävyyttä testattiin kahden otoksen t-testeillä. Testeille käytettiin luottamustasoa 95 % ($\alpha = 0,05$). Variansseja ei oletettu testeissä yhtä suuriksi. Testin nollahypoteesi ($H_0: \mu_1 = \mu_2$) hylätään, mikäli testissä lasketulle p-arvolle pätee $p \leq \alpha$. Materiaalien välillä katsotaan tällöin olevan tilastollisesti merkitsevä ero tutkitun suureen keskiarvossa. Testien tulokset on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. PANI/C (10:1) ja (30:1) -materiaalien keskiarvojen yhtäsuuruutta tutkivien t-testien tulokset.

Konfiguraatio	Suure	p-arvo	Tilastollisesti merkitsevä
Symmetrinen PANI/C-PANI/C	Kapasitanssi	0,286	ei
	ESR	0,921	ei
	Vuotovirta	0,504	ei
Epäsymmetrinen PANI/C-AC	Kapasitanssi	0,026	kyllä
	ESR	0,050	kyllä
	Vuotovirta	0,570	ei

Testien perusteella voidaan todeta, että symmetriset PANI/C (10:1) - ja PANI/C (30:1) -konfiguraatiot eivät eroa toisistaan sähköisen suorituskyvyn suhteen. Epäsymmetristen konfiguraatioiden tapauksessa materiaalien todetaan eroavan toisistaan kapasitanssin ja ESR:n osalta: PANI/C-AC (10:1) -konfiguraatiolla kapasitanssi on keskimäärin hieman

suurempi ja ESR hieman pienempi kuin PANI/C-AC (30:1) -konfiguraatiolla. Yleisesti voidaan todeta, että PANI/C (10:1) - ja PANI/C (30:1) -materiaalit eroavat sähköiseltä suorituskyvyltään hyvin vähän tai eivät ollenkaan.

Materiaalien ominaiskapasitansseja arvioitiin jakamalla symmetristen AC- ja PANI/C-näytteiden kokonaiskapasitanssi näytteen elektrodien yhteenlasketulla massalla kaavan 2.6 mukaisesti ($c_{S,T}$). Yhden elektrodin ominaiskapasitanssia ($c_{S,E}$) approksimoitiin kaavalla 2.7. Tulokset on esitetty taulukossa 9. Taulukossa esitetyt yhden elektrodin ominaiskapasitanssit ovat vain karkeita arvioita, sillä näytteet eivät ole täysin symmetrisiä. Lisäksi PANI/C-materiaalien $c_{S,E}$ on todennäköisesti erisuuri positiivisella ja negatiivisella elektrodilla johtuen materiaalin pseudokapasitiivisesta luonteesta.

Taulukko 9. *Elektrodimateriaalien arvioidut ominaiskapasitanssit.*

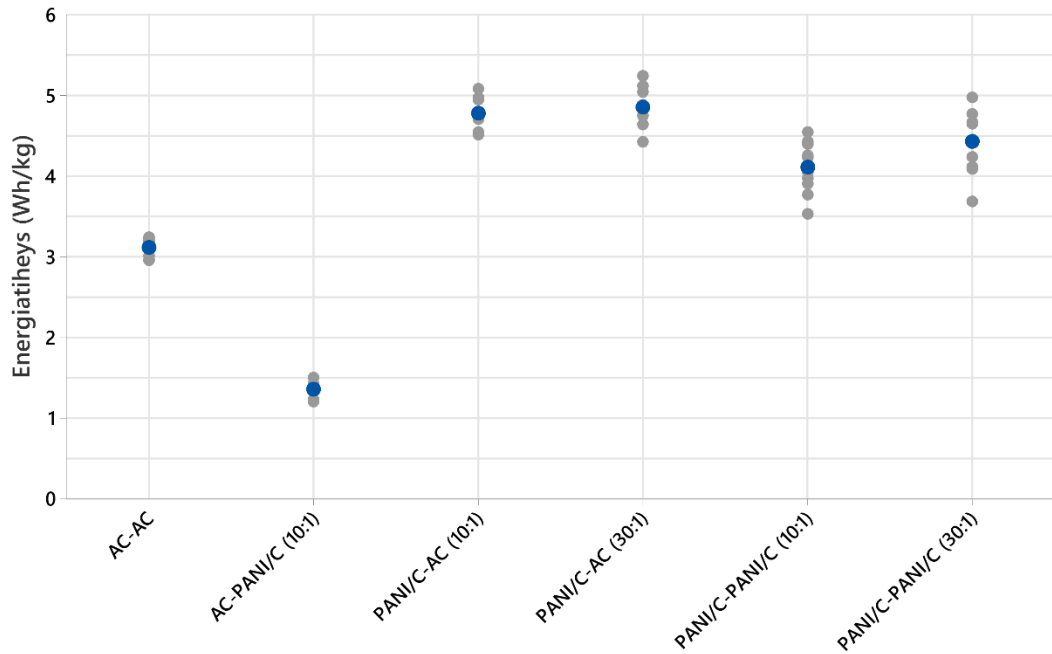
Elektrodimateriaali	$c_{S,T}$ (F/g)	$c_{S,E}$ (F/g)
Aktiivihili	16	64
PANI/C (10:1)	82	330
PANI/C (30:1)	89	360

Kullakin näytteellä saavutettu energiatiheys laskettiin jakamalla kaavan 2.2 mukaisesti laskettu energia näytteen elektrodien yhteenlasketulla massalla. Taulukko 10 esittää konfiguraatiokohtaiset keskimääräiset energiatiheydet muunnettuna yksikköön Wh/kg.

Taulukko 10. *Konfiguraatioiden energiatiheydet, \bar{x} = otoskeskiarvo, s = otoskeskihajonta.*

Konfiguraatio (pos. – neg.)	Jänniteikkuna (V)	Energiatiheys (Wh/kg)	
		\bar{x}	s
AC-AC	1,2	3,11	0,118
AC-PANI/C (10:1)	0,6	1,38	0,0912
PANI/C-AC (10:1)	1,0	4,77	0,192
PANI/C-AC (30:1)	1,0	4,86	0,252
PANI/C-PANI/C (10:1)	0,6	4,12	0,320
PANI/C-PANI/C (30:1)	0,6	4,43	0,391

Epäsymmetrisillä PANI/C-AC-konfiguraatioilla saavutettiin kaikista suurimmat energiatiheydet johtuen niiden suuremmasta jänniteikkunasta symmetrisiin PANI/C-konfiguraatioihin nähden. Näytteiden karakterisoinnissa käytetyt jänniteikkunat ovat kuitenkin vain arvioita, ja konfiguraatioiden todelliset maksimijännitteet saattavat olla suurempia. Jänniteikkunan kasvattaminen on tehokas keino kasvattaa superkondensaattorin energiatiheyttä.



Kuva 20. Näytteille lasketut energiatiheydet konfiguraatioittain. Sininen piste kuvaa konfiguraation otoskeskiarvoa.

Tutkimuksessa kuvattu F2F-näytteiden valmistusprosessi soveltuu sellaisenaan sekä AC-että PANI/C-superkondensaattoreiden valmistukseen. Molemmista materiaaleista saadaan seripainomenetelmällä tuotettua yhtenäisiä ja tasapaksuja elektrodeja grafiittivirrankerääjän pinnalle.

4.2 Monoliittisten näytteiden tulokset

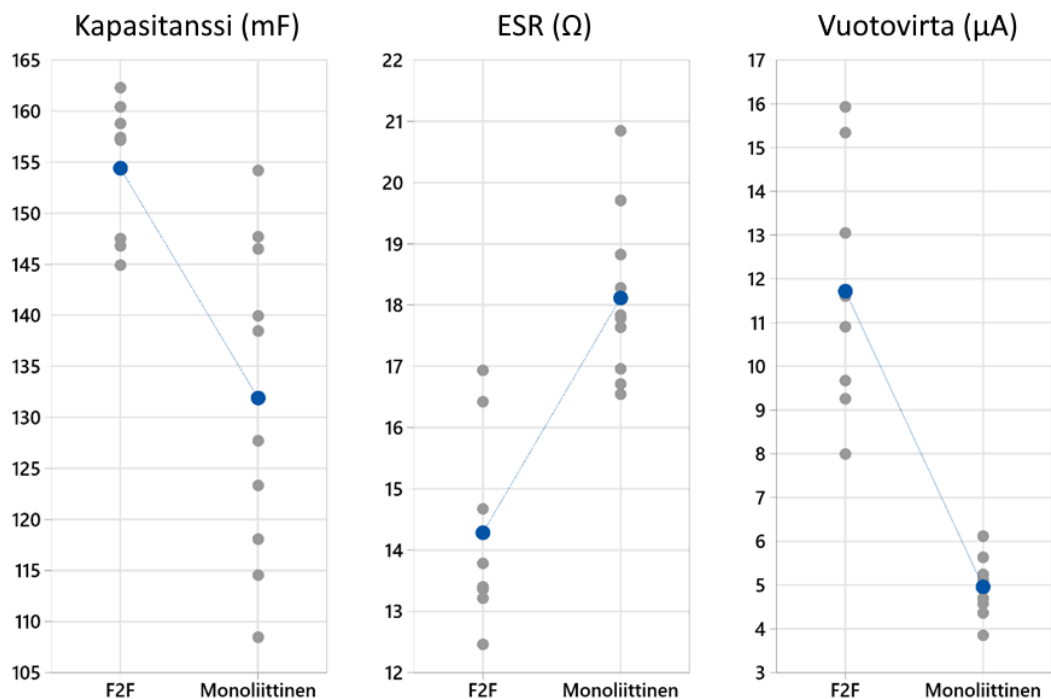
Monoliittisten PANI/C-näytteiden valmistuksen yhteydessä havaittiin kaksi merkittävää seripainoprosessiin liittyvää ongelmaa:

- Separaattorimusteen kostutuskyky PANI/C-elektrodin pinnalla on heikko, mikä kasvattaa reikien ja siten elektrodien välisen oikosulun todennäköisyyttä.
- PANI/C-musteen kostutuskyky painetun separaattorin pinnalla on heikko, minkä vuoksi monoliittisen näytteen ylemmästä elektrodista muodostuu hyvin ohut.

Ensimmäinen ongelma heikentää painoprosessin saantoa konfiguraatioilla, joissa monoliittisen näytteen positiivinen (alempi) elektrodi valmistetaan PANI/C-materiaalista. Jälkimmäinen ongelma estää käytännössä toimivien monoliittisten PANI/C-PANI/C-superkondensaattorien valmistuksen. Edellä kuvattuja ongelmia voisi mahdollisesti lievittää suorittamalla painopinnalle pintakäsittely ennen uuden kerroksen painamista. Myös musteiden tai muiden seripainoparametrien optimoinnilla voidaan mahdollisesti vaikuttaa seripainon onnistumiseen.

Epäsymmetristen PANI/C-AC näytteiden valmistus onnistui painoteknisesti (ilman oikosulkua) noin 30 %:n saannolla. Karakterisoitujen näytteiden kapasitanssit olivat kuitenkin erittäin pieniä (noin 1 mF) ja ESR:t suuria (noin 100 Ω). Todennäköinen selitys ilmiölle on PANI/C-elektrodin huono kontakti elektrolyyttiliuokseen, koska elektrolyytti ei tunkeudu kunnolla elektrodiin. Monoliittinen rakenne estää elektrolyytin lisäämisen suoraan näytteen elektrodille, minkä vuoksi elektrolyytti joudutaan lisäämään separaattorin reunalle. Mikäli elektrolyyttiliuos ei siirry tehokkaasti separaattorista PANI/C-elektrodille, jää elektrodin ja elektrolyytin välinen kontakti vajaaksi. Näytteiden vuotovirrat olivat myös pieniä (noin 5 μA) verrattuna vastaaviin F2F-näytteisiin (140 μA), mikä tukee edellä mainittua teoriaa; vuotovirran suuruus riippuu kapasitanssin ja ESR:n tavoin elektrodin ja elektrolyytin välisestä kontaktipinta-alasta.

Symmetristen AC-superkondensaattoreiden valmistus onnistui monoliittisella rakenteella 100 %:n saannolla. Näytteet karakterisoitiin sähkökemiallisesti, ja tuloksia vertailtiin F2F-rakenteella valmistettujen näytteiden tuloksiin. Mitattuja kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran arvoja on havainnollistettu kuvassa 21.



Kuva 21. Symmetristen AC-näytteiden mitatut kapasitanssit, ESR:t ja vuotovirrat F2F- sekä monoliittisellä rakenteella. Sininen piste kuvaa otoskeskiarvoa.

Kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran otoskeskiarvot rakennetyypeittäin on esitetty taulukossa 11. Rakenteiden välisten erojen tilastollista merkitsevyyttä testattiin samanlaisella t-testillä, jolla testattiin PANI/C-materiaalien välisiä eroja (luku 4.1). Testien tulokset on esitetty taulukossa 11. Testien perusteella monoliittisten ja F2F-näytteiden väliset erot

kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran keskiarvoissa ovat tilastollisesti merkitseviä ($\alpha = 0,05$).

Taulukko 11. *F2F- ja monoliittisten AC-AC-näytteiden kapasitanssin, ESR:n ja vuotovirran otoskeskiarvot, sekä keskiarvojen yhtäsuuruutta tutkivien t-testien tulokset. N = otoskoko, \bar{x} = otoskeskiarvo, s = otoskeskihajonta*

Rakenne	N	Kapasitanssi (mF)		ESR (Ω)		Vuotovirta (μA)	
		\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
F2F	8	154	6,86	14,3	1,61	11,7	2,86
Monoliittinen	10	132	15,6	18,1	1,36	4,96	0,645
p-arvo		0,002		<0,001		<0,001	
Tilastollisesti merkitsevä		kyllä		kyllä		kyllä	

Monoliittisten näytteiden kapasitanssi oli keskimäärin 14 % pienempi kuin F2F-näytteiden. Pienempi kapasitanssi selittyy mahdollisesti negatiivisen elektrodin pienemmällä massalla; separaattorin päälle painetusta elektrodista muodostuu hieman ohuempi kuin virrankerääjän päälle painetusta elektrodista, johtuen pintojen erilaisista ominaisuuksista. Asian voisi varmistaa punnitsemalla monoliittiset näytteet painokertojen välissä ja laskemalla painettujen elektrodien massat.

Monoliittisten näytteiden ESR oli keskimäärin 27 % suurempi kuin F2F-näytteiden. Monoliittisen näytteen negatiivisen virrankerääjän resistanssi on teoriassa noin 22 % suurempi kuin F2F-näytteen, johtuen virrankerääjien eri mitoista (taulukko 2). Lisäksi monoliittisen näytteen painettu separaattori on huomattavasti paksumpi kuin F2F-näytteen paperiseparaattori, mikä kasvattaa elektrolyytin ionien kokemaa resistanssia.

Vuotovirta oli monoliittisissä näytteissä keskimäärin 58 % pienempi kuin F2F-näytteissä. Pienempi vuotovirta voidaan osittain selittää pienemmällä kapasitanssilla, mutta taustalla vaikuttaa todennäköisesti muitakin tekijöitä. F2F-näytteiden vuotovirtojen hajonta oli verrattain suurta, mikä voi johtua näytteisiin jääneistä satunnaisista epäpuhtauksista.

5. YHTEENVETO

Tutkielmassa kuvatulla seripainoprosessilla kyettiin tuottamaan toimivia F2F-superkondensaattoreita aktiivihiili- ja polyaniliini-aktiivihiili-komposiittielektrodien symmetrisillä sekä epäsymmetrisillä konfiguraatioilla. Symmetristen aktiivihiilisuperkondensaattoreiden valmistaminen onnistui lisäksi monoliittisella rakenteella 100 %:n saannolla. Polyaniliini-aktiivihiili-komposiittimateriaalit (PANI/C) eivät soveltuneet monoliittisten näytteiden valmistukseen johtuen niiden huonosta painoteknisestä yhteensopivuudesta käytetyn separaattorimateriaalin kanssa.

PANI/C-materiaalien ominaiskapasitanssit olivat tehtyjen mittausten perusteella yli 5-kertaisia tutkittuun aktiivihiilimateriaaliin (Kuraray YP-80F) nähden. Aktiivihiilen ominaiskapasitanssiksi saatiin 16 F/g (kennon kokonaiskapasitanssi jaettuna molempien elektrodien yhteenlasketulla massalla). PANI/C (10:1) - ja PANI/C (30:1) -komposiittielektrodimateriaalien vastaavat ominaiskapasitanssit olivat 82 F/g ja 89 F/g. Suurempi ominaiskapasitanssi johtui polyaniliinin pseudokapasitiivisuudesta.

Symmetrisellä PANI/C-elektrodikonfiguraatioilla saavutettiin suurin kokonaiskapasitanssi (noin 450 mF). Suurin energiatiheys (noin 4,8 Wh/kg) saavutettiin epäsymmetrisellä konfiguraatiolla, jossa negatiivinen elektrodi valmistettiin aktiivihiilestä ja positiivinen elektrodi PANI/C-komposiitista. Suurempi energiatiheys saavutettiin hyödyntämällä epäsymmetrisen konfiguraation laajaa jänniteikkunaa.

PANI/C-materiaalien heikkoudeksi havaittiin superkondensaattorien ESR:n kasvu sekä positiivisten PANI/C-elektrodien tapauksessa huomattavasti korkeampi vuotovirta. Korkea ESR yhdessä matalan maksimijännitteen kanssa asettaa haasteita materiaalin sovelluskäytölle. Esimerkiksi symmetristen PANI/C-superkondensaattoreiden ESR oli keskimäärin 27 Ω , mikä 10 mA:n purkuvirralla aiheuttaa 0,27 V (~50 %) jännitteenaleneman kennon napajännitteeseen. ESR:ää voi pienentää lyhentämällä virrankerääjien pituutta tai käyttämällä grafiitin tilalla paremmin sähköä johtavaa materiaalia, kuten metallia.

Koska toistuva lataus ja purku tyypillisesti heikentää polyaniliinielektrodin sähköistä suorituskykyä, tulisi valmistettujen näytteiden elinikää testata syklisillä lataus-purkutesteillä. Sovelluskohteista riippuen tarpeen voi olla tutkia myös materiaalien suorituskykyä useissa eri lämpötiloissa.

LÄHTEET

- [1] W. Dong, Xie, Miao, S. Zhao, Q. Qin ja F. Huang, "Materials design and preparation for high energy density and high power density electrochemical supercapacitors," *Materials science & engineering. R, Reports : a review journal*, nro 152, p. 100713–, 2023.
- [2] K. K. Kar, *Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I Characteristics*, Cham: Springer International Publishing, 2020.
- [3] B. Łukasz, I. Rybakowska, A. Krakowiak, M. Gregorczyk ja W. Waldman, "Lithium batteries safety, wider perspective," *International journal of occupational medicine and environmental health*, nro 36 (1), p. 3–20, 2023.
- [4] M. A. Scibioh ja B. Viswanathan, *Materials for supercapacitor applications*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2020.
- [5] B. Dyatkin, V. Presser, M. Heon, M. R. Lukatskaya, M. Beidaghi ja Y. Geogotsi, "Development of a Green Supercapacitor Composed Entirely of Environmentally Friendly Materials," *ChemSusChem*, nro 6 (12), p. 2269–2280, 2013.
- [6] Y.-Z. Zhang, Y. Wang, T. Cheng, L.-Q. Yao, X. Li, W.-Y. Lai ja W. Huang, "Printed supercapacitors: materials, printing and applications," *Chemical Society reviews*, nro 48 (12), p. 3229–3264, 2019.
- [7] M. Şahin, F. Blaabjerg ja A. Sangwongwanich, "A Comprehensive Review on Supercapacitor Applications and Developments," *Energies (Basel)*, nro 15 (3), p. 674–, 2022.
- [8] Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn ja R. B. Kaner, "Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors," *Chemical Reviews*, nro 118 (18), p. 9233–9280, 2018.
- [9] N. Arshid, M. Khalid ja A. Nirmala Grace, *Advances in supercapacitor and supercapattery : innovations in energy storage devices*, Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2021.
- [10] K. Fic, A. Platek, J. Piwek ja E. Frackowiak, "Sustainable materials for electrochemical capacitors," *Materials today*, nro 21 (4), p. 437–454, 2018.
- [11] C.-Y. Hui, C.-W. Kan, C.-L. Mak ja K.-H. Chau, "Flexible energy storage system-an introductory review of textile-based flexible supercapacitors," *Processes*, nro 7 (12), p. 922–, 2019.
- [12] H. Wang, J. Lin ja Z. X. Shen, "Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion," *Journal of science. Advanced materials and devices*, nro 1 (3), p. 225–255, 2016.
- [13] G. Lota, K. Fic ja E. Frackowiak, "Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications," *Energy & environmental science*–, nro 4 (5), p. 1592–1605, 2011.
- [14] K. Liu, C. Yu, W. Guo, L. Ni, J. Yu, Y. Xie, Z. Wang, Y. Ren ja J. Qiu, "Recent research advances of self-discharge in supercapacitors: Mechanisms and suppressing strategies," *Journal of energy chemistry*, nro 58, p. 94–109, 2021.
- [15] D. Boonpakdee, C. F. Guajardo Yévenes, W. Surareungchai ja C. La-O-Vorakiat, "Exploring non-linearities of carbon-based microsupercapacitors from an equivalent circuit perspective," *Journal of materials chemistry. A, Materials for energy and sustainability*, nro 6 (16), p. 7162–7167, 2018.
- [16] S. Zhang ja N. Pan, "Supercapacitors Performance Evaluation," *Advanced energy materials*, nro 5 (6), 2015.
- [17] Y. Gao, X. Guo, Z. Qiu, G. Zhang, R. Zhu, Y. Zhang ja H. Pang, "Printable electrode materials for supercapacitors," *ChemPhysMater*, nro 1 (1), p. 17–38, 2022.

- [18] J. Pan, G. L. Tonkay ja A. Quintero, "Screen printing process design of experiments for fine line printing of thick film ceramic substrates," *Journal of electronics manufacturing*, nro 9 (3), p. 203–213, 1999.
- [19] International Electrotechnical Commission, *IEC 62391-1*, 2006.
- [20] E. Frackowiak ja F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, nro 39 (6), p. 937–950, 2001.
- [21] A. M. Oickle ja H. A. Andreas, "Examination of Water Electrolysis and Oxygen Reduction As Self-Discharge Mechanisms for Carbon-Based, Aqueous Electrolyte Electrochemical Capacitors," *Journal of physical chemistry*, nro 115 (10), p. 4283–4288, 2011.