



**Universitatea Națională de Știință și
Tehnologie Politehnica București**



**Școala Doctorală de Electronică, Telecomunicații
și Tehnologia Informației**

**CONTRIBUȚII PRIVIND EFECTUL
CONSTRUCTIV AL STRUCTURILOR
DE TIP SUPERCONDENSATOR
ASUPRA CARACTERISTICILOR
ELECTRICE ALE ACESTORA**

Ing. Irina-Mădălina BURCEA

Conducător de doctorat:

Prof. Dr. Ing. Paul SVASTA
Univ. Politehnica din București

BUCUREȘTI 2025

Capitolul 1

Introducere

Evoluția în domeniul dispozitivelor de stocare a energiei a atras atenția multor cercetători datorită aplicațiilor lor, de la dispozitive electronice portabile până la vehicule electrice.

Sectorul supercondensatoarelor, cunoscut și sub denumirea de condensatoare cu dublu strat electrochimic (EDLC – Electrochemical Double Layer Capacitor [1]), reprezintă un domeniu de cercetare și dezvoltare în continuă evoluție, cu perspective promițătoare în numeroase domenii tehnologice.

Prin principiul lor de funcționare inovator și caracteristicile unice, supercondensatoarele au devenit componente esențiale într-o varietate de aplicații, de la vehicule electrice și dispozitive portabile până la tehnologii militare și spațiale.

Această teză de doctorat își propune să exploreze acest domeniu al supercondensatoarelor, cu accent pe dezvoltarea de soluții inovative pentru îmbunătățirea performanței acestora, precum și pe elaborarea de metodologii de măsurare precise și eficiente, relevante pentru industrie. În cele ce urmează, se vor prezenta detaliat evoluția, principiile de funcționare și aplicațiile supercondensatoarelor, precum și contribuția acestei teze la dezvoltarea acestui domeniu în continuă expansiune.

1.1. Prezentarea domeniului tezei de doctorat

Supercondensatoarele sunt dispozitive electronice care stochează și eliberează electrică foarte rapid și eficient. Acestea se bazează pe stocarea energiei sub forma stocării de sarcină la interfața dintre un electrod solid și un electrolit lichid.

Un avantaj al supercondensatoarelor este acela că ele pot stoca o cantitate semnificativă de energie electrică într-un volum redus, acest lucru datorându-se anvelopei electrodului, aceasta având o arie mare într-un volum redus.

Supercondensatoarele se pot descărca și încărca foarte rapid, în secunde sau chiar mai puțin, datorită procesului de încărcare/descărcare care se bazează pe migrarea ionilor în straturile electrodului. Acest aspect le face ideale pentru aplicații care necesită o eliberare rapidă de energie, cum ar fi accelerarea vehiculelor electrice sau stocarea de energie în sisteme de recuperare a energiei la frânare.

1.2. Scopul tezei de doctorat

O parte esențială a acestei cercetări constă în dezvoltarea și aplicarea unor metode originale de determinare a capacității, rezistenței echivalente și a curentului de scurgere în supercondensatoare. Această analiză precisă fiind foarte importantă pentru înțelegerea și optimizarea comportamentului acestor componente electronice în diverse condiții de funcționare, cum ar fi temperaturi extreme sau încărcări/descărcări parțiale.

De asemenea teza se concentrază pe fabricarea unor supercondensatoare cu parametri îmbunătățiți, dezvoltând noi rețete de fabricare a electrozilor cu arii mărite sau flexibilitate crescută utilizând materiale neconvenționale pentru separator și având parametri care permit o conductivitate ionică ridicată în interiorul componente.

1.3. Conținutul tezei de doctorat

Prezenta teză de doctorat este structurată în 8 capitole astfel după cum urmează:

- Capitolul 1 al tezei prezintă domeniul tezei de doctorat și scopul acesteia.
- Capitolul 2 al tezei de doctorat prezintă informații cu privire la structura constructivă a supercondensatoarelor, fenomenele electrochimice care stau la baza procesului de încărcare-descărcare al acestor dispozitive, clasificarea supercondensatoarelor și sunt explicați principalii parametri electrici, dar și o serie de parametri fizico-chimici.
- Capitolul 3 efectuează o analiză comparativă a parametrilor a trei supercondensatoare comerciale, evidențiind modificările parametrilor electrici în funcție de curentul de încărcare/descărcare, timpul de încărcare/descărcare și temperatura de operare. Aceste determinări utilizând o metodă de măsură inovativă proprie.
- Capitolul 4 se concentrează pe caracterizarea parametrilor electrici ai nanocompozitelor pe bază de polimer polidimetilsiloxan (PDMS), utilizate ca materiale conductive cu o flexibilitate mărită pentru electrozii supercondensatoarelor.
- Capitolul 5 detaliază procesul de dezvoltare și fabricare a supercondensatoarelor care folosesc materiale netoxice pentru mediu și om, dar care sunt în același timp rentabile din punct de vedere al costurilor, și caracterizarea principalilor parametri electrici ai dispozitivelor dezvoltate.
- Capitolul 6 descrie în detaliu procesul de fabricație al electrozilor și metodele de asamblare ale supercondensatoarelor cu tensiuni de lucru peste 3V.
- În Capitolul 7 se oferă o analiză exhaustivă a metodei de dezvoltare a unui supercondensator cu proprietăți flexibile și piezoelectrice, punându-se accent pe dezvoltarea unui supercondensator din polifluorură de viniliden (PVDF) flexibil cu proprietăți piezoelectrice.
- Capitolul 8 sintetizează rezultatele obținute în cadrul tezei, prezintă contribuțiile originale rezultate în urma cercetării și experimentelor elaborate pe parcursul lucrării. De asemenea, în acest ultim capitol este prezentată lista de lucrări publicate în decursul stagiului doctoral, dar și o serie de perspective de dezvoltare ulterioară, subiecte ce reprezintă oportunități de continuitate a cercetărilor până în momentul actual.

Capitolul 2

Supercondensatoarele. Ce sunt?

2.1. Introducere

Supercondensatoarele (sau ultracondensatoarele) pot stoca de 10–100 ori mai multă energie decât condensatoarele electrolitice, fiind preferate în locul acumulatorilor datorită încărcării rapide și descărcării eficiente. Acestea oferă livrări rapide de energie, permițând curenți mari la cereri de putere maximă și captând energia în exces ce ar fi pierdută[9].

2.2. Definiție

Structura unui supercondensator, ilustrată în Figura 2.1, prezintă electrozi cu o suprafață mult mai mare decât cea a condensatoarelor, separați printr-un separator ce funcționează într-un mod diferit față de un dielectric convențional [11].

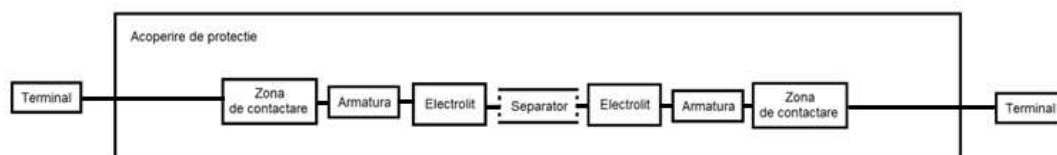


Fig. 2. 1 Structura constructivă a unui supercondensator prezentată prin 6 zone specifice: 2 terminale, 2 zone de contactare, 2 armături, electrolitul, separatorul și acoperirea de protecție [12]

Un supercondensator are două suprafețe conductive metalice diferite (zona de contactare). Acestea sunt confecționate din metal care apoi este acoperit cu o substanță, electric conductoare, poroasă, cum ar fi cărbunele activ, care le conferă în mod eficient o zonă mai mare pentru depozitarea mult mai mare a sarcinilor, astfel formându-se electrozul [1] [13].

2.2.1 Definiție și principiu de funcționare

EDLC-urile (condensatoare cu strat dublu electrochimic) folosesc doi electrozi din carbon, un electrolit și un separator. Energia este stocată electrostatic, fără reacții chimice, prin formarea unui strat dublu la interfața electrod-electrolit. Ionii se adună pe suprafața electrozilor, fiind reținuți prin adsorbție, fără a traversa electrozii. Această stocare non-faradică permite o reversibilitate ridicată și stabilitate excelentă în cicluri. Datorită suprafeței mari și distanței mici între electrozi, EDLC-urile ating densități de energie superioare celor convenționale.

2.2.2 Modelul Helmholtz

Stratul Helmholtz, denumit după fizicianul german Hermann von Helmholtz, descrie structura stratului dublu electric (EDL) la interfața dintre un electrod conductiv și un electrolit. Acest strat este ceea ce determină în supercondensatoare, care se bazează pe EDL o capacitate ridicată.

Planul Helmholtz Interior (IHP): Acest strat este alcătuit din molecule de solvent și ioni adsorbiți specific care sunt în contact direct cu suprafața electrodului [3] [4] [21].

Planul Helmholtz Exterior (OHP): Acest strat conține ioni solvatați care sunt atrași de electrod, dar rămân în electrolit, separați de electrod prin IHP[3] [4] [21].

Capacitatea apare în urma separării sarcinilor în stratul Helmholtz care creează o capacitate similară cu cea a unui condensator convențional, dar cu o distanță de separare mult mai mică (de ordinul nanometrilor), ceea ce conduce la o capacitate mai mare. [3] [4] [21]

2.3. Aplicații

EDLC sunt dispozitive de stocare a energiei care câștigă rapid popularitate în industria auto. De exemplu, în vehiculele Tesla, supercondensatoarele sunt utilizate pentru a îmbunătăți performanța sistemelor de suspensie și pentru a înlocui acumulatorii de 12V [23].

În cazul BMW și Toyota, supercondensatoarele sunt integrate în modulele de regenerare a energiei la frânare, contribuind la eficiența energetică a vehiculelor [24]. Lamborghini Sián utilizează supercondensatoare pentru a oferi un impuls rapid de putere necesar la demararea și accelerarea vehiculului. Acest sistem hibrid inovator combină un motor V12 cu un supercondensator, asigurând o performanță excepțională și o eficiență energetică ridicată [10] [25] .

2.4. Clasificare

2.4.1 Condensatoarele cu strat dublu electrochimic (EDLC)

Există două tipuri principale de supercondensatoare: condensatoarele cu dublu strat electrochimic (EDLC) și pseudocondensatoarele.

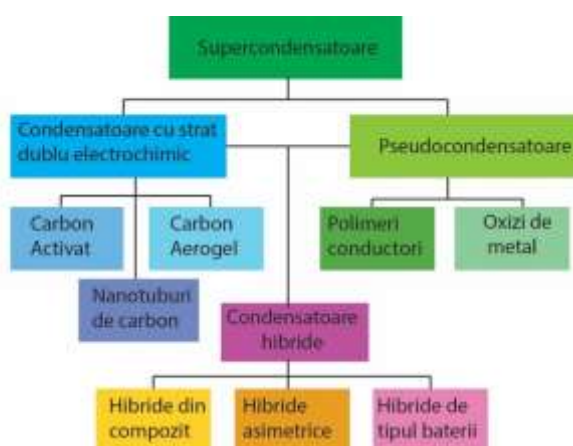


Fig. 2. 2 Clasificarea Supercondensatoarelor

EDLC-urile stochează energia prin acumularea ionilor pe suprafața electrozilor. În contrast cu EDLC-urile, care stochează sarcina electrostatică, pseudocondensatoarele stochează sarcina faradică prin transferul de sarcină între electrod și electrolit.

2.4.2 Condensatoarele hibride

Condensatoarele hibride stochează energia prin procese faradice, obținând capacități și densități de energie superioare EDLC-urilor. Materialele de electrod utilizate includ polimeri conductori și oxizi metalici precum RuO_2 , MnO_2 , nanocompozite cu oxizi de cupru sau mangan, precum și compoziți PVDF și grafenă-PTFE. Aceste condensatoare se clasifică în trei tipuri, în funcție de configurația electrodului: compozit, asimetric și tip acumulator.

2.4.3 Condensatoarele hibride

Condensatoarele hibride asimetrice combină un electrod EDLC cu unul pseudocapacitiv (ex. carbon activ și polimer conductor), îmbinând procese faradice și non-faradice. Astfel, limitele electrozilor pseudocapacitivi în ceea ce privește stabilitatea și tensiunea sunt compensate, obținându-se densități de energie și putere mai mari decât în cazul EDLC-urilor [6] [34].

2.5. Structura supercondensatoarelor

2.5.1 Electrozii

Materialele pentru electrozi de carbon au, în general, o suprafață mai mare, costuri mai mici și tehnici de fabricație mai bine stabilite decât alte materiale, cum ar fi polimerii conductori și oxizii metalici [35]. Diferite forme de materiale de carbon care pot fi utilizate pentru stocarea încărcăturii în electrozii EDLC sunt carbonii activi, aerogeli de carbon și nanotuburi de carbon [36].

2.5.2 Electrolitul

Electrolitii, substanțe cu ioni mobili, pot fi lichizi sau solizi și permit conducerea curentului electric între electrozi. Performanța EDLC-urilor depinde de tipul de electrolit folosit. Electrolitii apoși oferă ESR redus și necesită pori mai mici, dar au o tensiune de lucru limitată din cauza electrolizei apei. În schimb, electrolitii organici (ex. acetonitril) permit tensiuni mai mari, dar impun alte cerințe de proiectare.

2.5.3 Separatorul

Materialul separator are rolul de a preveni scurtcircuitul, de a reține electrolitul și de a permite migrarea ionilor în timpul încărcării și descărcării. Pentru performanțe optime, separatorul trebuie să fie poros, asigurând absorbția eficientă a electrolitului și mobilitatea ionilor. Poliolefinele, precum polipropilena (PP) și polietilena (PE), sunt cele mai utilizate materiale. Performanța finală a dispozitivului depinde de proprietățile separatorului, precum și de combinația aleasă de electrozi și electrolit [52].

2.6. Parametrii supercondensatorului

Cei mai importanți parametri ai unui supercondensator includ capacitatea (C), rezistența echivalentă serie (equivalent series resistance – ESR) și rezistența echivalentă paralelă (equivalent parallel resistance – EPR, care se mai numește și rezistență la scurgere). C

este parametrul care decide capacitatea de energie electrică care poate fi stocată într-un supercondensator.

2.6.1 Capacitatea (C)

Capacitatea este abilitatea unei componente sau circuit de a colecta și stoca energie electrică sub formă de sarcină electrică. Supercondensatorul, diferă de un condensator obișnuit prin faptul că are o capacitate foarte mare [27] [54].

2.6.2 Rezistența echivalentă serie (equivalent series resistance - ESR)

ESR, sau rezistența echivalentă în serie, într-un supercondensator este determinată de compoziția chimică a acestuia, cât și de structura constructivă celulei. Pentru a obține cel mai mic ESR, este necesară utilizarea unei chimii bine concepute și a unor conexiuni solide la terminale. Ciclurile de încărcare-descărcare, expunerea la temperaturi ridicate și tensiuni joase sunt factori care contribuie la creșterea ESR-ului. [27] [55].

2.6.3 Impedanța Warburg

Numită și Elementul de difuzie Warburg este o componentă de circuit electric echivalent care modelează procesul de difuzie în spectroscopie dielectrică. Acest element poartă numele fizicianului german Emil Warburg. În circuitele echivalente se notează cu următorul simbol $-W-$.

Ecuția (2.9) pentru impedanța de difuzie liniară semi-infinită este relativ simplă [56]:

$$Z_w = j\omega^{-1/2} - jJ\omega^{-1/2} \quad (2.9)$$

Unde: Z_w [Ω] reprezintă impedanța Warburg, J [$\Omega s^{-1/2}$] este coeficientul Warburg, ω [s^{-1}] frecvența radială.

Capitolul 3

Metode inovative pentru testarea supercondensatoarelor pentru industria auto

3.1. Introducere

Supercondensatoarele, devin din ce în ce mai populare în aplicațiile moderne, cum ar fi sectorul auto, datorită multor avantaje pe care le oferă. Acestea sunt adesea comparate cu acumulatorii tradiționali datorită capacității ACUMULATOR stiona curenți de încărcare/descărcare ridicați, timpului scurt de încărcare și numărului mare de cicluri de încărcare/descărcare, așa cum este prezentat în figura 3.1.

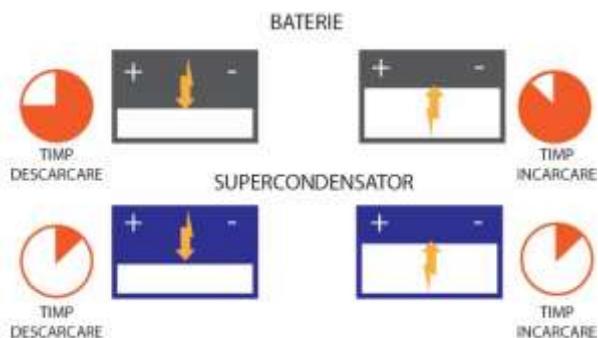


Fig. 3. 1 Comparație dintre timpul de încărcare/descărcare crescut al unui acumulator în raport timpul scăzut pentru încărcarea/descărcarea unui supercondensator [58]

În contrast cu acumulatorii, dezavantajele supercondensatoarelor EDLC constau în valorile relativ ridicate ale rezistenței echivalente în serie (ESR) și ale curentului de scurgere cauzate de autodescărcarea supercondensatoarelor.

3.2. Acumulatori vs. supercondensatoare

Obiectivul principal al acestei cercetări a fost de a investiga performanța electrică a trei supercondensatoare comerciale de la trei producători diferiți în relație cu temperatura și curentul de încărcare/descărcare, cu scopul de a avansa eficiența și fiabilitatea soluțiilor de stocare a energiei pentru industria auto.

3.2.1 Diferența dintre acumulatori și supercondensatoare

Supercondensatoarele au atras o atenție semnificativă în industria auto datorită capacității lor de a stoca și livra energie rapid, făcându-le o alternativă promițătoare la acumulatorii tradiționali. Ele pot oferi o densitate mare de putere și o durată lungă de viață, făcându-le potrivite pentru aplicații precum frânarea regenerativă, sistemele start-stop și pornirea motorului.

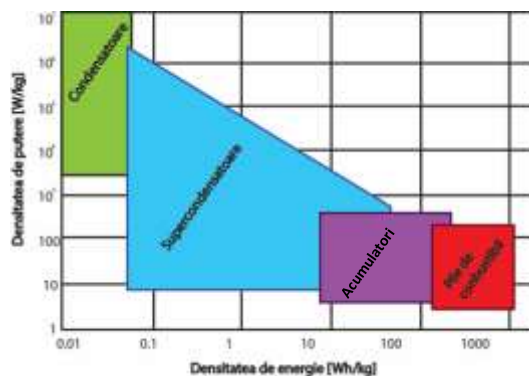


Fig. 3. 2 Clasificarea dispozitivelor de stocare a energiei în funcție de densitatea de putere și densitatea de energie [64]

3.2.2 Avantajele și dezavantajele supercondensatoarelor

În ultimii ani, supercondensatoarele s-au evidențiat ca soluții promițătoare pentru stocarea energiei, oferind avantaje precum densitate mare de putere, durată lungă de viață, numeroase cicluri de încărcare/descărcare, funcționare într-un interval larg de temperaturi și întreținere redusă [60]. Totuși, acestea prezintă și dezavantaje: densitate scăzută de energie, cădere de tensiune, costuri ridicate și limitări ale tensiunii de lucru [60].

3.3. Metode experimentale

3.3.1 Metoda de testare conformă standardului DIN EN 62391-1:2012

Pentru a testa supercondensatoarele, s-au folosit două metode diferite de testare. Pentru prima metoda s-au încărcat supercondensatoarele folosind metoda din standardul DIN EN 62391-1:2012, de încărcare-descărcare, unde au fost încărcate complet și apoi descărcate folosind aceeași curent. Supercondensatoarele au fost menținute la o tensiunea maximă și curent continuu timp de 30 de minute după încărcarea completă [67]. A doua metodă de testare este prezentată în secțiunea 3.3.2 .

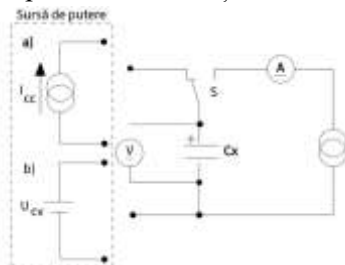


Fig. 3.3 Schema pentru testarea supercondensatoarelor conform standardului DIN EN62391-1
Unde: I_{cc} – sursă curent constant; U_{cv} – sursă tensiune constantă, V- voltmetru, A - ampermetru, sursă de curent continuu cu sarcina ajustabilă, Cx – supercondensatorul de măsurat [67]

Pentru calculul Rezistenței echivalente serie (ESR) s-a folosit formula menționată în standard (3.1) [67]:

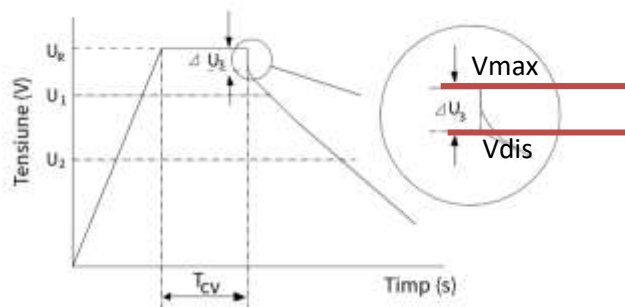
$$R_{ESR} = \frac{V_{max} - V_{dis}}{I} \quad (3.1)$$


Fig. 3.4 Caracteristica pe baza căreia se calculează parametrii unui supercondensator conform standardului DIN EN 62391-1 , unde V_{max} este tensiunea maximă de încărcare, V_{dis} este tensiunea la începerea procesului de descărcare și T_{cv} este timpul de încărcare [67]

3.3.2 Metoda de testare dezvoltată pentru a simula mediul auto

A fost dezvoltată o metodă originală de testare, adaptată condițiilor reale de utilizare într-un autovehicul. Supercondensatoarele au fost încărcate timp de 5 minute la 2,7 V DC, folosind curenți de 0,5 A, 0,1 A, iar la 60°C — 0,08 A, pentru determinarea capacității. După încărcare, au fost descărcate printr-o sursă de curent continuu cu sarcină variabilă. Scenariul de test simulează coborârea unei pante cu frânare timp de 5 minute, urmată de transferul energiei acumulate către acumulator. ESR a fost determinată folosind formula (3.2), diferită de standardele clasice [68] [69] [70]:

$$R_{ESR} = \frac{V_{max} - V_{dis}}{2I} \quad (3.2)$$

Unde: V_{max} reprezintă tensiunea maximă nominală conform Fig.3.4 , V_{dis} este valoarea tensiunii după scăderea imediată conform Fig.3.4, I este curentul de încărcare.

3.3.3 Configurația experimentală

Pentru a asigura rezultate precise s-a folosit un osciloscop pentru a monitoriza și înregistrarea datelor. S-a utilizat osciloscopul digital Diligent Analog Discovery 2. De asemenea, s-a folosit o sursă de tensiune continuă pentru încărcare și o sursă de curent continuu cu sarcină ajustabilă pentru descărcare. Pentru a seta condițiile de temperatură, s-a folosit o cameră climatică. Configurația experimentală este prezentată în figura 3.5.

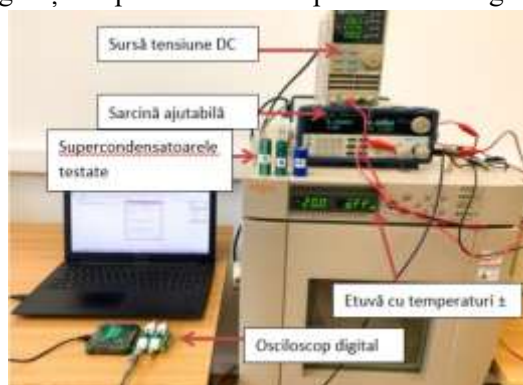


Fig. 3. 5 Configurația aparaturii pentru realizarea experimentelor

3.3.4 Echipamentul utilizat

Sursă de tensiune continuă (IT6720 – Sursa de alimentare programabilă).

Sursă de curent continuu cu sarcină ajustabilă pentru descărcare : “Bk Precision 8600 DC electronic load” , prin care s-au putut descărca la un curent constant.

S-a utilizat o “etuvă Espec”. (-20°C până la 60°C).

analog Discovery 2 de la Digilent. S-a folosit doar funcția de Osciloscop conectat prin USB (s-a ales o frecvență de înregistrare a datelor de 2kHz).

3.3.5 Procedura experimentală

Pentru testare, au fost selectate trei supercondensatoare comerciale de la trei producători diferiți, fiecare cu o capacitate de 100 F și o tensiune nominală de lucru de 2,7V. Supercondensatoarele selectate au fost notate cu coduri: de la A1, E2 și respectiv code 3. Experimentele au avut ca scop monitorizarea ESR (rezistență serie echivalentă) și a capacității supercondensatoarelor în trei condiții de temperatură diferite: temperatura ambiantă (21°C), 60°C și -20°C.



Fig. 3. 6 Cele 3 supercondensatoare comerciale de la 3 producători diferiți disponibile de 100F și 2.7V: A1 , E2 , code 3.

Pentru determinarea ESR [67] și verificarea cu valoarea din foaia de catalog, fiecare supercondensator a fost încărcat până la 2,7V cu un curent constant de 2A la temperatura de 21°C.

ESR a fost calculat din căderea de tensiune, așa cum se poate vedea în figura 3.10, folosind ecuația 3.1, unde I este curentul de încărcare/descărcare

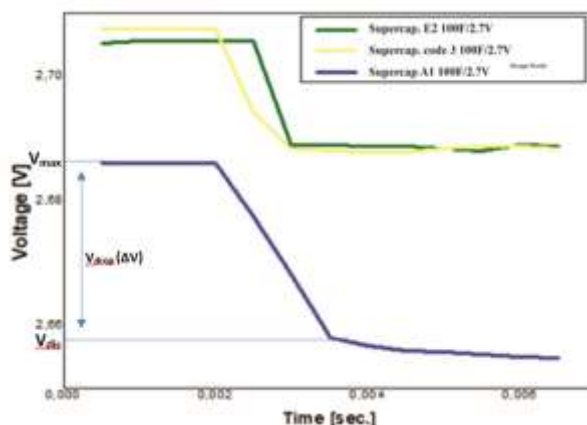


Fig. 3. 7 Caracteristicile de descărcare ale celor trei supercondensatoare de 100F 2.7V. V_{max} este tensiunea maximă de încărcare, V_{dis} este căderea de tensiune la începutul descărcării EDLC, iar $V_{drop}(\Delta V)$ este diferența dintre cele două.

S-a folosit o metodă de testare originală pentru a imita scenariul din lumea reală al încărcării bruște pe o mașină în funcțiune.

Pentru temperatura de 60°C s-a observat că exista o cădere de tensiune prea bruscă, ceea ce a făcut imposibil calculul capacității pentru un curent de 0.5A. Astfel măsurătorile s-au făcut refăcut menținând un curent de 0.1A și 0.08A.

Curenții de 0.5A, 0.1A și respectiv 0.08A au fost aleși pentru a face mai facil calculul celor 2 parametri, ESR-ului și capacității.

3.3.6 Prezentarea algoritmilor de procesare ale datelor colectate

Pentru procesarea datelor s-a dezvoltat un script folosind limbajul de programare R și softul Rstudio.

3.4 Rezultate

Pentru determinarea parametrilor și corelarea lor cu foaia de catalog s-a folosit metoda de determinare standardizată, conform standardului DIN EN 62391-1:2012. Pentru determinarea ESR-ului s-a utilizat ecuația 3.1 [67].

Producător	Tensiunea maximă de încărcare V_{max} [V]	Căderea de tensiune la descărcare V_{dis} [V]	Curent I [A]	$ESR = (V_{max} - V_{dis})/I$ [Ω]	ESR [mΩ]
Code 3	2,708	2,688	2	0,0098	9,8
E2	2,705	2,689	2	0,008	8,2
A1	2,686	2,658	2	0,014	14,0

Tabel 3. 1 Valorile ESR calculate pentru cele 3 supercondensatoare la 21°C

Utilizând metoda experimentală descrisă în secțiunea 3.3.2 care simulează mediul auto s-au obținut rezultate diferite de cele din foaia de catalog.

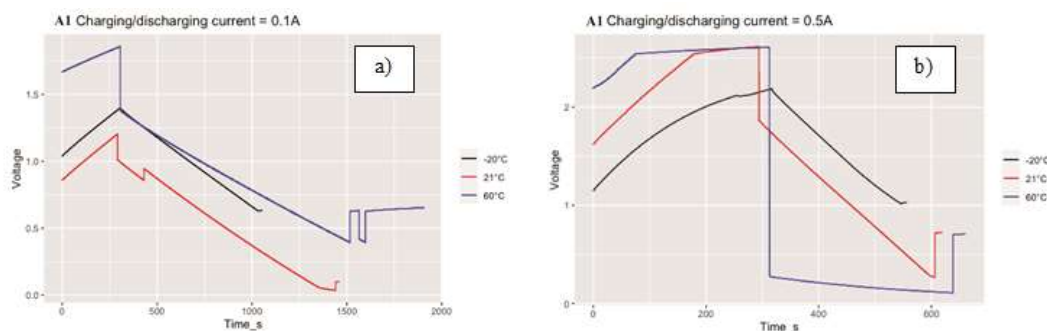


Fig. 3. 8 Caracteristicile supercondensatorului comercial A1 în raport cu temperatura: negru - 20°C, roșu 21°C și albastru 60°C, la diferiți curenți de încărcare/descărcare: a) 0.1A și b) 0.5A.

3.4.1 Comportamentul ESR în raport cu modificările de temperatură și intensitatea curentului de încărcare/descărcare.

Curentul de încărcare influențează semnificativ ESR-ul și capacitatea supercondensatorului A1. Odată cu creșterea curentului, ESR-ul crește, iar capacitatea scade, conform valorilor din tabelul 3. Temperaturile ridicate accentuează căderea de tensiune, ceea ce duce la creșterea ESR-ului, efect vizibil mai ales la -20 °C, unde se înregistrează cea mai mică cădere de tensiune pentru curenții de 0,1 A și 0,5 A.

Curent	0.5 A		
Temperatură	-20°C	21°C	60°C
A1	10.5 mΩ	0.48 Ω	2.35 Ω
E2	11 mΩ	0.84 Ω	2.2 Ω
Code 3	12 mΩ	0.87 Ω	2.3 Ω

Tabel 3. 2a. Variația ESR-ului a 3 supercondensatoare comerciale în raport cu variația temperaturii la un curent de 0.5A

Curent	0.1 A		0.08 A
Temperatură	-20°C	21°C	60°C
A1	17.5 mΩ	0.95 Ω	3.25 Ω
E2	2.3 mΩ	1.05 Ω	3 Ω
Code 3	15 mΩ	0.97 Ω	5.5 Ω

Tabel 3. 3b. Variația ESR-ului a 3 supercondensatoare comerciale în raport cu variația temperaturii la un curent de 0.1A/0.08A

Pe măsură ce curentul a scăzut, ESR-ul a crescut pentru toate cele trei supercondensatoare. De asemenea, s-a observat o creștere a ESR-ului odată cu creșterea temperaturii.

3.4.2 Comportamentul Capacității în raport cu modificările de temperatură și intensitatea curentului de încărcare/descărcare.

În concluzie, pentru supercondensatoarele A1 și E2, o creștere a temperaturii duce la o creștere a capacității. În schimb, pentru supercondensatorul code 3, o creștere a temperaturii duce la o scădere a capacității.

În plus, odată cu scăderea curentului de încărcare/descărcare, capacitatea a scăzut pentru ambele supercondensatoare E2 și code 3. În schimb, pentru supercondensatorul A1, odată cu scăderea curentului de încărcare, capacitatea a crescut.

Curentul de autodescărcare a fost determinat folosind metoda indicată de Kemet Electronics [68]. Supercondensatorul a fost încărcat la 2,7V și 1A până la atingerea tensiunii maxime și a fost menținut la această tensiune timp de 30 de minute. După care fost deconectat de la sursă iar supercondensatorul a fost lăsat în circuit deschis timp de 18 ore. După acest timp, a fost măsurată scăderea tensiunii. Curentul de autodescărcare a fost calculat folosind ecuația

$$3.17 [76]: \quad I_{sd} = \frac{C[F] \cdot \Delta V[V]}{Timp[s]} [A] \quad (3.17)$$

Unde: C reprezintă capacitatea supercondensatorului, ΔV reprezintă diferența dintre tensiunea de încărcare maximă și tensiunea după 18 ore, Timp reprezintă timpul de 18h în secunde (64 800s).

Cele mai mici valori au fost obținute la temperatura de -20°C, iar cele mai mari la temperatura de 60°C. Acest lucru este direct corelat și cu variația ESR-ului care s-a discutat în secțiunea anterioară, ESR care tinde să crească odată cu creșterea temperaturii.

Aceasta sugerează că parametrii supercondensatoarelor pot varia considerabil în funcție de condițiile de lucru.

3.4.4 Analiză comparativă a performanței supercondensatoarelor

După cum s-a observat pentru supercondensatorul comercial code3, capacitatea a crescut odată cu temperatura, în timp ce valorile ESR au crescut odată cu creșterea temperaturii. În ceea ce privește curentul, un curent mai mic a dus la o capacitate mai mică.

Similar cu supercondensatorul comercial A1, și supercondensatorul comercial E2 prezintă aceeași fenomen unde o creștere a temperaturii duce la o creștere a căderii de tensiune, iar curentul de încărcare/ descărcare are un impact semnificativ asupra acesteia. Acest lucru duce la o creștere a valorilor ESR odată cu creșterea temperaturii și a curentului, și la o scădere a capacității

Conform performanțelor supercondensatorul code3 a avut cel mai mic curent de autodescărcare, însă supercondensatorul E2 a avut valori mici foarte apropiate de cele ale lui code3.

Ca și valoare a capacității supercondensatorul A1 are cea mai mare capacitate la un curent de 0.1A, în timp ce supercondensatorul E2 are cea mai mare capacitate de la un curent de 0.5A.

Având în vedere cele de mai sus, putem concluziona că cel mai performant supercondensator a fost E2, cu o capacitate mare și un curent de descărcare mic.

3.5 Concluzii

În concluzie, experimentele desfășurate demonstrează că temperatura mediului are un impact semnificativ asupra parametrilor supercondensatoarelor. Rezultatele indică faptul că, odată cu creșterea temperaturii, ESR-ul crește. Pentru cele trei supercondensatoare comerciale testate, A1, E2 și code 3, s-a observat că atât rezistența echivalentă în serie (ESR), cât și curentul de scurgere cresc odată cu temperatura

În plus, capacitatea supercondensatoarelor variază cu temperatura, dar direcția variației depinde de marcă. Pentru supercondensatoarele A1 și E2, creșterea temperaturii duce la o

creștere a capacității, în timp ce pentru supercondensatorul code 3, capacitatea scade odată cu creșterea temperaturii.

De asemenea, s-a descoperit impactul direct al curentului de încărcare/descărcare asupra parametrilor supercondensatoarelor. Pentru supercondensatorul A1, o scădere a curentului de încărcare/descărcare duce la o creștere a capacității, în timp ce pentru supercondensatoarele E2 și code 3, o scădere a curentului de încărcare/descărcare duce la o scădere a capacității. De asemenea, pe măsură ce curentul de încărcare/descărcare scade, ESR-ul tuturor celor trei supercondensatoare crește [78, 1].

Capitolul 4

Caracterizarea nanocompozitelor pe bază de PDMS și nanomateriale conductive pentru realizarea supercondensatoarelor

4.1. Noțiuni introductive. Prezentare generală.

Acest capitol își propune să exploreze dezvoltarea și studiul detaliat al materialelor bazate pe polidimetilsiloxan (PDMS) și nanomateriale active conductoare pentru electrozii supercondensatoarelor (Figura 4.1).



Fig. 4. 1 Probele de nanocompozit PDMS-MWCNTs realizate cu diferite cantități de MWCNTs (4% wt, 7% wt și 10% wt) și Carbon black (5% wt, 7% wt, 10% wt și 10,7% wt).

4.2. Scopul cercetării

Obiectivul acestei cercetări este acela de a aduce un aport pozitiv în îmbunătățirea conductivității electrice a structurilor de electrozi flexibili prin dezvoltarea de probe

nanocompozite pe bază de PDMS utilizând nanotuburi de carbon cu perete multiplu (MWCNT) și Negru de Fum (Carbon Black CB) ca materiale active. Acest studiu își propune să investigheze influența diferitelor concentrații de MWCNT și CB asupra proprietăților electrice ale nanocompozitelor.

4.3. Configurația experimentală

Pentru a efectua testarea probelor de nanocompozit, au fost utilizate două metode și dispozitive de testare diferite: analizorul de parametrii semiconductori HP 4145B și Unitatea de Măsură și Sursă (SMU) de la Keithley (Sourcemeeter 2612B).

4.4. Metoda de testare

Pentru a evalua rezistența probelor de nanocompozit, au fost alese două puncte la distanțe diferite pentru măsurare. Primul punct se afla la aproximativ 16 mm distanță de al doilea punct. O a doua măsurătoare s-a făcut între două puncte aflate la o distanță de 4mm. Un dispozitiv cu ace plasate la distanțe egale unul față de celălalt a fost utilizat în acest scop (Figura 4.4) [84] [85].

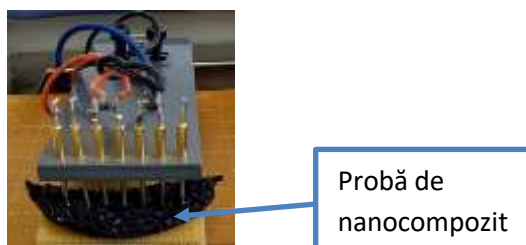


Fig. 4. 2 Dispozitivul de măsurare utilizat pentru măsurători.

4.5. Rezultate experimentale

Current Temperatură	25 °C	50 °C	70 °C	90 °C	110 °C
	Rezistență[Ω]				
0.1mA	280	240	260	460	570
1mA	293	198	269	465	593
10mA	245	206	267	456	555
	ρ [Ω*cm]				
0.1mA	18.110	37.329	38.253	41.865	47.509
1mA	17.725	27.828	36.412	41.853	46.831
10mA	17.657	27.386	35.959	42.600	46.638
	σ [S/cm]				
0.1mA	0.0552	0.0267	0.0261	0.0239	0.0210
1mA	0.0564	0.0359	0.0274	0.0238	0.0213
10mA	0.0566	0.0365	0.0278	0.0235	0.0214

Tabel 4. 1 Valorile rezistenței, rezistivității electrice și conductivității electrice pentru eșantionul PDMS-Carbon black 10% wt la diferite temperaturi

4.6. Concluzii

Pe baza analizei datelor măsurate și a interpretării rezultatelor, se poate concluziona că proba de PDMS cu CB la 10% în greutate a prezentat cele mai favorabile proprietăți electrice

printre mostrele testate. Această probă a înregistrat o rezistență medie de 275Ω pe o distanță de 16 mm și o rezistență medie de 208Ω pe o distanță de 4 mm. În plus, valorile medii ale rezistivității electrice și conductivității electrice pentru această probă au fost determinate ca fiind, respectiv, $17,6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ și $0,056 \text{ S/cm}^2$.

În concluzie, proba de PDMS cu CB la 10% în greutate a demonstrat proprietăți electrice promițătoare, în timp ce mostrele cu MWCNT-uri și CB la 5% în greutate nu au prezentat comportamentul conductor dorit. Aceste constatări evidențiază influența semnificativă a factorilor precum structura nanocompozitului, dimensiunea particulelor și caracteristicile suprafeței mostrelor asupra performanței electrice. Cercetările ulterioare în această direcție ar trebui să se concentreze pe optimizarea formulării nanocompozitului pentru a obține o conductivitate mai bună și să exploreze materiale alternative pentru a îmbunătăți performanța generală a nanocompozitelor în diverse aplicații.

Capitolul 5

Dezvoltarea unor metode cost-eficiente și sustenabile pentru fabricarea supercondensatoarelor

5.1. Noțiuni introductive.

Acest capitol își propune să investigheze dezvoltarea unor noi supercondensatoare care să fie nu doar accesibile financiar, ci și sustenabile. Prin valorificarea progreselor în știința materialelor, inginerie și tehnici de fabricație, această cercetare își propune să stabilească căi viabile pentru depășirea obstacolelor actuale și pentru a permite adoptarea pe scară largă a supercondensatoarelor în diverse aplicații.

5.2. Materiale utilizate.

5.2.1 Electrolitul

Pentru a asigura siguranța și a minimiza riscul de accidentare sau contaminare asociat cu electroliții organici, s-a decis să se utilizeze un electrolit apos. Pentru prepararea soluției de electrolit, s-au folosit fulgi de KOH dizolvați în apă. În urma cercetărilor s-a concluzionat că o concentrație de 30% KOH este optimă.

5.2.2 Colectorul

S-a optat în utilizarea de foi de nichel cu o puritate de 99,9% ca material preferat pentru colector. În ciuda costului ușor mai ridicat în comparație cu aluminiul, beneficiile pe termen lung și durabilitatea oferite de nichel justifică selecția sa. Rezistența superioară la coroziune a nichelului în prezența sărurilor agresive din soluția de KOH asigură stabilitatea și longevitatea materialului colector.

5.2.3 Electrocul

Ca liant, s-a optat pentru un adeziv pe bază de PVA dizolvat cu apă. Prin experimentare, s-a determinat că o concentrație de 15% adeziv ar fi ideală pentru a fixa carbonul activat pe suprafața colectorului. Pentru amestecul de carbon activat și PVA, s-a combinat 85% carbon activat cu 15% liant PVA. S-a utilizat apa ca solvent pentru acest amestec.



Fig. 5. 1 Amestecul depus pe colectorul de Nichel.

5.2.4 Separatorul

Atât celuloza, cât și polietilena sunt cunoscute pentru natura lor poroasă, care permite izolarea electrică eficientă în sistemele de supercondensatoare.

Materialul inițial a fost tăiat la dimensiunea de 4x5 cm pentru a pregăti separatorul de celuloză și pe cel de polietilenă, asigurând un spațiu suplimentar de 1 cm în comparație cu dimensiunile electrozilor.

5.3. Asamblarea celulelor

Electrozii au fost tăiați la dimensiunea de 3cmx4 cm. Ulterior, electrozii au fost cântăriți, iar cei cu greutatea similară au fost grupați în perechi. Aceasta a dus la formarea a două perechi de electrozi: D1 și D2, respectiv D3 și D4.

Pentru prima pereche, D1 și D2, care prezentau greutatea comparabile, au fost asamblați folosind trei straturi de celuloză. Supercondensatorul rezultat a fost denumit M1. În ceea ce privește a doua pereche, D3 și D4, care aveau, de asemenea, greutatea similară, au fost asamblați utilizând patru straturi de polietilena. Supercondensatorul rezultat a fost denumit M2.

În ambele cazuri, s-a utilizat o soluție de KOH cu o concentrație de 30% ca electrolit.

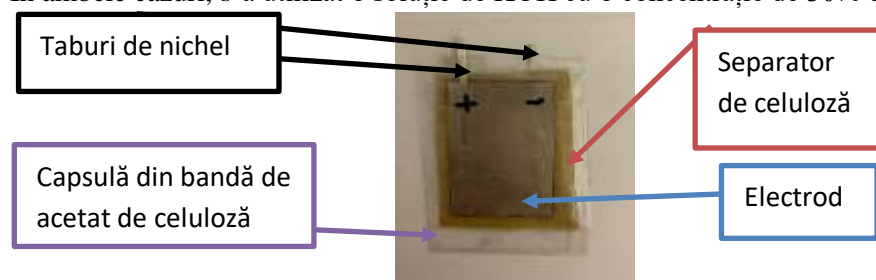


Fig. 5. 2 Supercondensatorul M1 asamblat într-o celulă de tip pouch.

5.4. Metodologia de testare

Pentru a evalua caracteristicile de încărcare-descărcare ale supercondensatoarelor, s-a utilizat metoda de încărcare-descărcare specificată în standardul DIN EN 62391-1:2012 [67].

5.5. Rezultate experimentale

ESR	Supercondensator	
	M1	M2
	70 Ω	7 Ω

Tabel 5. 1 Rezistența echivalentă serie calculată pentru M1 și M2

Capacitatea	Supercondensator	
	M1	M2
	61,78 F	20,26 F

Tabel 5. 2 Capacitatea calculată pentru M1 și M2

Curentul de autodescărcare a fost determinat ca fiind de 2,487mA pentru M2 și 6,178mA pentru M1.

5.6. Concluzii

Prin teste riguroase și analiză a datelor, au fost determinate caracteristicile de performanță ale supercondensatoarelor. Pentru M1, s-a constatat că ESR-ul este de 70 Ω , cel mai probabil separatorul având o influență mare asupra acestui parametru. Cu toate acestea, M1 a prezentat o capacitate impresionantă de 61,78F, ținând cont de aria mică a electrozilor, mai exact 12cm².

Pe de altă parte, M2 a demonstrat un ESR mai mic, cu o valoare de 7 Ω , indicând o performanță și o stabilitate mai bune în timp. Totuși, capacitatea a fost semnificativ mai mică, de 20.26F, posibil din cauza distribuției neuniforme a pastei de carbon.

Capacitatea obținută pe arie este pentru M1 de 0.35F/cm² și pentru M2 de 0.377F/cm²

Testul de autodescărcare a relevat faptul că atât M1, cât și M2 prezintă un anumit nivel de autodescărcare pe o perioadă de 2 ore. M2 a demonstrat un curent de autodescărcare mai mic de 2,487mA în comparație cu M1, care a avut un curent de autodescărcare de 6,178mA. Acest lucru indică faptul că M2 are o stabilitate mai bună pe termen lung, menținând încărcarea pentru o perioadă mai lungă [92].

Rezultatele experimentale indică faptul că materialele, tehnicile de asamblare și procedurile de testare alese au condus la rezultate promițătoare.

Capitolul 6

Dezvoltarea unor supercondensatoare cu tensiuni de lucru peste 3V

6.1. Introducere

Acest capitol se va concentra pe fabricarea supercondensatoarelor cu o tensiune de lucru ridicată de 3V sau mai mare, și își propune să exploreze materiale inovatoare, tipuri de electrozi și tehnici de fabricație care să permită realizarea unor astfel de componente. Prin depășirea limitelor de tensiune convenționale ale supercondensatoarelor comerciale, își propune să depășească limitările asociate sistemelor de stocare a energiei și să deschidă calea pentru supercondensatoare compacte și de înaltă tensiune, cu caracteristici de performanță îmbunătățite.

6.2. Materiale utilizate

1. Cărbune Activat: S-a utilizat pulberea de cărbune activat de la Sigma Aldrich. Acest cărbune activat are o dimensiune a particulelor de 100 mesh.

2. Oxid de Grafenă (GO)

3. Folie de Aluminiu Custom Cells

4. Separator din Fibre de Sticlă

5. Electrolitul: În experimentele prezentate în acest capitol, s-au utilizat ca electroliți: 1-etil-3-metilimidazolium dicianamidă (de la Sigma Aldrich) și LP30 - soluție de hexafluorofosfat de litiu în carbonat de etilenă și carbonat de dimetil, cu o concentrație de 1,0 M LPF în EC/DMC într-un raport de 50/50.

6. Liantul: Poli-difluorura de viniliden (PVDF) [100]

6.3. Fabricarea. Asamblarea

6.3.1 Fabricarea

S-a pregătit o soluție de 5% PVDF (Fluorură de poliviniliden) în NMP (N-metil-2-pirolidonă). Această soluție a servit ca liant pentru materialele electrozilor.

Pentru prima variantă, s-a pregătit un amestec format din 70% GO (oxid de grafenă), 25% AC (cărbune activat) și 5% PVDF (în proporție greutate) în soluția de 5% PVDF (Fig.6.1.). Pentru a doua variantă, s-a pregătit un amestec format din 90% AC și 10% PVDF.

Folosind amestecul din a doua variantă, electrozii au fost depuși pe substraturi de folie de aluminiu custom-cut utilizând un sistem de tip Doctor Blade. S-au obținut straturi umede cu grosimi de 30 μm și 50 μm .

6.3.2 Asamblarea

Asamblarea celulelor de supercondensatoare s-a realizat într-o cutie de mănuși sub atmosferă de argon (glove-box), cu umiditate scăzută și niveluri reduse de oxigen, pentru a preveni oxidarea, coroziunea și accidentele legate de electrolit. S-a utilizat un electrolit organic pentru procesul de asamblare. În timpul asamblării, s-a folosit o casetă metalică CR2023.



Fig. 6. 1 Echipamentul Glove-Box în interiorul căruia s-au asamblat în siguranță celulele

6.4. Rezultate experimentale

6.4.1 Testarea impedanței

Primul test efectuat a fost testarea impedanței, realizată utilizând sistemul de testare analitic Solatron. Pentru acest test, s-a folosit diagrama Nyquist, care ne-a permis să analizăm comportamentul impedanței celulelor de supercondensator. Intervalul de frecvență pentru test a fost setat de la 10mHz la 100kHz.



Fig. 6. 2 Celulele realizate au fost etichetate cu atenție în pungi de tip zip-lock

6.4.2 Testele de încărcare-descărcare

După testarea impedanței, s-au efectuat testele de încărcare-descărcare utilizând un sistem automatizat controlat de software (Fig.6.15). Scopul acestui test a fost evaluarea

capacității celulelor de a se încărca și descărca și determinarea dacă acestea pot atinge tensiunea dorită de 3V.

Ciclul de încărcare – descărcare	Parametrii	Supercondensator		Supercondensator	
		Pentru o tensiune de 3.6V și un curent 0.01mA		Pentru o tensiune de 4.5V și un curent 0.01mA	
		R2HV1	R2HV2		
Ciclul 1	ESR(ohmi)	56.4	59.6	54.2	62.6
	C(mF)	407	392	521	590
Ciclul 2	ESR(ohmi)	59.5	65.8	54.2	65.7
	C(mF)	401	401	526	595
Ciclul 3	ESR(ohmi)	60.1	70.4	59.5	69.7
	C(mF)	407	407	525	597
Ciclul 4	ESR(ohmi)	62	70.7	60.4	73.2
	C(mF)	408	415	529	596
Ciclul 5	ESR(ohmi)	61.7	70.4	62	76.9
	C(mF)	409	420	532	592

Tabel 6. 1 Capacitatea și rezistența echivalentă serie pentru cele 4 supercondensatoare în 5 cicluri de încărcare – descărcare până la 3.6V respectiv 4.5V folosind un curent de 0.01mA

6.5. Concluzii

Rezultatele obținute reprezintă o etapă semnificativă în cercetare, deoarece atingerea unei tensiuni de lucru de 3.6V respectiv 4.5V este importantă în depășirea limitărilor supercondensatoarelor comerciale, care au în mod obișnuit o tensiune de funcționare maximă de 2.7V. Atingerea acestor tensiuni mai mari deschide posibilități

Capitolul 7

Dezvoltarea unui supercondensator flexibil-Piezoelectric

7.1. Introducere

Acest capitol și-a propus să exploreze integrarea elementelor piezoelectrice în supercondensatoare flexibile, permițând colectarea energiei din deformările mecanice, cum ar fi îndoirea. Ideea inițială se concentrează pe utilizarea unei membrane de PVDF (fluorură de polivinilidenă) [102] [106] [107] ca separator în cadrul structurii supercondensatorului. Această membrană posedă proprietățile necesare de porozitate pentru a facilita trecerea ionilor, izolație

electrică, flexibilitate ridicată și un efect piezoelectric generativ semnificativ în cazul deformărilor (vezi Figura 4.1).

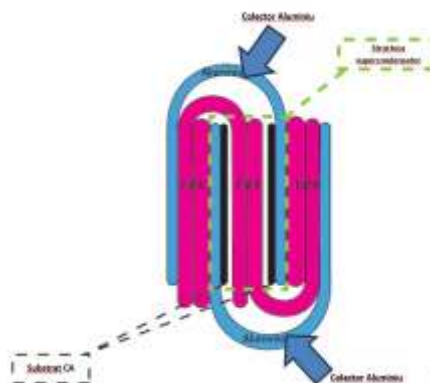


Fig. 7. 1 Structura unui supercondensator piezoelectric care utilizează membrane de PVDF.

Efectul de harvesting piezoelectric se va produce atât în interiorul structurii de supercondensator, la nivelul separatorului, cât și în exteriorul structurii, la nivelul colectoarelor.

7.2. Fabricarea. Asamblarea

7.2.1 Fabricarea

S-a pregătit un amestec, cu o concentrație de 10% PVDF în soluție NMP. Au fost depuse trei membrane, respectiv P11 (8,15 g), P12 (10,7 g) și P13 (14,6 g), în vase Petri. Aceste membrane au fost lăsate să se usuce în nișă timp de 21,5 ore, apoi au fost transferate în etuvă fără vid. P11 și P12 au prezentat semne de uscare, dar după o lună, doar P11 s-a uscat complet.



Fig. 7. 2 Membrana de PVDF P11 uscată complet

7.2.2 Asamblarea

Pentru asamblarea structurilor de supercondensator, s-a folosit membrana P11, care s-a uscat cu succes. Membrana a fost tăiată mai mare decât dimensiunea electrozilor. Au fost utilizați electrozii prezentați în capitoul anterior, compuși din 90% carbon activat și 10% PVDF [111] [112], cu o grosime de 30 μm pe folie de aluminiu. Electrozii au fost tăiați cu dimensiunea de 4,5 x 2,5 cm.

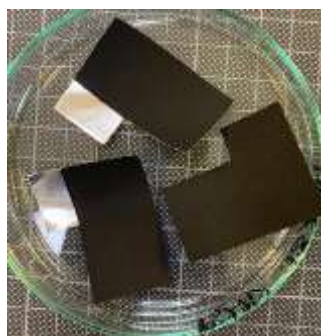


Fig. 7. 3 Electrozii de 90% Carbon Activat și 10%PVDF depuși pe colector de aluminiu, tăiați la dimensiunea de 4,5x2,5 cm ($11,25\text{cm}^2$)

Pentru a asigura integritatea și calitatea structurilor de supercondensator, asamblarea a s-a făcut în Glove-Box.

De asemenea, s-a fabricat o celulă mai mică, MP2, cu dimensiunile de 2x2,5cm (5cm^2), utilizând același proces descris anterior.

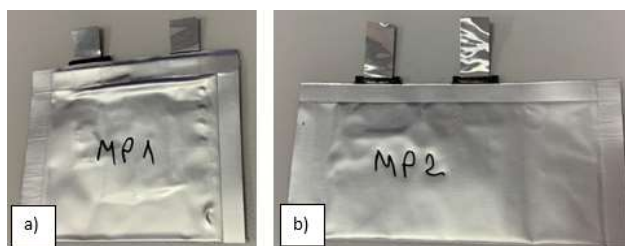


Fig. 7. 4 Celulele de supercondensator a) MP1 și b) MP2 vidate și sigilate complet

7.3. Metode experimentale

În această secțiune, se vor prezenta metodele de testare utilizate pentru evaluarea performanței și caracteristicilor celulelor de supercondensatoare fabricate. Aceleași proceduri de testare descrise în Capitolul 6.4 au fost utilizate pentru a asigura consistența și comparabilitatea rezultatelor.

7.4. Rezultate experimentale

După procesarea și analiza datelor, s-a observat că valorile ESR (rezistență echivalentă în serie) cât și capacitatea nu au valori favorabile, așa cum se poate observa în tabelul 7.1.

Supercondensator	ESR	Capacitate
MP1	196,37 Ω	0,2108 F
MP2	0,9 Ω	0,093 F

Tabelul 7.1. Valorile calculate pentru valoarea ESR și Capacității pentru cele 2 supercondensatoare asamblate, MP1 și MP2

7.5. Concluzii

Rezultatele experimentale obținute din analiza celulelor de supercondensatoare fabricate au relevat limitările impuse de membrana de PVDF aleasă ca separator. Porozitatea

insuficientă a membranei a împiedicat formarea structurii convenționale a supercondensatorului, conducând la valori ridicate ale Rezistenței Serie Echivalentă (ESR) și rezultând în valori reduse ale capacității.

Pentru a depăși această limitare și a obține performanța dorită a supercondensatoarelor, cercetările viitoare se vor concentra pe înlocuirea separatorului actual de PVDF cu o alternativă fabricată industrial, un separator din PVDF fabricat prin electrofilare având dimensiunea porilor controlată.

Capitolul 8

Concluzii

Experimentele desfășurate au demonstrat un impact semnificativ al temperaturii asupra parametrilor supercondensatoarelor. Modificările în ESR și capacitate observate la variantele comerciale subliniază necesitatea unei atenții sporite asupra variabilității parametrilor în condiții reale de funcționare.

De asemenea, s-au dezvoltat două supercondensatoare cu capacități impresionante folosind exclusiv materiale prietenoase cu mediul. Concluziile privind nanocompozitele bazate pe PDMS au evidențiat că o probă cu CB la 10% în greutate a prezentat cele mai favorabile proprietăți electrice. Aceasta reprezintă o realizare semnificativă pentru dezvoltarea electrozilor flexibili în structurile supercondensatoarelor, cu un potențial de impact în aplicații portabile și flexibile.

Dezvoltarea cu succes a supercondensatoarelor operaționale la tensiuni de 3V reprezintă un pas important în depășirea limitărilor impuse de variantele comerciale. Chiar dacă ESR-ul și capacitatea au prezentat diferențe semnificative între variante, aceste rezultate deschid noi orizonturi pentru utilizarea supercondensatoarelor în aplicații ce necesită tensiuni mai mari.

Cercetarea în domeniul supercondensatoarelor flexibile piezoelectrice a relevat limitările actuale ale membranei de PVDF utilizate ca separator, identificând necesitatea explorării unor alternative industriale pentru a îmbunătăți comportamentul și performanța acestor supercondensatoare.

8.1. Rezultate obținute

În capitolul 2, s-a făcut o introducere în tehnologia supercondensatoarelor, analizând proprietățile necesare materialelor destinate construirii acestora prin studiul detaliat al literaturii de specialitate. S-au investigat tipurile de electrolit, structura electrodului și cerințele pentru un separator eficient, și parametrii esențiali ai supercondensatoarelor, precum capacitatea, rezistența echivalentă în serie și impedanța Warburg, au fost detaliat expuși.

În capitolul 3, s-au efectuat teste asupra a trei supercondensatoare comerciale cu parametri de catalog identici, achiziționate de la furnizori diferiți. Testarea s-a desfășurat într-un interval de temperaturi extinse (-20°C – 60°C), conform specificațiilor de catalog, iar, prin

intermediul unei metode dezvoltate de mine, s-a determinat parametrii ESR și capacitatea la temperaturi variate și la diferite nivele de curent. Observațiile finale au relevat variații semnificative ale parametrilor în funcție de temperatura și curentul utilizat, evidențiind, de asemenea, direcția de variație între aceștia, în funcție de producător.

În capitolul 4, s-au caracterizat mai multe probe de nanocompozit pe bază de PDMS, cu scopul de a le utiliza ulterior ca electrozi flexibili în structuri de supercondensator. Analiza a inclus determinarea rezistenței și conductivității probelor. Rezultatele au evidențiat că probele bazate pe MWCNT și CB au prezentat valori reduse ale conductivității, asociate formării de aglomerate în structura nanocompozitului, cu impact negativ asupra proprietăților conductive. Interpretarea datelor a condus la concluzia că proba de PDMS cu CB 10% a prezentat cele mai favorabile proprietăți electrice dintre probele testate.

În capitolul 5, s-a investigat dezvoltarea de metode rentabile și sustenabile pentru fabricarea supercondensatoarelor, construind două supercondensatoare experimentale utilizând materiale accesibile din punct de vedere financiar și ecologice. Parametrii impresionanți, cu o capacitate de 61F și 20F într-o arie de 12cm², au fost obținuți prin utilizarea unor materiale precum electrolitul KOH apos, colectori de nichel, binder PVA și carbon activat. Cu toate acestea, îmbunătățiri ulterioare sunt necesare pentru a optimiza valoarea ESR-ului.

În capitolul 6, s-au dezvoltat o serie de supercondensatoare de tip coin CR2023 cu o tensiune de funcționare de 3 V, utilizând electroliți lichizi ionici. Desigur, atingerea acestei tensiuni reprezintă un avans semnificativ, dar parametrii principali, cum ar fi ESR, au suferit din cauza materialelor alese. Rezultatele oferă perspective valoroase pentru depășirea limitelor supercondensatoarelor comerciale în aplicații cu tensiuni mai mari.

În cadrul Capitolului 7, s-a explorat dezvoltarea unui supercondensator flexibil piezoelectric, în care elementul piezoelectric a îndeplinit simultan rolul de separator. Procesul de creare a celulelor a avut loc în laborator, incluzând dezvoltarea unei membrane de PVDF. În urma procesării și analizei datelor obținute, s-a constatat că valorile rezistenței echivalente în serie (ESR) sunt foarte mari iar valorile capacității sunt reduse.

Această valoare crescută a ESR a reprezentat o provocare semnificativă în evaluarea precisă a capacității celulelor de supercondensator. O posibilă cauză a acestei limitări rezidă în caracteristicile membranei de PVDF utilizate ca separator în structura supercondensatorului. Drept urmare, determinarea exactă a capacității celulelor a devenit dificilă din cauza predominanței valorilor ridicate ale ESR.

8.2. Contribuții originale

[3.1.9] Elaborarea unei metode originale pentru testarea și determinarea parametrilor supercondensatoarelor.

[3.2.9] Identificarea valorilor reale ale supercondensatoarelor comerciale în condiții simulante ale mediului real, unde variațiile extreme de temperatură pot influența considerabil parametrii în comparație cu specificațiile de catalog.

[4.1.8] Evaluarea parametrilor probelor de PDMS și identificarea celei mai potrivite configurații ca și colector flexibil pentru structurile de supercondensatoare.

[4.2] Crearea și testarea a două rețete inovatoare de supercondensatoare, supercondensatoare care au valori remarcabile ale capacității într-o suprafață redusă.

[4.3.7] Dezvoltarea și testarea supercondensatoarelor cu tensiuni de lucru de 3V, reprezentând un avans semnificativ în depășirea limitărilor supercondensatoarelor comerciale obișnuite.

[4.4] Inovarea în domeniul supercondensatoarelor flexibile piezoelectrice, inclusiv dezvoltarea a două concepte distincte pentru supercondensatoare piezoelectrice, deschizând noi perspective în dispozitivele wearables.

[7.1] Dezvoltarea unor modele concept pentru structura unor supercondensatoare flexibile piezoelectrice (Fig.7.1 și Fig.7.2).

8.3. Lista lucrărilor originale

Această listă cuprinde numai lucrările publicate/communicate la care doctorandul este autor sau co-autor. La acestea se adaugă și rapoartele de cercetare din programul de doctorat și contractele la care doctorandul a lucrat. Toate aceste lucrări se regăsesc și la Bibliografie. Toate lucrările menționate trebuie să aibă un conținut legat de tematica tezei de doctorat.

1. Raportul I de cercetare științifică
2. Raportul II de cercetare științifică
3. Raportul III de cercetare științifică
4. Raportul IV de cercetare științifică
5. Rodica Negroiu; Paul Svasta; Irina Madalina Burcea; Cosmin Ungureanu; Mihaela-Ramona Buga, „Investigations on experimental data obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Supercapacitors Structures”, September 2022, DOI: 10.1109/ESTC55720.2022.9939414, Conference: 2022 IEEE 9th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC)
6. Rodica Negroiu; Paul Svasta; Irina Madalina Burcea; Cosmin Ungureanu; Mihaela-Ramona Buga, „Investigations regarding the increase of the nominal voltage of the supercapacitors”, October 2022, DOI: 10.1109/SIITME56728.2022.9988309, Conference: 2022 IEEE 28th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME)
7. Rodica-Cristina NEGROIU, Cristina-Ioana MARGHESCU, RamonaMihaela BUGA, Cosmin UNGUREANU, Irina-Bristena BACIS, Madaliana-Irina BURCEA, Vasile Madalin MOISE, „High-voltage supercapacitors, a viable alternative to conventional electrical energy storage devices”, January 2023, DOI 10.37410/EMERG.2023.2.05
8. Irina Mădălina Burcea; Rodica Negroiu; Attila Bonyár; Róbert Huszánk; Ciprian Ionescu; Cristina Marghescu, Paul Svasta, „Comparison of Nanocomposites based on PDMS and Conductive Nanomaterials for the realization of Supercapacitors”, May 2023, DOI: 10.1109/ISSE57496.2023.10168474, Conference: 2023 46th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)
9. Irina Madalina Burcea; Paul Svasta; Rodica Negroiu, „The Influence of the Equivalent Series Resistance (ESR) on the Functional Behaviour of Electrochemical Double Layer Capacitors (EDLCs)”, May 2023, DOI: 10.1109/ISSE57496.2023.10168419, Conference: 2023 46th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE)
10. Irina Madalina Burcea, Rodica Negroiu, Paul Svasta, „Development of Cost Effective and Environmentally Friendly Supercapacitors”, 2023 IEEE 29th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), Craiova, Romania, 2023, pp. 142-146, doi: 10.1109/SIITME59799.2023.10431223.
11. Rodica Negroiu, Irina Madalina Burcea, Paul Svasta, C. Marghescu, M.R. Buga, A. Spanu Zaulet, C. Ungureanu, „Comparison between the electrical parameters of high voltage supercapacitor cells”, 2023 IEEE 29th International Symposium for Design and Technology in Electronic Packaging (SIITME), Craiova, Romania, 2023, pp. 277-280,

doi: 10.1109/SIITME59799.2023.10431353

12. RĂDULESCU, Ion Răzvan; PERDUM, Elena; LUPESCU, Cezar; DINCĂ, Laurențiu; VISILEANU, Emilia; BACIS, Irina; NEGROIU, Rodica; BURCEA, Irina Madalina; SVASTA, Paul, „SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE ON COTTON FABRIC FOR MANUFACTURING FLEXIBLE SUPERCAPACITOR ELECTRODE.”, EMERG: Energy. Environment. Efficiency. Resources. Globalization, 2023, Vol 9, Issue 4, p92, ISSN 2457-5011
13. Irina Madalina Burcea, Rodica Cristina Negroiu, Bogdan Mihailescu, Paul Svasta, Madalin Vasile Moise, Cristina Marghescu, „Reliable Fabrication Methodology for Consistent Supercapacitor Performance”, 2024 IEEE 10th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC), Berlin, Germany, 2024, pp. 1-5, doi: 10.1109/ESTC60143.2024.10712106.
14. Burcea Irina Madalina; Rodica Negroiu; Paul Svasta; Adnana Zaulet; Mihaela Buga; Cosmin Ungureanu; „Synthesis, Characterization, and Application of PVDF thin film separator for supercapacitors”, Conference: 48th International Spring Seminar on Electronics Technology, 2025

8.4. Perspective de dezvoltare ulterioară

În cadrul acestei teze, au fost identificate multiple direcții de cercetare, deschizând perspective ample pentru dezvoltare ulterioară.

În primul rând, o direcție importantă ar fii explorarea și implementarea unor metode inovatoare pentru determinarea eficientă a parametrilor supercondensatoarelor, adaptate diverselor cerințe ale diferitelor industrii.

De asemenea, un alt obiectiv important al cercetării constă în dezvoltarea supercondensatoarelor cu tensiuni de lucru mai mari de 3V, având ca scop simultan obținerea unui ESR scăzut și a unei capacități promițătoare. Această abordare ar conduce la o îmbunătățire semnificativă a performanțelor actuale, având potențialul de a revoluționa aplicațiile tehnologice.

Un alt domeniu de cercetare de mare interes este dezvoltarea supercondensatoarelor cu capacitate remarcabilă într-un volum redus, în paralel cu îmbunătățirea parametrilor ESR. Această abordare se concentrează asupra optimizării spațiului și eficienței, oferind soluții inovatoare pentru aplicațiile cu spațiu limitat.

În final, un obiectiv de cercetare captivant constă în realizarea unui supercondensator flexibil piezoelectric, care să îndeplinească criterii precum rezistența internă scăzută și capacități adecvate, facilitând astfel integrarea acestuia în circuitele dispozitivelor portabile (wearables). Această direcție ar putea conduce la dezvoltarea unor tehnologii avansate și adaptabile, cu implicații semnificative în domeniul dispozitivelor portabile.