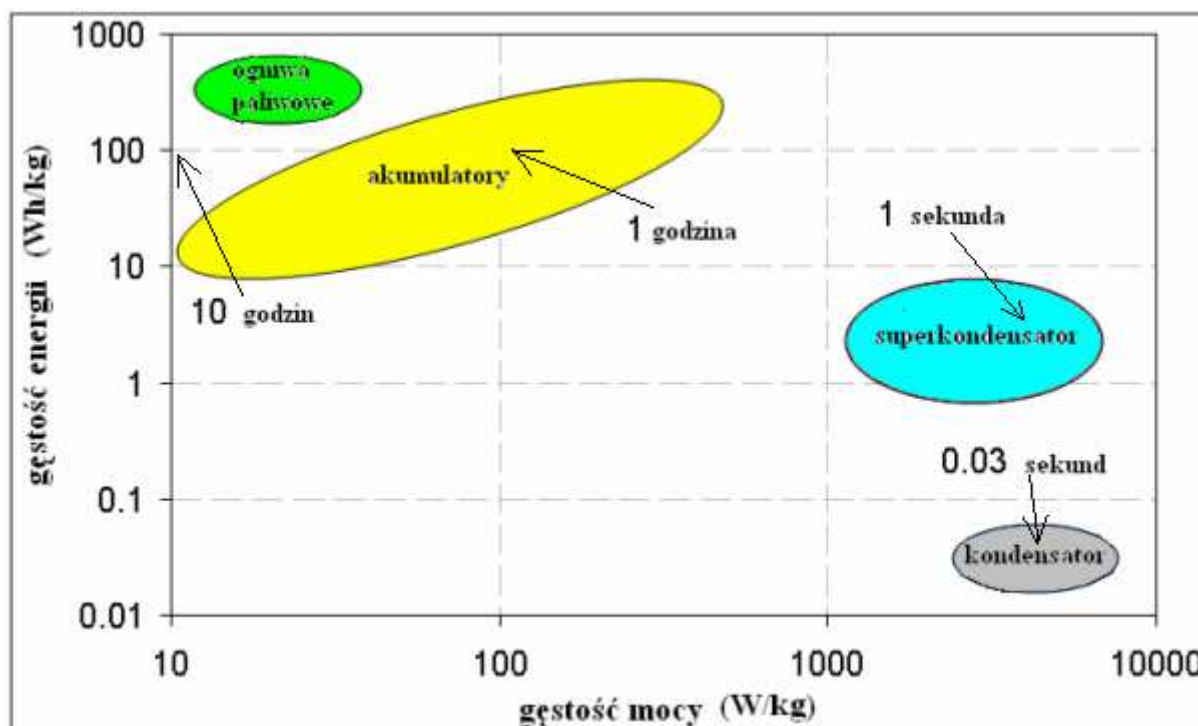


WPROWADZENIE DO SUPERKONDENSATORÓW

Jednym z największych osiągnięć współczesnej nanotechnologii jest wynalezienie materiałów, które posłużyły do budowy superkondensatorów nazywanych również ultrakondensatorami lub kondensatorami dwuwarstwowymi. Przedrostek „super” zastosowano w nazwie tych kondensatorów ze względu na ich dużą pojemność. Decyduje o niej skuteczna powierzchnia elektrod oraz bardzo mała odległość między nimi. Niektóre firmy nadają im nazwę: „złote kondensatory”. Już w roku 1972 w Japońskim koncernie Matsushita podjęto nad nimi pracę. Natomiast pierwsze superkondensatory przeznaczone do sprzedaży wypuściła należąca do tego koncernu firma Panasonic pod nazwą „GoldCap”. Obecnie superkondensatory są produkowane jeszcze przez takie firmy jak: EPCOS, AMS Electronic, Nec, Maxwell, Tokin, Kanebo, Elna [7].

Zastosowanie do ich budowy odpowiedniego elektrolitu oraz elektrod zbudowanych z wielościennych nanorurek węglowych umożliwiło osiągnięcie ogromnych pojemności przekraczających 1000 F (ok. 10 000 razy większych niż tradycyjnych kondensatorów). Autorem tego odkrycia jest profesor Chunsheng Du [19]. Dzięki tej technologii powierzchnia czynna elektrody została znacznie zwiększona i wynosi na jeden gram elektrody powyżej 2000m².

Superkondensator można umieścić pomiędzy tradycyjnymi kondensatorami a akumulatorami, ponieważ łączy on cechy każdego z tych elementów (rys.1.2.). Podobnie jak akumulator potrafi gromadzić duże ilości energii (jednak w dalszym ciągu o rząd niższe) i podobnie do tradycyjnych kondensatorów może w szybki sposób (ze względu na małą wartość rezystancji wewnętrznej) pobierać i oddawać duże wartości mocy (o wiele większe niż kondensatory).



Rys.1.2. Położenie najpopularniejszych magazynów energii na płaszczyźnie gęstości mocy i gęstości energii.[13]

Groty strzałek określają punkty, oznaczające czas, przez który magazyn energii jest w stanie pracować w stanie dopasowania, tzn. takim, w którym wartość rezystancji obciążenia jest równa rezystancji wewnętrznej źródła.

Te i wiele innych zalet powoduje, że lista zastosowań superkondensatorów nieprzerwanie się zwiększa. Na tej liście znajduje się głównie przemysł motoryzacyjny (samochody hybrydowe i elektryczne), energetyczny (stabilizacja pracy sieci), kosmiczny (jako superpojemne magazyny energii), elektroniczny i telekomunikacyjny (baterie telefonów komórkowych). Coraz popularniejsze jest stosowanie superkondensatorów w połączeniu z innymi źródłami energii np. akumulatorami lub ogniwami paliwowymi. Odpowiednio dobrane i połączone elementy tworzą układ o wysokiej wartości energii oraz mocy, zwiększonej sprawności i żywotności.

Superkondensatory początkowo służyły do podtrzymania zasilania niskonapięciowych układów pamięci. Jednak postępy w ich wytwarzaniu i unowocześnianiu nieustannie trwają. W chwili obecnej można je wykorzystywać w układach znacznie wyższych napięć i mocy niż początkowo. Wprawdzie tradycyjne kondensatory już od dawna wykorzystuje się w elektroenergetyce do poprawy warunków pracy sieci, lecz superkondensatory umożliwiają doskonałą realizację tych zadań w daleko szerszym zakresie np. dostarczenie w bardzo krótkim czasie ogromnej ilości energii rzędu setek megadżuli. Budowane są wielkie układy energoelektroniczne takie jak regulatory czy falowniki wykorzystujące do różnych celów superkondensatory, które mają pomóc w poprawie regulacji napięcia linii, sterowaniem w przepływie mocy w linii, a także, aby zwiększyć pewność i jakość zasilania odbiorców [21]. W przemyśle motoryzacyjnym są szeroko stosowane głównie w połączeniu z innym źródłem energii np. z akumulatorem do zasilania silnika elektrycznego w samochodach hybrydowych lub elektrycznych, do zasilania rozproszonego różnych podzespołów i do hamowania regeneracyjnego [20]. Nieustanny rozwój tej technologii oraz poszerzające się spektrum zastosowań wskazują na to, że superkondensatory będą jednymi z najczęściej używanych magazynów energii.

2. WIADOMOŚCI O SUPERKONDENSATORACH

2.1. BUDOWA SUPERKONDENSATORÓW

W budowie superkondensatora można wyróżnić trzy podstawowe elementy:

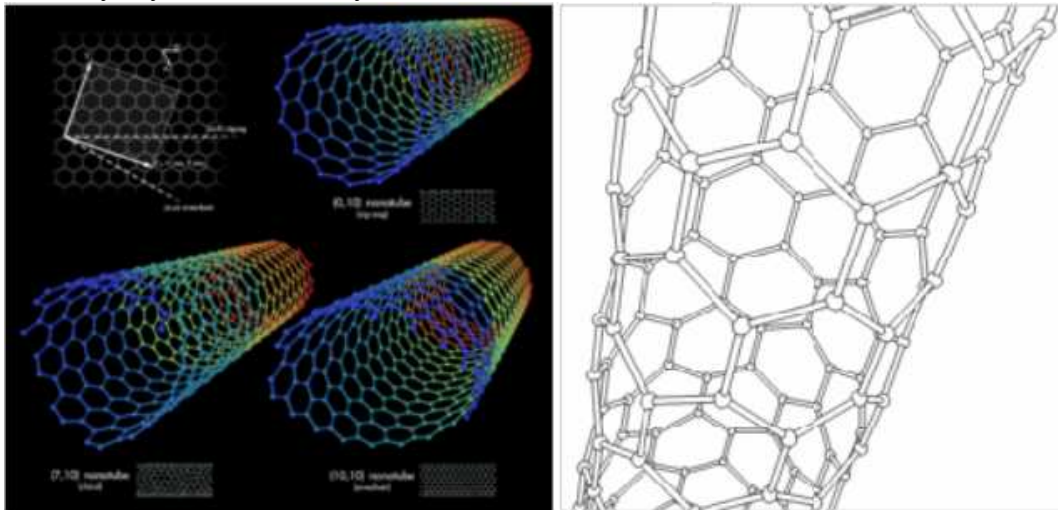
- Dwie niereaktywne porowate elektrody,
- Elektrolit,
- Separator,

A także elementy dodatkowe:

- Ścianki obudowy doprowadzające prąd,
- Uszczelki.

Elektrody wykonane są z przewodzącego prąd węgla aktywnego, którego struktura przypomina gąbkę. Węgiel aktywny posiada ogromną powierzchnię czynną przekraczającą 2000 metrów kwadratowych na gram. Tak duże powierzchnie przy małej ilości materiału uzyskuje się dzięki zastosowaniu nanorurek węglowych, które są głównym związkem budującym elektrody w superkondensatorze. Nanorurki węglowe to cylindryczne formy w kształcie pustych rurek o wielkości liczonej w nanometrach zbudowane z węgla ze zwiniętego grafenu (jednoatomowej warstwy grafitu). Są umieszczonymi na jednej płaszczyźnie strukturami nadcząsteczkowymi. Nanorurki charakteryzują się dużą powierzchnią oraz wysokim przewodnictwem elektrycznym, dlatego można je stosować do budowy

nanoelektrod w superkondensatorze. Są znakomitymi przewodnikami ciepła. Wiązania tworzące nanorurki są mocniejsze od wiązań tworzących diament, przez co wykazują ogromną wytrzymałość na rozrywanie.



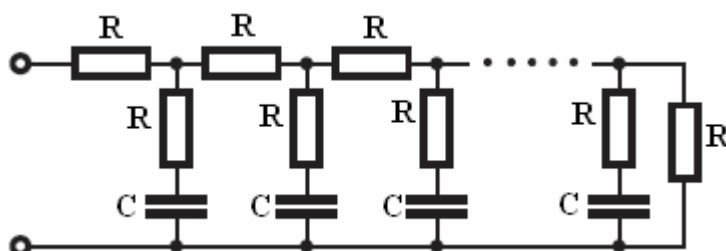
Rys.2.1.Trójwymiarowe modele struktury jednowarstwowych nanorurek węglowych.[22]

Superkondensator posiada dwie takie same elektrody, które są oddzielone od siebie elektrycznie, ponieważ rozdziela je porowata membrana – separator, którym jest cienka porowata folia z tworzywa sztucznego. Separator nie pełni roli dielektryka, jedynie uniemożliwia bezpośrednie zwarcie elektryczne obu węglowych elektrod. Zatem nie stanowi żadnej przeszkody dla jonów, przepuszczając je w kierunku odpowiednich elektrod, jeśli tylko dołączone zostanie napięcie. Każda elektroda, która jest bryłką węgla aktywnego styka się (jest nasączona) z ciekłym elektrolitem, którym jest najczęściej roztwór kwasu siarkowego. Najczęściej spotykanym elektrolitem jest rozcieńczony kwas siarkowy. Warstwa elektrolitu jest podwójna. Jony, które znajdują się w elektrolicie, są między sobą oddalone o bardzo małe odległości (rzędu kilku nanometrów). Wpływa to bezpośrednio na odległość między elektrodami, która również jest bardzo mała. Oprócz tych wszystkich elementów budowy, które odróżniają superkondensator od zwykłego kondensatora istnieje jeszcze taka, że superkondensator nie posiada dielektryka, a jego rolę pełnią obszary styku pomiędzy przewodzącym elektrolitem, a przewodzącymi elektrodami.

Tabela 1.1. Różnice i podobieństwa pomiędzy superkondensatorem, a kondensatorem elektrolitycznym.[6]

Elementy budowy	Superkondensator	Kondensator elektrolityczny
Elektrody	Węgiel aktywny	Zwinięte w rulonik paski blachy aluminiowej
Przedzielenie elektrod	Tak – separator (porowata folia z tworzywa sztucznego)	Tak – warstewka papieru (bibułki)
Dielektryk	Brak	Tak – umieszczony na anodzie tlenek glinu
Elektrolit	Tak	Tak - pełni rolę jednej z elektrod

Charakterystyczną cechą budowy superkondensatora jest to, że odległości pomiędzy poszczególnymi obszarami elektrod są różne, czasami znaczne. Do tego rezystancja wewnętrzna superkondensatora jest rozproszona (rys. 2.6.).



Rys. 2.6. Schemat zastępczy superkondensatora.[6]

2.2. WŁAŚCIWOŚCI SUPERKONDENSATORA

Superkondensator posiada wiele charakterystycznych właściwości, odmiennych od tych, które ma większość akumulatorów. Właściwości te osiągnięto dzięki nieustannie trwającym naukowym badaniom dotyczącym technologii nowoczesnych materiałów. Do licznych zalet superkondensatora można zaliczyć:

- duża gęstość mocy (maksymalne wartości dochodzą do 100 kW/kg, w porównaniu z akumulatorami Pb: 450 W/kg, Li: 450W/kg, NiMH: 500 W/kg),
- stosunek P/E mocy chwilowej do mocy średniej – powyżej 1500,
- duża szybkość ładowania – rozładowania – w porównaniu z akumulatorami,
- dopuszczalne napięcie pracy wynosi zwykle od 2 do 3 V dla pojedynczego ogniwa,
- liczba cykli pracy – do jednego miliona,
- mała wartość (poniżej jednej sekundy) stałej czasowej τ ,
- czas życia – kilkadziesiąt lat,
- komponent bezobsługowy o niskich kosztach eksploatacji,
- mała wartość zastępczej szeregowej rezystancji wewnętrznej w porównaniu z akumulatorami i duża w porównaniu z klasycznymi kondensatorami (dla testowanego superkondensatora firmy Maxwell ESR = 19 m Ω),
- bezproblemowe działanie w niskiej temperaturze do - 40 $^{\circ}$ c,
- wysoka sprawność (84 – 95%),
- mały koszt zakupu w przeliczeniu na liczbę cykli,
- większość nie posiada ściśle określonej biegunowości,
- mała szkodliwość dla środowiska,
- mała masa (badany superkondensator o pojemności $C=58F$ posiada masę $m = 0,566kg$)[1],[17].

Do wad superkondensatora można zaliczyć:

- mała wartość (kilka sekund) czasu T ,
- mała gęstość energii (maksymalne wartości dochodzą do 25 Wh/kg, w porównaniu z akumulatorami Pb: 70 Wh/kg, Li: 100 Wh/kg, NiMH: 90 Wh/kg),
- po pewnym czasie bezczynności występuje samorozładowanie, dla badanego superkondensatora prąd upływu wynosi $I_c = 1mA$ [1],[17].

Ze względu na duże pojemności superkondensatorów dochodzące do 2700 F, w połączeniu z czasem trwania cyklu ładowania/rozładowania możliwe jest osiągnięcie bardzo dużych gęstości mocy (mocy jednostkowych), znacznie przewyższających moce współczesnych akumulatorów (rys. 2.7.). Moce te osiągają wartości 1 – 10 kW/kg. Są to wartości o rząd większe niż w przypadku nowoczesnych akumulatorów. Jednak w porównaniu z tradycyjnymi kondensatorami czas ładowania i rozładowania (także osiągnięte moce) jest znacznie większy i wynosi on kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt sekund. Tak długiego czasu potrzeba, aby zostały naładowane nawet najdalsze obszary elektrod. Dzieje się tak ze względu na problem dużego rozproszenia rezystancji wewnętrznej (rozdz. 2.1.; rys. 2.6.). Ta właściwość przeszkadza również w otrzymywaniu dużych wartości prądów podczas rozładowywania i co za tym idzie ten proces zostaje spowolniony. Pod tym względem superkondensatory ustępują swoimi właściwościami tradycyjnym kondensatorom. Przykładowo, jeśli zastosujemy w filtrach sieciowych superkondensator przepływ zbyt dużego prądu może spowodować nawet eksplozję tego elementu. Z tego powodu lepiej zastosować np. zwykły kondensator elektrolityczny. Właściwość związaną z pobieraniem i oddawaniem dużych wartości prądu ostatnio ulepszono poprzez zastosowanie selektywnej metalizacji elektrod, co spowodowało zmniejszenie zastępczej rezystancji wewnętrznej ESR. Jednak w porównaniu z akumulatorami czas ładowania/rozładowania jest znacznie mniejszy, a wartości prądu są o wiele większe, co jest spowodowane głównie o wiele mniejszą wartością rezystancji ESR oraz tym, że, w superkondensatorze nie zachodzą reakcje chemiczne, które potrzebują wiele czasu. Kolejną charakterystyczną właściwością jest gęstość energii. Jej wartość jest mniejsza o rząd wielkości niż w przypadku nowoczesnych akumulatorów, które osiągają wartości rzędu, 10 – 100 Wh/kg. Wynika stąd, że superkondensatory można stosować wszędzie tam gdzie niezbyt duża energia jest przekazywana przy dużych wartościach mocy. Są to typowe obciążenia o charakterze impulsowym. Dopuszczalne napięcie pracy wynosi 2 – 3 V, którego przekroczenie może spowodować powstanie elektrolizy i w końcu nawet wybuch pod wpływem powstających gazów. W celu zwiększenia napięcia pracy stosuje się szeregowe połączenie superkondensatorów, jednak spowoduje to zmniejszenie pojemności układu. W wyniku występowania zjawiska upływności (zmniejszania się napięcia pod wpływem czasu) powstanie niejednakowy rozkład napięć na poszczególnych ogniwach, a w ostateczności uszkodzenie niektórych z nich. Aby temu zapobiedz stosuje się specjalne układy wyrównujące napięcia, co zostało omówione rozdziale 2.6.. Znaczną przewagę nad akumulatorami superkondensatory posiadają w przypadku liczby cykli pracy, którą liczy się w setkach tysięcy, a czasem zakłada się, że wynosi ona ponad milion. Są to wartości nieosiągalne dla nowoczesnych akumulatorów, które liczone są w setkach, czasami przekraczają tysiąc. Ta właściwość potwierdza szczególne zastosowanie superkondensatorów do pracy z obciążeniami impulsowymi. Odchodzi również problem samego ładowania, ponieważ wystarczy tylko dołączyć źródło napięcia i bez szkody można go rozładować do zera. W przypadku akumulatorów wymagane są specjalne procedury ładowania, które stanowią dodatkowy problem. Na właściwości związane z szybkością reakcji i z długością działania superkondensatora mają wpływ dwa parametry czasowe. Pierwszy z nich T wynoszący średnio kilka sekund określa, że superkondensator może podtrzymywać zasilanie dosyć krótko, a drugi τ stała czasowa nieprzekraczająca najczęściej wartości jednej sekundy określa gotowość do akumulowania i uwalniania energii. Więcej informacji na temat tych i innych parametrów superkondensatora będzie opisanych rozdziale 2.7.. Zakłada się, że żywotność superkondensatorów wynosi kilkadziesiąt lat. Jest to bardzo ważny parametr, ponieważ wówczas odpada problem częstych wymian i związanych z nimi dodatkowych kosztów. Zatem przy zastosowaniu w np. samochodzie można być pewnym, że samochód zużyje się szybciej od superkondensatora. Ich wysoka sprawność (84% – 95%) jest większa

od sprawności akumulatora, która w tych samych warunkach wynosi 70%. Nie zawierają szkodliwych dla środowiska pierwiastków ołowiu i kadmu. Superkondensator charakteryzuje się samorozładowaniem, które określa prąd upływu podany przez producenta. Są to zazwyczaj wartości od 0,1 do kilkudziesięciu miliamperów. Mimo wysokiej ceny zakupu, gdy weźmie się pod uwagę liczbę cykli ładowania/rozładowania, to zakup superkondensatora będzie bardziej opłacalny niż nowoczesnego akumulatora NiMH lub Li-Jon. Dodatkowo ceny maleją i wynoszą obecnie około 4,93 dolara/Wh[17]. Jeśli połączyć to z trwałością 0,5 miliona cykli otrzymamy koszt o wartości $9,86 \cdot 10^{-6}$ dolara/Wh-cykl. Przykładowo dla akumulatora NiMH (niklowo – metalowo - wodorkowego) koszt wynosi $3,3 \cdot 10^{-4}$ dolara/Wh-cykl. Jest, więc 34 razy wyższy niż dla superkondensatora.

W tabeli poniżej przedstawiono porównanie konkretnych wartości niektórych właściwości superkondensatora z konkurencyjnymi układami, którymi są akumulatory ołowiowe, litowo - jonowe oraz niklowo - metalowo - wodorkowe.

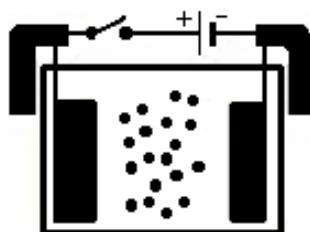
Tabela 1.2. Porównanie kluczowych właściwości superkondensatorów z najpopularniejszymi akumulatorami.[17]

Rodzaj ogniwa	Pb	NiMH	Li-jon	Li-jon (w pojazdach)	Superkondensator
<i>P/E</i>	6	2,7	7	36	>1500
Liczba cykli rozład.do 80%	400	3000	2,500	~ 3000	>500 000
Koszt [dolarów/Wh]	0,05	1,00	1,20	1,20	4,93

P/E – stosunek mocy chwilowej do mocy średniej

2.3. ZASADA DZIAŁANIA SUPERKONDENSATORA

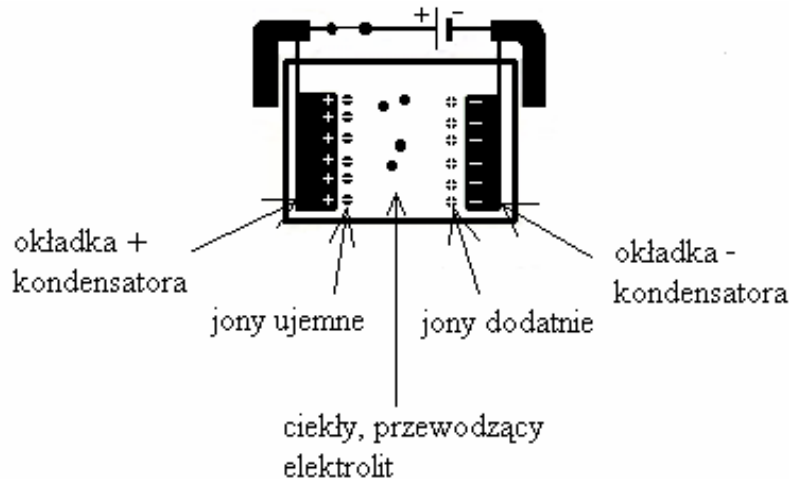
Działanie superkondensatora polega na odpowiednim przemieszczaniu się jonów wewnątrz elektrolitu pod wpływem przyłożonego napięcia. W stanie spoczynku (rozładowania) jony umieszczone są tak jak jest to widoczne na rysunku 7 (rozłożone są chaotycznie na całej powierzchni elektrolitu).



Rys.2.9.Rozmieszczenie jonów w rozładowanym superkondensatorze.[17]

Jeśli zostanie przyłożone napięcie do zacisków superkondensatora niższe od wartości napięcia granicznego charakterystycznego dla danego elektrolitu jony znajdujące się w

elektrolicie zaczynają się przemieszczać w kierunku odpowiednich elektrod – aniony w kierunku anody, a kationy w kierunku katody (rysunek 8). W tym momencie prąd przez superkondensator nie płynie. Jony nie przedostają się do elektrod, a jedynie gromadzą się w pobliżu nich. Zostają utworzone na granicy elektroda – roztwór dwie elektryczne warstwy, gdzie gromadzą się nośniki prądu o takiej samej wartości jak ładunek zgromadzony na powierzchni elektrody, ale z przeciwnym znakiem. Stąd wzięła się również nazwa – kondensatory dwuwarstwowe. Ilość gromadzonego ładunku zależy od wartości napięcia przyłożonego do elektrod.



Rys.2.10. Rozmieszczenie jonów wewnątrz superkondensatora pod wpływem przyłożonego napięcia.[17]

Przemieszczenie jonów w elektrolicie wymaga energii, która później może być zwrócona. Jest ona gromadzona w mikroporach oraz na granicy pomiędzy stałym materiałem elektrod a elektrolitem. Zatem w odróżnieniu od tradycyjnych kondensatorów energia nie jest gromadzona w atomach dielektryka.

Na podstawie rysunku 2.8 można wywnioskować, że superkondensatory nie mają określonej biegunowości tzn. zasilanie można podłączyć w dowolnej kolejności. W praktyce jednak można się spotkać z tym, że niektórzy producenci wymagają ustalonej biegunowości źródła. Jednak mimo określonego znaku polaryzacji, przyjmowanego jako prawidłowy, nie jest niszcząca dla superkondensatora polaryzacja napięciem przeciwnym o wartości 0,7 napięcia znamionowego wynoszącego ok. -2V.

Jeśli do zacisków superkondensatora przyłożone zostanie napięcie wyższe od wartości granicznej, które wynosi ok. 3V dla pojedynczego ogniwa, zaczyna się dziać sytuacja niepożądana, czyli elektroliza, która może wystąpić w każdym urządzeniu zawierającym elektrolit, czyli również w kondensatorze elektrolitycznym jak i w akumulatorze. Elektroliza jest to rozkład elektrolitu wywołany przepływem prądu i towarzyszące mu wydzielanie się na elektrodach gazów lub metali (w zależności od rodzaju elektrolitu). Już w połowie XIX wieku fizyk Helmholtz przeprowadzał badania dotyczące przepływu prądu przez ciecze i odkrył zjawisko nazwane jego imieniem. Stwierdził, że aby prąd mógł popłynąć przez przewodzący elektrolit, w którym zanurzył dwie grafitowe elektrody napięcie powinno być wyższe od pewnej wartości granicznej zależnej od rodzaju elektrolitu. Jeśli napięcie to jest wyższe jony nie gromadzą się już w pobliżu odpowiednich elektrod, ale przedostają się do nich i zaczyna płynąć prąd. Towarzyszy temu wydzielanie się odpowiednich substancji lub gazów.