

Ćwiczenie nr 16

Superkondensatory jako metoda magazynowania energii

Magazynowanie energii elektrycznej

Jednym z największych problemów towarzyszących rozwojowi światowej gospodarki jest kurczenie się zasobów paliw kopalnych oraz towarzyszący mu wzrost cen energii. Wymusza to konieczność poszukiwania „czystych” źródeł energii oraz sposobów jej oszczędzania. Coraz częściej sięga się do źródeł odnawialnych, takich jak energia słoneczna, wiatru, spadku wody czy pływów morskich. Równie ważnym problemem jak pozyskanie energii jest jej wydajny przesył, magazynowanie i przetwarzanie, ponieważ każdy z tych procesów może generować znaczne straty.

Ładowanie kondensatora przez umieszczenie na jego okładkach ładunków o przeciwnych znakach jest sposobem magazynowania energii elektrycznej stosowanym od czasów pierwszych nowożytnych eksperymentów z elektrycznością. Tak zwane butelki lejdejskie, wykonywane przez pokrycie dwóch stron szklanej butelki metalową folią, znane były już w końcu XVIII wieku. Ich wydajność magazynowania energii nie była jednak duża, biorąc pod uwagę ciężar i wymiary. Po wynalezieniu przez Alessandro Voltę ogniów galwanicznych szybko wyparły one kondensatory jako źródło energii do zasilania urządzeń elektrycznych. Kondensatory zaczęto jednak powszechnie stosować w elektronice i elektrotechnice, czemu towarzyszył ciągły rozwój ich konstrukcji i metod wytwarzania. Wynalezienie przez Karola Pollaka w 1886 roku kondensatora elektrolitycznego, a następnie pierwsze prace nad superkondensatorami w latach 50 i 60 XX wieku umożliwiły znaczne zwiększenie gęstości energii, a tym samym powrót do koncepcji wykorzystania kondensatorów jako źródła zasilania urządzeń przenośnych. Obecnie badania i produkcja superkondensatorów stanowią jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi nauki i przemysłu.

Kondensatory i pojemność elektryczna

Wyobraźmy sobie układ złożony z dwóch ciał. Z jednego z nich pobieramy małą porcję ładunku i przenosimy na drugie ciało. W ten sposób naładowaliśmy oba ciała ładunkiem o identycznej wartości, ale przeciwnym znaku. Wytworzyliśmy również różnicę potencjałów. Jeśli będziemy chcieli przenieść następną małą porcję ładunku, będziemy musieli pokonać siłę odpychania elektrostatycznego – a więc wykonać pewną pracę. Tym samym w układzie gromadzimy energię potencjalną.

Dla różnych układów ilość ładunku zgromadzonego przy wytworzeniu identycznej różnicy potencjałów może być różna. Stosunek ładunku do różnicy potencjałów (napięcia) będziemy nazywali pojemnością układu, a sam układ - kondensatorem.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (1)$$

Jednostką pojemności jest jeden Farad – odpowiada on zgromadzeniu ładunku 1 C przy różnicy potencjałów równej 1V. W praktyce rzadko spotyka się kondensatory o tak dużej pojemności. Warto zauważyć, że właściwie każdy obiekt posiada jakąś wartość pojemności.

Kondensator płaski

Kondensator płaski składa się z dwóch płyt (tzw. okładek), ustawionych równoległe do siebie. Taki układ ładujemy ładunkiem Q (na jednej z płyt wytworzymy ładunek Q, a na drugiej –Q). Natężenie pola możemy obliczyć korzystając z prawa Gaussa:

Strumień całkowity wektora natężenia pola przechodzący przez dowolną powierzchnię zamkniętą pomnożony przez stałą ϵ_0 jest równy sumie ładunków elektrycznych obejmowanych przez tę powierzchnię.

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (2)$$

Dla kondensatora płaskiego, jeśli obejmiemy obie okładki zamkniętą powierzchnią zauważamy, że całkowity ładunek zamknięty wewnątrz kompensuje się i wynosi „0” – kondensator nie wytwarza natężenia na zewnątrz. W rzeczywistości kondensator płaski wytwarza pewne natężenie pola również na zewnątrz, co jest związane z jego skończonymi rozmiarami – pole pojawia się np. na obrzeżach płytek. Wartość tego natężenia jest jednak wielokrotnie mniejsza od natężenia wewnątrz i w obliczeniach możemy je zaniedbać.

Wybermy jako powierzchnię Gaussa prostopadłościan, którego jedna z podstaw będzie znajdowała się pomiędzy okładkami. Zaniedbując pole na brzegach płytek i na zewnątrz całkowity strumień natężenia będzie niezerowy jedynie dla tej podstawy – możemy zatem zapisać:

$$E = \frac{Q\epsilon_0}{S} \quad (3)$$

Następnie obliczymy różnicę potencjałów między okładkami. Natężenie ma wartość stałą, zatem różnica potencjałów obliczona ze wzoru:

$$\Delta V = \int_a^b E(x)dx \quad (4)$$

przyjmie postać

$$\Delta V = \int_0^d E dx = \frac{Q\epsilon_0 d}{S} \quad (5)$$

Teraz korzystając z definicji obliczymy pojemność, dzieląc ładunek zgromadzony na okładkach przez różnicę potencjałów. Otrzymujemy wyrażenie:

$$C = \frac{S\varepsilon_0}{d} \quad (6)$$

Pojemność kondensatora płaskiego jest tym większa, im większa jest jego powierzchnia okładek, i im mniejsza odległość między nimi. Z tego względu w praktycznych rozwiązaniach często stosuje się kondensatory w postaci szpuli lub rolek z warstw przewodnika, rozdzielonych cienką warstwą izolatora. Mała grubość warstwy izolatora zapewnia wysoką pojemność, ale w przypadku wad materiału z którego jest wykonana grozi przebiciem układu – niekontrolowanym przepływem ładunku pomiędzy okładkami.

Dielektryki

Jeśli pomiędzy okładki naładowanego kondensatora płaskiego wsuniemy płaską, ściśle przylegającą do nich płytkę z dielektryka, zauważymy że różnica potencjałów zmniejszyła się, mimo że ładunek pozostał identyczny. Zatem po włożeniu płytki pojemność kondensatora wzrosła – możemy zgromadzić na okładkach więcej ładunku elektrycznego przy niższej różnicy potencjałów.

Wyjaśnienie obserwowanego efektu wiąże się z właściwościami elektrycznymi materiału, jaki umieszczamy między okładkami. W dielektrykach – izolatorach ładunek nie może się swobodnie przemieszczać. Może natomiast dochodzić do zjawisk polaryzacji – wytworzenia się dipoli elektrycznych. Dipole takie, złożone z ładunku dodatniego i ujemnego, pod wpływem pola ustawiają się zgodnie z kierunkiem działającej siły. Ładunek ujemny dipolu jest przyciągany, a dodatni odpychany. Tak zorientowane dipole wytwarzają własne pole elektryczne – jego kierunek jest przeciwny do kierunku pola zewnętrznego. Tłumaczy to, dlaczego po włożeniu dielektryka do wnętrza kondensatora spada wartość różnicy potencjałów między okładkami – jak wiemy, w kondensatorze płaskim napięcie między okładkami jest proporcjonalne do natężenia pola wewnątrz kondensatora. Natężenie to jest mniejsze o wartość natężenia wytworzonego przez dipole.

Wpływ dielektryka na wartość napięcia i pojemność możemy scharakteryzować podając wartość jego względnej przenikalności dielektrycznej ε . Określa ona, ile razy natężenie pola elektrycznego w obszarze wypełnionym dielektrykiem jest niższe od natężenia pola elektrycznego w próżni. W przypadku kondensatora szczelnie wypełnionego dielektrykiem definiuje również, ile razy jego pojemność jest wyższa od pojemności kondensatora próżniowego.

$$C = \frac{S\varepsilon_0\varepsilon}{d} \quad (7)$$

Łączenie kondensatorów

Łącząc dwa kondensatory szeregowo – okładka naładowana znakiem „+” jednego kondensatora jest połączona z okładką naładowaną znakiem „-” drugiego z nich otrzymujemy

jednakowy ładunek zgromadzony na okładkach obu kondensatorów. Całkowita różnica potencjałów występująca pomiędzy zaciskami układu rozkłada się w takim przypadku na oba kondensatory. Jeśli dobierzemy kondensator zastępczy – czyli taki, który dla podanej różnicy potencjałów zgromadzi identyczny ładunek – jego wartość wyrażona będzie wzorem:

$$\frac{1}{C_Z} = \sum_i \frac{1}{C_i} \quad (8)$$

Jeśli połączymy ze sobą szeregowo dwa kondensatory o wartości $C = 2 \text{ mF}$ każdy, to pojemność zastępcza układu wyniesie 1 mF – jest zatem mniejsza niż pojemność każdego z kondensatorów.

Łącząc kondensatory równolegle, ustalamy identyczną wartość różnicy potencjałów między okładkami. Ponieważ na każdym z kondensatorów możemy przy danym napięciu zgromadzić określony ładunek Q , zgromadzony w takim połączeniu ładunek będzie sumą ładunków na obu kondensatorach. Zatem pojemność zastępcza układu będzie sumą pojemności kondensatorów:

$$C_Z = \sum_i C_i \quad (9)$$

Energia kondensatora

Wspominaliśmy już, że ładując kondensator należy wykonać pracę nad ładunkiem elektrycznym. Obliczmy wartość tej pracy, wykonanej przy przenoszeniu ładunku z jednej okładki na drugą. Aby to zrobić, musimy pokonać różnicę potencjałów:

$$W = Q \cdot \Delta V = Q \cdot U \quad (10)$$

Różnica potencjałów jest jednak zależna od ładunku – aby otrzymać jawną zależność, skorzystamy z definicji pojemności. Otrzymujemy:

$$W = \int V dq = \int \frac{q}{C} dq = 1/C \int q dq = \frac{Q^2}{2C} = \frac{CU^2}{2} = \frac{QU}{2} \quad (11)$$

Energia ta jest zgromadzona w postaci pola elektrycznego. Dla kondensatora płaskiego możemy wyliczyć jej gęstość na jednostkę objętości:

$$\rho = \frac{CU^2}{2} \cdot \frac{1}{S \cdot d} = \frac{S\epsilon_0 \cdot E^2 \cdot d^2}{2d^2 S} = \frac{E^2 \epsilon_0}{2} \quad (12)$$

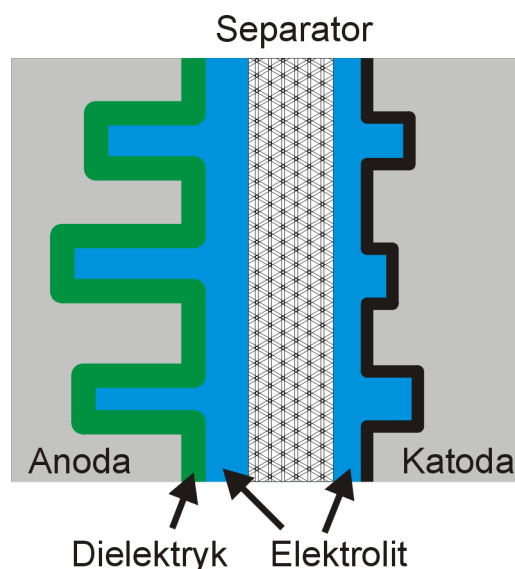
Energia zależy od kwadratu natężenia pola elektrycznego. Powyższy wzór możemy zastosować nie tylko dla kondensatora, ale dla dowolnego pola elektrycznego.

Superkondensatory

Kondensator elektrolityczny

Pojemność kondensatora płaskiego jest tym większa, im mniejsza jest odległość między okładkami. Odległość ta jest ograniczona przez względy mechaniczne i elektryczne

konstrukcji kondensatora. Sposobem na ograniczenie grubości obszaru rozdzielającego ładunki przeciwnych znaków jest zastosowanie kondensatora elektrolitycznego. W rozwiązaniu tym ładunki jednego znaku znajdują się na metalowej okładce pokrytej cienką warstwą dielektryka, podczas gdy ładunki przeciwnego znaku mogą swobodnie poruszać się w elektrolicie. W procesie ładowania kondensatora wędrują one zatem w pobliże warstwy dielektryka – drugą z okładek kondensatora staje się zatem powierzchnia elektrolitu. Stosując elektrody o rozwiniętej powierzchni uzyskiwane na drodze wytrawiania (patrz Rys. 1) można dodatkowo zwiększyć powierzchnię okładek, nawet 100 razy w stosunku do elektrody gładkiej. Rozwiązanie takie nie byłoby możliwe w przypadku tradycyjnego kondensatora płytkowego, dla którego zagłębienia w powierzchni zwiększają lokalny dystans między okładkami, a więc zmniejszają pojemność.



Rys. 1. Schemat przekroju kondensatora elektrolitycznego.

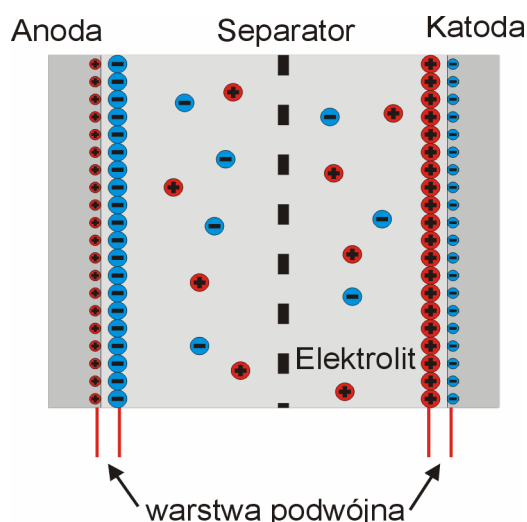
W najczęściej stosowanych kondensatorach z aluminiową anodą (patrz rysunek) jest ona pokryta warstwą Al_2O_3 . Wartość względnej przenikalności dielektrycznej tego materiału wynosi około 7, a obecnie stosowane technologie pozwalają na otrzymywanie grubości warstwy poniżej 100 nm. Stosuje się również elektrody metaliczne z tantalu lub niobu, pokryte warstwami tlenków tych metali. Zaletą jest wyższa wartość stałej dielektrycznej (około 20) i lepsza stabilność niż dla układów opartych na aluminium. Jako elektrolit można stosować roztwory wodne, które niestety w typowych warunkach pracy kondensatora ulegają parowaniu. Używane są także słabe kwasy z dodatkiem odpowiednich soli, lub rozpuszczalniki organiczne. Porowaty separator nasączony elektrolitem pozwala na transport jonów, chroniąc jednocześnie metaliczne elektrody przed zwarcieniem.

Zaletami kondensatorów elektrolitycznych są ich niewielkie rozmiary i cena, niewielki opór elektrolitu oraz stosunkowo wysokie wartości pojemności w porównaniu do kondensatorów z wypełnieniem dielektrycznym (do 0.1F). Wadami są konieczność zachowania właściwej polaryzacji, oraz zjawiska degradacji (szczególnie parowania) elektrolitu oraz powierzchni

elektrod. Ze względu na dużą (w porównaniu z innymi typami kondensatorów) upływność naładowane kondensatory elektrolityczne stopniowo tracą zgromadzony na nich ładunek.

Superkondensator

W przypadku urządzeń nazywanych superkondensatorami również wykorzystujemy elektrolit, aby zapewnić zbliżenie się ładunku w postaci jonów na jak najmniejszą odległość do powierzchni elektrody (Rys 2). Na elektrodzie nie ma jednak warstwy izolatora i znajduje się ona w bezpośrednim kontakcie z elektrolitem. Pozwala to na osiągnięcie jeszcze mniejszej odległości pomiędzy ładunkiem znajdującym się po stronie elektrolitu, a ładunkiem na elektrodzie. W takiej sytuacji gromadzenie ładunku, czyli ładowanie kondensatora, może następować na skutek dwóch procesów: elektrostatycznego wytwarzania **warstwy podwójnej** lub elektrochemicznej adsorpcji jonów z przeniesieniem ładunku na elektrodę. Ten drugi efekt nazywamy **pseudopojemnością**, a kondensator- pseudokondensatorem. Możliwe jest również wytworzenie superkondensatora, w którym udział tych dwu procesów w gromadzeniu ładunku jest porównywalny do siebie, i taki układ nazywamy superkondensatorem **hybrydowym**.

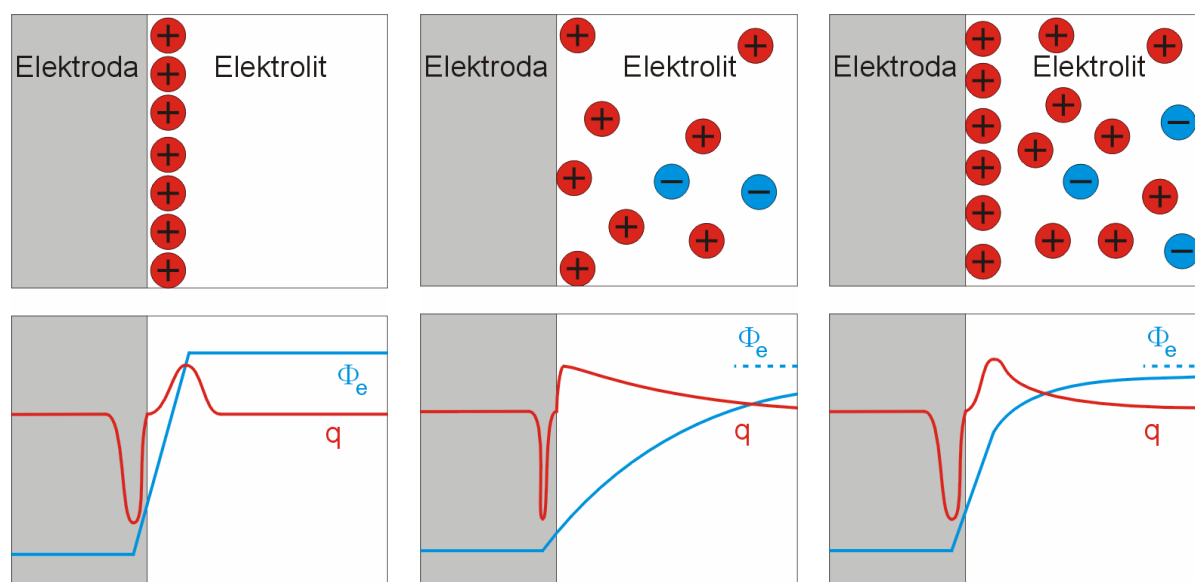


Rys. 2. Schemat budowy superkondensatora elektrostatycznego.

Warstwa podwójna

Warstwa podwójna wytwarza się, gdy wędrujące pod wpływem pola elektrycznego w elektrolicie jony docierają do granicy elektroda/elektrolit. Użycie tak zwanej **elektrody blokującej** w stosunku do danego rodzaju jonów powoduje, że jony gromadzą się po stronie elektrolitu, wytwarzając ciekłą warstwę ładunku. Przez elektrodę blokującą rozumiemy materiał, dla którego nie następuje wejście jonu w strukturę materiału elektrody. Dla odróżnienia elektrody odwracalne to takie, dla których dany jon może wytworzyć silne wiązania z materiałem elektrody i wnikać w jego strukturę.

Spotykane są różne modele warstwy podwójnej. Stosunkowo prosty **model Helmholtza** zakłada, że jony są ciasno upakowane w pobliżu powierzchni elektrody idealnie blokującej elektrody. Efektywna szerokość warstwy jest zatem rzędu promienia jonowego (np. dla jonów litu 0.076 nm), co teoretycznie pozwala na uzyskiwanie bardzo dużych wartości pojemności elektrycznej takiej warstwy. W obszarze warstwy potencjał zmienia się liniowo. Nieco bardziej złożony model **Guoy'a-Chapmana** uwzględnia fakt, że wartość pojemności warstwy podwójnej zależy od koncentracji jonów i wartości potencjału. W modelu tym w obszarze złącza występuje obszar dyfuzyjny, co wiąże się z pewnym rozkładem gęstości ładunku. Wartości potencjału maleją wykładniczo w funkcji odległości od elektrody. Model **Sterna** łączy dwa opisane powyżej – występuje w nim zarówno warstwa jonów w pobliżu elektrody, jak i znajdujący się za nią obszar dyfuzyjny. Warto zauważyć, że często jony znajdują się w otoczeniu cząsteczek rozpuszczalnika, które nie pozwalają im zbliżyć się do granicy elektrolitu, a tym samym zwiększają szerokość warstwy podwójnej.



Rys. 3. Modele warstwy podwójnej, od lewej: Helmholtza, Guoy'a-Chapmana, Sterna. Dolny rysunek obrazuje rozkład gęstości ładunku i potencjału w obszarze warstwy podwójnej.

Adsorpcja fizyczna i pseudopojemność

W niektórych przypadkach elektroda nie zachowuje się jak idealnie blokująca. Gromadzące się przy jej powierzchni jony nie ulegają jednak wbudowaniu w strukturę materiału i nie wytwarzają z nią silnych wiązań chemicznych, ale dochodzi do przeniesienia jedynie ich ładunku. Proces taki nazywamy **adsorpcją fizyczną**. Z chemicznego punktu widzenia odpowiada on reakcji typu redox, ale bez wytwarzania wiązań. W procesie ładowania kondensatora, ładunek jonów jest przenoszony w wyniku takich reakcji na elektrodę. W procesie rozładowania elektroda oddaje ładunek do jonu, pozwalając na jego powrót do roztworu (jest to odpowiednik procesu rozpuszczania metalicznych elektrod w roztworze znanego dla ogniw galwanicznych). Warto wspomnieć, że za opis zjawisk adsorpcji fizycznej zachodzących w warstwach podwójnych w roku 1992 R.A. Marcus otrzymał nagrodę Nobla.

Podczas ładowania tego typu układu, nazywanego **pseudokondensatorem**, obserwowane są przebiegi prądowo-napięciowe podobne jak dla elektrochemicznych procesów typu redox.

Budowa superkondensatorów

Szczególne zdolności superkondensatorów do gromadzenia ładunku elektrycznego są związane z właściwościami materiałów użytych do ich konstrukcji. W przypadku materiałów elektrodowych pożądanymi cechami są duża powierzchnia, wysoka przewodność elektryczna, stabilność chemiczna i termiczna oraz odpowiednie właściwości mechaniczne. Często stosowane są materiały posiadające w strukturze mikro- lub nanoskopowe pory. Małe rozmiary porów pozwalają jonom wyrwać się z „otoczki” cząsteczek rozpuszczalnika i zbliżyć się do elektrod. W technologii otrzymywania materiałów elektrodowych korzysta się zatem często z osiągnięć nanotechnologii.

Do superkondensatorów elektrostatycznych najczęściej używa się elektrod węglowych, otrzymywanych w różnych geometriach: nici, włosków, nanorurek a także warstw grafenowych. Jest to rozwiązanie tanie, wydajne w produkcji, i pozwalające otrzymywać układy o niezwykle rozbudowanej powierzchni, tysiące razy większej niż powierzchnia gładkich elektrod. Istotną wadą elektrod węglowych jest ich mała stabilność w obecności tlenu. Do produkcji pseudokondensatorów stosuje się najczęściej elektrody z tlenków metali – jako przykłady można wymienić RuO_2 , TiO_2 , VO_2 , MoO_2 . Dla przykładu, reakcję fizycznej adsorpcji jonów wodorowych zachodzącą na powierzchni elektrody rubidowej można zapisać jako:



W ostatnim czasie próbuje się z powodzeniem stosować w superkondensatorach elektrody z polimerów przewodzących elektronowo, lub kompozytowe elektrolity z tlenków metali na osnowie polimerowej.

Jako elektrolity stosuje się często materiały sprawdzone już w ogniwach litowo-jonowych lub ogniwach paliwowych. Są to np. polimery przewodzące jonowo, oparte głównie na polieterach. Spotykane są również superkondensatory z elektrolitem z tak zwanej cieczy jonowej – amorficznej soli o nieuporządkowanej strukturze pozwalającej na efektywny transport ładunku.

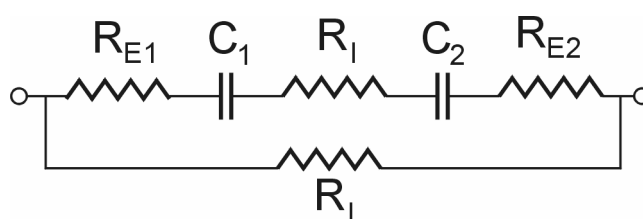
Właściwości i zastosowania superkondensatorów

Superkondensatory wyróżniają wysokie wartości uzyskiwanych pojemności, nawet dziesiątki lub tysiące Faradów. Możliwe jest również łączenie wielu superkondensatorów, wymaga ono jednak stosowania specjalnych układów elektronicznych do kompensacji różnic ich charakterystyk. W porównaniu z nowoczesnymi ogniwami wielokrotnego ładowania, np. Li-ion superkondensatory osiągają mniejsze wartości gęstości energii w przeliczeniu na kg. W przypadku ogniw można osiągać gęstości rzędu 100 Wh/kg, podczas gdy dla superkondensatorów – co najwyżej 10 Wh/kg. Superkondensatory pozwalają jednak na

przeprowadzenie szybkiego procesu ładowania i rozładowania, co nie jest możliwe w przypadku ogniw galwanicznych. Porównanie gęstości mocy w przeliczeniu na kg masy urządzenia ujawnia ich znaczną przewagę w tym zakresie – superkondensatory mogą dostarczyć maksymalną moc około 1000 kW z kg masy urządzenia, podczas gdy ogniwa typu Li-ion tylko 100 kW. Należy zauważyć, że dla ogniw typu Li-ion praca z maksymalną mocą skraca żywotność ogniwa, podczas gdy niektóre typy superkondensatorów mogą być poddawane wielokrotnym cyklom „głębokiego” rozładowania bez zmiany parametrów użytkowych. Superkondensatory są stosunkowo odporne na efekty starzenia, i mogą pracować bez usterek przez setki tysięcy cykli ładowania i rozładowania. Czyni je to znacznie bardziej niezawodnym źródłem energii, niż ogniwa galwaniczne i paliwowe.

Ograniczeniem wpływającym na możliwości stosowania superkondensatorów jest niskie napięcie ładowania, zawierające się zwykle w zakresie pomiędzy 2V a 4V. Efekt ten jest związany z możliwością rozkładu elektrolitu, lub wyzwoleniem niepożądanych reakcji chemicznych na styku elektroda/elektrolit. Superkondensatory można łączyć szeregowo w celu podwyższenia napięcia pracy całego układu, w ten sposób zwiększa się jednak jego wewnętrzny opór.

Prosty schemat zastępczy superkondensatora został przedstawiony na Rys. 4. Zawarte w nim kondensatory odpowiadają pojemnościom warstw podwójnych przy jednej i drugiej elektrodzie. Oporniki odpowiadają oporom, jakie występują przy transporcie ładunku na elektrodach, oraz w elektrolicie. Dodatkowo, w gałęzi połączonej równolegle z resztą obwodu znajduje się opornik modelujący upływność urządzenia. W przypadku większości superkondensatorów wartości upływności są stosunkowo niewielkie, zatem opór ten przyjmuje znaczne wartości. Ponadto należy pamiętać, że opór ten stosowany jest jedynie jako model pewnego zjawiska, które w rzeczywistości ma złożony i nieliniowy charakter odpowiedzi prądowo-napięciowej.



Rys. 4. Obwód zastępczy superkondensatora. Pojemności warstw podwójnych oznaczone są jako C_1 i C_2 . Opory R_{E1} i R_{E2} oznaczają opory elektrod, opór R_1 – opór wewnętrzny elektrolitu, opór R_L modeluje upływność kondensatora.

Superkondensatory stosowane są obecnie głównie w urządzeniach, gdzie niezbędne jest dostarczenie lub odebranie od źródła „impulsu” mocy. Dobrym przykładem jest napęd samochodów elektrycznych i hybrydowych z układem odzyskiwania energii z hamowania. W przypadku hamowania samochodu osobowego o masie 1000 kg z prędkości 50 km/h do zatrzymania w ciągu 10 sekund, wyzwolana jest moc około 10 kW. Naładowanie ogniw

napięciem 12 V wymagałoby w tym przypadku zastosowania natężenia o wartości przekraczającej 700A, co spowodowałoby natychmiastowe uszkodzenie akumulatora. W przypadku superkondensatora, odebranie takiej mocy nie stanowi problemu, a po hamowaniu układ elektroniczny automatycznie rozpoczyna powolne ładowanie akumulatora z zasobów energii zgromadzonych w superkondensatorze. Inne przykłady zastosowań to układy rozruchu silnika „start-stop”, podtrzymywanie napięcia w sieciach energetycznych, a nawet napęd pojazdów komunikacji miejskiej.

Wyznaczanie charakterystyki superkondensatora

W ćwiczeniu laboratoryjnym badany będzie proces ładowania, a następnie rozładowania kondensatora. Na podstawie wykonanych pomiarów, przeprowadzonych w warunkach zbliżonych do określonych międzynarodową normą IEC wyznaczone zostaną najważniejsze parametry charakteryzujące kondensator. Na tej podstawie będzie można zdefiniować optymalne warunki dla zastosowania danego typu superkondensatora.

Wyznaczanie pojemności i oporu wewnętrznego

Metody wyznaczania charakterystycznych parametrów superkondensatora – pojemność i opór wewnętrzny opisują **normy IEC** (International Electrotechnical Commission) o numerach 62391-1, 62391-2 oraz 62576 [źródło: materiały energy caps: www.energycaps.eu]. Oparte są one na metodzie pomiaru napięcia podczas **ładowania i rozładowania** kondensatora stałym prądem (Rysunek 5).

Proces możemy podzielić na następujące fazy:

1. Ładowanie kondensatora przy stałej wartości prądu. Proces ten jest przerywany po osiągnięciu określonej wartości napięcia.
2. Naładowany kondensator zostaje odłączony od źródła prądowego na 30 minut. Wykonywany jest pomiar napięcia.
3. Rozładowanie kondensatora stałym prądem.

Metoda wyznaczania pojemności jest następująca: na krzywej rozładowania (faza 3) znajdujemy punkty odpowiadające $V_1=90\%$ oraz $V_2=70\%$ wartości napięcia V_R dla fazy 2 (zakładając, że napięcie to ma stałą wartość). Na podstawie czasu, który jest potrzebny do rozładowania kondensatora od wartości napięcia V_1 do wartości napięcia V_2 obliczamy pojemność:

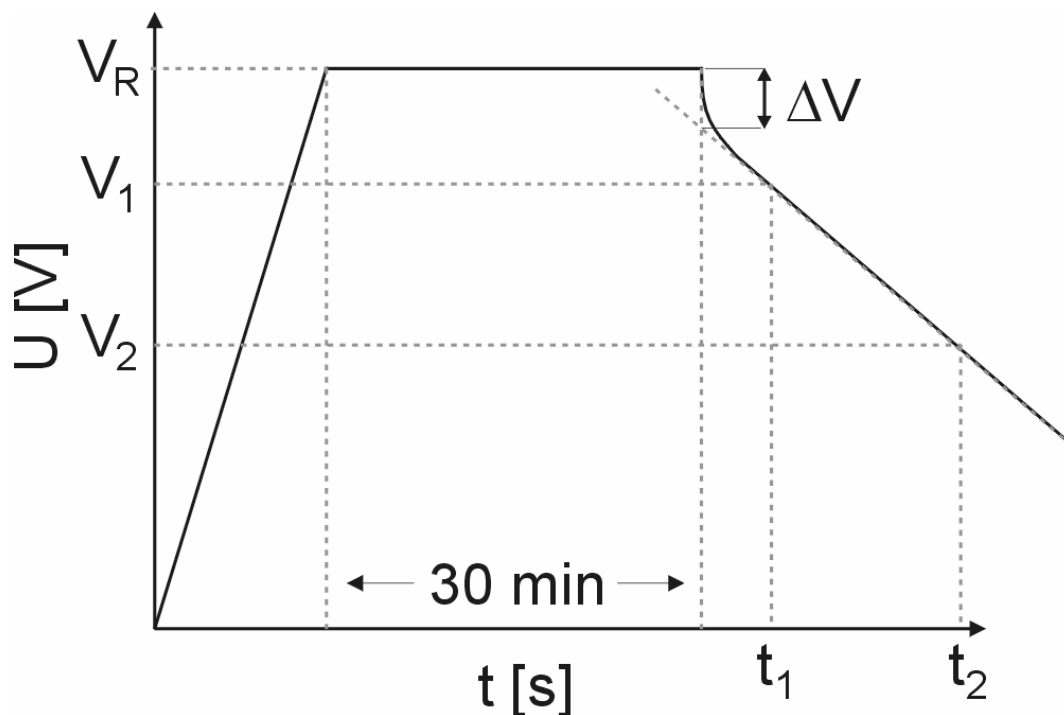
$$C = \frac{I_r \Delta t}{\Delta V} = \frac{I_r (t_2 - t_1)}{V_1 - V_2} \quad (14)$$

gdzie I_r oznacza prąd rozładowania.

Wartość oporu wewnętrznego kondensatora R można wyznaczyć na podstawie spadku napięcia, następującego w początkowej fazie procesu rozładowania kondensatora. Jest to stosunkowo szybki proces o nieliniowym przebiegu, i dlatego wygodnie jest korzystać z metody ekstrapolacji. Liniową zależność napięcia od czasu, obserwowaną dla rozładowania

kondensatora stałym prądem w fazie 3 przedłużamy i znajdujemy wartość napięcia dla czasu rozpoczęcia rozładowania. Otrzymaną różnicę potencjałów ΔV wykorzystujemy do obliczenia oporu R :

$$R = \frac{\Delta V}{I_r} \quad (15)$$



Rys. 5. Wyznaczanie pojemności superkondensatora oraz oporu wewnętrznego na podstawie wykresu czasowej zależności napięcia w procesie ładowania i rozładowania według normy IEC.

Zgodnie z normą IEC, wartości natężeń prądów ładowania i rozładowania powinny być zbliżone do następujących wartości:

$$I_c = \frac{V_R}{38R} \quad (16)$$

$$I_r = \frac{V_R}{40R} \quad (17)$$

Odpowiedni dobór tych parametrów jest oczywiście możliwy, jeśli znamy przybliżoną wartość oporu kondensatora, lub badamy wiele kondensatorów o zbliżonych parametrach.

Badanie upływności

Jeszcze jednym istotnym parametrem charakteryzującym kondensator jest upływność. Naładowany kondensator ulega stopniowemu samorozładowaniu. Proces ten może mieć wiele różnych przyczyn, począwszy od niepożądanych reakcji następujących na elektrodach na skutek obecności w materiale zanieczyszczeń, przez dyfuzję jonów, do niezerowej przewodności elektronowej elektrolitu. Pomiar **prądu upływności** stanowi złożony problem,

ponieważ wymaga albo zastosowania woltomierza o bardzo dużym oporze wewnętrznym (takim by prąd przepływający przez miernik był mniejszy niż prąd upływności), albo wykonywania krótkich pomiarów w długim odstępie czasowym, tak by straty energii w trakcie pomiaru były wielokrotnie mniejsze niż straty na skutek upływności.

Jeżeli upływność kondensatora wynika głównie z niepożądanych procesów redox zachodzących na elektrodach, na skutek obecności zanieczyszczeń w materiale elektrody lub elektrolitu, zależność czasowa napięcia naładowanego kondensatora ma charakter **wykładniczy**:

$$U(t) = U_0 e^{-\lambda t} \quad (18)$$

W przypadku, w którym dominującym procesem powodującym rozładowanie superkondensatora jest dyfuzja jonów, spadek napięcia jest zależny od pierwiastka z czasu:

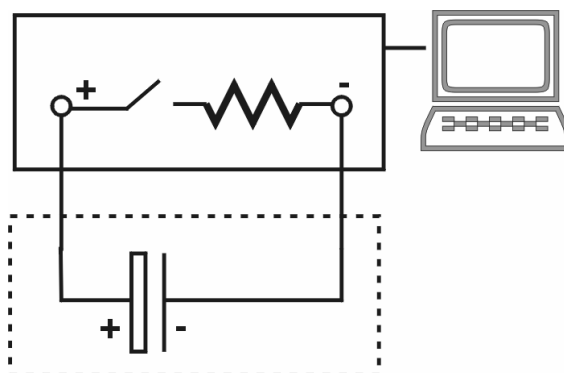
$$U(t) = U_0 - a\sqrt{t} \quad (19)$$

Zatem na podstawie wykresu zależności czasowej napięcia naładowanego kondensatora możemy określić dominujący typ procesów powodujących jego rozładowanie.

Układ pomiarowy

Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 6. W jego skład wchodzi:

- Sterowany elektronicznie układ do ładowania i rozładowania, wyposażony dodatkowo w klucz z opornikiem.
- Płytki z przymocowanym do niej kondensatorem i doprowadzeniami elektrycznymi,
- Komputer z programem sterującym.



Rys. 6 Układ pomiarowy

Układ do ładowania i rozładowania zapewnia utrzymanie stałej, zadanej wartości natężenia prądu. Przejście ze stanu ładowania do stanu rozładowania następuje automatycznie po zadaniu ujemnej wartości natężenia prądu. Stan pracy urządzenia jest wskazywany przez dwie diody: kolor zielony oznacza ładowanie, a kolor czerwony – rozładowanie. Jeśli żadna z diod się nie świeci, urządzenie utrzymuje zerową wartość natężenia prądu i działa jak woltomierz cyfrowy.

Ze względu na podatność superkondensatorów na uszkodzenia przy przyłożeniu odwrotnej polaryzacji, oraz spowodowane zbyt wysokim napięciem ładowania, program obsługujący układ wyposażono w automatyczne blokady działania w takich sytuacjach. Dla wartości napięcia zbyt wysokich lub dla wartości polaryzacji przeciwnej do fabrycznie ustalonej polaryzacji kondensatora układ przełącza się samoczynnie z trybu ładowania lub rozładowania w tryb pomiaru napięcia. W szczególnych przypadkach może to utrudniać pomiary. Dotyczy to szczególnie pierwszego podłączenia superkondensatora do układu, kiedy znajduje się on w stanie nieustalonym. Jeśli już na początku procesu ładowania lub rozładowania układ przełączy się w tryb pomiaru napięcia, należy zewrzeć superkondensator za pomocą klucza, i powtórzyć pomiar.

Ponieważ w momencie zwarcia superkondensatora natężenie prądu jest ograniczone tylko przez jego opór wewnętrzny i może osiągać znaczne wartości, klucz zawierający obwód został wyposażony w opornik ograniczający wartość natężenia. Zapobiega to uszkodzeniu klucza.

Pomiary można wykonywać w trybie automatycznym (program **supercap**) – zrealizowane zostaną wszystkie trzy fazy cyklu ładowania i rozładowania; lub w trybie sterowania ręcznego (program **msupercap**). W trybie sterowania ręcznego, po wpisaniu zerowego natężenia prądu przyrząd działa jak woltomierz.

Wykonanie ćwiczenia

1. Podłączamy wybrany zestaw z superkondensatorem do urządzenia. Należy zachować odpowiednią polaryzację przewodów.
2. Jeśli klucz zestawu nie był zwarty (pozycja „R”), zewrzeć go na minimum 2 minuty aby rozładować superkondensator.
3. Włączyć komputer i uruchomić program pomiarowy supercap.
4. W przypadku pomiarów w trybie automatycznym w programie supercap, z zestawu odczytać właściwe wartości prądu ładowania, rozładowania, wartość napięcia do którego ma być naładowanych kondensator, lub poprosić prowadzącego o podanie tych wartości.
5. Pozostałe wartości (czas trwania pomiaru, częstość próbkowania itp.) uzgodnić z prowadzącym ćwiczenie. Przed przystąpieniem do pomiaru należy poprosić prowadzącego o sprawdzenie poprawności podłączenia i konfiguracji parametrów.
6. W menu „pomiary” wpisać i zatwierdzić nazwę pliku z wynikami. Okno pomiarowe pokaże się automatycznie.
7. Rozpocząć pomiary. W trybie automatycznym pomiary obejmują cały cykl ładowania i rozładowania. W trybie ręcznym należy inicjować po kolei poszczególne fazy cyklu i zapisywać wyniki do oddzielnych plików.
8. W zależności od wariantu wykonywania ćwiczenia, powtarzamy pomiary dla innego kondensatora lub dla innych wartości zadanych parametrów. Każdorazowo należy rozładować kondensator po zakończeniu pomiaru.

9. Po zakończeniu pomiarów zamykamy klucz zwierający, aby kondensator mógł ulec rozładowaniu.

* Dodatkowo w ćwiczeniu istnieje możliwość badania rozładowania kondensatora przez klucz zwierający. W tym celu przed zwarciem klucza należy uruchomić program do ręcznego sterowania pomiarem msupercap i wpisać niezbędne parametry (prąd ładowania ustawiamy na „0” aby przyrząd pracował w trybie woltomierza). Następnie uruchamiamy pomiar i zamykamy klucz. Zaobserwowana zależność napięcia od czasu powinna mieć charakter wykładniczy. Po wykonaniu linearyzacji danych oraz dopasowania prostej metodą najmniejszej sumy kwadratów można wyznaczyć stałą czasową procesu rozładowania, a na jej podstawie – znając wyznaczoną w ćwiczeniu pojemność kondensatora oraz opór wewnętrzny kondensatora – wartość oporu połączonego w szereg z kluczem.

Analiza danych:

1. Zaimportować plik dotyczący pierwszej fazy cyklu pomiarowego (ładowanie) do programu Origin i wykonać wykres.
2. Na wykresie określić zakres, w którym zależność jest w przybliżeniu liniowa, i wykonać dopasowanie metodą najmniejszej sumy kwadratów. Określić współczynnik nachylenia prostej i niepewność jego wyznaczenia. W przypadku w którym charakter zależności będzie mocno odbiegał od liniowego, można zastosować szacowanie współczynnika nachylenia na podstawie dwóch punktów na wykresie, po konsultacji z prowadzącym.
3. Na podstawie dopasowania obliczyć pojemność kondensatora i niepewność jej wyznaczenia.
4. Zaimportować plik dotyczący drugiej fazy cyklu (pomiar napięcia na zaciskach kondensatora bez ładowania) do programu Origin i wykonać wykres.
5. Określić jaki całkowity spadek napięcia nastąpił w ciągu drugiej fazy cyklu pomiarowego. Porównać uzyskaną wartość z możliwym spadkiem napięcia związanym z oporem wejściowym urządzenia pomiarowego i sformułować odpowiednie wnioski.
6. Określić typ zależności czasowej napięcia i dominujący proces powodujący rozładowanie kondensatora. W tym celu należy dokonać linearyzacji zależności czasowej napięcia dla fazy 2: wykonać wykres $\ln(U)$ w funkcji czasu, oraz U w funkcji $t^{1/2}$. Dla obu wykresów wykonać dopasowanie prostej metodą najmniejszej sumy kwadratów. Porównać jakość dopasowania w obu przypadkach. Wyznaczyć charakterystyczne parametry opisujące zależność czasową oraz ich niepewności. Uwaga: czas początkowy fazy 2 należy w obliczeniach przyjąć jako „0”.
7. Zaimportować plik dotyczący trzeciej fazy cyklu (rozładowania) do programu Origin i wykonać wykres.
8. Wyznaczyć pojemność kondensatora dwiema metodami: zgodną z normą IEC oraz na podstawie współczynnika nachylenia prostej wyznaczonego metodą najmniejszej

sumy kwadratów. W pierwszym wypadku jako wartość napięcia VR przyjąć ostatnią wartość zmierzoną w cyklu 2. W drugim przypadku należy na wykresie wybrać zakres, w którym zależność ma charakter w przybliżeniu liniowy.

9. Przeprowadzić analizę niepewności w obu metodach.
10. Na podstawie początkowego spadku napięcia, korzystając z metody ekstrapolacji opisanej w instrukcji obliczyć wartość oporu wewnętrznego kondensatora i oszacować niepewność jej wyznaczenia.
11. Porównać wartości pojemności wyznaczone dla ładowania i rozładowania.
12. Wykonać zbiorczy wykres obrazujący cały cykl pomiarowy.

Pytania kontrolne

1. Oszacuj, jaka wartość powierzchni kondensatora jest potrzebna do uzyskania pojemności 1mF dla kondensatorów: próżniowego płaskiego o odległości 0.1mm między okładkami, elektrolitycznego o grubości warstwy tlenku glinu 1um oraz superkondensatora z warstwą podwójną o grubości 0.1 nm.
2. Wymień podobieństwa i różnice kondensatorów elektrolitycznych i superkondensatorów.
3. Wymień i krótko scharakteryzuj modele warstwy podwójnej, sporządź rysunki obrazujące układ jonów w pobliżu elektrody w każdym z nich.
4. Wyjaśnij podstawy fizyczne zjawiska pseudojemności i opisz zasadę działania kondensatora opartego na tym zjawisku.
5. W jakich zastosowaniach najlepiej sprawdzą się: ogniwo wielokrotnego ładowania, ogniwo paliwowe, superkondensator?

Exercise no 16

Supercapacitors as energy storage devices

Storage of electrical energy

Dwindling resources of fossil fuels and rising energy costs are becoming one of the most significant problems of global economy. Therefore, ways of saving energy as well as novel “green” energy sources have to be developed. Renewable energy sources, such as solar, wind, rivers and tides grow in importance. Harvesting energy is only the first step in a complex process, which involves distribution, storage and conversion of energy. Each of these steps can involve losses, which decrease efficiency of the whole process.

Charging of capacitor by separation of opposite charges is a way of energy storage known since the first experiments with electricity. So called Leiden jars, manufactured by covering of two sides of a glass bottle with metal foil, were already known in late XVIII century. However, their efficiency as energy storage devices, taking into account dimensions and weight, was rather poor. The galvanic cells, invented by Alessandro Volta soon replaced capacitors as a power source for portable devices. However, the capacitors were commonly used in electronic devices, and therefore their design and manufacturing methods have been constantly improved. Invention of an electrolytic capacitor by Karol Pollak in 1886, and first works on supercapacitors in the sixth decade of XX century allowed to significantly improve the energy density, and therefore also to use the capacitors as a power source for portable devices. Nowadays, research and production of supercapacitors constitute one of rapidly growing branches of science and technology

Capacitors and capacitance

Let us imagine two neutral bodies. From one of them a small portion of charge is taken, and transported onto the other. Thus, these two bodies receive charge of identical value, but opposite sign. A difference of electrical potential has been also developed. If we try to transport another small portion of charge between those bodies, we will have to act against an electrostatic force – so, a work will have to be done. Therefore, charging of these bodies stores potential energy.

The amount of charge stored using the same potential difference may vary for different cases. The ratio of electrical charge to potential difference (voltage) is called capacitance, and the setup for energy storage – a capacitor.

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (1)$$

The unit of capacitance is one Farad – which corresponds to the charge of 1 coulomb stored using the potential difference of 1 volt. In practice, the values of capacitance are usually orders of magnitude lower. It is worth to notice, that most of elements used in electrical circuits can be ascribed a certain value of capacitance.

Parallel plate capacitor

This type of capacitor consists of two metal plates, arranged in parallel. One of them is charged with Q , the other one with $-Q$). The electrical field can be calculated using Gauss law:

The net electric flux through any closed surface is equal to the net electric charge enclosed within that closed surface times $1/\epsilon_0$

$$\int \vec{E} \cdot d\vec{s} = \frac{Q}{\epsilon_0} \quad (2)$$

For a parallel plate capacitor, if both plates are enclosed within the closed surface, the net charge within that surface becomes zero. Therefore, the electrical field outside the capacitor is almost zero. The only contribution to the field is observed on the boundaries of the plates, and is caused by finite size of the capacitor. This external field is usually orders of magnitude lower than the field inside the capacitor, and therefore can be neglected in calculations.

Let us choose a cuboid as a Gaussian surface, with one of the bases placed between the plates, and of the same size as capacitor plate. As stated above, the field outside and on the edges of the plates can be neglected. Therefore, a non-zero flux will be observed only for this plate, and hence the Gauss law can be written as:

$$E = \frac{Q\epsilon_0}{S} \quad (3)$$

Let us calculate the potential difference between the plates. The potential difference is calculated as:

$$\Delta V = \int_a^b E(x) dx \quad (4)$$

The field is constant, and therefore we obtain:

$$\Delta V = \int_0^d E dx = \frac{Q\epsilon_0 d}{S} \quad (5)$$

Now let us calculate the capacitance by dividing of charge by voltage between the plates:

$$C = \frac{S\epsilon_0}{d} \quad (6)$$

The capacitance of a parallel plate capacitor increases with increasing plate surface, and with decreasing distance between the plates. Therefore, such capacitors are often produced as rolls, with the plates divided by a thin layer of an insulator. Decreasing the thickness of an insulator allows to obtain higher capacitance, but can also cause the capacitor to short-circuit if the insulator material contains faults.

Dielectrics

If a tightly fitting dielectric plate is inserted between the plates of a charged capacitor, the voltage decreases, despite that the charge remains constant. Therefore, more charge can be stored using identical potential difference - the capacitance of the device increases in respect to vacuum capacitor, described above.

Such an effect can be explained by electrical properties of material, which has been inserted between the plates. In dielectrics the charge cannot move freely as in metals, but the material can be polarized by application of an external field. Dielectric materials contain dipoles – either intrinsic, or induced – which arrange according to the direction of external field. The negative charge of the dipole is pulled, and the positive pushed, which orients the dipole parallel to the field. The dipoles also create own electrical field, directed in opposite to the external field. Therefore, the net field inside the capacitor decreases. As we already know, the voltage between the plates is proportional to the value of electrical field, so it also decreases.

The influence of the dielectric on the voltage and capacitance can be quantified by the value of relative permittivity ϵ . This value defines, how many times the electrical field in the dielectric is smaller than the electrical field in vacuum. For a capacitor tightly filled with dielectric it also defines, how many times the capacitance of that capacitor is greater than that of vacuum capacitor of identical dimensions:

$$C = \frac{S\epsilon_0\epsilon}{d} \quad (7)$$

Connection of capacitors

For two capacitors linked in series – the positive plate of one capacitor is linked with negative plate of the other – the charge stored in these two capacitors is equal. The total voltage between the connections of this arrangement is divided between the two capacitors. The capacitance of an equivalent capacitor (capacitor which stores the same charge for a given voltage) is expressed as::

$$\frac{1}{C_z} = \sum_i \frac{1}{C_i} \quad (8)$$

For example, if two capacitors with a value $C = 2 \text{ mF}$ each are linked in a series, the equivalent capacitance is 1 mF – it is therefore lower than the capacitance of each of the capacitors.

For capacitors linked in parallel, the voltage between the plates is equalized. The charge of capacitors linked in parallel becomes the sum of charges stored on both capacitors. The equivalent capacitance of such arrangement becomes the sum of capacitances:

$$C_z = \sum_i C_i \quad (9)$$

Energy of capacitor

As already stated, charging of capacitor by transfer of charges from one plate to another requires work. This work is related to difference of potential between the plates: :

$$W = Q \cdot \Delta V = Q \cdot U \quad (10)$$

The potential difference depends, however, on the charge already stored on each plate. Therefore, in order to calculate work, we have to apply the integral equation:

$$W = \int V dq = \int \frac{q}{C} dq = 1/C \int q dq = \frac{Q^2}{2C} = \frac{CU^2}{2} = \frac{QU}{2} \quad (11)$$

This energy is stored in the form of an electrical field. For a parallel plate capacitor, energy density can be calculated:

$$\rho = \frac{CU^2}{2} \cdot \frac{1}{S \cdot d} = \frac{S\epsilon_0 \cdot E^2 \cdot d^2}{2d^2S} = \frac{E^2 \epsilon_0}{2} \quad (12)$$

We can see that the energy depends on the square of electrical field. The equation above can be applied not only to the plate capacitor, but also for any constant electrical field.

Supercapacitors

Electrolytic capacitor

The capacitance of a parallel plate capacitor depends on the inverse of the distance between the plates. This distance is limited by mechanical and electrical considerations of the capacitor design. The distance of layer which separates the opposite charges can be used by application of an electrolytic capacitor. In this design, charges of one sign are stored on the surface of a metal plate covered with thin layer of dielectric. Charges of opposite sign can move within the electrolyte, which contacts the dielectric layer. During charging process these charge approach the dielectric layer – and the surface of the electrolyte becomes the second plate of capacitor. The surface of electrodes can be extended by etching – see Fig. 1, which allows to achieve area over 100 times greater than that of plain electrodes. Such a solution would not be effective for a traditional capacitor, for which the grooves in the surface would increase the local distance between the plates, and would decrease the capacitance.

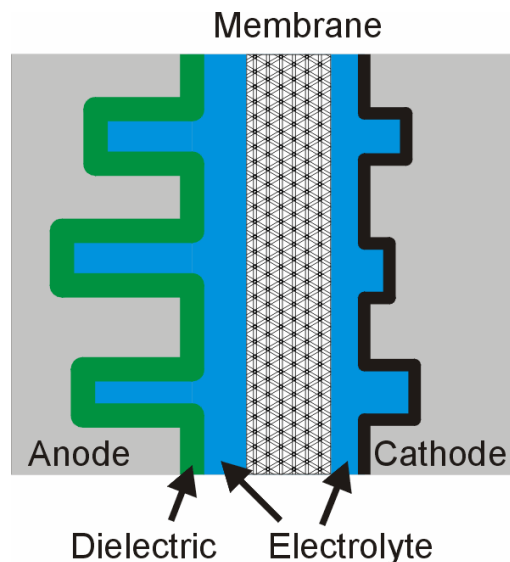


Fig. 1. Scheme of an electrolytic capacitor

For commonly used capacitors with aluminum anode, the anode is covered with a layer of Al_2O_3 . The value of dielectric permittivity of this material is around 7, and the production technology allows to obtain layers with a thickness below 100 nm. Tantal and niobium electrodes are also used, covered with oxides of these metals. An advantage of these materials is higher dielectric constant (about 20) as well as better stability than aluminum. As electrolytes, water solutions can be applied – which, however, tend to evaporate under typical working conditions. Weak acids with addition of appropriate salts, or organic solvents are also used. A porous membrane soaked with electrolyte allows the transport of ions, and prevents the electrodes from short-circuiting.

Electrolytic capacitors have the advantages of small size and low costs, low electrolyte resistance, and high values of capacitance (up to 0.1 F) in respect to plate capacitors with dielectric filler. The disadvantages are degradation of electrolyte (especially evaporation) as well as electrodes, and vulnerability to reverse polarization. The electrolytic capacitors also tend to self-discharge faster than other types of capacitors.

Supercapacitor

Devices called supercapacitors also employ electrolyte, which allows the ions to approach the electrode surface as close as possible (Fig. 2). However, the electrode is no longer covered with dielectric, and is in direct contact with electrolyte. This allows to achieve even smaller distance between charge on the electrolyte side, and the surface charge of the electrode.

Storage of charge during loading of supercapacitor can result from two processes: formation of an electrostatic **double layer**, or electrochemical adsorption of ions with transfer of charge onto the electrode. The second effect is called **pseudocapacitance**, and the device a pseudocapacitor. It is also possible to obtain a capacitor, in which these two processes have

a comparable contribution to storage of electrical charge – such a device is called a **hybrid** supercapacitor.

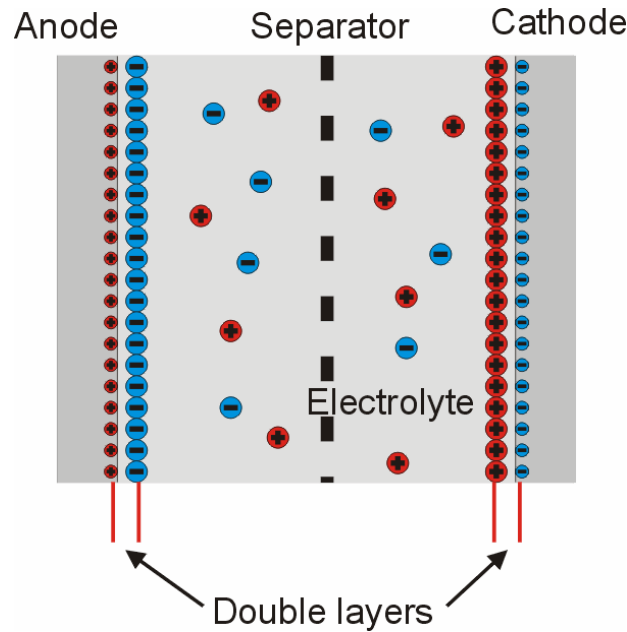


Fig. 2. Scheme of a electrostatic supercapacitor.

Double layer

When the ions, driven by the electric field, reach the electrolyte/electrode interface, they form a double layer. The electrode has to be **blocking** in respect to the ionic species (the ions do not create chemical bonds with electrode, and/or they do not intercalate into the structure of the material). Reversible electrodes (for example, metallic electrodes made of the same metal as the ion) allow creation of strong bonds between ions and electrode surface, and diffusion of ions into the electrode structure.

Different models of double layer can be found in literature. The simplest approach is that of **Helmholtz** – it assumes that the ions are tightly packed on the surface of an ideally blocking electrode. The effective thickness of the layer is limited only by the ionic radius (e.g. for lithium ions $r_i=0.076$ nm), which theoretically allows to obtain very high capacitance of such layer. Within the layer, the electrical potential changes in a linear way. Slightly more complex model of **Guoy-Chapman** considers also the fact that the value of double layer capacitance depends also on concentration of ions and value of the electrical potential. This model includes a diffusive layer, related to a certain distribution of charge density. The values of the potential decrease exponentially as the function of distance from the electrode. The model of **Stern** links the tow approaches described above – it includes both a layer of ions close to the electrode surface, and diffusive layer. It should be also stated that the ions are frequently accompanied by molecules of solvent, which do not allow them to directly approach the electrode, and therefore increase the thickness of the double layer.

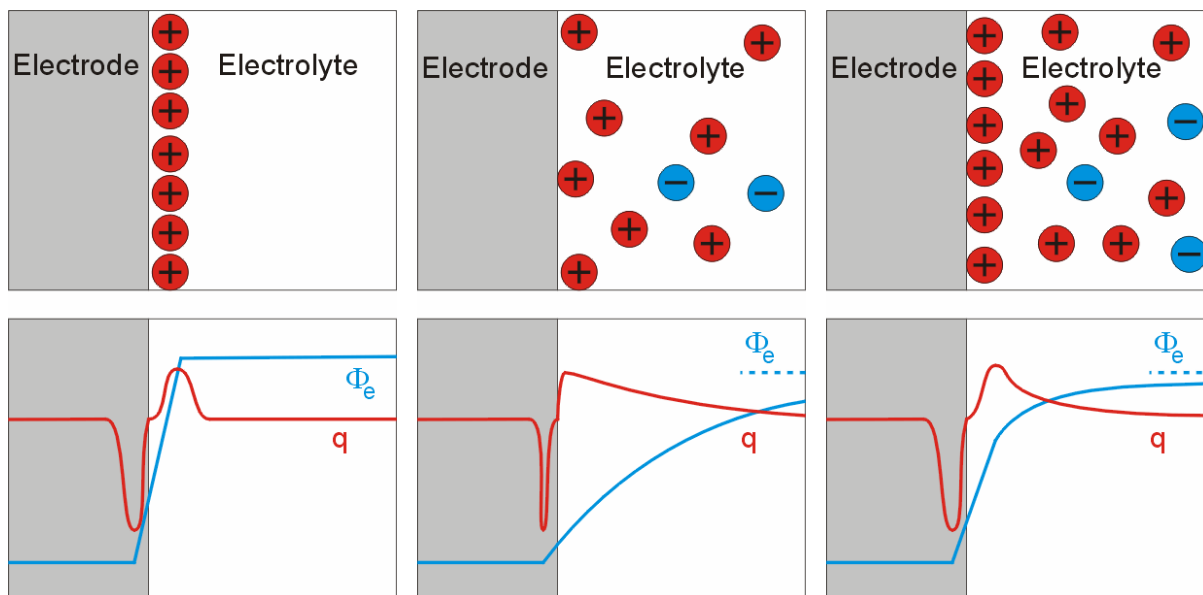


Fig. 3. Models of the double layer, from left: Helmholtz, Guoy-Chapman, Stern. The lower scheme shows the plots of charge density and potential as a function of distance.

Physical adsorption and pseudocapacitance

In some cases, the behavior of the electrode cannot be described as ideally blocking. The ions which approach its surface do not create strong chemical bonds with the electrode materials – instead, the electrical charge is transferred onto the electrode. Such a process is called **physical adsorption**. From chemical point of view it can be treated as a redox reaction, but without making any bonds.

During charging of the **pseudocapacitor**, the charge of the ions is transferred onto the electrode. The current-voltage curve of this process resembles that of galvanic cells, rather than that of a “classical” capacitor. Upon discharge, the charge is transferred back to the ion, which can subsequently return to the electrolyte (similarly as for dissolution of metallic electrodes in the electrolyte, known for galvanic cells). It is worth to mention, that description of this process taking place in the double layer was awarded Nobel prize in 1992 (R.A. Marcus).

Design of supercapacitors

The ability to store large amounts of electrical charge are directly related to properties of materials used for their assembly. In case of electrode materials, the desired properties are large surface area, high electrical conductivity, chemical and thermal stability, as well as appropriate mechanical characteristics. Frequently micro- or nano-porous materials are applied. Small size of the pores allows the ions to break to solvation “cage” and approach the electrodes more closely.

Electrostatic supercapacitors carbon electrodes are most frequently based on carbon electrodes, which can be obtained in different geometry: wires, nanotubes or graphene

layers. Carbon electrodes are efficient in production, low-priced and allow to obtain surface area thousands times higher than that of plain electrodes. The most significant disadvantage is their low stability in respect to oxygen. For production of electrodes for pseudocapacitors, metal oxides are usually used – for example RuO₂, TiO₂, VO₂, MoO₂. The reaction of physical adsorption of rubidium electrode can be denoted as:



Lately in pseudocapacitors electrodes made of electronically conductive polymers have been applied, or composite electrodes made of metal oxides on polymer matrix.

As electrolytes, materials which already found application in Li-ion cells or fuel cells are often used. These include for example polyether –based polymeric electrolytes, or so-called ionic liquids – amorphous salts with disordered structure which allows effective transport of charge.

Properties and applications of supercapacitors

Supercapacitors allow to obtain high values of electrical capacitance – even thousands of Farads. Such capacitors can be also linked in parallel or serial arrangements, which, however, requires dedicated electronic devices to compensate for differences in their individual characteristics. In comparison to modern rechargeable cells, the supercapacitors achieve smaller energy density per kg of weight. The Li-ion cells can reach energy density of 100 Wh/kg, whereas for supercapacitors a maximum of 10 Wh/kg can be obtained. However, the supercapacitors allow to perform fast charge and discharge cycles, which is not possible for galvanic cells. The power density is higher than that of Li-ion cells – 1000 kW/kg for supercapacitor, compared to 100 kW/kg for rechargeable cell. Moreover, when Li-ion cells are charged or discharged with maximum power, or subjected to a deep discharge, the total number of cycles for a given cell decreases. Supercapacitors can be subjected to deep and fast discharge and charge cycles, without the loss of performance. They are also resistant to ageing processes, and can work flawlessly for hundreds of thousands charge and discharge cycles. This makes them a more reliable power source than galvanic and fuel cells.

The applicability of supercapacitors is limited by low charge voltage, usually between 2 and 4V. This effect is related to possibility of electrolyte decomposition, or unwanted chemical reactions at the electrode/electrolyte interface. Supercapacitors can be linked in series in order to increase the operating voltage, which however increases the internal resistance of such circuit.

A simplified equivalent circuit of a capacitor has been shown in Fig. 4. Capacitors describe the capacitances of double layers at each of the electrodes. Resistors R_i, RE₁ and RE₂ correspond respectively to charge transport in electrolyte, and in the electrodes. Additional resistor R_L corresponds to the leakage current. For most supercapacitors, leakage current is low, so this element represents high values. It should be noted that this resistor is used only as a rough approximation of a complex process with a non-linear I/V dependence.

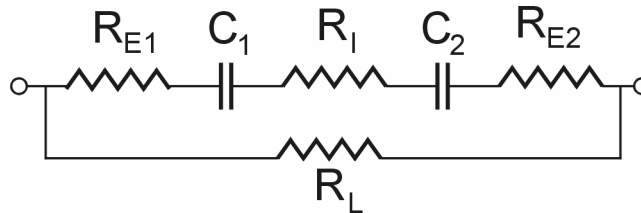


Fig. 4. Equivalent circuit for a capacitor. The capacitances of double layers are marked as C_1 and C_2 . Resistors R_{E1} i R_{E2} denote electrode resistance, opór R_i – internal resistance of electrolyte, R_L models leakage.

Supercapacitors are used mainly in devices which require high power, but for a limited time. A good example are electrical and hybrid vehicles, which recover the energy during braking process. Braking of a vehicle with mass of 1000 g from 50 km/h to a full stop in 10 seconds releases the power of 10 kW. Charging of galvanic cells with a voltage of 12V would require current of more than 700 A, which would damage the cells. For supercapacitors, such power is well within the operating range. After the braking, an electronic circuit automatically begins to load galvanic cells using energy stored in supercapacitors. Another good examples are “start-stop” systems for automotive engines and voltage retention systems for power lines. Recently, supercapacitors were successfully applied as a power source for public transport vehicles.

Characteristics of a supercapacitor

In this lab exercise, we will investigate the charging, and then the discharging of a capacitor. The conditions of the measurement will be close to these expressed by the international IEC standard. Basing on the obtained results we will estimate the most important parameters which describe the characteristics of a supercapacitor, and we will try to define the optimum range of operation conditions for this device.

Capacitance and internal resistance

The methods of calculation of two most important parameters describing a supercapacitor – capacitance and internal resistance – are described by **IEC standards** (International Electrotechnical Commission) 62391-1, 62391-2 and 62576 [source: energy caps-www.energycaps.eu]. They are based on measurements of voltage during charge and discharge of a capacitor using constant current (Fig 5).

This process can be divided into following phases:

1. Charging with constant current. This process is interrupted when the voltage reaches desired value V_R .
2. Charged capacitor is disconnected from the power source for 30 minutes. Voltage is measured.
3. Discharge of the capacitor with a constant current.

The method of calculation of capacitance is following: on the discharge curve (phase 3) we find points corresponding to $V_1=90\%$ and $V_2=70\%$ of the value of V_R for phase 2 (assuming constant voltage in phase 2). Basing on the time, required to discharge the capacitor from V_1 to V_2 the capacitance is calculated:

$$C = \frac{I_r \Delta t}{\Delta V} = \frac{I_r (t_2 - t_1)}{V_1 - V_2} \quad (14)$$

where I_r stands for discharge current.

The value of internal resistance R can be estimated by analyzing the voltage drop observed initially upon discharge (phase 3). This effect occurs rapidly and has a non-linear character, and therefore the most convenient method of analysis is extrapolation (Fig. 5). The linear dependence of voltage, observed for discharge with constant current in later stage of phase 3 is extended to the early stage of the discharge. A voltage corresponding to the beginning of phase 3 is found. Difference between this extrapolated voltage, and real voltage measured at the end of phase 2 is used to calculate the internal resistance R :

$$R = \frac{\Delta V}{I_r} \quad (15)$$

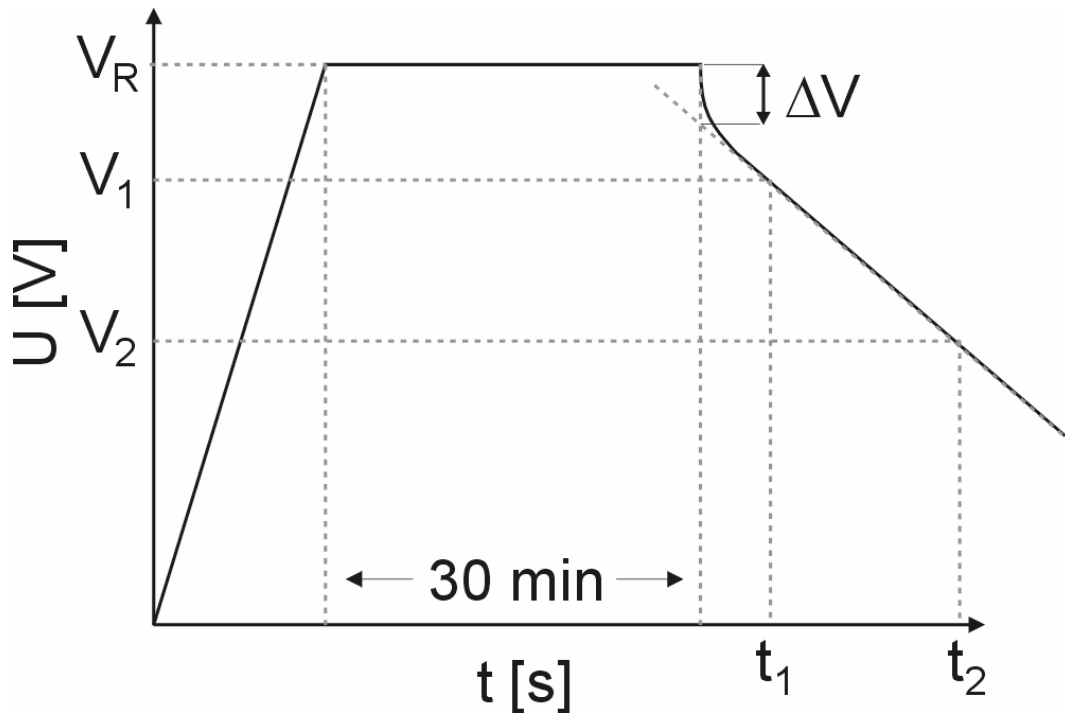


Fig. 5. The IEC method for calculation of supercapacitor capacitance and internal resistance basing on time dependence of voltage during charging and discharging

According to IEC standard, the values of charge and discharge currents should be close to:

$$I_c = \frac{V_R}{38R} \quad (16)$$

$$I_r = \frac{V_R}{40R} \quad (17)$$

An appropriate selection of these parameters is possible, if an approximate value of capacitor resistance is known. Otherwise, the measurements can be repeated until this condition is met.

Self-discharge and leakage

Another important parameter which describes a capacitor is self-discharge rate and leakage current. The process of self-discharge can be caused by many phenomena, starting from unwanted reactions at the electrode due to impurities, through ion diffusion, to a non-zero electron conductivity of the electrolyte. Measurement of a leakage current is quite difficult, as it either requires a voltage meter with very high internal resistance (so that the current which flows through the meter is much lower than that of leakage), or performing short measurements within long time distance, so that the energy loss during measurement is much lower than the loss caused by self-discharge.

If the leakage is caused mainly by unwanted **redox reactions** at the electrodes, caused by presence of impurities either within the electrolyte or the electrode material, the time dependence of voltage for a charged capacitor is **exponential**:

$$U(t) = U_0 e^{-\lambda t} \quad (18)$$

In a case, in which the main process which caused self-discharge is the **diffusion** of ions, the voltage decreases as a **square root** of time:

$$U(t) = U_0 - a\sqrt{t} \quad (19)$$

Therefore, the dominant process responsible for self-discharge can be identified basing on the time dependence of voltage for a charged capacitor.

Measurement set-up

The scheme of the measurement set-up is shown in Fig. 6. It includes:

- Electronically controlled device for charging and discharging equipped with a resistor.
- Capacitor with electrical leads.
- PC with a controlling program.

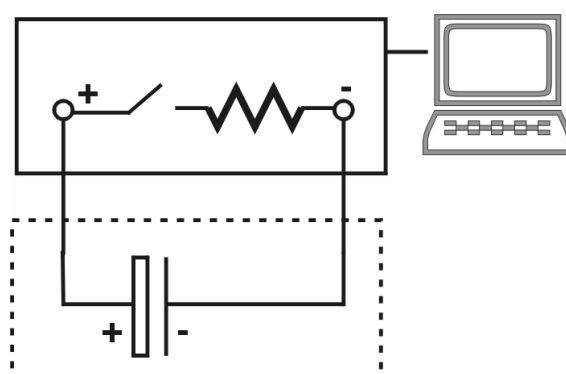


Fig. 6 Measurement set-up

The device used for charging and discharging provides a constant current for both processes. The operation mode switches automatically from charging to discharging if negative value of current is entered. The state of the device is symbolized by two diode indicators: green shows charging, and red – discharging. If none of these indicators is active, the device works as a digital voltammeter and sustains zero current.

Due to vulnerability of supercapacitors to opposite voltage, and too charging high voltage, the device has been equipped with a safety lock. For voltage outside the normal operating range, the device automatically switches from charge/discharge mode do voltammeter mode. In certain cases, this can obstruct measurement – especially upon first connection of the capacitor to the unit, for which the capacitor is in an undefined state. If the devices switches to voltammeter mode already at start, the leads of the capacitor should be connected to the resistor for a few minutes to discharge it completely. The resistor limits the short-circuit current, which could otherwise damage the leads of the capacitor.

The measurements can be done either in an automatic mode (program **supercap**) – all three phases of charging and discharging cycle will be performed, or in manual mode – by **msupercap**. In the manual mode, the device works in voltammeter mode upon entering zero current.

Performing the exercise

1. Selected capacitor should be connected to the charging/discharging device. Please respect the polarity!
2. If the key which connects the leads to the resistor is not closed („R” position), switch it to this position for at least 2 minutes to discharge the capacitor. Do not forget to switch it back before the measurement.
3. Turn on the computer and execute the supercap program.
4. In case of automatic measurements, check the for the proper voltage, charge and discharge currents. If these values are not provided with the capacitor, ask the tutor or laboratory assistance.
5. The remaining parameters (time of measurement, sampling rate etc.) should be discussed with the tutor. Before start, these parameters and correctness of connection should be checked by the tutor.
6. In menu „measurements” enter and confirm the name of the output file. The measurement window will show up automatically.
7. Start the measurements. In the automatic mode, the measurement will comprise full charging and discharging cycle. In manual mode, each phase of the cycle should be initiated, and stored in different files.
8. The measurements can be repeated either for a different capacitor, or for the same capacitor using other parameters. After each measurement cycle, the capacitor should be discharged.

* Additionally, discharge of the capacitor using the resistor can be investigated. Charge capacitor should be connected to the charge/discharge device. The manual msupercap program should be executed, and the charge current set to zero so that the device works as a voltmeter. Then, simultaneously the key should be turned to „R” position, and the measurement should be started. The observed voltage time dependence will have an exponential character. After linearization of the data, fitting by least squares method allows to estimate the time constant of discharge process. Basing on this time constant and capacitance calculated earlier, a total resistance of the circuit can be calculated. This value is a sum of the resistor in charge/discharge device, internal resistance of capacitor, and resistance of the leads.

Data analysis:

1. Import the file from the 1 phase of the cycle (charging) to Origin and draw a plot of voltage time dependence.
2. In the plot, define range in which the dependence is nearly linear, and fit a straight line to that range using least squares method. Define the slope of this line and uncertainty of the calculation. If the dependence is far from linear, the slope can be estimated using two points on the plot.
3. Basing on the fit results, calculate capacitance and its uncertainty.
4. Import the file from the 2 phase of the cycle (voltage of a charged capacitor) to Origin and draw a plot of voltage time dependence.
5. Define the type of voltage time dependence, and thus the main process responsible for discharge. Plot the $\ln(U)$ as a function of time, and U as a function of $t^{1/2}$. For both plots, perform a linear fit by least squares method. Compare the quality of the two fits, and decide which of the models is appropriate for studied case. For the model with better fit quality, calculate the characteristic parameters which describe the time dependence and uncertainty of those parameters. Caution – the initial time of phase 2 should be recalculated to „zero”
6. Import the file from the 3 phase of the cycle (discharge) to Origin and draw a plot of voltage time dependence.
7. Calculate the capacitance of the capacitor using two methods: the one described in IEC standard and according to the slope of the line fitted by least squares method. In the first case, the V_R value should be taken as the last value measured in phase 2. In the second case, a range should be selected on a plot, for which the observed dependence has a linear character.
8. Estimate the of both methods.
9. According to the initial drop of voltage, calculate the value of internal resistance of capacitor using extrapolation method described in the IEC standard. Estimate the uncertainty of this value.
10. Compare the capacitance calculated for charge and discharge.
11. Plot the voltage time dependence for the whole measurement cycle.

Questions

6. Estimate the value of surface area required to obtain the capacitance of 1mF for capacitors:
 - a) parallel plate vacuum capacitor with a distance between the plates of 0.1mm
 - b) electrolytic capacitor with electrode covered with a 1 μm layer of aluminum oxide
 - c) supercapacitor with a double layer thickness of 0.1 nm.
7. Discuss the similarities and differences between electrolytic capacitors and supercapacitors.
8. Name and shortly characterize models of a double layer, draw schemes which shows the layout of ions at the electrode/electrolyte interface for each of the models.
9. Explain the physical background of pseudocapacitance and the principles of operation of a pseudocapacitor.
10. Discuss possible applications of a rechargeable galvanic cell, fuel cell, and supercapacitor.