

SUPERKONDENZATORI

Dr. sc. Dušan Vujević, Zagreb

UDK 621.319.5:621.39
PREGLEDNI ČLANAK

Superkondenzatori, ultrakondenzatori ili elektrokemijski kondenzatori su nazivi za kondenzatore čiji kapaciteti dostižu, do sada nezamislivih, stotine pa i tisuće farada. Rabe se u mnogim uređajima i sustavima kao što su: hibridna električna i druga vozila, uređaji za napajanje pri kratkotrajnom nestanku napona električne mreže, dlanovnici (palmtop computer), mobiliteli, digitalne kamere itd., za pohranu električne energije.

Ključne riječi: superkondenzator, ultrakondenzator, elektrokemijski dvoslojni kondenzator, dvoslojni kondenzator.

1. UVOD

Radi uštede i racionalne potrošnje energija se, kad je ima više od trenutne potrebe, pohranjuje. To se čini i radi napajanja nekih nepokretnih i većine prenosivih električnih uređaja i aparata. Električna energija može se pohraniti: izravno, mehanički, elektrokemijski, termički i termokemijski.

Relativno male količine energije izravno se pohranjuju kondenzatorima, a one veće, čak reda veličine MJ ili deset MJ, superkondenzatorima ili sustavom sa supravodljivim svitkom (SMES- superconducting magnetic energy storage). SMES se rabi kratkotrajno, u slučaju propada napona mreže.

Više se energije već godinama pohranjuje mehanički, reverzibilnim elektranama na vodu ili, nešto rjeđe, na stlačeni zrak. U potonjima se za spremnike zraka rabe i napuštena rudarska okna.

Mehanički se energija sve češće pohranjuje i zamašnjacima, koji se motorgeneratorima zavrtne na više tisuća ili desetaka tisuća okretaja u minuti. Ti zamašnjaci zatim mogu davati električnu energiju goneći generator, tijekom nekoliko desetaka sekunda. Sklop sa zamašnjakom naziva se i mehaničkom baterijom te se rabi u satelitima, zrakoplovima, svemirskim vozilima, automobilima itd. (Web stranice NASA-e). Učinkovitost zamašnjaka je višestruko veća od baterija i iznosi oko 80 %, a procjenjuje se na trajnost od približno 15 godina, bez posebnog održavanja. Međutim, cijene sustava sa zamašnjakom su trenutno, a jamačno bit će i idućih nekoliko godina, višestruko veće od onih baterija.

Suvremeni zamašnjaci nisu čelični, posebice oni za veći broj okretaja u minuti, nego od kompozitnih materijala (grafitna vlakna-epoksidna smola, titan i njegove slitine itd.). U vozilima se, radi sprječavanja girsoskop-

skog efekta, rabi sustav od dva zamašnjaka koji se okreću u suprotnim smjerovima istim brojem okretaja u minuti. Gubici zbog trenja smanjuju se posebnim magnetskim ležajevima, čak i supravodljivim, te stavljanjem sustava zamašnjaka u vakuumiranu komoru.

Razne baterije (akumulatori) su primjer elektrokemijske pohrane energije koji se koriste već desetljećima. U skupinu elektrokemijske pohrane energije spadaju i gorive ćelije (elementi) kojih ima više vrsta. One zapravo stvaraju električnu energiju s učinkovitošću 40 % i toplinu s ukupnom učinkovitošću 80 % bez zagađivanja okoliša. Npr. ako rabe vodik kao gorivo i zrak, nusproizvod je voda.

Pod termičkom pohranom podrazumijevaju se postupci kad se energija pohranjuje grijanjem, taljenjem ili pretvorbom u paru neke tvari. Najčešći je primjer ove pohrane zagrijavanje, npr. vode, električnom energijom, koja se pri hlađenju predaje korisniku. Termokemijska hrana postiže se reverzibilnim kemijskim procesima koji apsorbiraju, odnosno predaju toplinu.

Od svih navedenih načina pohrane energije ovdje će biti riječi samo o izravnom pohranjivanju električne energije superkondenzatorima. Pritom će težište biti na njihovom ustroju i osnovnim značajkama, bez niza podrobnosti iz prospekata i tehničkih uputa pojedinih proizvođača.

2. KONDENZATORI

Kondenzatorom nazivamo sustav od dvije međusobno izolirane metalne elektrode (obloga), različita oblika. Dielektrik (izolator), koji razdava obloge, može biti plinovit, npr. zrak, ili krut (keramika, papir, tinjad itd.). Kapacitet kondenzatora izravno je razmjern die-

lektričkoj stalnici (permitivnosti) i djelatnoj površini elektroda, a obrnuto razmjernan razmaku među njima. Dakle, što je površina elektroda veća, a razmak između njih manji, kapacitet je, uz zadani dielektrik, veći. Kondenzator služi za pohranu električnosti (naboja), odnosno električne energije, kad se oblozi priključe na prikladan izvor. Pohrana naboja ne mijenja strukturu elektroda i dielektrika, pa je životna dob većine kondenzatora jako duga.

Prvi, tzv. elektrostatski, kondenzator jamačno je bila Leidenska boca (1745. god.), sa staklom kao dielektrikom. Kasnije su se proizvodili, i još se proizvode, kondenzatori s različitim vrstama dielektrika, čiji su kapaciteti od reda veličine pikofarada do više stotina mikrofara. Neke tvrtke zadnjih godina proizvode i kondenzatore kapaciteta reda veličine milifarada. Iz toga se može zaključiti da je *farad* (simbol: F) najveća mjerna jedinica u elektrotehnici, jer se tijekom 250 godina nije uspjelo načiniti kondenzator većeg kapaciteta od prije spomenutih.

Kapacitet od jednog farada može se predočiti npr. pločastim kondenzatorom sa zrakom kao dielektrikom, čiji je razmak između ploča 1 mm, a površina svake od ploča 113 km². Suvremene izvedbe kondenzatora imaju dielektrike debljine nekoliko mikrometara. Uz debljinu dielektrika od 10 mikrometara i pretpostavljenu relativnu dielektričnu stalnicu 10, kapacitet od 1 F postigao bi se površinom obloga od 0,11 km². Ako bi njegovi oblozi bili debljine samo 0,1 mm, obujam takovog kondenzatora, uračunavši i izolaciju, bio bi približno 12 m³.

Izboj ili pražnjenje kondenzatora, pri kratkom spoju elektroda, traje vrlo kratko (reda veličine milisekunde ili čak mikrosekunde), ali je snaga impulsa vrlo velika. S druge strane, unatoč velikoj razlici potencijala (napona) između elektroda, pohranjena je energija zbog malog kapaciteta prilično mala. Naime, pohranjena energija je: $W = U^2C/2$, gdje je U napon u voltima, a C kapacitet u faradima.

Posljednih godina više tvrtki nudi kondenzatore čiji su kapaciteti reda veličine deset, stotinu, pa i tisuću farada, a njihove dimenzije su, u usporedbi s klasičnim kondenzatorima višestruko manjeg kapaciteta, vrlo male. Ti se kondenzatori nazivaju: superkondenzatorima, ultrakondenzatorima, kondenzatorima snage, zlatnim kondenzatorima ili dvoslojnim kondenzatorima.

Stručni naziv "elektrokemijski dvoslojni kondenzator" (engleski: EDLC- electrochemical double layer capacitor) ili kraće "elektrokemijski kondenzator" (engleski: EC-electrochemical capacitor) najbolje opisuje način pohrane električne energije u njima.

Treba napomenuti da to nisu, već desetljećima poznati, elektrolitski kondenzatori, u kojima se pod utjecajem napona izvora, kemijskom reakcijom, stvara oksidni (npr. Al₂O₃) dielektrički sloj debljine reda veličine mikrometra.

Dakle, iz navedenog slijedi da se danas kondenzatori mogu podijeliti na: elektrostatske, elektrolitske i elektrokemijske. Valja spomenuti i posebnu vrstu kondenzatora, tzv. feroelektričke kondenzatore, koji se za sada ograničeno rabe kao pojedinačni elementi, a više kao tzv. FRAM (Ferroelectric RAM) memorije. Oni su naziv dobili po karakteristici (naboj u ovisnosti o električnom polju) dielektrika (keramika) u njima, koja je slična onoj kod feromagnetika, tj. pokazuje histerezu.

3. SUPERKONDENZATORI

Razvoj elektrokemijskog dvoslojnog kondenzatora (EDK) počeo je krajem sedamdesetih godina prošlog stoljeća, jamačno, kao što obično biva, u vojne svrhe, npr. za izbacivanje projektila elektromagnetskom energijom [1]. Kasnije je razvoj bio potaknut radom na hibridnom električnom vozilu (HEV). Naime, vozila koje se napajaju električnom energijom samo iz baterija imaju najveći domet od, približno, 160 km između dva nabijanja baterije, a samo nabijanje dugo traje.

HEV uz usavršeni klasični motor s unutarnjim izgaranjem ima električni generator ili motorgenerator, bateriju ili gorivu ćeliju i EDK, a neke izvedbe još i zamašnjak. Cilj je bio smanjiti potrošnju goriva i zagađenje okoliša do 40 % u usporedbi sa sadašnjim vozilima, uz domet od 450 km do 1000 km s jednim spremnikom goriva. U razmatranju su različite inačice HEV-a. Jedna od njih predviđa motor s unutarnjim izgaranjem snage 20 % do 25 % manje od one najveće potrebne za pojedinu vrstu vozila. Razlika u potrebnoj snazi za vožnju s većim opterećenjem, npr. na uzbrdici, dobivala bi se iz baterija, a pri ubrzanju iz EDK-a. Pri jednolikoj vožnji i kočenju nabijali bi se se baterija i EDK, a i toplina u rashladnom sustavu rabila bi se za proizvodnju električne energije. Svim spomenutim sustavima upravlja elektronički sklop.

EDK se, prema pokusima i saznanjima američke svemirske agencije NASA (Web stranice tvrtke Tavrira) pokazao kao vrlo prikladan za pokretanje (startanje) motora većih vozila (autobusi, teretna vozila, tenkovi, lokomotive itd.) i pri vrlo niskim temperaturama. EDK za te svrhe imaju 50 % manje obujme od uobičajenih baterija (akumulatora).

Osim već spomenutih evo još nekih, od mnogobrojnih značajki i primjena EDK:

Značajke

- 1) električne
 - velika jedinična snaga
 - brzo nabijanje velikim strujama
 - velike struje izbijanja
 - otporan na suprotni polaritet
 - dugačka životna dob

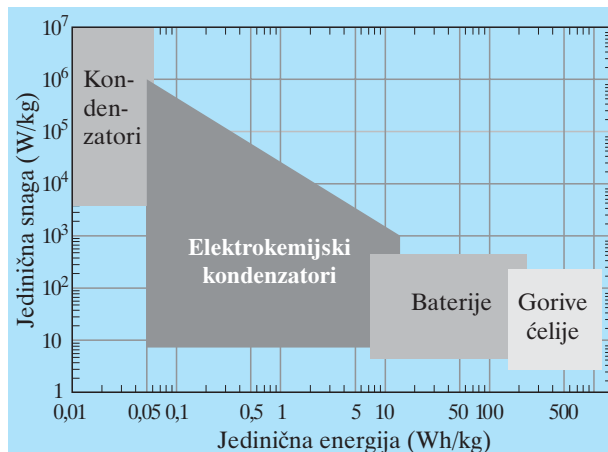
- široki raspon radne temperature (od -30°C do preko 60°C)
- 2) fizičke
- mala masa
 - ne sadrži teške metale, npr. kadmij, nikal, olovo (stoga manje zagađuje okoliš)
 - neosjetljiv na udarce i vibracije
 - ne treba održavanje.

Primjene

- sustavi za uporabu Sunčeve energije
- vjetroelektrane
- robotika
- medicinska oprema
- telekomunikacije i radiokomunikacije (sklopovi čija je vršna snaga kratkotrajno desetak puta veća od prosječne, npr. pri odašiljanju)
- sustavi za kratkotrajno napajanje pri nestanku električne energije iz mreže, tzv. UPS (uninterruptible power supply)
- sustavi za poboljšanje kakvoće električne energije
- računalna i foto oprema, kao što su memorije, prenosiva računala, digitalne kamere itd. (npr. u digitalnim kamerama sa zumom, kombinacija EDK-baterija tri i više puta produljuje vijek trajanja baterije prosječne kakvoće)
- igračke.

Planira se uporaba EDK i u energetskim postrojenjima. Npr. umjesto sadašnjih načina aktiviranja visokonaponskih i sredjenaponskih prekidača rabio bi se EDK kapaciteta 1 F do 10 F, obujma do 3 litre, napona 50 V do 100V, struje od 100 A do 300 A, trajanje impulsa od 65 ms i pretpostavljene životne dobi do 20 godina. Umjesto glomaznih klasičnih kondenzatora EDK bi se rabio u sklopovima za poravak valnog oblika napona (tzv. DVR-dynamic voltage restorer) u slučaju propada napona u napojnom vodu osjetljivih većih trošila (reda veličine MVA). Također bi se rabio i u sklopovima za kratkotrajno napajanje većih važnih trošila, tzv. DUPS- dynamic uninterrupted power supplies (Web stranica tvrtke ABB i PSI- Paul Scherrer Institut).

Mjesto EDK-a među načinima za pohranu električne energije najbolje se vidi iz tzv. Ragoneovog dijagrama na sl. 1 [2], koji pokazuje međusobnu ovisnost jedinične snage (W/kg) i jedinične energije (Wh/kg odn. J/kg). EDK popunjavaju prilično široki jaz između baterija i klasičnih kondenzatora (elektrostatskih i elektrolitskih), ne samo značajkama nego i izvedbom. U usporedbi s baterijama imaju dulju životnu dob (procjena više od 20 godina), tj. višestruko veći broj ciklusa nabijanja i izbijanja, manju ovisnost o temperaturi, mali nadomjesni serijski otpor, manju cijenu po jedinici kapaciteta, manji obujam i masu, odn. veću jediničnu snagu te mogućnost da se bez posljedica izbiju u vrlo kratkom vremenu. Tako se npr. EDK-om obujma baterije veličine AA može postići strujni impuls od



Slika 1. Ragoneov dijagram [2]

35 A, a onim kapaciteta 2 700 F, nazivnog napon 2,3 V strujni impuls od 400 A (Web stranica tvrtke Epcos). Najveći je nedostatak EDK-a desetak puta manja gustoća energije od baterija.

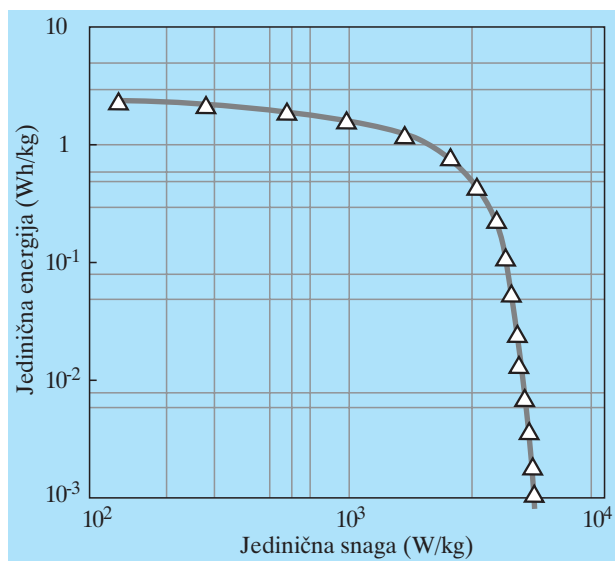
Struja samopražnjenja (leakage current) EDK-a ovisi o izvedbi i, prema dostupnim podacima, reda je veličine od deset mikroampera do miliampera. Napon nabijenog EDK-a ostaje praktički stalan tijekom nekoliko tjedana.

U tablici 1 navedene su usporedbene značajke baterija (olovni akumulator), superkondenzatora i klasičnih kondenzatora, a u tablici 2 neke značajke superkondenzatora (Web stranica tvrtke Siemens Matsushita Components). Na sl. 2 prikazan je Ragoneov dijagram jednog jednoćelijskog EDK-a kapaciteta 800 F, napona 2,5 V najveće jedinične snage 5 kW/kg i jedinične energije 2,5 Wh/kg.

Tablica 1.

Značajke	Baterije	Superkondenzatori	Klasični kondenzatori
Vrijeme nabijanja	1,5 h	0,3 s do 30 s	10^{-3} s do 10^{-6} s
Vrijeme izbijanja	0,3 s do 3 h	0,3 s do 30 s	10^{-3} s do 10^{-6} s
Jedinična energija (Wh/kg)	10 do 100	1 do 10	< 0,1
Jedinična snaga (W/kg)	< 1000	< 10 000	< 100 000
Trajnost (ciklusi nabijanje/izbijanje)	< 1000	> 500 000	> 500 000
Učinkovitost (izbijanje/nabijanje)	0,7 do 0,85	0,85 do 0,98	> 0,95

Valja spomenuti da se jedinični iznosi snage i energije razlikuju od proizvođača do proizvođača EDK-a, jačačno ovisno o tehnologiji izrade, namjeni i upo-



Slika 2. Ragoneov dijagram jednog jednočelijskog suprekondenzatora kapaciteta 800 F [7]

trijebljenim sirovinama. Najveća je snaga, pri prilagodbi otpora trošila unutarnjem otporu kondenzatora, $P = U^2/4R$.

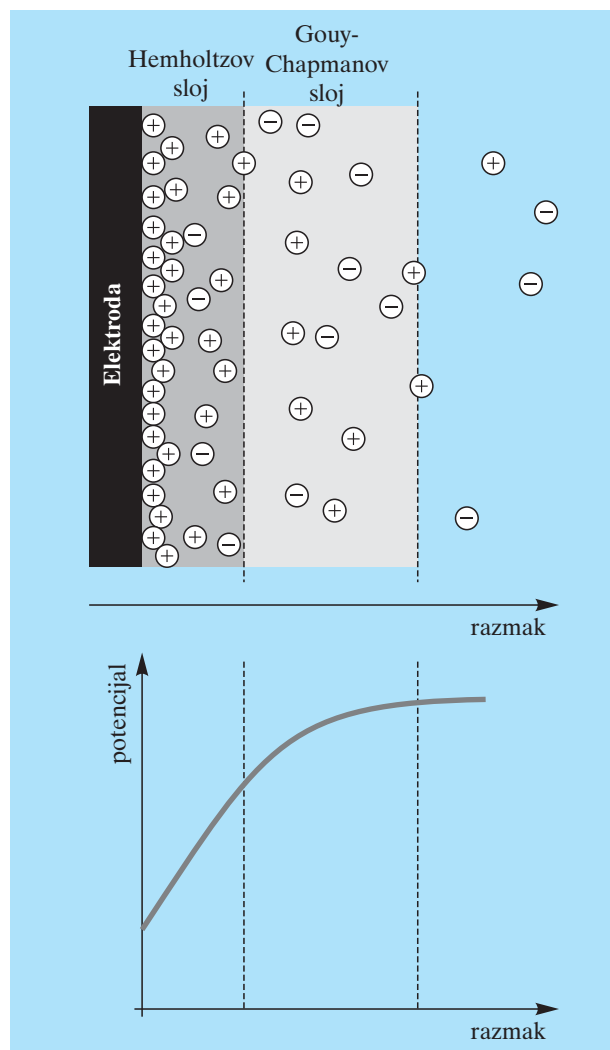
Tablica 2.

Nazivni kapacitet (F)	Nazivni napon (V)	Energija (J)	Jedinična snaga u 6 s (W/kg)	Jedinična snaga u 300 s (W/kg)	Nadomjesni serijski otpor (mΩ)	Dimenzije (mm)
8	2,3	21	347	10	60	29x23,3x 4,2
100	2,3	265	434	13	6	56,7x33x16
2700	2,3	7 142	733	22	0,5	164x62x62

Prema dostupnim informacijama, trenutne cijene EDK-a, ovisno o izvedbi, nazivnom kapacitetu i naponu, u rasponu su od 2 US \$ do više desetaka US \$ po primjerku, za količine veće od 1000 komada.

4. USTROJ SUPERKONDENZATORA

U načelu, EDK se sastoji od kućišta u kojem se nalaze dvije metalne elektrode (kolektor) za priključak na vanjski izvor, odnosno trošilo. Elektrode se nalaze u prikladnom elektrolitu i razdvojene su tankim separatorom. Pri priključku na električni izvor naboji na elektrodama privlače iz otopine ione suprotna predznaka, te se stvaraju slojevi iona paralelni elektrodama. Ta kombinacija naziva se elektrokemijskim dvoslojem, ili Helmholtzovim slojem (sl. 3) [2, 3], jer je Helmholtz model dvosloja objavio u drugoj polovici 19 stoljeća.



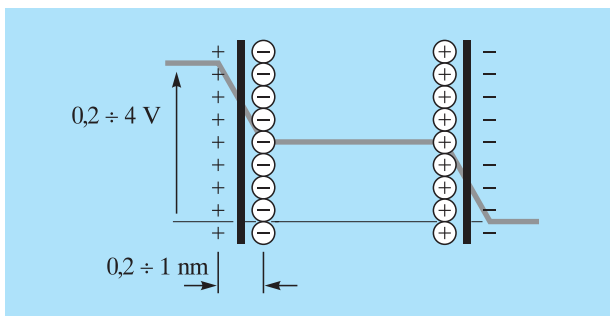
Slika 3. Model dvosloja s Helmholtzovim i Gouy-Chapmanovim slojevima i odgovarajućim potencijalnim dijagramom [7]

Gouy, Chapman i Stern su taj model nadopunili početkom dvadesetog stoljeća, jer se teorijska razmatranja i rezultati pokusa nisu podudarala. Naime, naboj iona, koji se mogu približiti elektrodi samo na određenu udaljenost, nije po veličini jednak naboju elektrode, nego manji. Razlika između ta dva naboja prouzročen je njihovim raspršenjem u tzv. Gouy-Chapmanovom području, tako da je ukupni kapacitet dvosloja zapravo kapacitet serijskog spoja Helmholtzova i Gouy - Chapmanova područja [3]. To vrijedi pri niskim koncentracijama elektrolita. Pri većim koncentracijama elektrolita preostaje samo Helmholtzovo područje. Naime, Stern je svojim, poprilično složenim modelom, pokazao da pri većim koncentracijama elektrolita Gouy-Chapmanovo područje praktički nestaje. Na površini elektrode, pojednostavljeno, nalazi se uvijek sloj adsorbiranih dipolnih molekula otapala (vode), zatim sloj molekula vode hidratiranog iona, pa zatim Helmholtzov sloj iona [3].

Debljina pojedinog dvosloja, koji čini kondenzator, ovisno o koncentraciji elektrolita i veličini iona, reda je

veličine nanometra. Dakle, razmak između "elektroda" dvosloja je i do više tisuća puta manji od onih u suvremenim elektrostatskim i elektrolitskim kondenzatorima, pa se time postižu kapaciteti reda veličine $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Valja spomenuti da jakost električnog polja u dvosloju doseže red veličine $10^6 \text{ V}/\text{cm}$, odnosno $10^8 \text{ V}/\text{m}$, koliko i u klasičnim kondenzatorima.

Potencijal se u Helmholtzovom modelu dvosloja jedne elektrode linearno mijenja, zatim je u elektrolitu stalan te se ponovo linearno mijenja u dvosloju druge elektrode (sl. 4). Ukupna razlika potencijala dviju elektroda, odnosno napon kondenzatora, ovisno o elektrolitu, može biti od 1 V do 4 V. Jedna kondenzatorska ćelija superkondenzatora sastoji se od *dva serijski spojena dvoslojna kondenzatora*, pa je ukupni njezin kapacitet polovina kapaciteta dvosloja.



Slika 4. Potencijalni dijagram spoja dvaju dvoslojeva u kondenzatorskoj ćeliji [2]

U stvarnosti, radi višestrukog povećanja kapaciteta dvosloja, na elektrode se nanosi tzv. sučelje koje ima stvarnu površinu višestruko veću od geometrijske.

Nazivni naponi kondenzatorskih ćelija, koji su danas na tržištu, obično su 1 V i 2,3 V, pa se za više napone kondenzatorske ćelije moraju spojiti serijski, što smanjuje ukupni kapacitet razmjerno broju ćelija. Ukupni kapacitet paralelno-serijskog spoja je: $C_u = C n_p/n_s$, gdje je C kapacitet pojedine ćelije, n_p broj paralelno, a n_s broj serijski spojenih ćelija. Tako se mogu dobiti EDK različitih kapaciteta, a za napone od 6 V do više stotina volta. Pritom se mora voditi računa o izjednačavanju napona na serijski spojenim kondenzatorima, kako bi se spriječili prenaponi na pojedinim kondenzatorima. To se može postići vrlo malim tolerancijama kapaciteta kondenzatora u serijskom spoju ili, češće, pasivnim ili aktivnim ujednačavanjem napona. Male tolerancije nazivne vrijednosti teško je postići, zbog još uvijek nedovoljne mogućnosti upravljanja veličinama pora sučelja, tako da su tolerancije suvremenih EDK-a približno $\pm 20 \%$.

Pasivno izjednačavanje se postiže otpornicima koji se spajaju paralelno ćelijama, kako se to već desetljećima radi pri serijskom spoju elektrolitskih kondenzatora. Elektroničko izjednačavanje se postiže pomoću komparatora, referentnog izvora napona i sklopke (Web stranica tvrtke Epcos). Komparator uspoređuje napone kondenzatorskih ćelija s referentnim naponom.

Kada je napon ćelije viši, sklopka se zatvara i kondenzator se prazni preko ugrađenog otpornika.

Pri serijskom i paralelnom spajanju EDK-a, otpori spojnih vodiča, kao i njihov induktivitet, trebaju biti što manji. Na sl. 5 prikazan je jedan od načina pravilnog paralelno-serijskog spajanja više EDK-a. Ukupni je otpor paralelno-serijske kombinacije, bez otpora spojnih elementa, $R_u = R n_s/n_p$, gdje je R serijski nadomjesni otpor jedne kondenzatorske ćelije, n_s broj serijski spojenih, a n_p broj paralelno spojenih ćelija.



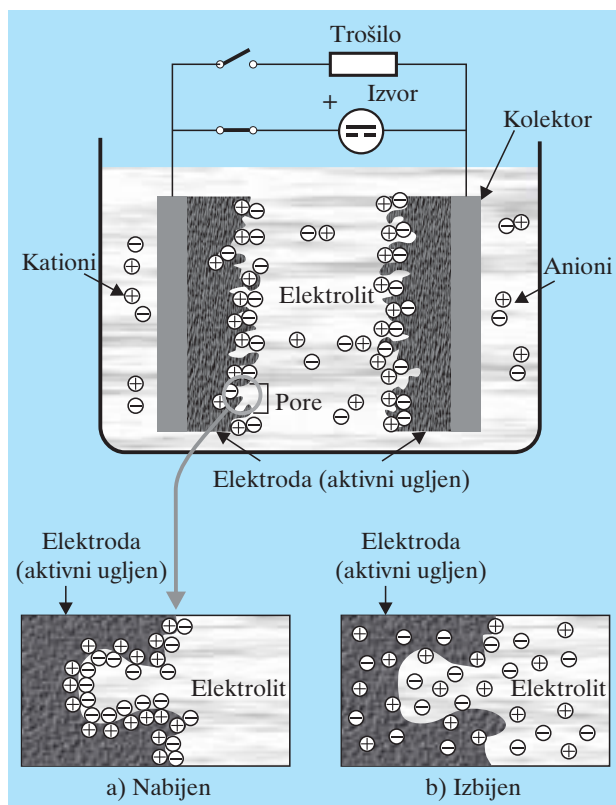
Slika 5. Primjer serijsko-paralelnog spoja više kondenzatorskih ćelija [7]

Tijekom nabijanja i izbijanja EDK-a u elektrolitu se ne događaju kemijski procesi koji su znakoviti za baterije i elektrolitske kondenzatore, nego se samo stvaraju i razgrađuju dvoslojevi. Kao i za neke druge električne elemente nije potrebno nikakvo održavanje EDK-a.

4.1. Materijali za elektrode

Kapacitet EDK-a ne ovisi samo o razmaku "elektroda" dvosloja nego i o njihovim površinama. Stoga se za sučelje elektroda rabe materijali čija je djelatna površina, zbog pora, višestruko veća od njihove geometrijske površine (sl. 6). Pore, ovisno o namjeni, mogu biti promjera manje od 2 nm, od 2 nm do 50 nm te veće od 50 nm. Broj pora procjenjuje se na $10^{11}/\text{cm}^2$ do $10^{13}/\text{cm}^2$. Za sučelja su se prvotno rabila vodljiva keramika [1]. Danas se u tu svrhu najčešće rabe *aktivni ugljen* [2, 4, 5] i tzv. glassy carbon koji se dobiva termičkom obradom organskih polimera. Pokusi se obavljaju i s drugim materijalima. Značajke aktivnog ugljena su: raspoloživost sirovina (crnogorično drvo), niska cijena, velika djelatna površina i uhodana tehnologija proizvodnje. Ostali materijali za sučelja su oksidi RuO_2 i IrO_2 te razni polimeri. Neki od njih su još u postupku ispitivanja. Jedinični kapacitet sučelja s RuO_2 je približno 750 F/g, ali mu je cijena mnogo viša nego ona za aktivni ugljen.

Djelatna je površina običnog ugljenog praška reda veličine $100 \text{ m}^2/\text{g}$, a onog aktivnog, ovisno o tehnologiji proizvodnje, u rasponu je od $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ do $2500 \text{ m}^2/\text{g}$. Zbog toga se aktivni ugljen desetljećima rabi za upijanje tekućina i zadržavanje molekula otrovnih tvari (medicina, razni fitri itd.). Osim u obliku praška, za superkondenzatore izrađuje se u obliku vlakana (carbon nanotube), pletiva, paste ili tankog filma [5]. Dodaje mu se do 20 % punila (teflon, celuloza itd.) radi lakšeg rada s njime. Debljina sučelja na pojedinoj elektrodi može biti od 10 mikrometara (tanki film) do 100 mik-



Slika 6. Shematski prikaz pora u sučelju [4]

rometara (debeli film). Pri tankom filmu unutarnji otpor određen je elektrolitom, a pri debelom filmu ovisi o poroznom sloju. Sučelja se sve češće izrađuju i od ugljene pjene (carbon foam, carbon aerogel).

Uz prije spomenuti kapacitet od $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ i djelatnu površinu, proizlazi da je jedinični kapacitet jednog dvosloja 100 F/g . Kako je ukupni kapacitet ćelije, zbog serijskog spoja dvaju dvoslojeva, polovina kapaciteta jednog dvosloja, proizlazi da je jedinični kapacitet ćelije, uz navedene pretpostavke, jedna četvrtina dvosloja, tj. samo 25 F/g . Volumetrijski kapaciteti su reda veličine stotinu farada po kubičnom centimetru.

4.2. Elektrolit

U EDK-u se mogu rabiti vodeni i organski elektroliti. O vrsti elektrolita ovisi nazivni napon kondenzatorske ćelije. S vodenim elektrolitom taj napon je 1 V , a s organskim $2,3 \text{ V}$, ali se čine pokusi i s onima kojima se može doseći i $3,2 \text{ V}$. Pri naponima višim od $1,2 \text{ V}$, odnosno 4 V , počinju kemijski procesi u elektrolitu kao i u baterijama.

Vodeni elektrolit je obično visoko koncentrirana otopina H_2SO_4 ili KOH , koje se odlikuju velikom vodljivošću (npr. $0,8 \text{ S/cm}$), malim električkim otporom, visokom dielektričkom stalnicom, nezapaljivošću i niskom cijenom.

Organski elektroliti uz viši napon ćelije imaju više-struko manju vodljivost od vodenih ($1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$), dakle i veliki unutarnji otpor, ali širi raspon radne tem-

perature. Radi sprječavanja ulaska vlage, moraju biti hermetički zatvoreni.

S vodenim elektrolitom postiže se prosječna jedinična energija od $3,5 \text{ Wh/kg}$ djelatne mase, a s organskim elektrolitom i naponom $2,3 \text{ V}$ prosječnu jediničnu energiju od 18 Wh/kg . Te vrijednosti su zamjetno manje od onih u raznim baterijama, ali mnogo veće nego u klasičnim kondenzatorima.



Slika 7. Valjkasta izvedba superkondenzatora [7]

U komercijalnim izvedbama EDK-a elektrolit je, bez obzira koje vrste, nejčešće, u obliku gela.

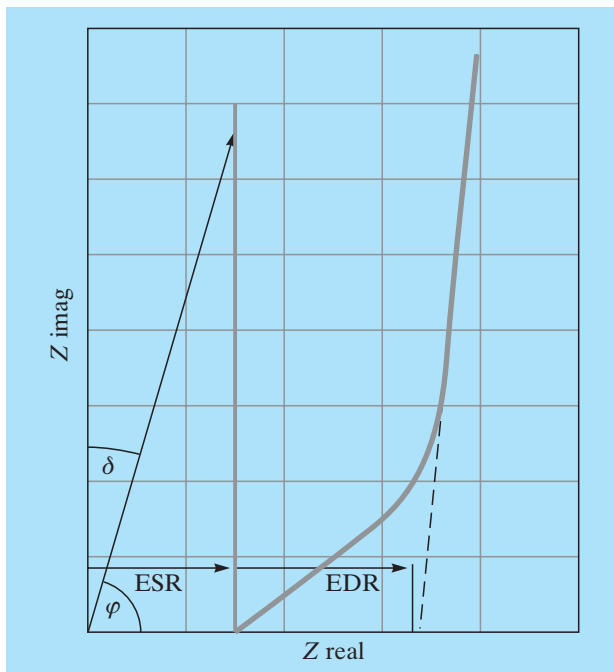
Unatoč dopuštenom širokom rasponu radnih temperatura, povišena temperatura, npr. od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ na $65 \text{ }^\circ\text{C}$, može prepoloviti životnu dob superkondenzatora (Web stranice tvrtke Epcos). Osim temperature okoline, na porast temperature utječu i gubici I^2R na serijskom nadomjesnom otporu kondenzatora, posebice pri velikoj učestalosti izbijanja.

4.3. Separator

Da bi se spriječio kratki spoj dviju susjednih kondenzatorskih elektroda rabi se tanki (nekoliko desetaka mikrometara), za ione visokoporozni i električki nevodljivi separator, kako bi otpor kondenzatora bio što manji. Međutim, mora se voditi računa i o njegovoj mehaničkoj stabilnosti. Najčešće su načinjeni od celuloze i ojačani polimerskim vlaknima.

4.4. Impedancija EDK-a

Pojedine značajke EDK-a razlikuju se od onih u klasičnim kondenzatorima, jer je i njegov ustroj različit. Tako se to može zapaziti u impedanciji kad se nacrtu u tzv. Nyquistovom prikazu (kompleksnoj ravnini). Razlika između elektrostatskog i elektrokemijskog kondenzatora istih nadomjesnih serijskih otpora pri 1 kHz , prikazana je na sl. 8 [2]. Dok je kod elektrostatskog kondenzatora pravac okomit na realnu os, kod EDK-a linija impedancije započinje kutom od 45° (tzv. Warburgovo područje) i zatim se približava vertikali. To znači da je on u tom području frekvencijski ovisan. Ta ovisnost posljedica je raspodjele otpora i kapaciteta u sloju s porama. Idealna pora u sučelju može se prika-

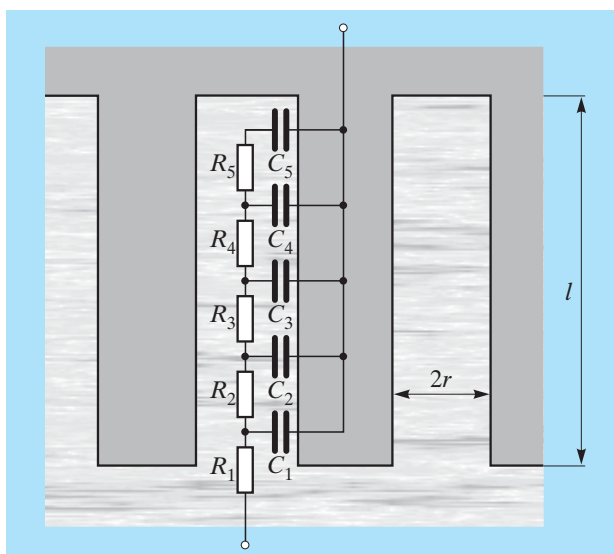


Slika 8. Nyquistov dijagram impedancija elektrostatskog kondenzatora i superkondenzatora (ESR – serijski nadomjesni otpor; EDR – nadomjesni raspodijeljeni otpor [2])

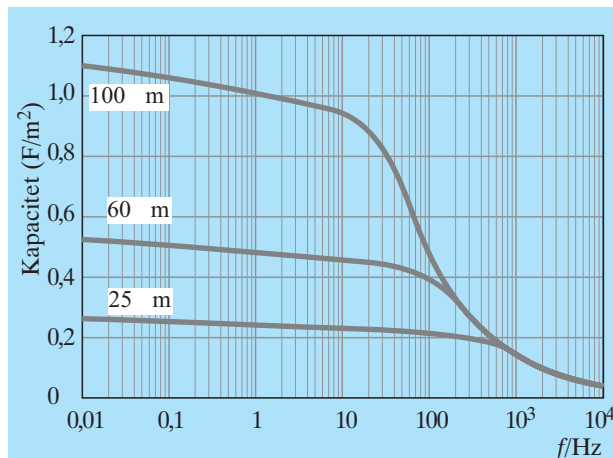
zati kao valjkasta udubina polumjera r i dubine l . Otpor elektrolita i dvoslojnog kapaciteta nadomještava se linijom s raspodjeljenim RC elementima., dok se za materijal sučelja pretpostavlja da ima otpor zanemariv prema otporu elektrolita. (sl. 9) [2]. Kod visokih frekvencija struja pretežito teče kroz R_1 i C_1 u sučelje, pa su otpor i kapacitet dvosloja smanjeni.

Ukupna impedancija zbroj je otpora kontakata, otpora elektrolita i separatora te impedancije elektrode.

Na sl. 10 prikazane su ovisnosti kapaciteta o frekvenciji s debljinom sučelja kao parametrom. Pritom zadana je



Slika 9. Shematski prikaz idealiziranih pora u sučelju [2]

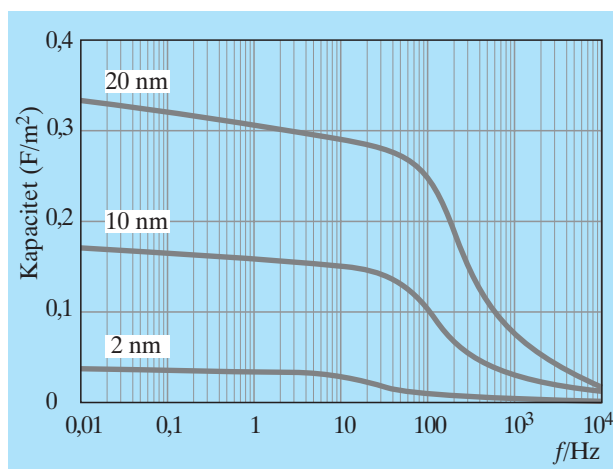


Slika 10. Ovisnost kapaciteta nekog superkondenzatora o frekvenciji s debljinom sučelja kao parametrom [2]

vodljivost elektrolita, promjer valjkastih pora, poroznost sučelja i broj pora po četvornom centimetru. Većom debljinom sučelja postiže se veći kapacitet pri niskim frekvencijama, ali i porast raspodijeljenog otpora, što povećava RC stalnicu.

Frekvencijska ovisnost kapaciteta o promjeru valjkastih pora kao parametrom za danu debljinu sučelja, kapacitetu dvosloja i broju pora po četvornom centimetru prikazana je na sl. 11.

Tzv. nadomjesni serijski otpor (ESR-equivalent serial resistance) prikazuje sve gubitke u kondenzatoru. U superkondenzatorima je taj otpor, ovisno o iznosima kapaciteta, od reda veličine milioma do reda veličine oma, tako da je vremenska stalnica kondenzatora (RC konstanta) reda veličine sekunde. Obično, superkondenzatori čija je svrha osvježavanje memorija imaju relativno mali kapacitet, npr. 0,3 F i nadomjesni serijski otpor reda veličine oma, jer su struje koje superkondenzator daje male. Nadomjesni se otpor redovito iskazuje s ostalim podacima o EDK-u, jer je važan za njegovu uporabu, posebice u impulsnom radu.



Slika 11. Ovisnost kapaciteta nekog superkondenzatora o frekvenciji s veličinom pora sučelja kao parametrom [2]

4.5. Izvedbe EDK-a

U komercijalnim izvedbama EDK-a, kućišta mogu biti metalna, najčešće aluminijska, ali i plastična. Oblici su valjkasti (Web stranica tvrtke Montena), kao i u većini elektrostatskih i elektrolitskih kondenzatora (sl. 7), ili u obliku kocke ili paralelopipeda različitih veličina. Za male prenosive uređaje, kao što su npr. mobiteli, prenosiva računala i fotoaparati, najčešće su u obliku tankih pločica. U kućištu može biti samo jedna ćelija ili, za više napone ili struje, niz serijski, paralelno ili paralelno-serijski spojenih ćelija.

Radi informacije, evo nekoliko osnovnih podataka za superkondenzatore tvrtki Maxwell, Panasonic i Elit (Web stranica tvrtke cap-XX/library, članak John Millera).

Tvrtka Maxwell: model PC7223, $C = 2\,700\text{ F}$, $U = 2,3\text{ V}$, dimenzije $164\text{ mm} \times 62\text{ mm} \times 62\text{ mm}$, masa 830 g ; model PC0323, $C = 100\text{ F}$, $U = 2,3\text{ V}$, dimenzije $33,6\text{ mm} \times 17,1\text{ mm} \times 53\text{ mm}$, masa 34 g .

Tvrtka Panasonic: $C = 800\text{ F}$, $U = 2,3\text{ V}$, valjksto kućište promjera 55 mm i visine 125 mm , masa 320 g .

Tvrtka Elit: $C = 9,4\text{ F}$, $U = 15\text{ V}$, dimenzije $170\text{ mm} \times 170\text{ mm} \times 50\text{ mm}$, masa $4,8\text{ kg}$.

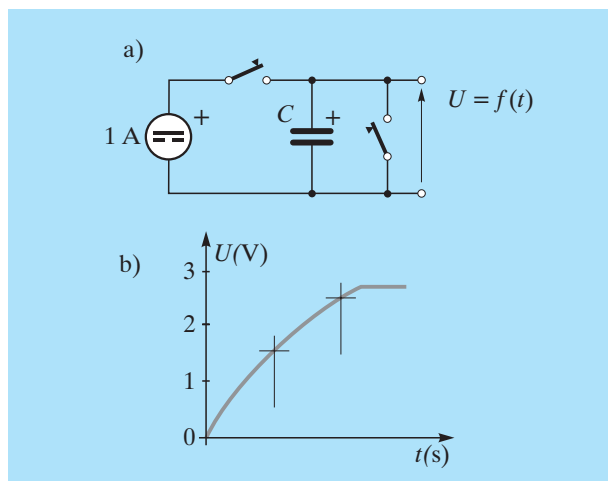
Tvrtka cap-XX: različite vrijednosti kapaciteta u rasponu $C = 0,2\text{ F}$ do $C = 2,8\text{ F}$, $U = 2,25\text{ V}$, dimenzije $39\text{ mm} \times 17\text{ mm} \times$ (od $0,9\text{ mm}$ do $1,9\text{ mm}$), masa $0,9\text{ g}$ do 3 g , $I_{\max} = 30\text{ A}$, ESR od $12\text{ m}\Omega$ do $50\text{ m}\Omega$ (Web stranica tvrtke cap-XX/products).

5. MJERNE METODE

Uobičajene metode za mjerenje značajki klasičnih kondenzatora nisu pogodne za EDK-a, pa se rabe druge, složenije, iz područja elektrokemije. Njih propisuju različite ustanove ovisno o namjeni. U SAD-u, za vojnu namjenu, npr. DOD- Department of Defense - Ministarstvo obrane SAD, a za civilnu, npr. Department of Energy - Ministarstvo za energiju SAD. Radi jednostavnije usporedbe značajki EDK-a različitih izvedbi i proizvođača, definiraju se npr. činitelji dobrote (FOM – figures of merit) koji se iskazuju energijom po gramu mase ili energijom po kubičnom centimetru EDK-a.

5.1. Mjerenje kapaciteta

Kako je kapacitet EDK-a velik on se može mjeriti, npr. spojem koji je prikazan na sl. 12 (Web stranica tvrtke Cooper), uporabom digitalnog osciloskopa i izvora stalne struje, npr 1 A . Iz izraza za srednju struju kondenzatora $i = C(\Delta U/\Delta t)$, slijedi $C = i(\Delta t/\Delta U)$. Za $i = 1\text{ A}$ i $\Delta U = 1\text{ V}$, dobiva se $C = \Delta t$. Dake, u ovom primjeru, kapacitet je numerički jednak vremenu (u sekundama) koje je potrebno da se napon kondenzatora poveća za 1 V , npr. između $1,5\text{ V}$ i $2,5\text{ V}$ (sl. 12.b). Radi sprječavanja utjecaja dielektričke absorpcije, kondenzator se prije mjerenja nabije, te mu se zatim stezaljke kratko spoje i tako drže 15 minuta.



Slika 12. Mjerenje kapaciteta uz stalnu struju nabijanja 1 A :
a) shema spoja;
b) ovisnost napona o vremenu [7]

5.2. Mjerenje nadomjesnog serijskog otpora i unutarnjeg otpora EDK-a

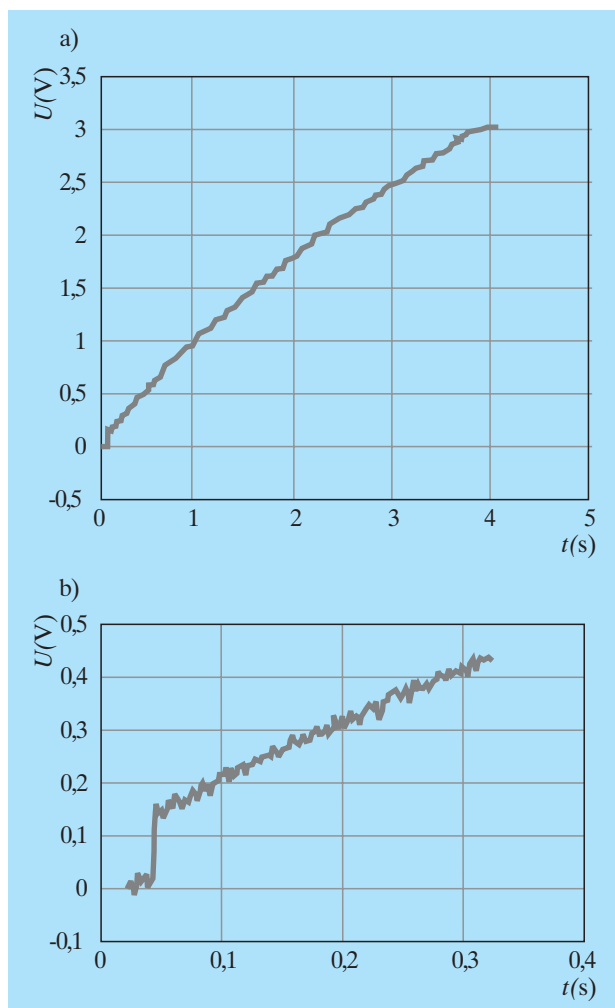
U podacima nekih proizvođača navode se istosmjerni i izmjenični nadomjesni serijski otpor pri frekvenciji 1 kHz . Nadomjesni serijski otpor može se odrediti iz tangensa kuta gubitaka mjerenjem komercijalnim LCR mostovima pri frekvenciji 1 kHz ili UI metodom. Međutim, tzv. unutarnji otpor može se izmjeriti sklopom koji je prikazan na sl. 12.a. Ta metoda nije tako precizna i obnovljiva kao one prije spomenute, ali taj podatak daje informaciju o ponašanju EDK-a pri impulsnim primjenama.

Na sl. 13.a prikazan je oscilogram istovjetan onome na sl. 12.b samo u drugom mjerilu. Na dijagramu se zapaža trenutačni promjena napona kad je potekla struja od 1 A . Ako se početni dio poveća (sl. 13.b) može se kvantitativno odrediti ta promjena napona na unutarnjem otporu, pa se on može i jednostavno izračunati Ohmovim zakonom.

Nadomjesni serijski otpor je temperaturno ovisan. U usporedbi s onim pri $25\text{ }^\circ\text{C}$, može se povećati za 60% pri $-30\text{ }^\circ\text{C}$, za 20% pri $0\text{ }^\circ\text{C}$, odnosno smanjiti za približno 5% pri temperaturama od $40\text{ }^\circ\text{C}$ do $80\text{ }^\circ\text{C}$ (Web stranice tvrtke Epcos).

6. ZAKLJUČAK

Superkondenzatori se, zbog svojih značajki, ali i relativno niže cijene po jedinici kapaciteta u usporedbi s klasičnim kondenzatorima, već sada rabe u velikom broju neprenosivih i prenosivih uređaja i sklopova. Daljnjim smanjenjem tolerancija nazivnog kapaciteta, povećanjem jedinične snage i energije, povećanjem napona pojedine ćelije, snižavanjem cijene i drugim zahvatima, jamačno će se, u budućnosti, područje njihove primjene bitno proširiti.



Slika 13. Mjerenje ESR-a uz stalnu struju nabijanja 1 A:
a) ovisnost napona o vremenu;
b) detalj ovisnosti napona o vremenu [7]

Zahvala

Zahvaljujem Ivici Kunštu dipl. ing. koji je uložio mnogo truda za izradu slika u ovom članku.

LITERATURA

- [1] G. L. BULLARD, H. B. SIERRA-ALCAZAR, H. L. LEE, J. L. MORRIS: "Operating Principles of ultracapacitors", IEEE Transactions on Magnetics, Vol. 25, No1, January 1989., str. 102 - 106.
- [2] R. KÖTZ, M. CARLEN: "Principles and applications of electrochemical capacitors", Electrochimica Acta 45, 2000., str. 2483-2498

- [3] R. PODHORSKY: "Elektrokemija", Tehnička enciklopedija Leksikografskog zavoda, Zagreb, svezak. 4. str. 374-379.
- [4] M. ENDO, T. TAKEDA, Y. J. KIM, K. KOSHIBA, K. ISHII: "High power electric double layer capacitor (EDLCs); from operating principle to pore size control in advanced activated carbons", Carbon Science, Vol.1, No. 3&4, January 2001., str. 117-128
- [5] A. CHU, P. BRAATZ: "Comparison of commercial supercapacitors and high-power lithium-ion batteries for power-assist applications in hybrid electric vehicles", Journal of Power Sources 112, 2002., str. 238-246.
- [6] R. H. BAUGHMAN, A. A. ZAKHIDOV, W. A. HEER: "Carbon nanotubes. The route toward applications", Science, Vol. 297, August 2002., str. 787-792.
- [7] Web stranice različitih proizvođača i nepoznatih autora

SUPERCAPACITORS

Supercapacitors, ultracapacitors or electrical-chemical capacitors are the names for capacitors whose capacity reaches, incredibly, hundreds and even thousands Farads. They are used in many appliances and systems like hybrid electric and other vehicles, supply equipment for short-term voltage interruption in electrical network, palmtop computers, mobiles, digital cameras etc. for electric energy accumulation.

KONDENSATOREN ÄUSSERSTER SPEICHERFÄHIGKEIT

Kondensatoren, welche bisher undenkbbare Kapazitäten von hunderten, sogar tausenden Farad erreichen werden Superkondensatoren, Ultrakondensatoren und elektrochemische Kondensatoren genannt. Verwendung finden sie zur Energiespeicherung in zahlreichen Einrichtungen und Anlagen z.B.: hybride elektrische und anderwertige Fahrzeuge, Einspeisungsanlagen beim kurzfristigen Stromausfall, Handtellerrechner, Mobitel, Digitalaufnahmegeräte usw.

Naslov pisca:

Dr. sc. Dušan Vujević, dipl. ing.
Cankarova 2 a
10000 Zagreb,
Hrvatska

Uredništvo primilo rukopis:
2003 – 03 – 23.