

Superkondensatory

Charakterystyka elektrochemiczna

Prowadzący: mgr inż. Anna Łatoszyńska

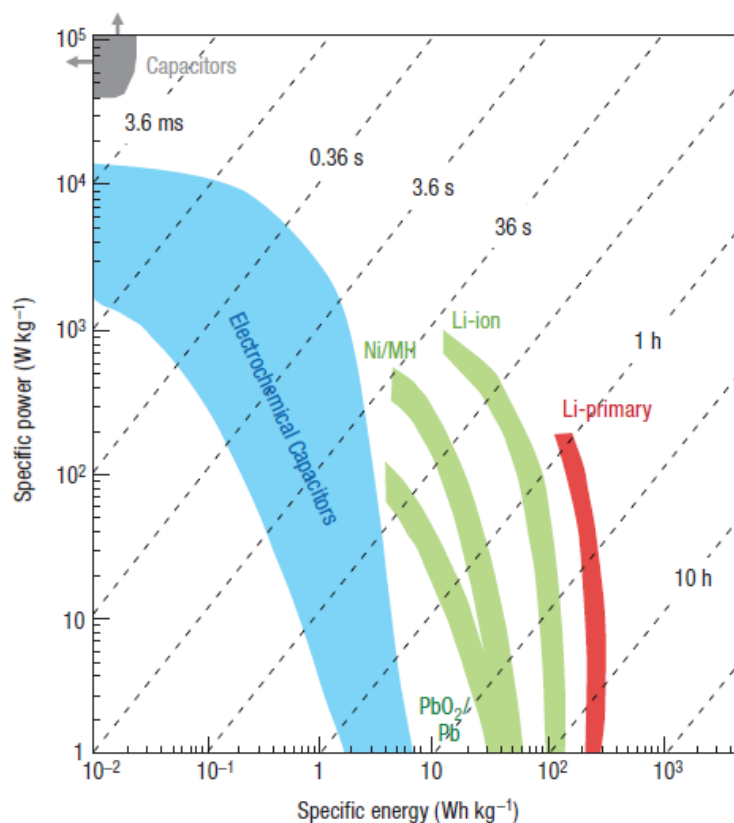
Zajęcia odbywają się w poniedziałki 8.15-14.00 w sali nr 343

Na zajęcia obowiązuje materiał zamieszczony w instrukcji oraz zagadnienia zamieszczone poniżej:

- co to jest kondensator, rodzaje i ich działanie
- pojemność kondensatora,
- prąd pojemnościowy
- różnice w działaniu baterii i kondensatorów
 - znajomość metod pomiarowych użytych w ćwiczeniu

Superkondensatory

Elektrochemiczne kondensatory (EK), zwane również superkondensatorami lub ultrakondensatorami, są urządzeniami dostarczającymi energię o dużej mocy oraz gęstości. Mogą być one alternatywą lub uzupełnieniem dla baterii. Ten nowy rodzaj kondensatorów wypełnia lukę między bateriami a dielektrycznymi kondensatorami. Superkondensatory mogą magazynować 20-200 razy więcej energii niż konwencjonalne kondensatory i uwalniać ją z większą mocą, otrzymując przy tym taką samą gęstość prądu jak typowe kondensatory a nieosiągalną dla baterii.



Rysunek 1. Wykres Ragone

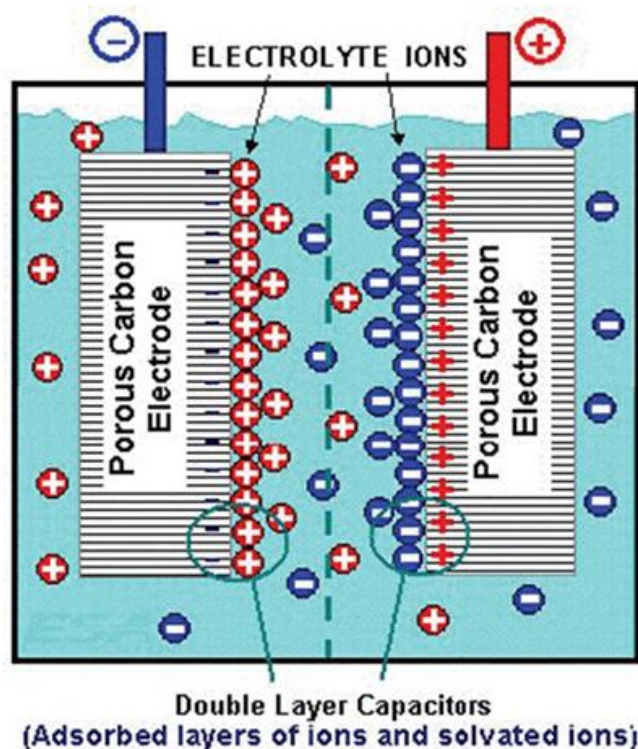
Zalety EK:

- Mogą być w pełni naładowane i rozładowane w kilka sekund, jednak konsekwencją szybkości tego procesu jest niższa gęstość energii niż w bateriach,
- Wysoka moc może być dostarczona lub odebrana w bardzo krótkim czasie,
- Wydajność cyklu, nawet 95%,
- Brak degradacji materiału,
- Brak materiałów toksycznych,
- Bezpieczeństwo.

Zastosowanie elektrochemicznych kondensatorów:

EK mają swoje zapotrzebowanie w chwili, gdy niezbędne jest dostarczenie wysokiej mocy, jak na przykład w czasie uruchamiania samochodu, przyspieszania czy pokonywania wzniesień, ale także jako elementy współpracujące z ogniwami fotowoltaicznymi lub paliwowymi, jak również w urządzeniach codziennego użytku, jako: pamięć „back-up” w zabawkach, aparatach, kamerach video czy telefonach komórkowych. W najbliższym czasie główne zapotrzebowanie na kondensatory będzie pochodziło z branży transportowej, głównie samochody hybrydowe, ale również tramwaje czy metro.

Superkondensatory:



Rysunek 2. Schemat elektrochemicznego kondensatora.

Rys. 2 ukazuje schemat budowy elektrochemicznego kondensatora. Jest on zbudowany z dwóch elektrod z materiału aktywnego, oddzielonych membraną (umożliwia wymianę wolnych jonów oraz chroni przed zwarcieniem) oraz stałego lub ciekłego elektrolitu. Ze względu na mechanizm przechowywania ładunku, tak jak i rodzaj aktywnego materiału, można wyróżnić kilka typów elektrochemicznych kondensatorów. Mogą one magazynować energię za pomocą adsorpcji jonów (kondensatory elektrochemiczne z podwójną warstwą, EDLC-electrochemical double layer capacitor) lub za pomocą szybkich powierzchniowych reakcji redox (kondensatory pseudopojemnościowe, pseudo-capacitor lub redox capacitor). Kondensatory z podwójną warstwą, EDLC, są najbardziej popularnymi, a jako elektrody stosowane są materiały na bazie różnych rodzajów węgla z wysoce rozwiniętą powierzchnią, SSA. Natomiast w przypadku redox kondensatorów jako materiały elektrodowe stosowane są tlenki metali przejściowych lub elektrycznie przewodzące polimery. Trzecim rodzajem są

hybrydowe kondensatory. Łączą one właściwości kondensatorów i baterii poprzez połączenie elektrod: pojemnościowej lub pseudopojemnościowej z elektrodą baterii.

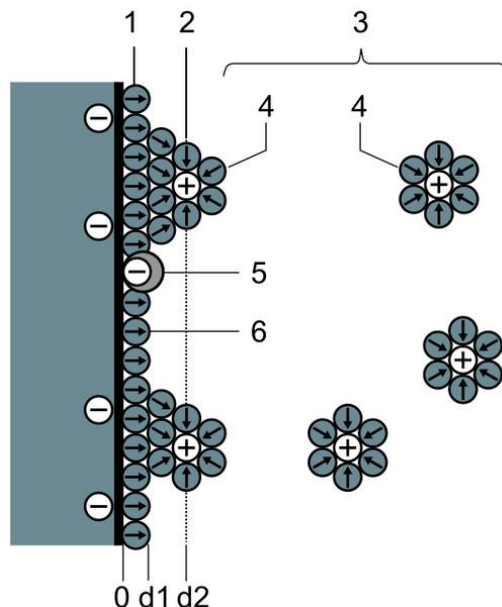
Elektrochemiczne kondensatory z podwójną warstwą:

EDLC są kondensatorami, które magazynują ładunek elektrostatycznie poprzez odwracalną adsorpcję jonów elektrolitu na powierzchni materiału aktywnego, który jest elektrochemicznie stabilny oraz ma dobrze rozwiniętą i dostępną dla jonów powierzchnię, SSA. Jonizacja zachodzi poprzez polaryzację na powierzchni elektrody i elektrolitu, produkując coś co Helmholtz opisał jako pojemność podwójnej warstwy C:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad \text{or} \quad C/A = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d}$$

gdzie ϵ_r jest względną przenikalnością elektrolityczną, ϵ_0 stałą przenikalności elektrycznej próżni, d grubość warstwy podwójnej (odległość pomiędzy oddzielonymi ładunkami) i A powierzchnia elektrod.

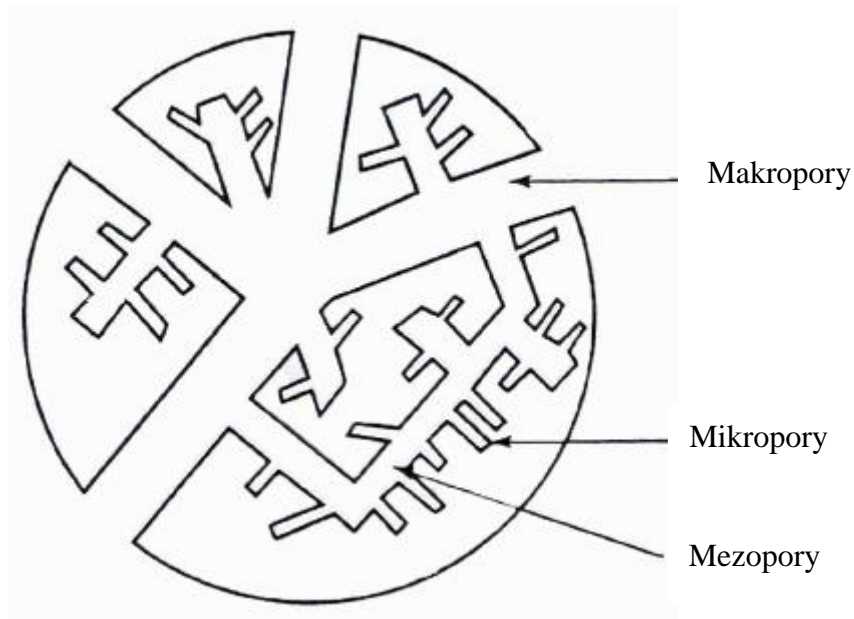
Fenomen podwójnej warstwy zachodzi prawie na każdym materiale, który ma zdolność do przewodzenia ładunku. Elektrochemiczna warstwa podwójna, EDL, tworzy się po zanurzeniu elektrody w odpowiednim elektrolicie oraz po podłączeniu zewnętrznego potencjału. Elektrody klasycznych kondensatorów mają ograniczoną powierzchnię (SSA), co oznacza że na granicy pomiędzy elektrodą a elektrolitem jest ograniczona, co ogranicza wydajność tworzenia warstwy podwójnej. Dobrze przewodzący i porowaty węgiel powoduje wytworzenie warstwy podwójnej, wykorzystując całą dostępną dla elektrolitu powierzchnię, strukturę podwójnej warstwy przedstawia Rys. 3.



Rysunek 3. Schemat warstwy podwójnej tworzącej się na elektrodzie 1. IHP Inner Helmholtz Layer-wewnętrzna warstwa Helmholtz'a, 2. OHP Outer Helmholtz Layer-zewnętrzna warstwa Helmholtz'a 3. Warstwa dyfuzyjna, 4. Solwatowane jony, 5. Zaadsorbowane jony, 6. Częsteczki rozpuszczalnika.

W trakcie procesu ładowania można zaobserwować migrację i separację jonów. Na powierzchni elektrody o odpowiednim znaku, solwatowane jony tworzą cienką warstwę. Struktura podwójna warstwy jest zbudowana z 2 części: pierwsza tworzy się pomiędzy powierzchnią elektrody a wewnętrzną warstwą Helmholtz (IHL) i zawiera cząsteczki rozpuszczalnika oraz zaadsorbowane jony; druga to warstwa dyfuzyjna rozpoczynająca się od zewnętrznej warstwy Helmholtz'a (OHL).

Wartość pojemności elektrycznej węgla jest głównie determinowana i zależna od jego mikrostruktury, Rys. 4 ukazuje strukturę i rozmieszczenie porów w węglu.



Rysunek 4. Struktura i rozmieszczenie porów w materiale węglowym.

Trzeba podkreślić, że w tworzeniu EDL i procesach adsorpcyjnych biorą udział głównie pory o średnicy bliskiej średnicy adsorbowanych jonów, głównie mikropory ($d < 2\text{nm}$). Większe pory (mezo- and makropory ze średnicą równą odpowiednio $2 < d < 5\text{nm}$ and $d > 5\text{nm}$) biorą udział w transporcie jonów.

Wyznaczenie pojemności Superkondensatora:

1. Złożenie kondensatorów:
 - a) Au kolektor prądu, grubość $\sim 60\mu\text{m}$
 - b) Elektrody z węgla o zdefiniowanej masie, grubości i średnicy
 - c) Membrana z włókna szklanego (glass fiber)
 - d) 3 różne elektrolity: 1M H_2SO_4 , 6M KOH, ciecz jonowa
2. Testy elektrochemiczne:
 - a) Spektroskopia impedancyjna pomiędzy 100 kHz i 1mHz
 - b) Woltamperometria cykliczna (CV) z szybkością 10 lub 20 mVs^{-1} .
 - c) Chronopotencjometria (GCPL) w odpowiednim zakresie potencjałów.
3. Obliczenie pojemności

Elektrody węglowe

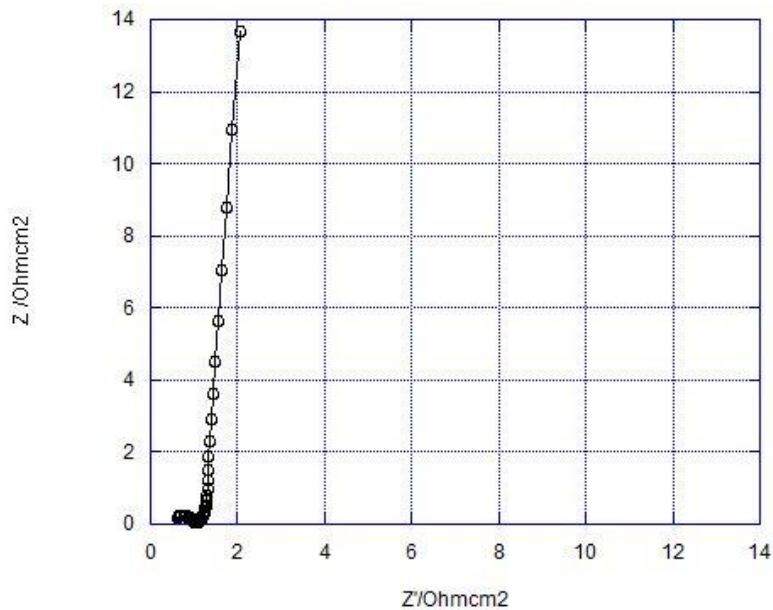
Kompozytowe elektrody węglowe przygotowano poprzez zmieszanie 95% (w/w) węgla aktywnego (AC-activated carbon) (CECA Acticarbon AB, wyprodukowany przez CECA company) z 5% (w/w) lepiszcza (PTFE-polytetrafluoroethylene). Charakterystykę fizyczną materiału aktywnego zamieszczono w tabeli poniżej.

Tabela 1. Właściwości fizyczne węgla aktywnego CECA "Acticarbon AB"

BET surface ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	1428
Microporous volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), $<2 \text{ nm}$	0.596
Mesoporous volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), $2-50 \text{ nm}$	0.03
Macroporous volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$), $>50 \text{ nm}$	0.141
Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)	0.82
Fe content (ppm)	100

Spektroskopia impedancyjna

Właściwości pojemnościowe układu można łatwo zaobserwować wykonując pomiary impedancyjne. Wykres poniżej przedstawia typowy wykres Nyquist kondensatora.



Rysunek 5. Wykres Nyquist dla kondensora elektrochemicznego.

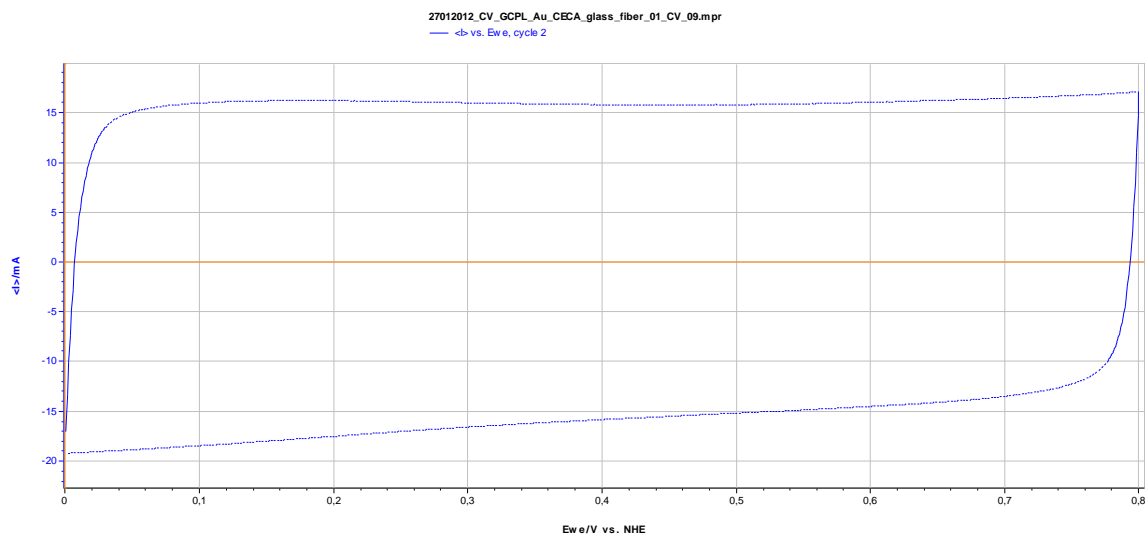
Aby wyznaczyć pojemność korzystając ze spektroskopii impedancyjnej należy zastosować poniższe równanie:

$$C = 1/2\pi fZ''$$

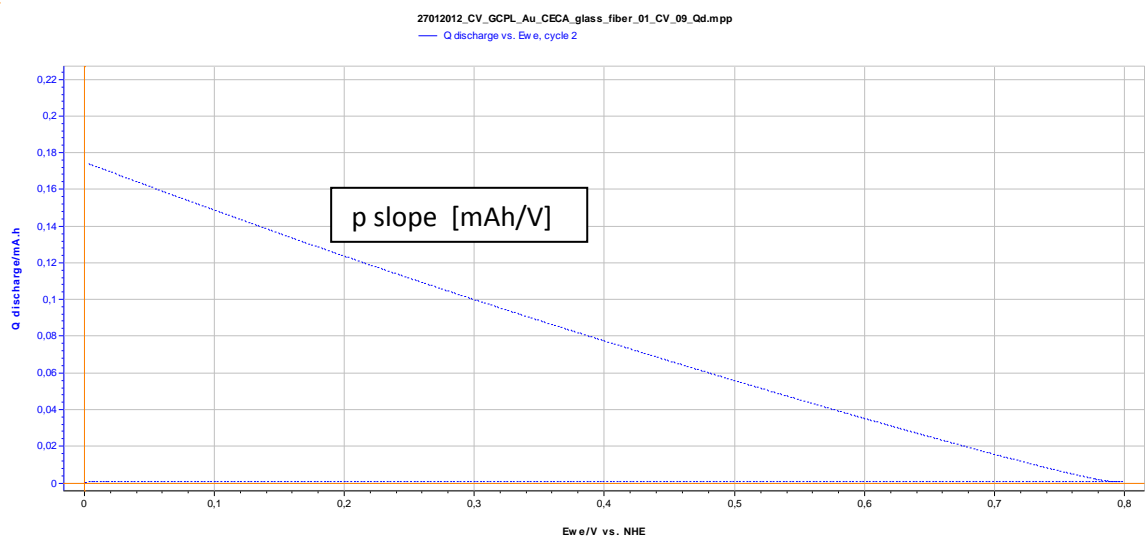
gdzie C jest pojemnością specyficzną (Fcm^{-2}), f jest równa 1mHz a Z'' jest częścią urojoną.

Woltamperometria cykliczna

Dla kondensatora idealnego, który opiera się jedynie o efekt elektrostatyczny na granicy fazy elektroda-elektrolit, prąd pojemnościowy nie powinien być zależny od dołożonego zewnętrznego napięcia. Poprzez to typowy wykres CV kondensatora powinien mieć kształt prostokąta. W praktyce idealny kształt jest zależny od wielu czynników, jak wpływ oporu czy reakcji redox.



Rysunek 6. Przykładowy wykres CV dla kondensatora.



Rysunek 7. Zależność Qdischarge vs. Ewe, wyznaczenie współczynnika p pozwala na obliczenie pojemności korzystając z wzoru poniżej.

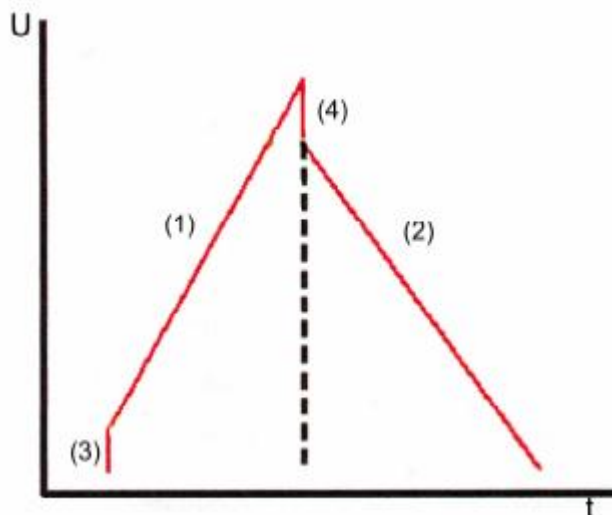
Aby wyznaczyć pojemność kondensatora wykorzystując pomiary CV należy użyć poniższego wzoru:

$$C_{am} = \frac{2 \times p \times 3600}{m_{am}}$$

gdzie C_{am} to pojemność całego układu wyrażona w Fg^{-1} , p współczynnik obliczony z zależności Q discharge vs. Ewe (mAhV^{-1}) a m_{am} jest masą węgla aktywnego.

Chronopotencjometria (GPLC)

Charakterystyka ładowania i rozładowania ma największe znaczenie w analizie i przewidywaniu właściwości w warunkach ciągłej pracy. Elektroda pracująca jest poddawana działaniu stałego prądu I (ładowanie lub rozładowywanie).



Rysunek 7 Przykładowy wykres chronopotencjometrii. 1. Ładowanie układu; 2. Rozładowanie układu; 3. Proces wstępny; 4. Ta sekcja odpowiada za niekorzystne spadki omowe napięcia związane z oporem ogniwa.

Aby obliczyć pojemność układu korzystając z pomiarów chronopotencjometrycznych należy użyć równania:

$$C_{am} = 2 \times I / p \times m_{am}$$

gdzie I to dołożony prąd (A), p to współczynnik wyliczony z krzywej rozładowania a m_{am} to masa węgla aktywnego.

Referencje:

1. Conway BE. Electrochemical supercapacitors: scientific, fundamentals and technological applications. New York: Plenum; 1999.
2. Beguin F., Frąckowiak E. Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems. CRC Press; 2010.
3. Simon P., Gogotsi Y., Nature mater.,7, 845 (2008)