

2700 faradów, czyli super(ultra)kondensatory

Pudełka, pokazane na fotografii tytułowej, to kondensatory firmy EPCOS (dawniej Siemens+Matsushita) o pojemności 2700 faradów, 100 faradów oraz 8 faradów. Pojemność 2700F oznacza, że jeśli z tego kondensatora pobierany będzie prąd o wartości 1A przez 45 minut, to napięcie na nim spadnie tylko o jeden wolt. Wygląda na to, że element ten może z powodzeniem pełnić rolę akumulatora.

Czy takie kondensatory wyeliminują klasyczne akumulatory chemiczne? Dlaczego się to jeszcze nie stało?

Duża część Czytelników Elektroniki dla Wszystkich z zainteresowaniem śledzi doniesienia o kondensatorach, mających ogromną pojemność, rzędu faradów. Taka pojemność robi wrażenie, wzięwszy pod uwagę, że największe używane obecnie kondensatory elektrolityczne mają pojemności co najwyżej 0,0047...0,1F (4700μF...100000μF). W takiej sytuacji wzmianka o kondensatorze, mającym pojemność, nawet nie 2700F, tylko powiedzmy 150F (co odpowiada 150000000μF) wzbudza nie tylko uzasadnioną ciekawość, ale też sygnalizuje możliwości ich zastosowania w zupełnie nowych dziedzinach.

Niniejszy artykuł zawiera podstawowe informacje o superkondensatorach i pokazuje różne możliwości ich wykorzystania.

Czy na zajęciach szkolnych przeprowadzałeś kiedyś, Czytelniku, doświadczenia związane z elektrolizą? Jeśli tak, to zapewne pamiętasz, że w doświadczeniu używana była jakaś ciecz - właśnie elektrolit oraz dwie elektrody, do których dołączone było źródło prądu stałego. Przypomnijmy, że elektroliza to proces rozkładu elektrolitu, wywołany przepływem prądu, związany z wydzieleniem się na elektrodach metali lub gazów. Natomiast elektrolit to ciecz przewodząca prąd elektryczny w wyniku ruchu jonów, anionów i kationów. Ścisłej biorąc, elektrolitami są sole i inne substancje, które pod

wpływem rozpuszczalnika dysocjują na jony dodatnie i ujemne, więc powinno się mówić o roztworze elektrolitu w rozpuszczalniku (zwykle w wodzie), jednak w praktyce elektrolitami nazywa się roztwory przewodzące prąd. Przepływ prądu w elektrolicie związany jest z przemieszczaniem się jonów naładowanych dodatnio, czyli kationów, w kierunku katody, a jonów ujemnych - anionów, w kierunku anody. Jony, które docierają do anody i katody wydzielają się tam jako gazy lub metale.

Przeprowadzając w szkole tego typu doświadczenia, byłeś bardzo blisko superkondensatora. Będąc tematem tego artykułu superkondensatory o zadziwiająco dużych pojemnościach zawierają elektrolit i odpowiednio przygotowane elektrody. Nie nazywamy ich jednak kondensatorami elektrolitycznymi. W literaturze spotyka się nieco dziwną i trochę myłą nazwę: kondensatory dwuwarstwowe (double-layer capacitors).

Zanim bliżej przyjrzymy się superkondensatorom, przypomnijmy budowę i działanie kondensatorów elektrolitycznych oraz akumulatorów. Okazuje się bowiem, że superkondensatory pod wieloma względami należy umieścić pomiędzy klasycznymi kondensatorami elektrolitycznymi a akumulatorami.

Zarówno w kondensatorach elektrolitycznych, jak i w akumulatorach znajdziemy dwie elektrody przedzielone warstwą elektrolitu.

Przykładowo w akumulatorze kwasowym elektrolitem jest rozcieńczony kwas siarkowy, natomiast elektrody zawierają ołów. Jeśli w trakcie ładowania wymusimy przepływ prądu przez akumulator, będą w nim zachodzić reakcje chemiczne.

Najprościej biorąc, w akumulatorach energia jest gromadzona w postaci energii wiązań chemicznych, a ładowanie i rozładowanie związane jest z zachodzeniem (odwracalnych) reakcji chemicznych. Gdy reakcji ulegnie cała substancja czynna, dalszy przepływ prądu nie będzie już powodował gromadzenia energii, spowoduje natomiast elektrolizę wodnego elektrolitu, co będzie się wiązać z intensywnym wydzieleniem gazu (tzw. gazowanie akumulatora).

Warto odnotować, że elektroliza jest tu zjawiskiem szkodliwym, nad wyraz niepożądanym. W kondensatorach elektrolitycznych także w normalnych warunkach nie może zachodzić elektroliza.



Budowę wewnętrzną popularnego, aluminiowego kondensatora elektrolitycznego ilustruje w uproszczeniu **rysunek 1**. Przedstawia on fragment przekroju takiego kondensatora. Dwa (zwinęte w rulonik) paski blachy aluminiowej są elektrodami. Paski te są przedzielone cienką warstwą papieru (bibulki), nasączonego elektrolitem. Ani ta bibułka, ani elektrolit nie są niezbędnymi w każdym kondensatorze izolatorami. Wprost przeciwnie, elektrolit dobrze przewodzi



prąd. Kluczową rolę pełni tu dielektryk, którym jest cieniuteńka warstwa tlenku glinu (Al_2O_3). Ta cieniuteńka warstwa izolatora jest wytwarzana podczas produkcji. Przynajmniej jeden z pasków (elektrod) jest poddany trawieniu, i z gładkiego staje się szorstki i porowaty. Szorstki i porowaty pasek ma całkowitą powierzchnię wielokrotnie większą niż pasek gładki. W następnym etapie cyklu produkcyjnego, podczas wstępnego formowania zmontowanych kondensatorów ta porowata powierzchnia

jest utleniana. Pod wpływem napięcia i płynącego prądu na folii anodowej zostaje wytworzona wspomniana cieniuteńka warstwa tlenku glinu, która będzie pełniła funkcję dielektryka. Dużą pojemność aluminiowych "elektrolitów" uzyskuje się dzięki kilku czynnikom:

1. bardzo dużej powierzchni czynnej chropowatego paska, otrzymanej podczas trawienia;
2. dużej przenikalności dielektrycznej tlenku glinu;
3. małej grubości dielektryka, możliwej z uwagi na

dużą wytrzymałość tlenku glinu na przebicie.

Jak z tego widać, w kondensatorach elektrolitycznych aluminiowych elektrolit w ostatecznym rozrachunku pełni rolę jednej z elektrod, a nie izolatora. W trakcie normalnej pracy takiego kondensatora nie ma prawa zachodzić elektroliza i związane z nią intensywne wydzielanie gazów w procesie rozkładu wody. Elektroliza będzie zachodzić tylko przy dołączeniu napięcia o niewłaściwej biegunowości, co zwykle oznacza nieodwracalne uszkodzenie kondensatora.

We wszelkich kondensatorach, jak wiadomo, można gromadzić energię. Nie następuje to jednak w wyniku reakcji chemicznych, jak w akumulatorach. W uproszczeniu można to sobie wyobrazić następująco:

W normalnych warunkach dodatnie jądra atomów dielektryka otoczone są chmurą (ujemnych) elektronów, przy czym rozkład ładunków jest równomierny. Jeśli na okładki kondensatora podane zostanie napięcie,

wytworzone pole elektryczne spowoduje niewielkie przemieszczenie chmury elektronów i wypadkowego ładunku w obrębie atomu dielektryka. Czym większe napięcie, tym większe będą siły i tym większe będzie to przesunięcie. Ilustruje to w wielkim uproszczeniu **rysunek 2**. Można tu przywołać przykład sprężyny. Chmura elektronów danego atomu dąży do położenia spoczynkowego. Aby ją odchylić od tego położenia neutralnego, potrzebna jest pewna siła i pewna energia (tak samo jak w przypadku sprężyny). Energii tej trzeba dostarczyć w procesie ładowania kondensatora, ale można ją odebrać w procesie rozładowania, gdy "sprężynujące" chmury elektronów wracają do położenia spoczynkowego.

Podsumujmy: w akumulatorach energia gromadzona jest w wiązaniach chemicznych. W kondensatorach energia magazynowana jest niejako w atomach dielektryka; czym większa pojemność, tym więcej energii można zmagazynować w kondensatorze.

Po takim dość długim, ale niezbędnym wprowadzeniu, możemy przejść do superkondensatorów.

Superkondensatory

Nasuwają się tu oczywiste pytania: jak w superkondensatorach uzyskuje się ogromną pojemność i zdolność gromadzenia energii? Czy energia jest magazynowana we wiązańach chemicznych, czy w elektronowych "sprężynkach" dielektryka?

Już na początku trzeba jasno powiedzieć: w superkondensatorach nie zachodzą reakcje chemiczne. Nie jest to więc odmiana akumulatorów. Nie jest to także odmiana kondensatorów elektrolitycznych z dielektrykiem na powierzchni jednej z elektrod.

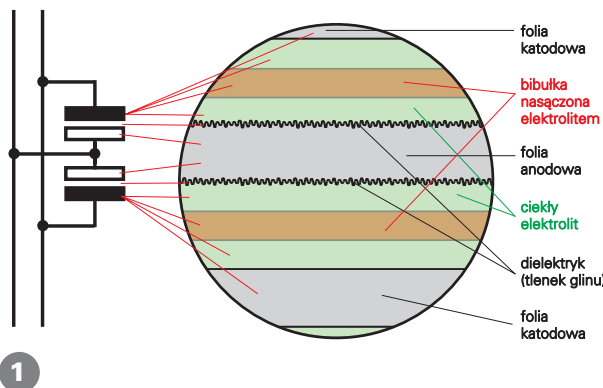
Niewątpliwie są to jednak kondensatory. Podstawowy wzór na pojemność kondensatora, zamieszczony w każdym podręczniku elektro(tech)niki wskazuje, że dużą pojemność można uzyskać przez zwiększenie powierzchni elektrod, przez zmniejszenie grubości izolatora lub przez zwiększenie stałej dielektrycznej izolatora.

Aby wyjaśnić tajemnicę ogromnej pojemności, trzeba poznać zasady budowy superkondensatorów. I tu warto powrócić do szkolnych doświadczeń z elektrolizą. Aby w procesie elektrolizy uzyskać odpowiedni efekt, napięcie i prąd muszą być odpowiednio duże. Na elektrodach będą się wtedy wydzielać znaczące ilości substancji, na przykład gazów w procesie elektrolizy wody, czy metalu w procesie elektrolizy innych związków. Jeśli prąd będzie mniejszy, szybkość reakcji będzie odpowiednio mniejsza. Jednak już małe napięcie wywoływał elektrolizę. A jak jest z napięciem?

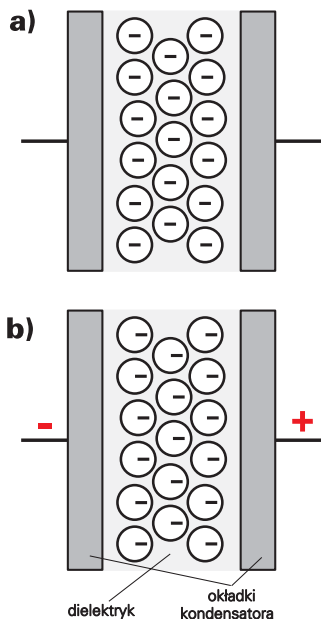
Czy zmniejszanie napięcia też po prostu zmniejsza szybkość reakcji? Czy elektroliza będzie zachodzić także przy bardzo małych napięciach?

Już w połowie XIX wieku znany fizyk Helmholtz badał przepływ prądu przez ciecze i odkrył zjawisko nazwane jego imieniem. Stwierdził on, że aby prąd popłynął przez przewodzący elektrolit, w którym zanurzono grafitowe elektrody, napięcie nie może być mniejsze od określonej wartości granicznej, zależnej od rodzaju elektrolitu. A co będzie się dziać przy niższych napięciach?

I tu leży klucz do zrozumienia



1



2



działania superkondensatorów - przy niższych napięciach prąd nie płynie, a więc zespół dwóch elektrod i elektrolitu zachowuje się jak gdyby był tam izolator.

No tak, ale przecież zarówno elektrody, jak elektrolit przewodzą prąd. Gdzie jest więc właściwie ten izolator?

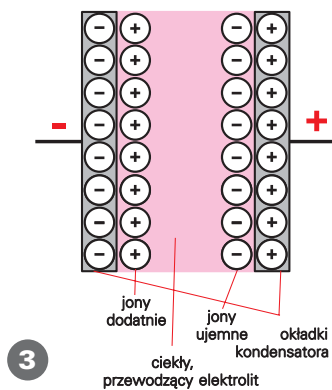
Powtórzmy: w *superkondensatorach nie ma dielektryka*, a jego rolę pełnią obszary styku przewodzących elektrod z przewodzącym elektrolitem. Po dołączeniu niewielkiego napięcia prąd wprawdzie nie płynie, ale w przewodzącym elektrolicie poruszają się jony. Ze względu na zbyt małe napięcie nie mogą wprawdzie przedostać się do "swojej" elektrody, ale pod wpływem sił elektrostatycznych gromadzą się w pobliżu niej.

Na granicy elektrod i elektrolitu tworzą się dwie warstwy, gdzie gromadzą się nośniki prądu. Właśnie stąd wzięta jest nazwa - *double-layer capacitors*.

Elektrolit nie wchodzi w reakcję z elektrodą, by wytworzyć jakąś nową substancję, będącą izolatorem. Nie ma specjalnego izolatora, a jednak sam obszar styku dwóch substancji o zupełnie innych właściwościach nie przewodzi prądu. Aby to wyjaśnić głębiej, należałoby wniknąć w szczegóły budowy atomowej użytych substancji chemicznych i odwołać się do teorii pasm energetycznych, co jednak zdecydowanie wykracza poza ramy tego artykułu.

Podsumujmy: po podaniu *niewielkiego napięcia*, mniejszego od "napięcia granicznego", między elektrodami umieszczonymi w elektrolicie żaden prąd nie płynie i wygląda na to, że w układzie występuje izolator. Prąd nie płynie, jednak pod wpływem tego niewielkiego napięcia jony zawarte w elektrolicie przemieszczają się w kierunku "swoich" elektrod (kationy w stronę katody, aniony - w stronę anody). Wprawdzie ze względu na małe napięcie nie mogą przekroczyć bariery na styku z elektrodami, niemniej gromadzą się przy tych elektrodach. Sytuacja w naładowanym superkondensatorze wygląda mniej więcej jak na **rysunku 3**. Przypomina to naładowany klasyczny kondensator z **rysunku 2**. W tym wypadku energia nie jest magazynowana w atomach dielektryka, bo dielektryka tu nie ma. Jednak przemieszczenie jonów w elektrolicie wymaga energii, która może być później oddana.

Wcześniejsze rozważania sugerują, że sytuacja jest tu nieźle korzystna, ponieważ... grubość dielektryka wydaje się być równa zeru. Choć może to jest zbyt daleko idący wniosek (przy zerowej grubości izolatora pojemność według wzoru powinna być nieskończenie wielka), jednak rzeczywistość uzyskiwana pojemność jest zadziwiająco duża. Można ją zwiększyć jeszcze bardziej, stosując elektrody o jak największej powierzchni i odpowiednio dobrane elektrolity.



Praktyka

Wykorzystanie odpowiedniego elektrolitu o "napięciu granicznym" rzędu 3V i elektrod o bardzo rozwiniętej powierzchni umożliwiło budowę przydatnych w praktyce "superkondensatorów" (**supercapacitors**) i kondensatorami dwuwarstwowymi (**double-layer capacitors**). Poszczególne firmy oferują je pod różnymi nazwami handlowymi. Na przykład koncern Siemens-Matsushita nazywa je ultrakondensatorami (**UltraCaps, ultracapacitors**), a kondensatory firmy Panasonic znane są jako "złote kondensatory" (**GoldCaps**).

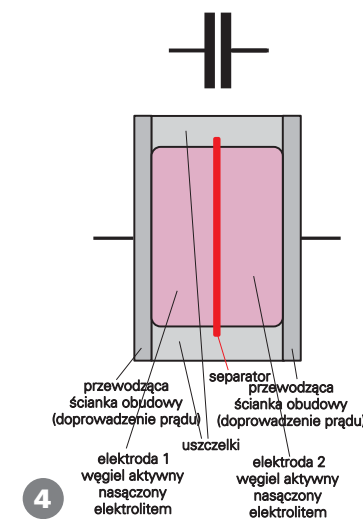
Pierwsze takie kondensatory pojawiły się mniej więcej dwadzieścia lat temu. Już w roku 1972 w japońskim koncernie Matsushita podjęto nad nimi prace. W roku 1978 Panasonic, który należy do tego koncernu, wypuścił pierwsze "złote kondensatory (GoldCap). Siemens Matsushita Components (Matsushita w międzyczasie weszła w kooperację z niemieckim Siemensem i utworzyła wspólną firmę) występuje dziś pod nazwą EPCOS i oferuje ultrakondensatory (UltraCaps). Kondensatory bazujące na tej samej technologii oferuje firma PowerCache (AMS Electronic). Superkondensatory mają w swej ofercie także firmy NEC, Tokin, Kanebo, Elna i inne.

W praktyce elektrody superkondensatorów wykonuje się z węgla aktywnego, który jak wiadomo, ma ogromną powierzchnię czynną. Jeden gram porowatego, odpowiednio spreparowanego węgla aktywnego może mieć niewiarygodnie dużą powierzchnię kilku, kilkunastu czy kilkudziesięciu metrów kwadratowych. Węgiel aktywny nasączony elektrolitem (np. roztworem kwasu siarkowego) pozwala zbudować superkondensator.

Choć poszczególni producenci stosują nieco odmienne rozwiązania i uzyskują trochę in-

ne właściwości, generalnie biorąc, superkondensatory zbudowane są w sposób pokazany w uproszczeniu na **rysunku 4**. Kondensator ma dwie oddzielone elektrycznie elektrody. Obie zbudowane są z (przewodzącego prąd) węgla aktywnego, którego struktura przypomina gąbkę. Elektrody są nasączone ciepłym elektrolitem, a rozdziela je cienka, porowata membrana - separator. W ten sposób każda elektroda, będąca bryłą węgla aktywnego podobną do gąbki, ma ogromną powierzchnię, która styka się z ciepłym elektrolitem. Ważną rolę pełni separator. Ta cieniutka, porowata folia z tworzywa sztucznego nie pełni tu roli klasycznego dielektryka. Separator uniemożliwia bezpośrednie zwarcie elektryczne obu węglowych elektrod. Ale uwaga, separator nie jest żadną przeszkodą dla jonów - przepuszcza jony bez przeszkód, dzięki czemu po dołączeniu napięcia mogą się one przemieszczać w kierunku odpowiednich elektrod.

Ponieważ w niektórych superkondensatorach elektrolitem jest rozcieńczony kwas siarkowy - nie wolno ich rozbiierać, ani dziurawić obudowy.



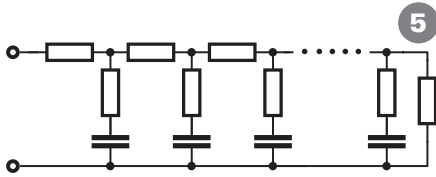
Rysunek 3, pokazujący w uproszczeniu budowę wewnętrzną wskazuje, że w zasadzie takie kondensatory są niebiegunowe. Niemniej niektóre firmy stosują specyficzne rozwiązania i wymagają, by dołączone napięcie miało określoną biegunowość.

Rysunek ten pokazuje również, iż elektrody nie są od siebie oddalone na jednakową odległość. Odległość między niektórymi obszarami obu elektrod jest znaczna. Dochodzi do tego niezbyt dobra przewodność elektryczna węgla aktywnego. W rezultacie superkondensatory mają specyficzne właściwości. Schemat zastępczy pokazany na **rysunku 5** wskazuje na niektóre z nich. Wskutek znacznej (rozproszonej) rezystancji wewnętrznej superkondensatora nie można naładować w bardzo krótkim



czasie. Aby naładowały się nawet najdalsze obszary, napięcie "ładujące" musi być podane przez czas co najmniej kilku...kilkudziesięciu sekund, a nawet dłużej. Z kolei przy rozładowaniu, pomimo ogromnej pojemności, nie można uzyskać wielkiego prądu.

Pierwsze opracowania superkondensatorów przeznaczone były do pracy przy bardzo małych prądach, nawet poniżej 1 miliampera. Z czasem, stosując na przykład selektywną metalizację elektrod, zmniejszono rezystancję wewnętrzną, przez co zwiększono użyteczne prądy pracy. Trzeba tu podkreślić, że niektóre współczesne kondensatory tego typu mają małą rezystancję wewnętrzną, rzędu miliomów i mogą oddawać duże prądy, rzędu amperów.



Ze względu na swą rezystancję wewnętrzną większość superkondensatorów, pomimo ogromnych pojemności, nie nadaje się do filtrów sieciowych zasilaczy, umieszczonych za prostownikami. Przepływ znacznego prądu ładowania/rozładowania przez znaczną rezystancję wewnętrzną może doprowadzić do nadmiernego wzrostu temperatury, a nawet do eksplozji. Dotyczy to innych aplikacji, gdzie spodziewane są znaczne prądy ładowania/rozładowania. W takich wypadkach zazwyczaj lepsze okażą się zwykłe, aluminiowe kondensatory elektrolityczne.

Innym problemem było i jest samorozładowanie. W niektórych aplikacjach prąd upływu jest kluczowym parametrem. Okazuje się, że prądy upływu były na tyle znaczne, że po kilkunastu...kilkudziesięciu dniach kondensator ulegał samorozładowaniu. Z czasem poprawiono właściwości i w tym zakresie.

Kolejnym problemem jest małe dopuszczalne napięcie pracy, zwykle 2...3V. Przy większych napięciach zaczyna się elektroliza i kondensator może nawet eksplodować pod wpływem ciśnienia powstających gazów. Teoretycznie napięcie pracy można zwiększyć, stosując szeregowe połączenie kilku(nastu) kondensatorów, jednak, jak wiadomo, pojemność przy szeregowym połączeniu znacząco maleje. Co gorsza, niejednakowe prądy upływu spowodowałyby przy szeregowym połączeniu niejednakowy rozkład napięć i uszkodzenie niektórych elementów. Wymaga to zastosowania środków zaradczych. W niektórych budowanych zestawach są to po prostu rezystory

wyrównujące według rysunku 6.

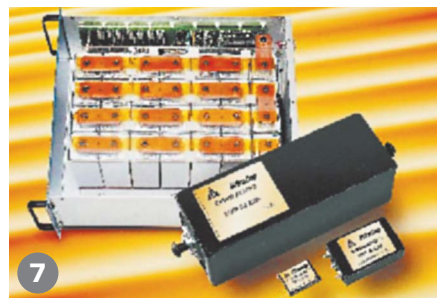
Dla osób bliżej zorientowanych w temacie istotną będzie wiadomość, że superkondensatory mają gęstość energii rzędu 2...3Wh/kg, a gęstość mocy rzędu 3kW/kg, co stawia je pomiędzy akumulatorami a kondensatorami elektrolitycznymi. Oznacza to, że ze względu na możliwość gromadzenia energii superkondensatory nadal ustępują akumulatorom, gdzie gęstość energii jest znacznie większa (10...100Wh/kg).

Niemniej superkondensatory mają szereg zalet. Należy do nich duża trwałość, ponad 10 lat. Liczba cykli ładowania/rozładowania sięga 10000...500000, czyli wielokrotnie więcej, niż w przypadku akumulatorów (300...1000). Superkondensatory nie zawierają też bardzo szkodliwych dla środowiska metali (ołowiu, kadmu). Można je bez szkody rozładować do zera. W przeciwieństwie do akumulatorów nie wymagają żadnych specjalnych procedur ładowania - wystarczy dołączyć je do źródła napięcia.

Oto podane w skrócie zalety i wady superkondensatorów w porównaniu z akumulatorami i bateriami:

- + krótszy czas ładowania
- + prosty sposób ładowania
- + trwałość nawet 500000 cykli ładowania/rozładowanie
- + brak składników szkodliwych dla środowiska (ołowiu, kadmu, itp.)
- + odporność na zwarcie
- stosunkowo mała pojemność
- duże rozmiary
- znaczne samorozładowanie (niektóre typy)

Fotografie w artykule pokazują różne kondensatory omawianego rodzaju. Niektóre z nich dostępne są w małych obudowach SMD (0,047...0,47F prod. Tokin). Inne są dość duże. Na przykład pokazany na **fotografii wstępnej** kondensator EPCO o pojemności 2700F 2,3V i rezystancji wewnętrznej ESR = 0,5mΩ ma wymiary 160x62x62mm i waży 800g. **Fotografia 7** pokazuje umieszczony w typowym 19-calowym module zestaw ultrakondensatorów EPCOS o pojemności 100F, 56V, ESR=15mΩ.



Zastosowania

Różne rodzaje ultrakondensatorów są stosowane jako rezerwowe źródła napięcia. Mniejsze montowane są wprost na płytkach drukowanych i służą do podtrzymywania zawartości pamięci w komputerach i innych urządzeniach podczas awarii zasilania. Mogą być stosowane zamiast akumulatorów w sprzęcie domowym, w zabawkach, w sprzęcie medycznym, przemysłowym, w instalacjach ogniw słonecznych, itd.

Technika motoryzacyjna wydaje się bardzo obiecującym polem dla omawianych kondensatorów. Na razie nie są one wykorzystywane zamiast akumulatorów w pojazdach elektrycznych i hybrydowych. Przeprowadzono próby wykorzystania nowoczesnych baterii ultrakondensatorów EP-COS w hybrydowych pojazdach (m.in. w miejskich autobusach), gdzie wspomagały klasyczne akumulatory, stanowiąc dodatkowy bufor podczas przyspieszania i hamowania.

Ultrakondensatory mogą służyć do budowy bezprzerwowych zasilaczy, tzw. UPS-ów (Uninterruptible Power Supply). **Fotografia 8** pokazuje potężny zespół awaryjnego zasilania z wykorzystaniem ultrakondensatorów EPCOS, wystawiony na targach w Hanowerze w ubiegłym roku. Wykorzystując 115 kondensatorów po 2700F połączonych w szereg można uzyskać moc maksymalną 450kW. Przy obciążeniu 20kW zespół dostarcza energię przez pół minuty, co całkowicie wystarcza do włączenia rezerwowego agregatu prądotwórczego z silnikiem spalinowym.

Choć kondensatory zbudowane na opisanej zasadzie nie są jak na razie popularne, należy śledzić rozwój tych i podobnych technologii, ponieważ ze względu na liczne zalety po poprawieniu parametrów mogą z czasem wyprzeć klasyczne akumulatory kwasowo-olowiowe i zasadowe.



Piotr Górecki