

(πρώην) **ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**, (νυν ΔΙΠΑΕ)

ΤΜΗΜΑ : ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΑΥΤΟΜΑΤΙΣΜΟΥ

Πειραματικός χαρακτηρισμός υπερπυκνωτών σε διάφορες θερμοκρασίες

Experimental characterization of supercapacitors at various temperatures

ΤΣΟΥΚΑΣ ΧΡΗΣΤΟΣ (2017/064)

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟΙ ΠΥΚΝΩΤΕΣ, ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ,

ELECTROCHEMICAL CAPACITORS, SUPERCAPACITORS, ULTRACAPACITORS

Επιβλέπων καθηγητής : Κιζήρογλου Μιχαήλ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΠΥΚΝΩΤΕΣ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, ΕΙΔΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ, ΙΣΤΟΡΙΑ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ, ΠΑΡΑΓΩΓΟΙ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΥΝΗΘΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Σημείωμα προς τον αναγνώστη

Είναι δείγμα άγνοιας να πλατειάζει κανείς για ένα αντικείμενο, αδυνατώντας να ξεδιαλέξει την ουσία. Και η ουσία των πραγμάτων είναι ότι η υπερπληροφόρηση είναι εξίσου επιζήμια με την άγνοια. Στις παρακάτω γραμμές έγινε μία φιλότιμη προσπάθεια να αφήσω κατά μέρος την φλυαρία, και να αποτυπώσω με τον πλέον λακωνικό τρόπο τις πιο χρήσιμες για τον αναγνώστη πληροφορίες.

Περίληψη

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η επισκόπηση της σύγχρονης τεχνολογίας των υπερπυκνωτών. Παρά την εξωτική τους ορολογία οι υπερπυκνωτές δεν είναι μία καινούρια τεχνολογία, καθώς η ιστορία τους ξεκινά ήδη από τα μέσα του 19^ο αιώνα. Πιο συγκεκριμένα υπερπυκνωτές χαρακτηρίζονται οι πυκνωτές που εμφανίζουν χωρητικότητα αρκετές τάξης μεγέθους μεγαλύτερη σε σύγκριση με τους κλασικούς πυκνωτές για ίδιες διαστάσεις. Ωστόσο αυτή η αυξημένη χωρητικότητα τους προκύπτει εξαιτίας των υλικών που αυτοί είναι κατασκευασμένοι, υλικά τα οποία με την σειρά τους προκαλούν την αλλαγή του τρόπου αποθήκευσης του φορτίου τους και εν τέλει τις ιδιότητες τους. Στο 1^ο κεφάλαιο πραγματοποιείται μια σύντομη αναφορά στους κλασικούς πυκνωτές και τα διάφορα είδη τους. Στο 2^ο κεφάλαιο επιχειρείται η θεωρητική ανάλυση των υπερπυκνωτών, ενώ στο 3^ο παρουσιάζονται συνοπτικά οι κυριότερες εφαρμογές των υπερπυκνωτών καθώς και οι κυριότεροι παραγωγοί υπερπυκνωτών. Αντιλαμβανόμενος την ιδιαίτερη σημασία που διαδραματίζουν τα διάφορα υλικά στην τεχνολογία που ονομάζουμε υπερπυκνωτές, το 4^ο κεφάλαιο είναι αφιερωμένο εξ' ολοκλήρου στην ανάλυση της παραγωγικής διαδικασίας των συνηθέστερων υλικών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους. Στο 5^ο κεφάλαιο πραγματοποιείται μια ανάλυση των παραμέτρων ενός υπερπυκνωτή, ενώ παρατίθενται και οδηγίες για την μέτρηση ορισμένων εξ' αυτών, σύμφωνα με το εγχειρίδιο που δίνει η εταιρία CAPX.

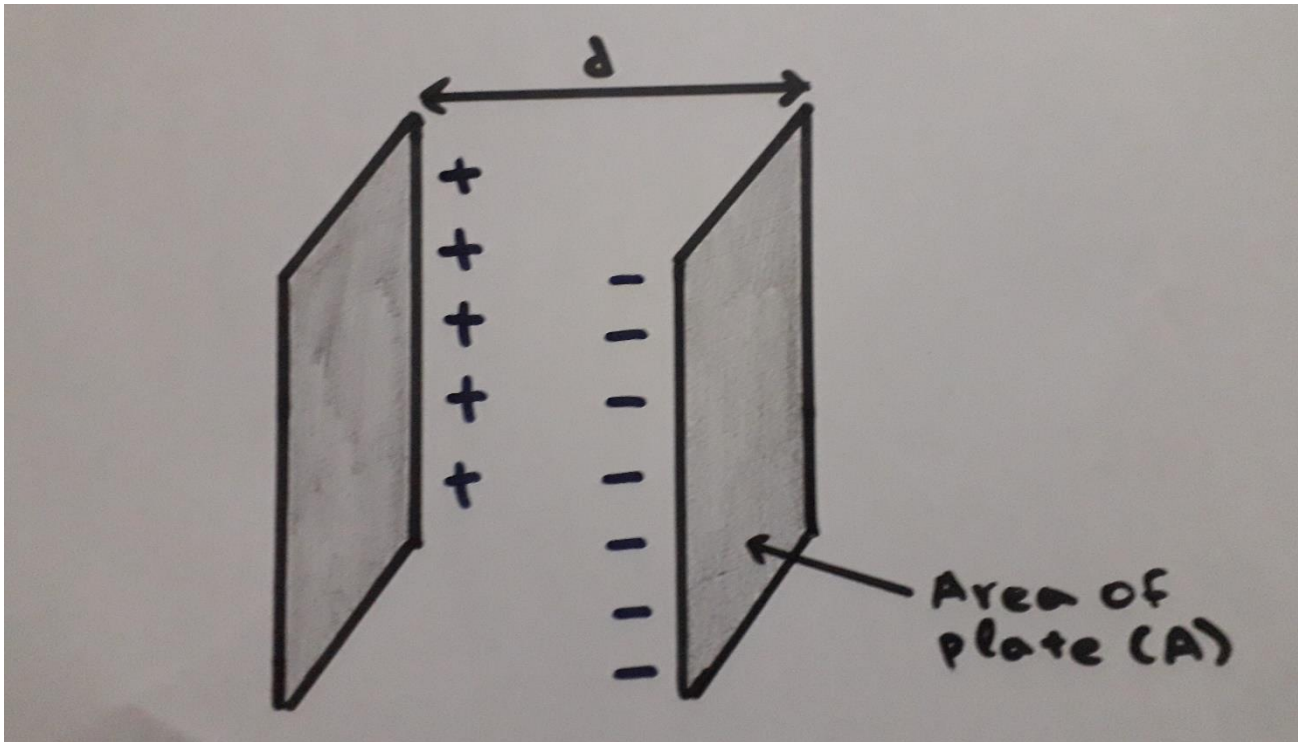
ABSTRACT

The subject of this paper is the overview of the modern supercapacitor technology. Despite their exotic terminology, supercapacitors are not a new technology, as their history has already begun from the middle of the 19th century. More specifically, supercapacitors are capacitors that show a capacity several orders of magnitude higher compared to classic capacitors for the same dimensions. However, this increased capacity is due to the materials they are made of, materials which in turn change the way they store their load and ultimately their properties. In the 1st chapter, a brief reference is made to the classic capacitors and their various types. In the 2nd chapter the theoretical analysis of supercapacitors is attempted, while in the 3rd the main applications of supercapacitors as well as the main producers of supercapacitors are briefly presented. Realizing the special importance that the different materials are playing in the technology we call supercapacitors, the 4th chapter is entirely dedicated to the analysis of the production process of the most common materials used for their construction. In the 5th chapter, an analysis of the parameters of a supercapacitor is carried out, while instructions for measuring some of them are listed, according to the manual provided by the CAPX company.

Κεφάλαιο 1^ο ΠΥΚΝΩΤΕΣ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ, ΕΙΔΗ

Παρόλου που η παρούσα εργασία είναι αφιερωμένη στους υπερπυκνωτές, πρέπει να γίνει σαφές ότι δεν έχουν προκύψει εκ του μηδενός, αλλά είναι η μετεξέλιξη των συμβατικών πυκνωτών. Οι διαφορές τους, όπως θα αντιληφθεί στη συνέχεια ο αναγνώστης είναι μικρές και εντοπίζονται κυρίως στα υλικά κατασκευής που χρησιμοποιούν. Αναλόγως των υλικών αυτών, προκύπτει μία κατηγορία πυκνωτών, οι οποίοι ονομάζονται υπερπυκνωτές ή ηλεκτροχημικοί πυκνωτές. Απόρροια των υλικών αυτών είναι τα διαφορετικά μεγέθη των υπερπυκνωτών, καθώς και ο τρόπος αποθήκευσης του φορτίου τους. Εφόσον λοιπόν οι υπερπυκνωτές είναι μία υποκατηγορία της μεγαλύτερης έννοιας με την ονομασία πυκνωτής, οι επόμενες γραμμές του κεφαλαίου αυτού είναι αφιερωμένες στην πολύ σύντομη ανάλυση της θεωρίας των συμβατικών πυκνωτών και τα διάφορα είδη τους.

Ένας πυκνωτής αποτελείται γενικά από συνδυασμό δύο αγωγών τοποθετημένων απέναντι μεταξύ τους οι οποίοι χωρίζονται με κενό, αέρα ή μονωτικά (διηλεκτρικά) υλικά. Βασικό χαρακτηριστικό κάθε πυκνωτή είναι η ιδιότητά του να αποθηκεύει ηλεκτρικό φορτίο, επομένως ηλεκτρική ενέργεια. Μεταξύ των οπλισμών ενός φορτισμένου πυκνωτή αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού, την οποία ονομάζουμε τάση του πυκνωτή (V_c). Το σταθερό πηλίκο του φορτίου ενός πυκνωτή προς την τάση του ονομάζεται χωρητικότητα του πυκνωτή και συμβολίζεται με το αγγλικό γράμμα C , που είναι το αρχικό γράμμα της λέξης Capacity. Η χωρητικότητα του πυκνωτή ΔΕΝ εξαρτάται από το φορτίο Q_c , ούτε από την τάση του (V_c). Η χωρητικότητα του πυκνωτή είναι δεδομένη, ακόμα και στην περίπτωση που ο πυκνωτής είναι αφόρτιστος. Η χωρητικότητα ενός πυκνωτή εξαρτάται από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του και από τη φύση του διηλεκτρικού του, είναι όμως ανεξάρτητη από το υλικό των οπλισμών του. Όταν Το στοιχειώδες μοντέλο ενός πυκνωτή όπως φαίνεται στο σχήμα 1. αποτελείται από δύο παράλληλες πλάκες αγωγών που έχουν εμβαδόν A χωρισμένο με απόσταση d , χρησιμοποιώντας κάποιο διηλεκτρικό μέσο που έχει επιτρεπτότητα ϵ . Αυτό το απλό μοντέλο μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την ποιοτική αξιολόγηση οποιουδήποτε τύπου γεωμετρίας των πυκνωτών. Λαμβάνοντας υπόψη τα φορτία ($\pm Q$) στην επιφάνεια δύο πλακών, το πλάτος της πυκνότητας του επιφανειακού φορτίου μπορεί να εκφραστεί ως $\pm \rho = \pm Q/A$ πάνω τους επιφάνεια.



Η σύνδεση δύο πυκνωτών με χωρητικότητες C_1 και C_2 αντίστοιχα επιφέρει την αύξηση της συνολικής χωρητικότητας του κυκλώματος σύμφωνα με τη σχέση $C_1 + C_2 = C$.

Αντίθετα στην σύνδεση δύο πυκνωτών σε σειρά με χωρητικότητες C_1 και C_2 , η συνολική χωρητικότητα του κυκλώματος προκύπτει από τον τύπο $C = \frac{C_1 * C_2}{C_1 + C_2}$.

Είδη πυκνωτών.

Γενικά οι πυκνωτές μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα υλικά κατασκευής τους ή τον τρόπο με τον οποίο αποθηκεύουν το φορτίο. Διακρίνονται οι εξής κατηγορίες πυκνωτών

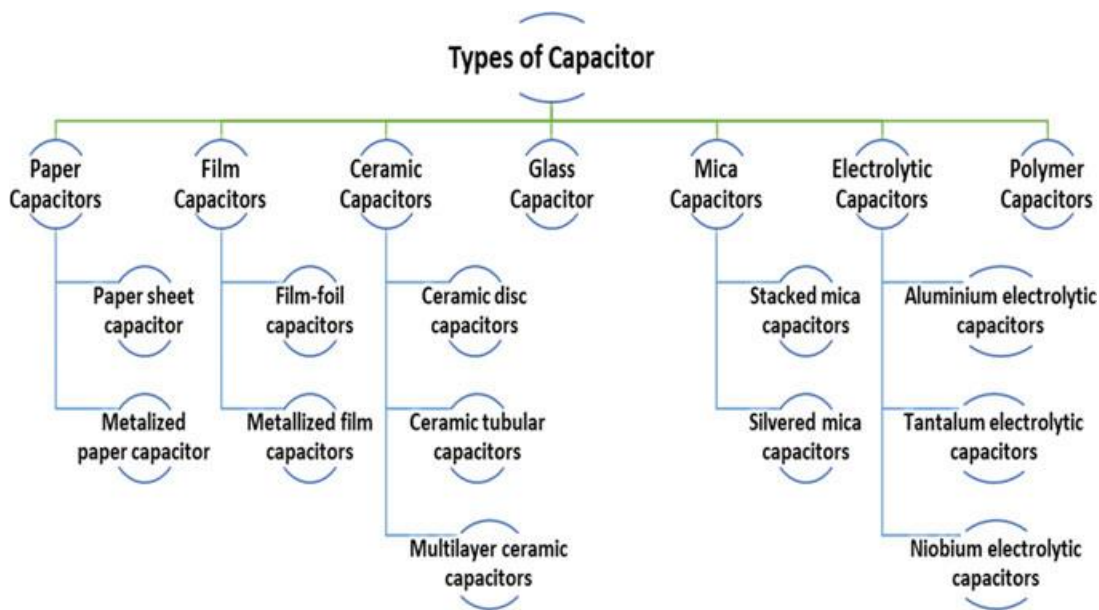
- 1) Χαρτιού : ο πυκνωτής χαρτιού είναι ένας πυκνωτής που χρησιμοποιεί χαρτί ως διηλεκτρικό για την αποθήκευση ηλεκτρικού φορτίου. Αποτελείται από φύλλα αλουμινίου και φύλλα χαρτιού. Ωστόσο το μεγάλο μειονέκτημα του χαρτιού είναι ότι απορροφά την υγρασία, γεγονός που μειώνει τη μονωτική αντίσταση του διηλεκτρικού. Για την αποφυγή αυτού, το χαρτί εμποτίζεται με λάδι ή κερί για την προστασία του από το εξωτερικό επιβλαβές περιβάλλον. Αυτό το είδος πυκνωτών επιτυγχάνει απόδοση σχετικά υψηλής τάσης. Ο πυκνωτής φύλλων χαρτιού κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας δύο ή περισσότερα φύλλα αλουμινίου και φύλλα χαρτιού. Το φύλλο χαρτιού που τοποθετείται ανάμεσα στα φύλλα αλουμινίου λειτουργεί ως διηλεκτρικό και τα φύλλα αλουμινίου λειτουργούν ως ηλεκτρόδια πυκνωτών. Τα φύλλα χαρτιού και τα φύλλα αλουμινίου τυλίγονται με τη μορφή κυλίνδρου και τα καλώδια συνδέονται και στα δύο άκρα των φύλλων αλουμινίου. Στη συνέχεια, ολόκληρος ο κύλινδρος επικαλύπτεται με κερί, πλαστικό ή ρητίνη για προστασία από την υγρασία που υπάρχει στον αέρα. Χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής τάσης και υψηλού ρεύματος.
- 2) Κεραμικοί : σε έναν κεραμικό πυκνωτή, το κεραμικό υλικό χρησιμοποιείται για την κατασκευή του διηλεκτρικού και για την κατασκευή των ηλεκτροδίων χρησιμοποιούνται αγωγικά μέταλλα. Οι κεραμικοί πυκνωτές σχεδιάζονται ουσιαστικά για χρήση, όπου απαιτείται μικρότερο μέγεθος, μεγάλη ηλεκτρική χωρητικότητα μαζί με μεγάλη αντίσταση. Αυτοί οι πυκνωτές δεν ενδείκνυνται για εφαρμογές οι οποίες

απαιτούν υψηλή ακρίβεια. Τυπικές εφαρμογές των κεραμικών πυκνωτών περιλαμβάνουν αντιστάθμιση τόνου, φιλτράρισμα, ζεύξη κεραίας, κύκλωμα συντονισμού, παράκαμψη ραδιοσυχνοτήτων, έλεγχου έντασης, στραγγαλιστικά πηνία φωτισμού,

- 3) Πλαστικής μεμβράνης : το χαρτί στους πυκνωτές φύλλων χαρτιού έχει αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό από πλαστική μεμβράνη δίνοντας το όνομα στους πυκνωτές που κατασκευάζονται με αυτό τον τρόπο πυκνωτές πλαστικής μεμβράνης (φιλμ). Το είδος αυτό είναι ένας πυκνωτής, όπου αλουμίνιο ή ψευδάργυρος χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο το οποίο διαχωρίζεται από μια πλαστική μεμβράνη ως διηλεκτρικό για την αποθήκευση του ηλεκτρικού φορτίου (όμοια τεχνική με αυτή του πυκνωτή χαρτιού). Οι πυκνωτές πλαστικού φιλμ προσφέρουν καλύτερη σταθερότητα και μικρότερη γήρανση σε σύγκριση με αυτή των πυκνωτών χαρτιού. Οι πυκνωτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε κυκλώματα διόρθωσης συντελεστή ισχύος, κυκλώματα καταστολής και κυκλώματα εκκίνησης κινητήρα.
- 4) Γυαλιού : είναι πρακτικά απρόσβλητοι στο περιβάλλον από παράγοντες όπως θερμότητα, ακτινοβολία, υγρασία, κραδασμούς μηχανικής καταπόνησης, ψεκασμό αλατιού, οξειδωτικά περιβάλλοντα κ.α . Παρέχουν υψηλή αντίσταση στην τάση διάσπασης, μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας καθώς και αντίσταση στις πυρηνικές ακτινοβολίες. Οι γυάλινοι πυκνωτές μπορούν να λειτουργήσουν για μεγάλο εύρος συχνοτήτων και θερμοκρασίας. Παρουσιάζουν επίσης μηδενικό ρυθμό γήρανσης και μηδενικό πιεζοηλεκτρικό θόρυβο ανεξάρτητα από την ηλικία τους. Ως εκ τούτου, παραδοσιακά, αυτός ο τύπος πυκνωτή έχει δείξει μεγάλο ενδιαφέρον σε αεροδιαστημικές και στρατιωτικές εφαρμογές λόγω των υψηλών επιδόσεων του.
- 5) Μίκας : ο πυκνωτής μαρμαρυγίας (μίκας) είναι ένας πυκνωτής στον οποίο χρησιμοποιεί τη μαρμαρυγία ως διηλεκτρικό υλικό. Οι πυκνωτές μαρμαρυγίας είναι πολύ αξιόπιστοι και υψηλής ακρίβειας πυκνωτές. Τα πλεονεκτήματα των πυκνωτών μαρμαρυγίας περιλαμβάνουν σταθερή χωρητικότητα, πλήρη λειτουργικότητα σε υψηλή θερμοκρασία, υψηλή τάση, χαμηλές απώλειες και ακρίβεια. Αλλά το μειονέκτημα βασίζεται στο τεράστιο κόστος τους. Οι πυκνωτές μαρμαρυγίας κατασκευάζονται γενικά σύμφωνα με την απαίτηση κυκλωμάτων για ακριβές φιλτράρισμα και σύζευξη συχνότητας. Χρησιμοποιούνται επίσης, όπου τα στενά όρια σύνθετης αντίστασης είναι ζωτικής σημασίας, και όπου παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η γήρανση και η συχνότητα είναι μεγάλης σημασίας. Οι πυκνωτές τύπου κουμπιού έχουν σχεδιαστεί για χρήση σε συχνότητες άνω των 500 MHz και χρησιμοποιούνται κυρίως σε εφαρμογές κυκλωμάτων πολύ υψηλών και υπερυψηλών συχνοτήτων όπως η σύζευξη και η παράκαμψη. Οι πυκνωτές μαρμαρυγίας χρησιμοποιούνται σε υψηλές συχνότητες και εφαρμογές ραδιοσυχνοτήτων, κυκλώματα ζεύξης, κυκλώματα συντονισμού, RADAR, LASER, διάστημικές εφαρμογές κ.α.
- 6) Ηλεκτρολυτικοί : ο ηλεκτρολυτικός πυκνωτής είναι ένας πυκνωτής που χρησιμοποιεί δύο αγωγικές πλάκες βυθισμένες σε ηλεκτρολύτη προκειμένου να επιτευχθεί μεγαλύτερη χωρητικότητα. Στους ηλεκτρολύτες, τα ιόντα είναι δύο τύπων: ανιόντα (αρνητικά φορτισμένα ιόντα) και κατιόντα (ιόντα θετικού φορτίου). Οι περισσότεροι από τους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές είναι πολωμένοι, δηλαδή η τάση που εφαρμόζεται στους ακροδέκτες πρέπει να είναι στη σωστή πολικότητα (θετική σύνδεση με θετικό ακροδέκτη και αρνητική σύνδεση με αρνητικό ακροδέκτη). Εάν είναι συνδεδεμένοι σε λάθος κατεύθυνση, ο πυκνωτής μπορεί να είναι βραχυκυκλωμένος, δηλαδή ένα μεγάλο ηλεκτρικό ρεύμα να ρέει μέσω του πυκνωτή και αυτό με τη σειρά του μπορεί να τον βλάψει μόνιμα. Ανάλογα με τον είδος

του υλικού που χρησιμοποιείται για την κατασκευή του πυκνωτή, οι ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες : α) ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές αλουμινίου, β) ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές τανταλίου και γ) ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές νιοβίου. Τα πλεονεκτήματα αυτού του είδους των πυκνωτών περιλαμβάνουν την υψηλή χωρητικότητα και το χαμηλό κόστος. Τα μειονεκτήματα των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών είναι το υψηλό ρεύμα διαρροής και η σχετικά μικρότερη διάρκεια ζωής. Αυτοί οι πυκνωτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε φίλτρα και κυκλώματα σταθεράς χρόνου.

- 7) Πολυμερών : οι πυκνωτές πολυμερών είναι ένα ρεύμα πυκνωτών, το οποίο χρησιμοποιεί αγώγιμα πολυμερή ως ηλεκτρολύτη. Η κύρια διαφορά των πολυμερών πυκνωτών με τους συνηθισμένους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές, είναι ότι οι πυκνωτές πολυμερών χρησιμοποιούν στερεούς πολυμερείς ηλεκτρολύτες, σε αντίθεση με τους ηλεκτρολυτικούς οι οποίοι χρησιμοποιούν υγρούς ή ηλεκτρολύτες γέλης. Έτσι το πρόβλημα της πιθανής ξήρανσης του ηλεκτρολύτη, επιλύεται με την αντικατάσταση του από στερεούς πολυμερείς ηλεκτρολύτες, αφού η ξήρανση του ηλεκτρολύτη είναι ένας σημαντικός παράγοντας, ο οποίος καθορίζει τη διάρκεια ζωής των ηλεκτρολυτικών πυκνωτών. Υπάρχουν πολλά είδη πυκνωτών με ηλεκτρολύτη πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων των ηλεκτρολυτικών πολυμερών αλουμινίου πυκνωτές, ηλεκτρολυτικός πυκνωτής πολυμερούς τανταλίου και πυκνωτές υβριδικού πολυμερούς. Κυρίως, οι πυκνωτές πολυμερών έχουν χαμηλότερη μέγιστη ονομαστική τάση σε σύγκριση με τους συνηθισμένους πυκνωτές ηλεκτρολυτών. Οι πυκνωτές πολυμερών έχουν πολλά πλεονεκτήματα πάνω από τους συνηθισμένους πυκνωτές ηλεκτρολυτών όπως, μεγαλύτερη διάρκεια ζωής, υψηλότερο όριο μέγιστης θερμοκρασίας εργασίας, καλή σταθερότητα, χαμηλή ισοδύναμη αντίσταση σειράς (ESR). Αλλά το μειονέκτημα βασίζεται στο υψηλότερο κόστος σε σύγκριση με τους πυκνωτές που κάνουν χρήση υγρού ηλεκτρολύτη.
- 8) Μεταβλητοί πυκνωτές : σε αυτή την κατηγορία οι πυκνωτές έχουν την ιδιότητα να μεταβάλλουν την χωρητικότητά τους. Χωρίζονται σε δύο βασικές υποομάδες. Στην πρώτη ομάδα ανήκουν οι πυκνωτές συντονισμού, οι οποίοι πήραν αυτή την ονομασία τους, γιατί χρησιμοποιούνται σε κυκλώματα συντονισμού υψηλών συχνοτήτων. Αποτελούνται από δύο ομάδες παράλληλων μεταλλικών πλακών, από τις οποίες μια μονώνεται από το πλαίσιο συναρμοσμένης με κεραμικά στηρίγματα, ενώ η άλλη στερεώνεται σ' έναν άξονα, που δίνει τη δυνατότητα στη μια ομάδα να στρέφεται και να εισέρχεται ή να εξέρχεται στην άλλη ομάδα. Τα επίπεδα των πλακών αλληλοεμπλέκονται όπως τα δάκτυλα, αλλά δεν αγγίζονται μεταξύ τους. Η δεύτερη ομάδα αποτελείται από τους πυκνωτές ακριβούς ρυθμίσεως (trimmer) , οι οποίοι κατασκευάζονται από επίπεδα μεταλλικά φύλλα, που διαχωρίζονται από μια πλαστική μεμβράνη και βιδώνονται μεταξύ τους. Έχουν μικρότερο πεδίο μεταβολής από τους πυκνωτές συντονισμού και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται εκεί, όπου απαιτούνται μικρές μεταβολές.



ΚΕΦ 2 ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΕΣ, ΙΣΤΟΡΙΑ, ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Οι υπερπυκνωτές χωρίζονται σε 3 υποκατηγορίες ανάλογα με τα υλικά κατασκευής τους, τα οποία είναι ικανά να μεταβάλλουν τον τρόπο αποθήκευσης του φορτίου τους. Οι υπερπυκνωτές διακρίνονται στους α) ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος, β) ψευδοπυκνωτές, γ) υβριδικούς πυκνωτές. Στο παρόν κεφάλαιο αναφέρονται ιστορικά στοιχεία και επιχειρείται μια εκτεταμένη ανάλυση των βασικών αρχών λειτουργίας των υπερπυκνωτών. Τα κύρια ονόματα με τα οποία συναντά κανείς τους υπερπυκνωτές στην διεθνή βιβλιογραφία είναι supercapacitor, ultracapacitor, electrochemical capacitor.

Η λέξη υπερπυκνωτής, υποδηλώνει τον πυκνωτή ο οποίος επιτυγχάνει τιμές χωρητικότητας (C) πολύ μεγαλύτερες από τους συμβατικούς πυκνωτές. Γενικά οι υπερπυκνωτές αποθηκεύουν 10 – 100 φορές περισσότερη ενέργεια ανά μονάδα όγκου ή μάζας από τους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές. Επίσης έχουν την ιδιότητα να φορτίζονται ταχύτατα, όπως και να διοχετεύουν το αποθηκευμένο φορτίο τους γρηγορότερα από τις μπαταρίες καθιστώντας τους ιδανικούς για εφαρμογές που απαιτούν άμεση ενέργεια. Επιπλέον μπορούν να έχουν (θεωρητικά) άπειρους κύκλους φόρτισης – εκφόρτισης, αλλά όχι ιδιαίτερα υψηλό δυναμικό, και για αυτό συχνά χρειάζεται η σύνδεση πολλών σε σειρά για να πάρουμε την απαιτούμενη τάση. Οι υπερπυκνωτές ουσιαστικά γεφυρώνουν το χάσμα ανάμεσα στους ηλεκτρολυτικούς πυκνωτές και τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Η ονομασία υπερπυκνωτές τα τελευταία χρόνια έχει αντικατασταθεί από αυτή των ηλεκτροχημικών πυκνωτών, και η κύρια παράμετρος στην οποία αποδίδεται αυτή η αυξημένη χωρητικότητα τους είναι η χρήση υλικών με πολύ

μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως ενεργός άνθρακας, γραφένιο και άλλα υλικά τα οποία θα παρουσιαστούν σε επόμενες σελίδες.

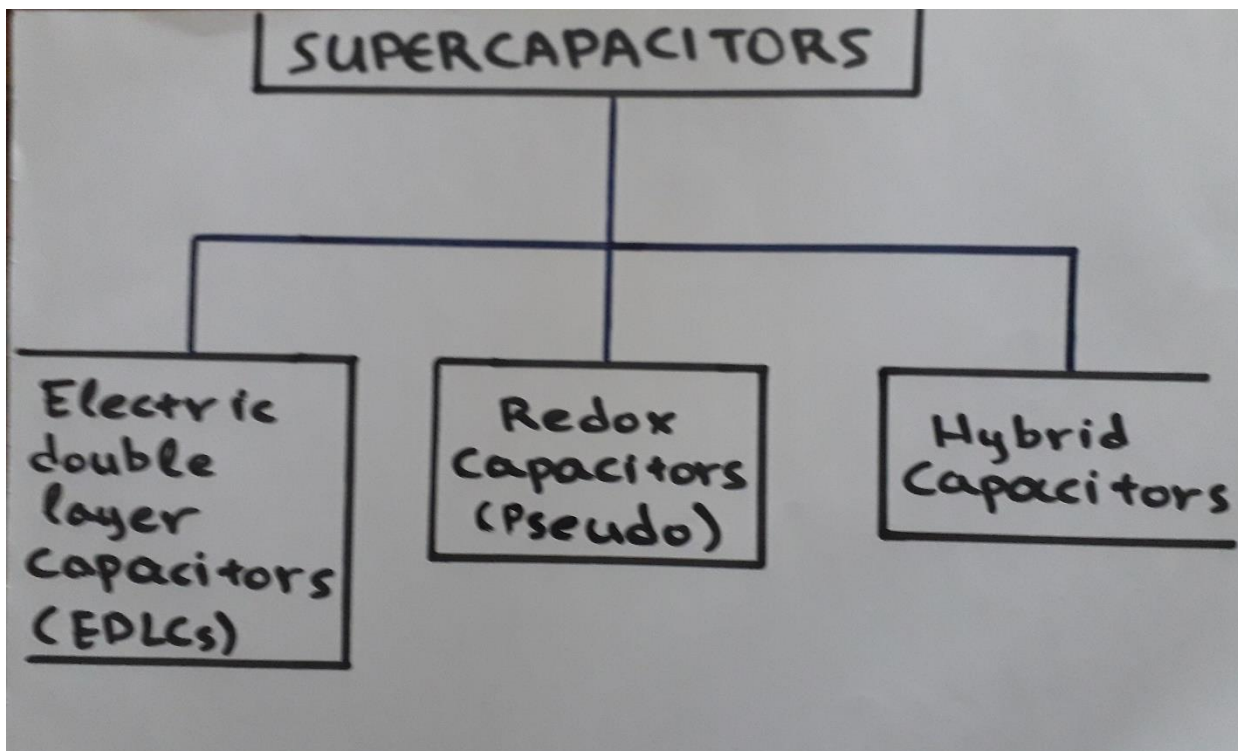
Ιστορία

Η ιστορία των υπερπυκνωτών ξεκινά στα μέσα του 19^{ου} αιώνα, και συγκεκριμένα το 1853 όταν ο Hermann von Helmholtz εισήγαγε τον πυκνωτή διπλού στρώματος (EDLC), ο οποίος αποθηκεύει ενέργεια με ηλεκτροστατικό τρόπο στα ηλεκτρόδια και στην διεπιφάνεια του ηλεκτρολύτη. Ωστόσο πρακτική χρήση του συγκεκριμένου τύπου πυκνωτή πραγματοποιήθηκε έπειτα από έναν αιώνα, και συγκεκριμένα το έτος 1957 από τους Becker και Ferry οι οποίοι εργάζονταν στην General Electric. Η πρώτη αυτή μορφή υπερπυκνωτή χρησιμοποιούσε ηλεκτρόδια από ενεργό άνθρακα, ωστόσο ήταν η εταιρία Sohio Corporation που κατέστησε εμπορικά διαθέσιμο αυτό τον πυκνωτή. Λίγο αργότερα, το έτος 1971, παρουσιάστηκε και το δεύτερο είδος υπερπυκνωτή, ο ψευδοπυκνωτής, η ενέργεια του οποίου αποθηκευόταν σε ηλεκτρόδια που έκαναν χρήση του συστατικού Ρουθηνίου (RuO₂) πάνω σε ηλεκτρόδια από ενεργό άνθρακα. Έπειτα από αυτά τα πρώτα βήματα ακολούθησαν εκτεταμένες έρευνες και από άλλες εταιρίες οι οποίες αντιλαμβανόμενες την ζήτηση και την αύξηση του πεδίου εφαρμογών, ξεκίνησαν την παραγωγή υπερπυκνωτών.

Είδη υπερπυκνωτών

Οι υπερπυκνωτές ή ηλεκτροχημικοί πυκνωτές χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες, ανάλογα με τον τρόπο που αποθηκεύουν την ενέργεια τους. Αυτές είναι :

- A) ηλεκτρικοί πυκνωτές διπλού στρώματος
- B) ψευδοπυκνωτές (οξειδοαναγωγικοί πυκνωτές)
- Γ) υβριδικοί υπερπυκνωτές



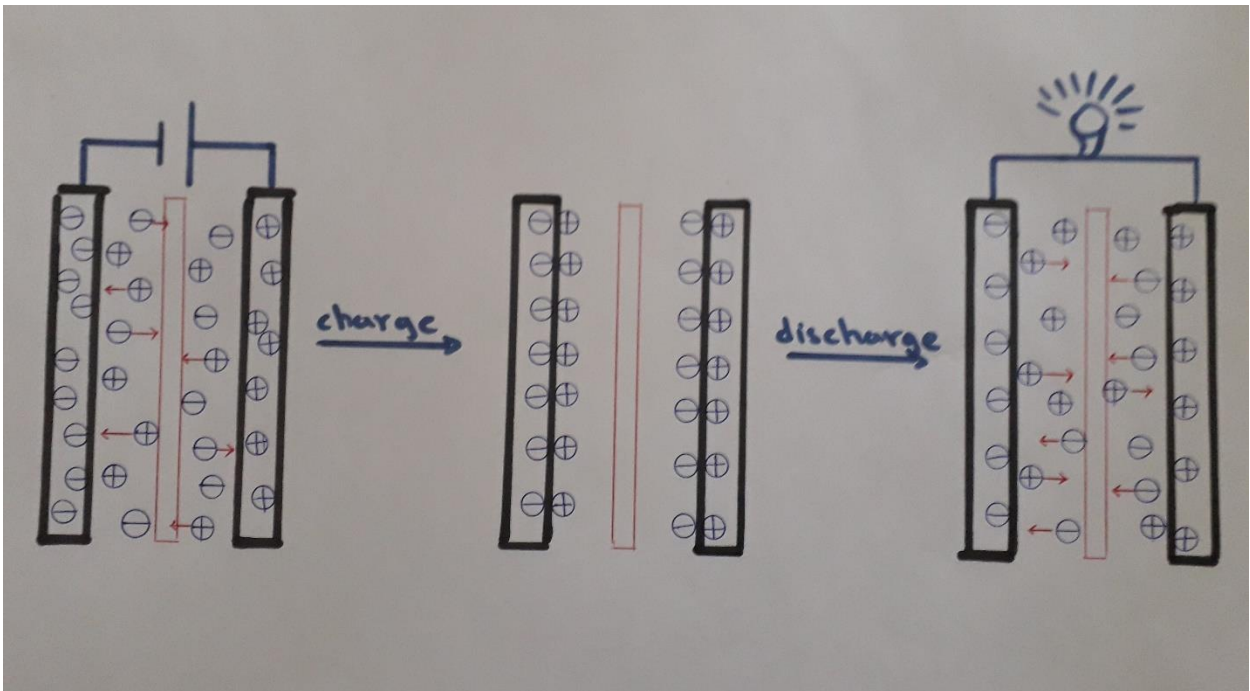
Πυκνωτές διπλού στρώματος EDLC (Electrical Double Layer Capacitor)

Στην επιστήμη της επιφάνειας, ένα διπλό στρώμα είναι μια δομή που εμφανίζεται στην επιφάνεια ενός αντικείμενου, όταν αυτό εκτίθεται σε ένα ρευστό. Το διπλό στρώμα αναφέρεται σε δύο παράλληλα στρώματα φορτίου που περιβάλλουν το αντικείμενο. Το πρώτο στρώμα (που θεωρείται το επιφανειακό φορτίο, είτε θετικό είτε αρνητικό) αποτελείται από ιόντα που προσροφούνται στο αντικείμενο λόγω χημικών αντιδράσεων. Το δεύτερο στρώμα αποτελείται από ιόντα που έλκονται στο επιφανειακό φορτίο μέσω της δύναμης Κουλόμπ, που καλύπτουν ηλεκτρικά το πρώτο στρώμα. Αυτό το δεύτερο στρώμα συνδέεται χαλαρά με το αντικείμενο. Αποτελείται από ελεύθερα ιόντα που κινούνται στο ρευστό, υπό την επίδραση της ηλεκτρικής έλξης και της θερμικής κίνησης, αντί να είναι σταθερά αγκυρωμένα. Το φαινόμενο του επιφανειακού διπλού στρώματος είναι πιο εμφανές σε συστήματα με μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς όγκο, όπως κολλοειδή ή πορώδη σώματα με σωματίδια ή πόρους σε κλίμακα μικρομέτρου προς νανόμετρα. Από το παραπάνω προέρχεται και η ανάγκη χρήσης υλικών με πολύ υψηλή ειδική επιφάνεια στα ηλεκτρόδια των υπερπυκνωτών. Το φαινόμενο διπλού στρώματος σχετίζεται στενά με ηλεκτροκινητικά και ηλεκτροακουστικά φαινόμενα. Τώρα όταν ένας αγωγός έρχεται σε επαφή με ένα στερεό ή υγρό ηλεκτρολύτη, εμφανίζεται ένα κοινό όριο (διεπαφή) μεταξύ των δύο φάσεων. Ο Herman von Helmholtz ήταν ο πρώτος που παρατήρησε ότι τα φορτισμένα ηλεκτρόδια βυθισμένα σε διαλύματα ηλεκτρολυτών, απωθούν τα θετικά ιόντα του φορτίου, ενώ προσελκύουν αντίθετα ιόντα στις επιφάνειες τους. Έτσι δύο στρώματα αντίθετης πολικότητας σχηματίζονται στη διεπιφάνεια μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη. Το 1853 ο ίδιος έδειξε ότι ένα ηλεκτρικό διπλό στρώμα είναι ουσιαστικά ένα μοριακό διηλεκτρικό, το οποίο και αποθηκεύει το φορτίο ηλεκτροστατικά. Παρόλο που το μοντέλο αυτό δεν λαμβάνει υπόψη σημαντικούς παράγοντες όπως η διάχυση – ανάμιξη ιόντων στο διάλυμα, αποτελεί την πιο ευρέως διαδεδομένη θεωρητική ανάλυση του φαινομένου. Ο σχηματισμός ηλεκτρικού διπλού στρώματος, θεωρείται παραδοσιακά ότι κυριαρχείται εξ' ολοκλήρου από την προσρόφηση και την ανακατανομή ιόντων. Στην πρώτη αυτή θεωρητική ανάλυση του Helmholtz, έμελλε να πραγματοποιηθούν τα επόμενα χρόνια προσθήκες ή

διαφοροποιήσεις, όμως δεν θα γίνει περαιτέρω ανάλυση των διαφόρων θεωριών στην παρούσα εργασία.

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως ο τρόπος με τον οποίο αποθηκεύεται ενέργεια στους πυκνωτές διπλού στρώματος διαφέρει από τους συμβατικούς πυκνωτές. Εδώ η ενέργεια αποθηκεύεται ως ηλεκτροστατικό φορτίο και ως εκ τούτου η διεργασία θεωρείται πλήρως επιστρεπτή. Για να συμβεί αυτό, τα ηλεκτρόδια του πυκνωτή αυτού αποτελούνται από κάποια πορώδη μικροδομή, δημιουργώντας με τον τρόπο αυτό μια μεγάλη εσωτερική ενεργό επιφάνεια η οποία αυξάνει την απορρόφηση των ιόντων. Κύρια υλικά που βρίσκουν εφαρμογή στην κατασκευή των ηλεκτροδίων του πυκνωτή διπλού στρώματος είναι τα εξής : ενεργός άνθρακας, γραφένιο, νανοσωλήνες άνθρακα, νανοϊνες άνθρακα, aerogels άνθρακα. Τα ηλεκτρόδια βρίσκονται βυθισμένα σε υγρό ηλεκτρολύτη, ο οποίος περιέχει τα απαραίτητα ελεύθερα φορτία με την μορφή ιόντων. Ανάμεσα στα ηλεκτρόδια υπάρχει μια εξαιρετικά λεπτή διαχωριστική μεμβράνη που εμποδίζει την αγώγιμη επαφή των σπλισμών, αφήνοντας όμως παράλληλα τα ιόντα να την διαπερνούν.

Στην ηλεκτροχημική ανάλυση οι Φαρανταϊκές και μη Φαρανταϊκές διεργασίες αντιπροσωπεύουν δύο θεμελιώδεις τρόπους μεταφοράς φορτίων. Στην Φαρανταϊκή διεργασία πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου κατά την διάρκεια οξειδοαναγωγής, και παρατηρείται σε συσκευές όπως μπαταρίες μολύβδου – οξέως, κυψέλες καυσίμων και ψευδοπυκνωτές. Στην μη Φαρανταϊκή διεργασία είτε δεν θα υπάρξει καθόλου αντίδραση οξειδοαναγωγής, είτε η ύπαρξη αντίδρασης οξειδοαναγωγής δεν θα επιφέρει καμία μεταφορά φορτίων, με τα αντιδρώντα να παραμένουν στο υλικό του ηλεκτροδίου. Αυτού του είδους οι διεργασίες συμβαίνουν σε έναν EDLC.



Ψευδοχωρητικοί πυκνωτές (ψευδοπυκνωτές) : ένας ψευδοπυκνωτής αποθηκεύει ενέργεια μέσω αντιδράσεων μεταφοράς φορτίου, δηλαδή μέσω των λεγόμενων Φαρανταϊκών αντιδράσεων. Αντιδράσεις αναγωγής και οξειδωσης συμβαίνουν συνεχώς στα ηλεκτρόδια του πυκνωτή αυτού κατά τη διάρκεια του κύκλου φόρτισης εκφόρτιση, οι οποίες όμως είναι αντιστρέψιμες ώστε η διάρκεια ζωής του υπερπυκνωτή να παραμένει υψηλή. Τα προσροφημένα ιόντα στον ψευδοπυκνωτή δεν τον κάνουν να υφίσταται χημικό μετασχηματισμό του υλικού των ηλεκτροδίων του, αφού η μεταφορά φορτίου είναι η μόνη διαδικασία που λαμβάνει χώρα. Εδώ, το φορτίο μεταφέρεται μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, αντιδράσεων παρεμβολής και της προσρόφησης στην πορώδη επιφάνεια του υλικού του ηλεκτροδίου. Φαινόμενα ψευδοχωρητικότητα έχουν παρατηρηθεί και στον ηλεκτρικό πυκνωτή διπλού στρώματος σε μικρότερο βαθμό. Διάφορα υλικά ηλεκτροδίων όπως ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή και μέταλλα της ομάδας μετάπτωσης χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υπερπυκνωτών που αποθηκεύουν το φορτίο τους με ψευδοχωρητικό τρόπο. Ο λόγος είναι ότι τα συγκεκριμένα υλικά υφίστανται αναστρέψιμες αντιδράσεις οξειδωσης/αναγωγής για μεγάλο χρονικό διάστημα, και ως εκ τούτου, η ενεργειακή πυκνότητα τέτοιων πυκνωτών είναι γενικά πολύ υψηλή και παρουσιάζουν υψηλή χωρητικότητα. Γενικά τα νανοδομημένα υλικά με καλό πορώδες (κατά προτίμηση μεσοπορώδους δομή) προτιμώνται ιδιαίτερα, αφού αυτά τα πορώδη ηλεκτρόδια διαθέτουν καλή διάχυση των ιόντων μέσω των ηλεκτρολυτών. Η απόδοση των ψευδοπυκνωτών είναι αυξημένη σε σύγκριση με τους ηλεκτρικούς πυκνωτές διπλού στρώματος. Υπάρχουν τρεις τύποι ηλεκτροχημικών διεργασιών, οι οποίες συμβάλλουν στο φαινόμενο της ψευδοχωρητικότητας όπως αναφέρονται παρακάτω :

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής : χρησιμοποιείται ως όρος για να περιγράψει κάθε χημική αντίδραση κατά την οποία τα άτομα των στοιχείων που συμμετέχουν αλλάζουν αριθμό οξειδωσης. Η διαδικασία μπορεί να είναι απλή και γρήγορη είτε πολύπλοκη και αργή. Γενικά όμως οξειδωση ονομάζεται το φαινόμενο αλγεβρικής αύξησης του αριθμού οξειδωσης ενός ατόμου ή ενός ιόντος, ενώ αντίθετα η αλγεβρική ελάττωση ονομάζεται αναγωγή. Αυτές οι δύο συμβαίνουν πάντοτε ταυτόχρονα και για τον λόγο αυτό καλούνται οξειδοαναγωγής, ενώ πρέπει να αναφερθεί ότι δεν έχει σημασία εάν οι μεταβολές του αριθμού οξειδώσεως προκαλούνται από μεταβίβαση ή αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων.

Αντιδράσεις παρεμβολής : με τον όρο αυτό περιγράφεται μία χημική αντίδραση κατά την οποία τουλάχιστον ένα τμήμα ενός χημικού είδους, διασπά ένα χημικό δεσμό και παρεμβάλλεται ανάμεσα στα άτομα που μετέχουν στον χημικό δεσμό. Αναφέρεται μονάχα στο αποτέλεσμα και δεν δίνει σημασία στον τρόπο με τον οποίο πραγματοποιούνται αυτές.

Προσρόφηση : ονομάζουμε την ιδιότητα ορισμένων ουσιών να δεμεύουν στην επιφάνεια τους κάποια άλλη ουσία. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει την προσκόλληση ατόμων, ιόντων ή μορίων σε κάθε φάση της ύλης, υγρή, στερεή ή αέρια. Η διεργασία αυτή δημιουργεί ένα επιφανειακό στρώμα υλικού της ουσίας που δεσμεύτηκε επάνω στην ουσία που έχει την δύναμη να προσροφά. Η προσρόφηση θεωρείται ότι υφίσταται λόγω της επιφανειακής ενέργειας ενός υλικού.

Υβριδικοί υπερπυκνωτές : ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον υπερπυκνωτή ο οποίος είναι συνδυασμός του πυκνωτή διπλού στρώματος και του ψευδοχωρητικού πυκνωτή. Ως εκ τούτου, το ένα ηλεκτρόδιο του είναι κατασκευασμένο με υλικά που χρησιμοποιεί ο πυκνωτής διπλού στρώματος, ενώ το άλλο με υλικά που χρησιμοποιεί ο ψευδοχωρητικός πυκνωτής, οπότε και πραγματοποιείται σε αυτόν αποθήκευση φορτίων και με τους δύο τρόπους που προαναφέρθηκαν. Είναι ασυμμετροί πυκνωτές, και πλεονεκτούν σε σύγκριση με τους προαναφερόμενους, αφού επιτυγχάνεται υψηλότερη ειδική χωρητικότητα, υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα και υψηλότερο δυναμικό.

ΚΕΦ 3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ, ΠΑΡΑΓΩΓΟΙ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

Οι υπερπυκνωτές είναι σχετικά καινούριες συσκευές και δεν έχουν γνωρίσει ακόμη ευρεία χρήση, παρά τα αναμφίβολα πλεονεκτήματά τους. Αυτό συμβαίνει κυρίως εξαιτίας της χαμηλής πυκνότητας ενέργειας τους, αλλά και των αρκετά εξειδικευμένων διεργασιών αλλά και υλικών που απαιτούνται για την κατασκευή τους. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι η μεγάλη ποσότητα ισχύος που μπορούν να παράσχουν σε εξαιρετικά σύντομο χρονικό διάστημα, και η μεγαλύτερη διάρκεια ζωής τους, αφού μπορούν θεωρητικά να έχουν απεριόριστο πλήθος φορτίσεων – εκφορτίσεων. Με την επιστημονική κοινότητα να εντείνει τις προσπάθειές της για την μεγιστοποίηση της απόδοσης των ενεργειακών πηγών, είναι σίγουρο ότι τα επόμενα χρόνια οι υπερπυκνωτές θα γίνουν όλο και πιο διαδεδομένοι. Οι εφαρμογές τις οποίες μπορούν να εξυπηρετήσουν είναι αμέτρητες, και στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούν μονάχα μερικές εξ αυτών. Αυτό που πρέπει να μείνει, είναι ότι οι υπερπυκνωτές δεν υποστηρίζουν εφαρμογές εναλλασσομένου ρεύματος.

- 1) Ηλεκτρονικές συσκευές πάσης φύσεως κυρίως σε εφαρμογές με κυμαινόμενα φορτία όπως φορητοί υπολογιστές, PDA, GPS, φορητές συσκευές αναπαραγωγής πολυμέσων και άλλες. Συσκευές όπως τα smartphones, smartwatches, laptops κ.α, όλες όσες χρειάζονται ενέργεια για τη λειτουργία τους την οποία μέχρι πρότινος λάμβαναν μονάχα από τις μπαταρίες. Σήμερα ο συνδυασμός μπαταριών και υπερπυκνωτών θεωρείται η καλύτερη λύση για την τροφοδοσία τέτοιων ηλεκτρονικών συσκευών. Επίσης βρίσκουν χρήση σε ψηφιακές φωτογραφικές μηχανές όπου και παρέχουν ισχύ για τα φωτογραφικά φλας είτε και για φακούς LED.
- 2) Εργαλεία χειρός πάσης φύσεως και ιδιαίτερα όσα απαιτούν άμεση επαναφόρτιση, όπως τα ηλεκτρικά κατσαβίδια, τα οποία χρησιμοποιούν υπερπυκνωτές για αποθήκευση της ενέργειας και με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται πλήρης φόρτιση σε ελάχιστο χρόνο, που μπορεί να είναι της τάξεως των λίγων δευτερολέπτων. Ωστόσο η διάρκεια λειτουργίας τους δεν είναι η ίδια, σε σύγκριση πάντα με την αντίστοιχη που κάνει χρήση μπαταρίας.
- 3) Σταθεροποιητές Πολυάριθμα μη γραμμικά φορτία, όπως φορτιστές EV, HEV, συστήματα κλιματισμού, προηγμένα συστήματα μετατροπής ισχύος αλλά και πάσης φύσεως ηλεκτρικές συσκευές δύναται να προκαλέσουν διακυμάνσεις τάσεις, ρεύματος αλλά και αρμονικές. Οι ταλαντώσεις ισχύος όχι μόνο μειώνουν την απόδοση του δικτύου, αλλά μπορούν να προκαλέσουν πτώσεις τάσης στον κοινό δίαυλο ζεύξης και σημαντικές διακυμάνσεις συχνότητας σε ολόκληρο το σύστημα. Για να ξεπεραστεί αυτό το πρόβλημα, οι υπερπυκνωτές μπορούν να εφαρμοστούν ως διεπαφή μεταξύ του φορτίου και του

δικτύου και να λειτουργούν ως ενδιάμεσο στοιχείο μεταξύ του δικτύου και της υψηλής ισχύος παλμού που αντλείται από το σταθμό φόρτισης.

4) Παροχή εφεδρικής ισχύος

Οι υπερπυκνωτές χρησιμοποιούνται συχνά για να παρέχουν εφεδρική ισχύ ή ισχύ λόγω διακοπής λειτουργίας έκτακτης ανάγκης σε εξοπλισμό χαμηλής κατανάλωσης όπως RAM, SRAM, μικροελεγκτές και κάρτες PC. Αποτελούν τη μοναδική πηγή ενέργειας για εφαρμογές χαμηλής ενέργειας, όπως ο εξοπλισμός αυτόματης ανάγνωσης μετρητών ή για ειδοποίηση συμβάντων σε βιομηχανικά ηλεκτρονικά. Οι υπερπυκνωτές ρυθμίζουν την ισχύ από και προς τις επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, μετριάζοντας τις επιπτώσεις των σύντομων διακοπών ρεύματος και των υψηλών αιχμών ρεύματος. Οι μπαταρίες ενεργοποιούνται μόνο κατά τη διάρκεια παρατεταμένων διακοπών, π.χ., εάν διακοπεί η παροχή ρεύματος ή μια κυψέλη καυσίμου, γεγονός που επιμηκύνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας. Τα αδιάλειπτα τροφοδοτικά (UPS) ενδέχεται να τροφοδοτούνται από υπερπυκνωτές, οι οποίοι μπορούν να αντικαταστήσουν πολύ μεγαλύτερες συστοιχίες ηλεκτρολυτικών πυκνωτών. Αυτός ο συνδυασμός μειώνει το κόστος ανά κύκλο, εξοικονομεί πιθανό κόστος αντικατάστασης ή συντήρησης, επιτρέπει τη μείωση του μεγέθους της μπαταρίας και παρατείνει τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας.

5) Μικροδίκτυα με τον όρο μικροδίκτυα αναφερόμαστε συνήθως σε αυτόνομα δίκτυα μικρής κλίμακας, δηλαδή χαμηλής τάσης, με διάσπαρτες μορφές ενέργειας να τα τροφοδοτούν. Αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η ηλιακή, η αιολική, γεννήτριες, συσσωρευτές ή άλλης φύσεως. Η λειτουργία τους μπορεί να είναι τόσο αυτόνομη, απομονωμένα από το κεντρικό δίκτυο (νησιδοποίηση), όσο και λειτουργία εντός του κεντρικού δικτύου. Η αποτελεσματική διαχείριση και ο συντονισμός των φορτίων είναι ήσσονος σημασίας σε ένα μικροδίκτυο και οι υπερπυκνωτές με τις εξαιρετικές τους ιδιότητες χρησιμοποιούνται ευρέως σε τέτοιου είδους εφαρμογές.

6) Ανανεώσιμες πηγές ενέργειας οι τρεις κύριες ανανεώσιμες πηγές ενέργειας όπως η αιολική, η ηλιακή και αυτή της παλίρροιας, έχουν την ανάγκη αποθήκευσης ώστε να μπορούν να στηρίζουν τις ανθρώπινες ανάγκες καθόλη τη διάρκεια της ημέρας. Λόγω των διακυμάνσεων που υφίστανται σε κυκλικό μοτίβο (μέρα – νύχτα και ούτω κάθεξης), μπορούμε να καλυτερεύσουμε την απόδοση τους με την προσθήκη υπερπυκνωτών στο σύστημα αποθήκευσης της ενέργειας τους, βελτιώνοντας παράλληλα το προσδόκιμο ζωής τους και ελαττώνοντας το κόστος. Για παράδειγμα, αποδείχθηκε ότι η ενέργεια που συλλέγεται από πεδία RF (ραδιοσυχνότητας) (χρησιμοποιώντας μια κεραία RF ως κατάλληλο κύκλωμα ανορθωτή) μπορεί να αποθηκευτεί σε έναν υπερπυκνωτή. Η συλλεγόμενη ενέργεια χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για να τροφοδοτήσει ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα ειδικής εφαρμογής (ASIC) για περισσότερες από 10 ώρες.

7) Ενσωμάτωση σε μπαταρίες

Το UltraBattery είναι μια υβριδική επαναφορτιζόμενη μπαταρία μολύβδου-οξέος και ένας υπερπυκνωτής, ένα υβριδικό μέσο αποθήκευσης ενέργειας, το οποίο συνδυάζει την τεχνολογία υπερπυκνωτών με αυτήν των μπαταριών μολύβδου-οξέος, σε ένα κοινό κελί με κοινό ηλεκτρολύτη. Η κατασκευή κυψέλης περιέχει ένα τυπικό θετικό ηλεκτρόδιο μπαταρίας μολύβδου-οξέος, τυπικό ηλεκτρολύτη θετικού οξέος και ένα ειδικά παρασκευασμένο διπλό ηλεκτρόδιο αρνητικού άνθρακα που αποθηκεύει ηλεκτρική ενέργεια με χωρητικότητα διπλής στρώσης. Η παρουσία του ηλεκτροδίου υπερπυκνωτή αλλάζει τη χημεία της μπαταρίας και της παρέχει σημαντική προστασία από τη θείωση σε υψηλή ταχύτητα μερικής χρήσης, που είναι ο τυπικό πρόβλημα των μπαταριών μολύβδου-οξέος. Ο

συγκεκριμένος τρόπος κατασκευής επιφέρει βελτίωση των επιδόσεων της μπαταρίας. Συνήθεις χρήσεις της είναι ως μπαταρία σε ηλεκτρικά οχήματα, ως αποθηκευτικό μέσο ενέργειας που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές και στην παροχή ηλεκτρικής ενέργειας από διακοπτόμενες πηγές

- 8) Ιατρικές συσκευές - βιοαισθητήρες Οι υπερπυκνωτές που βρίσκουν χρήση σε ιατρικές εφαρμογές γίνονται όλο και πιο συχνόί. Ο λόγος είναι οι αναρίθμητες συσκευές που διαρκώς αναπτύσσονται για την πρόληψη, την διάγνωση, την θεραπεία ασθενειών και την παροχή βιολογικών μεγεθών. Αισθητήρες πάσης φύσεως οι οποίοι τοποθετούνται στο ανθρώπινο σώμα και έχουν απαιτήσεις για αδιάλλειπτη τροφοδοσία, βρίσκουν στο πρόσωπο των υπερπυκνωτών τον τέλειο αντικαταστάτη ή συνοδοιπόρο των μπαταριών. Το μικρό τους μέγεθος, η ευκαμψία τους και η άμεση φόρτιση τους είναι τα ιδανικά χαρακτηριστικά που δίνουν στους υπερπυκνωτές το προβάδισμα για όλων των ειδών τις ιατρικές εφαρμογές. Ακουστικά βαρηκοΐας, απινιδωτές, βηματοδότες πάσης φύσεως, αντλίες ινσουλίνης, νευροδιεγέρτες, φορητές συσκευές μαγνητικής τομογραφίας, είναι μόνο μερικές από την πληθώρα αυτών των ιατρικών εφαρμογών.
- 9) Στρατός είναι γνωστό ότι οι στρατιωτικές εφαρμογές βρίσκονταν και θα βρίσκονται πάντοτε στην αιχμή των τεχνολογικών εξελίξεων. Μεταξύ των παλαιότερων χρήσεων τους είναι η εκκίνηση μεγάλων κινητήρων ντίζελ, οι οποίοι βρίσκονται σε δεξαμενές, πλοία ή και υποβρύχια. Η χαμηλή εσωτερική αντίσταση των υπερπυκνωτών υποστηρίζει εφαρμογές που απαιτούν βραχυπρόθεσμα υψηλά ρεύματα. Οι υπερπυκνωτές ρυθμίζουν την ισχύ της μπαταρίας, έχουν την ικανότητα να απορροφούν τις αιχμές του ρεύματος, μειώνοντας τόσο την κατανάλωση και βοηθώντας στην επιμήκυνση της διάρκειας ζωής της μπαταρίας. Περαιτέρω στρατιωτικές εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ισχύ και κάνουν χρήση των υπερπυκνωτών είναι οι κεραίες ραντάρ φάσης, τροφοδοτικά λέιζερ, στρατιωτικές ραδιοεπικοινωνίες, οθόνες και όργανα ηλεκτρονικής, διαφόρων ειδών βλήματα και βλήματα καθοδηγούμενα με GPS.
- 10) Λεωφορεία / τραμ ορμώμενη από την ανάγκη για ολοένα και πιο οικολογικούς τρόπους μετακίνησης, η επιστημονική κοινότητα έχει κατορθώσει θαύματα σε αυτό τον τομέα. Οι υπερπυκνωτές δεν θα μπορούσαν να λείπουν από τις εφαρμογές τέτοιου τύπου. Είναι ενδεικτικό ότι η Maxwell Technologies, μία αμερικανική κατασκευαστική εταιρία υπερπυκνωτών, ισχυρίστηκε ότι περισσότερα από 20.000 υβριδικά λεωφορεία χρησιμοποιούν τις συσκευές για να αυξήσουν την επιτάχυνση, ιδιαίτερα στην Κίνα. Το 2014 η Κίνα άρχισε να χρησιμοποιεί τραμ που τροφοδοτούνται με υπερπυκνωτές που επαναφορτίζονται σε 30 δευτερόλεπτα από μια συσκευή τοποθετημένη ανάμεσα στις ράγες, αποθηκεύοντας ισχύ για να κινεί το τραμ για έως και 4 km, περισσότερο από αρκετό για να φτάσει στην επόμενη στάση, όπου ο κύκλος φόρτισης μπορεί να επαναληφθεί.
- 11) ΣΙΔΗΡΟΔΡΟΜΙΚΗ ΓΡΑΜΜΗ
Οι υπερπυκνωτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη συμπλήρωση μπαταριών σε συστήματα εκκίνησης σε σιδηροδρομικές ατμομηχανές ντίζελ με ηλεκτρική μετάδοση ντίζελ. Οι πυκνωτές συλλαμβάνουν την ενέργεια πέδησης μιας πλήρους διακοπής και παρέχουν το ρεύμα αιχμής για την εκκίνηση του κινητήρα ντίζελ και την επιτάχυνση της αμαξοστοιχίας και διασφαλίζουν τη σταθεροποίηση της τάσης γραμμής. Ανάλογα με τη λειτουργία οδήγησης, είναι δυνατή η εξοικονόμηση

ενέργειας έως και 30% με την ανάκτηση της ενέργειας πέδησης. Η χαμηλή συντήρηση και τα φιλικά προς το περιβάλλον υλικά ενθάρρυναν την επιλογή υπερπυκνωτών στον τομέα αυτόν.

- 12) Ανάκτηση ενέργειας Πρωταρχική πρόκληση όλων των μεταφορών είναι η μείωση κατανάλωσης της ενέργειας, δηλαδή η αποδοτικότερη χρήση της καθώς και η μείωση των εκπομπών CO₂. Η ανάκτηση της ενέργειας πέδησης (ανάκτηση ή αναγεννητικό φρενάρισμα) βοηθά και στα δύο. Αυτό απαιτεί εξαρτήματα που μπορούν να αποθηκεύουν και να απελευθερώνουν γρήγορα ενέργεια για μεγάλο χρονικό διάστημα με υψηλό ρυθμό κύκλου. Οι υπερπυκνωτές πληρούν αυτές τις απαιτήσεις και επομένως χρησιμοποιούνται σε για αυτό τον λόγο στις μεταφορές.

ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΕΣ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

Παραγωγοί υπερπυκνωτών : Η αγορά υπερπυκνωτών είναι μια πολύ ανταγωνιστική αγορά με λίγους σημαντικούς παίκτες να κυριαρχούν το μερίδιο αγοράς. Η General Electric ήταν η πρώτη εταιρεία που κατοχύρωσε το ηλεκτροχημικό δίπλωμα ευρεσιτεχνίας πυκνωτών βασισμένων στη δομή του διπλού στρώματος το 1957. Οι πρώτοι εμπορευματοποιημένοι ωστόσο υπερπυκνωτές εισήχθησαν από την Nippon Electric Corporation το 1978 με βάση σχέδια κατοχυρωμένα με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από την Standard Oil του Οχάιο. Αυτοί οι υπερπυκνωτές πρόσφεραν χωρητικότητες 1 F και βαθμολογήθηκαν ως 5,5 V, και χρησιμοποιήθηκαν κυρίως για την παροχή εφεδρικής ισχύος για πτητικά CMOS (συμπληρωματικό μέταλλο-οξειδίο-ημιαγωγό) της μνήμης του υπολογιστή. Διάφορες εταιρείες έκτοτε έχουν εισέλθει στην αγορά με ένα ευρύ φάσμα υπερπυκνωτών διαφορετικών μεγεθών, εύρων χωρητικότητας, ονομαστικών τάσεων ή άλλων εξειδικευμένων παραμέτρων προσαρμοσμένων ανάλογα, για τις ανάγκες διαφορετικών εφαρμογών. Μερικά από τα σημαντικότερα ονόματα κατασκευαστριών εταιριών στην αγορά των υπερπυκνωτών περιλαμβάνονται παρακάτω.

- 1) KamCap : ιδρύθηκε το 1999 και σήμερα εδρεύει στην Κίνα, όπου είναι ένας από τους πρώτους αλλά και μεγαλύτερους κατασκευαστές υπερπυκνωτών της χώρας. Το 90 % των υπερπυκνωτών της εταιρίας βρίσκει εφαρμογή σε συστήματα όπως μετρητές νερού, ηλεκτρικούς μετρητές και άλλων ειδών έξυπνους αισθητήρες μετρήσεων. Η εταιρία έχει δικό της κέντρο έρευνας και ανάπτυξης, ενώ κατασκευάζει ποικιλία τύπων υπερπυκνωτών με δομές τύπου νομίσματος καθώς και πολλών ακόμα.
- 2) Skeleton Technologies : θεωρείται από τους μεγαλύτερους κατασκευαστές υπερπυκνωτών στην Ευρώπη. Από το 2009 έχει ξεκινήσει την πατενταρισμένη έκδοση βιομηχανικού υπερπυκνωτή με βάση το «κυρτό γραφένιο», κάτι που σήμερα είναι γνωστό με την ονομασία υπερπυκνωτές της SkelCap. Η εταιρία ισχυρίζεται ότι η συγκεκριμένη σειρά υπερπυκνωτών διαθέτει 4 φορές υψηλότερη πυκνότητα ενέργειας και 2 φορές υψηλότερη πυκνότητα ισχύος από τους αντίστοιχους ανταγωνιστές της, με την χωρητικότητα τους να κυμαίνεται από 500 – 3200 F. Επίσης η εν λόγω σειρά διαθέτει υψηλή αντοχή σε θερμοκρασία και υψηλή διάρκεια ζωής. Γνωστές σειρές υπερπυκνωτών της ίδιας είναι αυτή της SkelMod, αλλά και η σειρά SkelStart Engine Start που προορίζεται ειδικά για την εκκίνηση μεγάλων κινητήρων ντίζελ.
- 3) SPS CAP : είναι ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς υπερπυκνωτών παγκοσμίως, με τα προϊόντα της να προορίζονται για βιομηχανικές εφαρμογές βαρέως τύπου, όπως όπως τραμ, μετρό και αλλού. Οι υπερπυκνωτές της διαθέτουν επίστρωση ενεργού άνθρακα και οργανικούς ηλεκτρολύτες. Γνωστές σειρές της είναι η SCE και η SCP, καθώς επίσης και οι σειρές με ονόματα MCE και MCP.

- 4) Ynapasko : η εταιρία βρίσκεται στο Ηνωμένο Βασίλειο με έτος ίδρυσης το 2010, η οποία παρεπιπτόντως διαθέτει και αυτόνομο κέντρο έρευνας και ανάπτυξης.
- 5) Ioxus : η εταιρία εδρεύει στη Β. Αμερική και ειδικεύεται στην κατασκευή υπερπυκνωτών που είναι ιδανικοί για χρήση σε περιβάλλοντα με ακραίες συνθήκες, μηχανικές ή καταπονήσεις άλλου είδους
- 6) LS ultracapacitor : είναι μία κορεάτικης προελεύσεως εταιρία, η οποία ξεκίνησε την παραγωγή υπερπυκνωτών για μαζική χρήση, το έτος 2007. Η γκάμα των προϊόντων της περιλαμβάνει τόσο συστοιχίες όσο και απλές μονάδες υπερπυκνωτών.
- 7) VINAtech : άλλη μία κορεάτικη εταιρία με έτος ίδρυσης το 1999. Η κύρια έρευνα αλλά και το πεδίο χρήσης της σειράς των υπερπυκνωτών της είναι στα συστήματα αναγεννητικής ενέργειας και στα φωτοβολταϊκά συστήματα. Μία ιδιαιτερότητα που πρέπει να αναφερθεί για την εταιρία είναι ότι μπορεί να κατασκευάσει υπερπυκνωτές για εξατομικευμένες εφαρμογές, βασισμένες στις απαιτήσεις των πελατών της, όπου μπορεί να εξατομικωθεί το σχήμα, η χωρητικότητα, το επίπεδο προστασίας, τον όγκο.
- 8) Eaton Corporation : είναι μια πολυεθνική εταιρία, η οποία ιδρύθηκε το 1911 στην Β.Αμερική και σήμερα στο χαρτοφυλάκιο της υπάρχει πληθώρα εφαρμογών και προϊόντων που έχουν σχέση με την ενέργεια και με τις τεχνολογικές εφαρμογές γενικά. Η εταιρία έχει αναπτύξει ένα ευρύ φάσμα υπερπυκνωτών για διάφορες χρήσεις, και κατασκευή συστοιχιών αλλά και μονάδες υπερπυκνωτών.
- 9) Maxwell Technologies : είναι μια αμερικανική πολυεθνική εταιρία, η οποία κατασκευάζει ποικιλία προϊόντων για διάφορους τομείς της ενέργειας. Οι πιο γνωστές σειρές συστοιχιών υπερπυκνωτών που κατασκευάζονται από την Maxwell Technologies ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες, η σειρά Standard, η σειρά XP και η σειρά DuraBlue, με κάθε μία από αυτές να βρίσκει εκτεταμένη χρήση σε διαφορετικούς τομείς της τεχνολογίας ανάλογα με τις ιδιότητες τους.
- 10) Nippon chemi-con corporation : ιδρύθηκε στην Ιαπωνία το έτος 1931, και κατασκευάζει σωρεία ηλεκτρομηχανολογικών προϊόντων, ανάμεσα στα οποία συγκαταλέγονται και υπερπυκνωτές, με κύριους εκπροσώπους τις σειρές με ονόματα DKA, DXF, DXG και DXE.
- 11) CAP-XX : η εταιρία εδρεύει στην Αυστραλία και ειδικεύεται στην παραγωγή λεπτών επίπεδων υπερπυκνωτών. Έχουν υψηλή ισχύ και πυκνότητα ενέργειας, μεγάλη διάρκεια ζωής και μεγάλο εύρος θερμοκρασιών λειτουργίας. Οι υπερπυκνωτές της είναι κυρίως δύο τύπων, πρισματικών και κυλινδρικών.
- 12) Murata Manufacturing : είναι μια εταιρία με έδρα την Ιαπωνία η οποία ιδρύθηκε το έτος 1950 και αρχικά κατασκεύαζε κεραμικούς πυκνωτές οξειδίου του τιτανίου. Αργότερα επέκτεινε την γκάμα προϊόντων της και σε διάφορα άλλα ηλεκτρονικά εξαρτήματα και εν τέλει και στους υπερπυκνωτές
- 13) AVX Corporation : είναι μία αμερικάνκη πολυεθνική εταιρία, κατασκευαστής και προμηθευτής ηλεκτρονικού εξοπλισμού, με έτος ίδρυσης το 1972. Έχει ευρεία γκάμα προϊόντων και δυνατότητα να

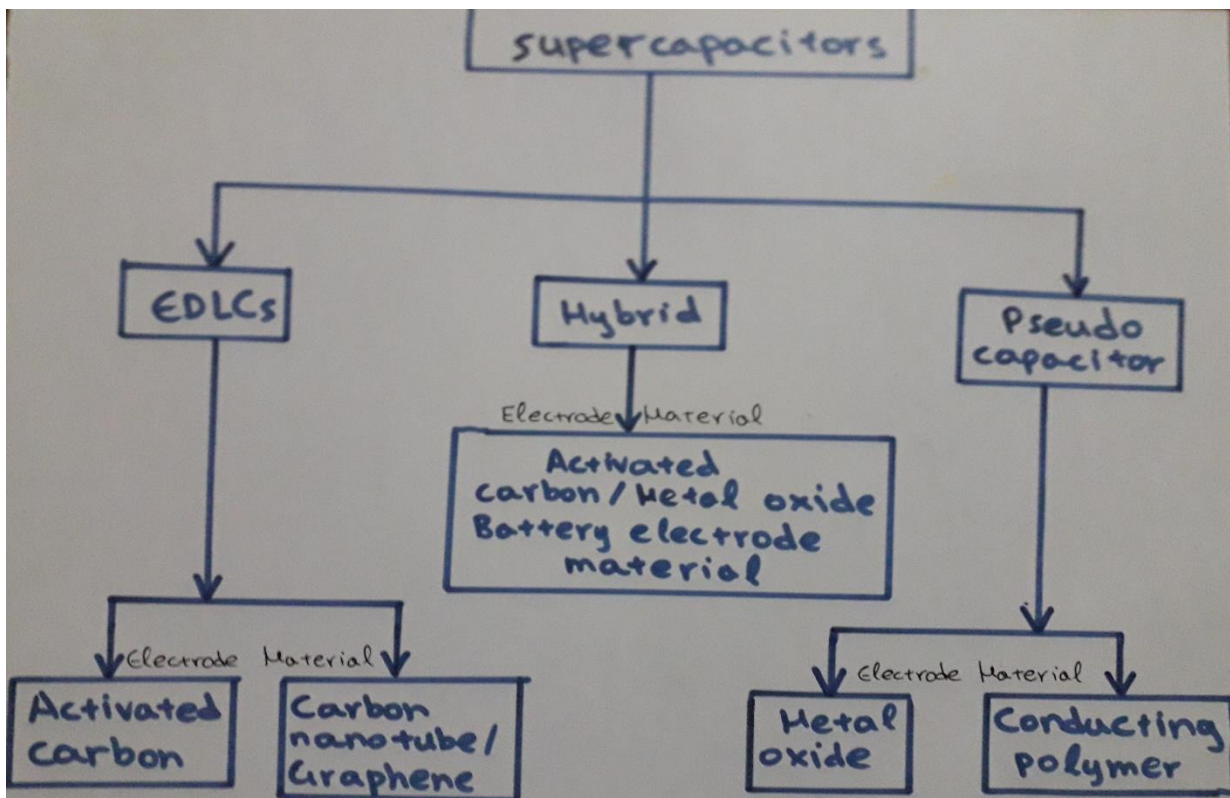
προσφέρει λύσεις σε εξατομικευμένες εφαρμογές. Ενδεικτικές γνωστές σειρές υπερπυκνωτών της εταιρίας είναι ή BestCap—BZ, η σειρά SCC και η σειρά SCP.

- 14) Nichicon Corporation : εταιρία με έδρα την Ιαπωνία η οποία ιδρύθηκε το 1950 με αρχικό σκοπό την παραγωγή ηλεκτρολυτικών πυκνωτών αλουμινίου. Σήμερα κατασκευάζει σωρεία ηλεκτρονικών προϊόντων ανάμεσα στα οποία συγκαταλέγονται και οι υπερπυκνωτές. Γνωστή σειρά υπερπυκνωτών διπλού στρώματος της εταιρίας είναι οι υπερπυκνωτές EverCAP.
- 15) KEMET Corporation : η εταιρία ιδρύθηκε το 1919 και σήμερα είναι αμερικανική πολυεθνική, παρέχοντας μεγάλη ποικιλία απλών πυκνωτών, αλλά και υπερπυκνωτών καθώς και διάφορων άλλων τεχνολογιών (όπως αισθητήρες), ευρισκόμενη πάντα στην αιχμή της τεχνολογίας.
- 16) Elna : πολυεθνική, ιδρύθηκε στην Ιαπωνία με κύριο στόχο την παραγωγή πυκνωτών τη δεκαετία του '30. Σήμερα παρέχει ποικιλία προϊόντων ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού καθώς και υπερπυκνωτών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ ΣΥΝΗΘΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

Αποφάσισα να αφιερώσω ένα ολόκληρο κεφάλαιο στην παρούσα πτυχιακή εργασία, τροποποιώντας με τον τρόπο αυτόν το αρχικό της θέμα, και να προβώ σε μια εκτεταμένη αναφορά στις υπάρχουσες

διαδικασίες παραγωγής των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων υλικών κατασκευής των υπερπυκνωτών. Προτού ο αναγνώστης προλάβει να αποθαρρύνει μια τέτοια προσπάθεια, οφείλω να του υπενθυμίσω ότι οι μοναδικές ιδιότητες και τα φαινόμενα των υπερπυκνωτών προκύπτουν από τις μοναδικές ιδιότητες των υλικών από τα οποία είναι κατασκευασμένοι. Άλλωστε η θεωρία από μόνη της ποτέ δεν ήταν, ούτε είναι το ζητούμενο στον κόσμο αυτό. Παρόλο που έχουν γραφτεί αμέτρητες σελίδες θεωρίας στην ιστορία της επιστήμης, δεν πρέπει να ξεχνά κανείς ότι η θεωρία ως επί το πλείστον προκύπτει έπειτα από πειραματισμούς, δοκιμές, σφάλματα και αποτυχίες, έως ότου φτάσει στα χέρια μας μια θεωρία και την μελετήσουμε ως κάτι δεδομένο. Στις παρακάτω γραμμές λοιπόν του κεφαλαίου αυτού, θα παρουσιαστούν μερικά στοιχεία καθώς και η παραγωγική διαδικασία των πιο σύνηθων υλικών που αποτελούν έναν υπερπυκνωτή, δίνοντας βαρύτητα στον ενεργό άνθρακα και τα παράγωγά του, τα οξειδία μετάλλων μεταβατικής κατάστασης, τα αγώγιμα πολυμερή, τους ηλεκτρολύτες και τις διαχωριστικές μεμβράνες.



ΗΛΕΚΤΡΟΔΙΑ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ : το ενεργό μέρος ενός υπερπυκνωτή είναι το ηλεκτρόδιο, το υλικό κατασκευής του οποίου είναι κρίσιμότητας σημασίας για την αποθήκευση ενέργειας. Ανάλογα με το υλικό κατασκευής τους διαφοροποιείται το φαινόμενο αποθήκευσης ενέργειας και εν τέλει ο τύπος του υπερπυκνωτή.

Σε γενικές γραμμές τα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια στους υπερπυκνωτές καλούνται να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- μεγάλη ειδική επιφάνεια
- υψηλό πορώδες
- μηχανική αντοχή
- χημική σταθερότητα
- θερμική σταθερότητα
- υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα
- καλή οξειδοαναγωγική δραστηριότητα και
- ιδιότητες προσρόφησης-εκρόφησης για υψηλή απόδοση του υπερπυκνωτή

Τυπικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή ηλεκτροδίων για έναν πυκνωτή διπλού στρώματος είναι τα παρακάτω α) ενεργός άνθρακας, β) γραφένιο, γ) νανοϊνες άνθρακα, δ) aerogels άνθρακα, ε) νανοσωλήνες άνθρακα, καθώς και διάφορα άλλα παράγωγα νανοϋλικά του ενεργού άνθρακα.

Ενεργός άνθρακας Η απόδοση του ενεργού άνθρακα εξαρτάται από τις συνθήκες παραγωγής. Το πρώτο βήμα της διαδικασίας σύνθεσης του, ξεκινά με την πυρόλυση της βιομάζας, η οποία όταν πραγματοποιηθεί οδηγεί στο σχηματισμό του χαρακτηριστικού κάρβουνου. Κατά τη διάρκεια όλης της διαδικασίας πυρόλυσης της βιομάζας, πτητικές ουσίες και υγρασία έχουν αφαιρεθεί. Από το στερεό υπόλειμμα που απομένει (κάρβουνο), ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παρασκευαστεί χρησιμοποιώντας τρεις διαφορετικές διαδικασίες, φυσικές ενεργοποίηση, χημική ενεργοποίηση και φυσικοχημική (συνδυασμός φυσικών και χημική) ενεργοποίηση. Πυρόλυση ονομάζεται η διαδικασία θέρμανσης σε υψηλή θερμοκρασία (συνήθως 400–900 °C) απουσία οξυγόνου. Τώρα ο κύριος στόχος της διαδικασίας ενεργοποίησης είναι η αύξηση του όγκου των πόρων, η ενίσχυση της διαμέτρου των πόρων και η βελτίωση της δομής αυτών των. Η έκταση της ενεργοποίησης είναι καθοριστική παράμετρος για την παραγωγή ενεργού άνθρακα υψηλής ποιότητας. Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι οι ιδιότητες του ενεργού άνθρακα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της αρχικής βιομάζας, την επιλογή της διαδικασίας ενεργοποίησης και τη θερμοκρασία. Αυτές οι ιδιότητες καθορίζουν την πορώδη δομή του ενεργού άνθρακα που θα προκύψει.

Η διαδικασία φυσικής ενεργοποίησης συνεπάγεται αεριοποίηση με χρήση οξειδωτικών αερίων περίπου στους 350–1000 °C, όπου τα οξειδωτικά μέσα συνήθως είναι ατμός ή CO₂.

Η διαδικασία της χημικής ενεργοποίησης έχει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με τις διαδικασίες φυσικής ενεργοποίησης όπως (i) υψηλότερη απόδοση άνθρακα, (ii) υψηλή επιφάνεια και (iii) ανάπτυξη μικροπορώδους που μπορεί να προσαρμοστεί σύμφωνα με την ανάγκη της επιθυμητής εφαρμογής. Με λίγα λόγια θεωρείται πιο ελεγχόμενη διαδικασία. Τα χημικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι ZnCl₂, H₃PO₄, NaOH και KOH. Η χημική ενεργοποίηση μπορεί να πραγματοποιηθεί ακόμη και σε διαδικασία ενός σταδίου, όπου κάποιο από τα ανωτέρω χημικά αναμειγνύεται με την αρχική βιομάζα και συνθεμαίνεται σε αδρανή ατμόσφαιρα σε θερμοκρασίες από (450–900 °C). Ανάλογα με την χημική ουσία που χρησιμοποιείται, την θερμοκρασία, τον χρόνο παραμονής, το είδος της αρχικής βιομάζας

αλλά και αν χρησιμοποιείται διαδικασία ενός ή δύο σταδίων, αλλάζει και η μορφολογία του τελικού προϊόντος.

Συνδυασμός φυσικής-χημικής ενεργοποίησης χρησιμοποιείται προκειμένου να συντονιστεί η κατανομή μεγέθους πόρων, να ενισχυθεί περαιτέρω το πορώδες, ώστε να επιτευχθεί παραγωγή ενεργού άνθρακα σύμφωνα με τις απαιτήσεις ή την εκάστοτε εφαρμογή. Συνήθως περιλαμβάνει διαδικασία ενεργοποίησης δύο σταδίων που αποτελείται από χημική ενεργοποίηση κανονικά με $ZnCl_2$, H_3PO_4 ή κάποιο άλλο χημικό στοιχείο, ακολουθούμενη από φυσική ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα.

Γραφένιο, με τον όρο αυτό ονομάζουμε ουσιαστικά ένα απομονωμένο ατομικό επίπεδο του γραφίτη. Κάθε φορά δηλαδή που γράφει κανείς με ένα μολύβι ή σε κάθε περίπτωση που υλικό γραφίτη τρίβεται, αφήνει πίσω του κατάλοιπα γραφενίου. Είναι ένα πολύ νέο υλικό, αφού υπήρχε μηδαμινό ενδιαφέρον για τα κατάλοιπα γραφίτη πριν από το 2004, ενώ η ανακάλυψη του γραφενίου αποδίδεται συχνά στον Andre Geim και στους συνεργάτες του.

Αγώγιμα πολυμερή (CPs) ή εγγενώς αγώγιμα πολυμερή (ICPs), ονομάζεται μια ομάδα οργανικών ενώσεων πολυμερών τα οποία έχουν την ικανότητα να άγουν τον ηλεκτρισμό. Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά τους για το οποίο φημίζονται είναι η ηλεκτρική ιδιότητα τους να γίνονται μονωτές, ημιαγωγοί ή αγωγοί απέναντι στο ρεύμα, όταν μεταβάλλεται την διαδικασία πολυμερισμού τους. Στους υπερπυκνωτές τα ονόματα των αγώγιμων πολυμερών τα οποία συναντώνται είναι τα εξής

- 1) Polyacetylene
- 2) Polyaniline (PANI)
- 3) Polypyrrole (PPy)
- 4) Polythiophen (PTs)
- 5) Poly(Ethylenedioxythiophene) (PEDOT)

Γενικά υπάρχουν 2 τεχνικές σύνθεσης πολυμερών, η χημική μέθοδος και η ηλεκτροχημική. Κατά την χημική μέθοδο ο πολυμερισμός επιτυγχάνεται με την αντίδραση των μονομερών με κάποιο οξειδωτικό μέσο, μέσα σε κατάλληλο διαλύτη (όπως οξύ). Στον ηλεκτροχημικό πολυμερισμό, απαιτείται τοποθέτηση ηλεκτροδίων μετρήσεων και αναφοράς σε διάλυμα που περιέχει αραιωμένο μονομερές και ηλεκτρολύτη (παράγοντας ντοπαρίσματος) εντός διαλύτη. Με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού, μεμβράνη πολυμερούς αρχίζει αμέσως να σχηματίζεται στον ηλεκτρολύτη λειτουργίας.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μια διάταξη τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, βοηθητικό, ηλεκτρόδιο αναφοράς), σε ένα διάλυμα του μονομερούς, κατάλληλου διαλύτη και ηλεκτρολύτη.

Το πλεονέκτημα του χημικού έναντι του ηλεκτροχημικού πολυμερισμού είναι ότι καθιστά δυνατή την μαζική παραγωγή με μικρό σχετικά κόστος. Τα 5 πολυμερή που αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούν να συντεθούν τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά.

- 1) Polyacetylene : ο όρος αναφέρεται σε ένα οποιοδήποτε οργανικό πολυμερές, το οποίο επαναλαμβάνεται η ένωση C_2H_2 . Μια ποικιλία μεθόδων έχουν αναπτυχθεί για την σύνθεση του από το απλό μονομερές acetylene. Ίσως η πιο γνωστή εξ' αυτών χρησιμοποιεί έναν καταλύτη με την γνωστή ονομασία Ziegler-Natta, όπου ένα διάλυμα με τον παραπάνω καταλύτη και την παροχή acetylene σε αέρια μορφή, παράγεται η επιθυμητή ένωση.

- 2) Polyaniline : είναι ένα από τα περισσότερο μελετημένα αγώγιμα πολυμερή και επιπλέον είναι οργανικός ημιαγωγός. Τρεις ηλεκτροχημικές μέθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύνθεση της πολυανιλίνης. 1) Γαλβανοστατική μέθοδος, όπου εφαρμόζεται σταθερή τιμή ρεύματος. 2) Ποτενσιοστατική μέθοδος με εφαρμογή σταθερού δυναμικού. 3) Κυκλική βολταμετρία, όπου το δυναμικό αυξομειώνεται μεταξύ σταθερών ορίων με συγκεκριμένο και σταθερό ρυθμό σάρωσης (scan rate). Ανεξαρτήτως της μεθόδου, το δοχείο του ηλεκτροχημικού αντιδραστήρα συντίθεται από σύστημα τριών ηλεκτροδίων: α) ένα ηλεκτρόδιο εργασίας επί του οποίου εναποτίθεται το πολυμερές, β) ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο και γ) το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το πιο συνηθισμένο ηλεκτρόδιο εργασίας είναι ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου, αλλά εναποθέσεις PANi έχουν επίσης πραγματοποιηθεί σε αγώγιμο γυαλί (γυαλί καλυμμένο με οξείδιο κασσιτέρου - ITO), Fe, Cu, Au, γραφίτη, ανοξείδωτο χάλυβα και άλλα. Η πολυανιλίνη εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης (leucoemeraldine, emeraldine και pernigraniline) που διαφέρουν στις χημικές και φυσικές ιδιότητες. Όπως έχει αναφερθεί, μόνο η πράσινη πρωτονιωμένη εμεραλδίνη έχει αγωγιμότητα σε επίπεδο ημιαγωγού, περίπου 10 S/cm, τιμή κατά πολλές τάξεις μεγέθους υψηλότερη από εκείνη των κοινών πολυμερών (< 10⁻⁹S/cm) αλλά χαμηλότερη από εκείνη των περισσότερων μετάλλων (> 10⁴S/cm). Η αγωγιμότητα της PANi μπορεί να αλλάξει με τη διαδικασία της πρόσμιξης, και εκτείνεται σε πολύ ευρύ φάσμα. Η οξείδωση της μονομερούς της ανιλίνης, είτε ηλεκτροχημικά είτε με χημικό πολυμερισμό σε όξινα διαλύματα, οδηγεί σε σταθερά πολυμερή που εμφανίζονται σε τουλάχιστον τρεις διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης που κυμαίνονται από την πλήρως ανηγμένη λευκοεμεραλδίνη ως την πλήρως οξειδωμένη περνιγρανιλίνη

- 3) PEDOT : είναι ένα παράγωγο της πολυθειοφαίνης ενώ θεωρείται ένα από τα πιο σημαντικά μέλη της οικογένειας των αγώγιμων πολυμερών καθώς επίσης και ένα από τα πιο πρόσφατα αφού αναπτύχθηκε μόλις τη δεκαετία του 1980. Το PEDOT παρουσιάζει μερικές πολύ ενδιαφέρουσες ιδιότητες, που το καθιστούν αρκετά ελπιδοφόρο για πρακτικές εφαρμογές όπως αναστρέψιμη κατάσταση προσμίξεως και εξαιρετική χημική και θερμική σταθερότητα. Μπορεί να παρασκευαστεί αναμειγνύοντας ένα υδατικό διάλυμα σουλφονικού πολυστυρενίου με μονομερές αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο και στο προκύπτον μείγμα, προστίθεται διάλυμα υπερθειικού νατρίου και θειικού σιδήρου.

Στοιχεία μετάπτωσης/Transition metal oxides: αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει 24 μεταλλικά χημικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα. Η ονομασία τους οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα των στοιχείων αυτών διαθέτουν ηλεκτρόνια σθένους σε περισσότερες από μία ενεργειακές στιβάδες (στάθμες). Σ' αυτά περιλαμβάνονται δραστικά και μή-δραστικά μέταλλα όπως ο σίδηρος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο, το χρώμιο, ο χαλκός, ο άργυρος, ο χρυσός, ο λευκόχρυσος και ο υδράργυρος. Τα στοιχεία μετάπτωσης έχουν πολλές κοινές ιδιότητες. Αυτό συμβαίνει, γιατί κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική στιβάδα, ενώ η εξωτερική στιβάδα σε όλα σχεδόν τα στοιχεία αυτά παραμένει με 2 ηλεκτρόνια. Η ευρύτατη χρήση των περισσοτέρων στοιχείων μετάπτωσης στη τεχνολογία παρουσιάζει αξιόλογο ενδιαφέρον, με έναν ακόμη σημαντικό τομέα, αυτό των υπερπυκνωτών. Τα κυριότερα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σαν υλικό των ηλεκτροδίων των υπερπυκνωτών είναι τα παρακάτω

- 1) Οξειδίο Κοβαλτίου
- 2) Οξειδίο Νικελίου
- 3) Οξειδίο Ρουθηνίου
- 4) Οξειδίο Μαγγανίου
- 5) Οξειδίο Ιριδίου
- 6) Οξειδίο Βαναδίου
- 7) Οξειδίο Κασσίτερου
- 8) Οξειδίο Σιδήρου

Με τον όρο οξειδίο, αναφερόμαστε σε μία ένωση στοιχείου με το οξυγόνο. Επειδή τα μέταλλα έχουν την τάση να ενώνονται με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, ακόμη και τα φαινομενικά καθαρά στοιχεία, συνεχίζουν να είναι ενωμένα με αυτό, οπότε ο όρος οξειδίο χρησιμοποιείται ως επίθεμα ευρέως για την περιγραφή ακόμη και των καθαρών μετάλλων.

Ο άνθρωπος εξαγεί τα μέταλλα που χρειάζεται από τον στερεό φλοιό της γης, όπου και βρίσκονται σε μορφή ενώσεων μαζί με άλλα στοιχεία, από τα ορυκτά. Παρόλο που οποιαδήποτε ποσότητα εδάφους ή υπεδάφους εμπεριέχει μέταλλα σε διαφορετικά στοιχεία και ποσοστά, μόνο τα ορυκτά από τα οποία είναι οικονομικά συμφέρον να εξαχθούν τα διάφορα μέταλλα, ονομάζονται μεταλλεύματα. Η εξαγωγή των μετάλλων από τα μεταλλεύματα, ονομάζεται εξαγωγική μεταλλουργία και περιλαμβάνει τις εξής διαδικασίες, οι οποίες λίγο ή πολύ εφαρμόζονται σε διαφορετικό βαθμό για την εξαγωγή κάθε στοιχείου μετάλλου.

Η αρχική διαδικασία που υφίσταται το μέταλλευμα ονομάζεται εμπλουτισμός. Στο στάδιο αυτό γίνεται προσπάθεια για την απομάκρυνση των περισσοτέρων προσμίξεων (που όπως ειπώθηκε είναι ενωμένο το προς εκμετάλλευση μέταλλο), δηλαδή η παραγωγή συμπυκνωμάτων, ουσιών σχετικά καθαρών ορυκτών από μεταλλεύματα με τεχνικές φυσικού διαχωρισμού. Αυτό επιτυγχάνεται με μηχανικό υποβιβασμό (άλεση) του μεταλλεύματος. Στη συνέχεια το αλεσμένο μίγμα περνά από κάποια διαδικασία φυσικού διαχωρισμού, η οποία μπορεί να γίνει με χειροδιαλογή, οπτικό διαχωρισμό, βαρυτομετρικό διαχωρισμό, ηλεκτροστατικό διαχωρισμό, μαγνητικό διαχωρισμό, και επίπλευση (μέθοδος που στηρίζεται στην διαφορά υδρόφιλο-υδρόφοβο ανάμεσα στο μέταλλευμα και τα άλλα ορυκτά).

Τέλος το συμπύκνωμα, το οποίο περιέχει ένα εύλογο ποσοστό του επιθυμητού μετάλλου, ακολουθεί κάποια από τις μεθόδους επεξεργασίας που είναι γνωστές με τα ονόματα : πυρομεταλλουργία, υδρομεταλλουργία, ηλεκτρομεταλλουργία (ηλεκτροχημεία), για την παραγωγή του στοιχείου σε καθαρή μορφή.

Οι πυρομεταλλουργικές διεργασίες αρχίζουν με την ξήρανση και την πύρωση (πυροσυσσωμάτωση) του μεταλλεύματος ή του συμπυκνώματος, και συνεχίζονται με την φρύξη, την αναγωγή, τον καθαρισμό του τήγματος και την χύτευση του ακατέργαστου (πρωτόχυτου) μετάλλου. Όλες αυτές απαιτούν κάποιου είδους αντίδραση, η οποία μπορεί να είναι είτε ενδόθερμη είτε εξώθερμη, και για

τον σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές, οι οποίες πραγματοποιούνται στις γνωστές σε όλους κάμινους. Γενικά οι περισσότερες πυρομεταλλουργικές διεργασίες απαιτούν θερμοκρασίες άνω των 1000° C, ενώ δεν είναι πάντοτε εφικτή μέσω αυτών η εξαγωγή κάθε μετάλλου.

Οι υδρομεταλλουργικές διαδικασίες κάνουν χρήση υδατικών διαλυμάτων για την παραγωγή καθαρών στοιχείων. Αυτές λαμβάνουν χώρα σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και κάνουν χρήση της αρχής ότι τα μέταλλα είναι διαλυτά ως ιόντα ε υδατικά διαλύματα. Κάθε μέταλλο λοιπόν μπορεί να διαλυθεί, σε μικρό ή μεγάλο βαθμό, από την κατάλληλη παρουσία κάποιας άλλης υγρής ουσίας, ή συνδυασμό ουσιών. Συνήθως η υδρομεταλλουργία περιλαμβάνει την εκχύλιση, κατά την οποία διαλύεται το προς εκμετάλλευση μέταλλο από το μέταλλευμα, και την ανάκτηση του μετάλλου στην μορφή του καθαρού στοιχείου με κάποια άλλη χημική διαδικασία όπως κατακρήμνιση, αναγωγή, εκχύλιση και άλλες.

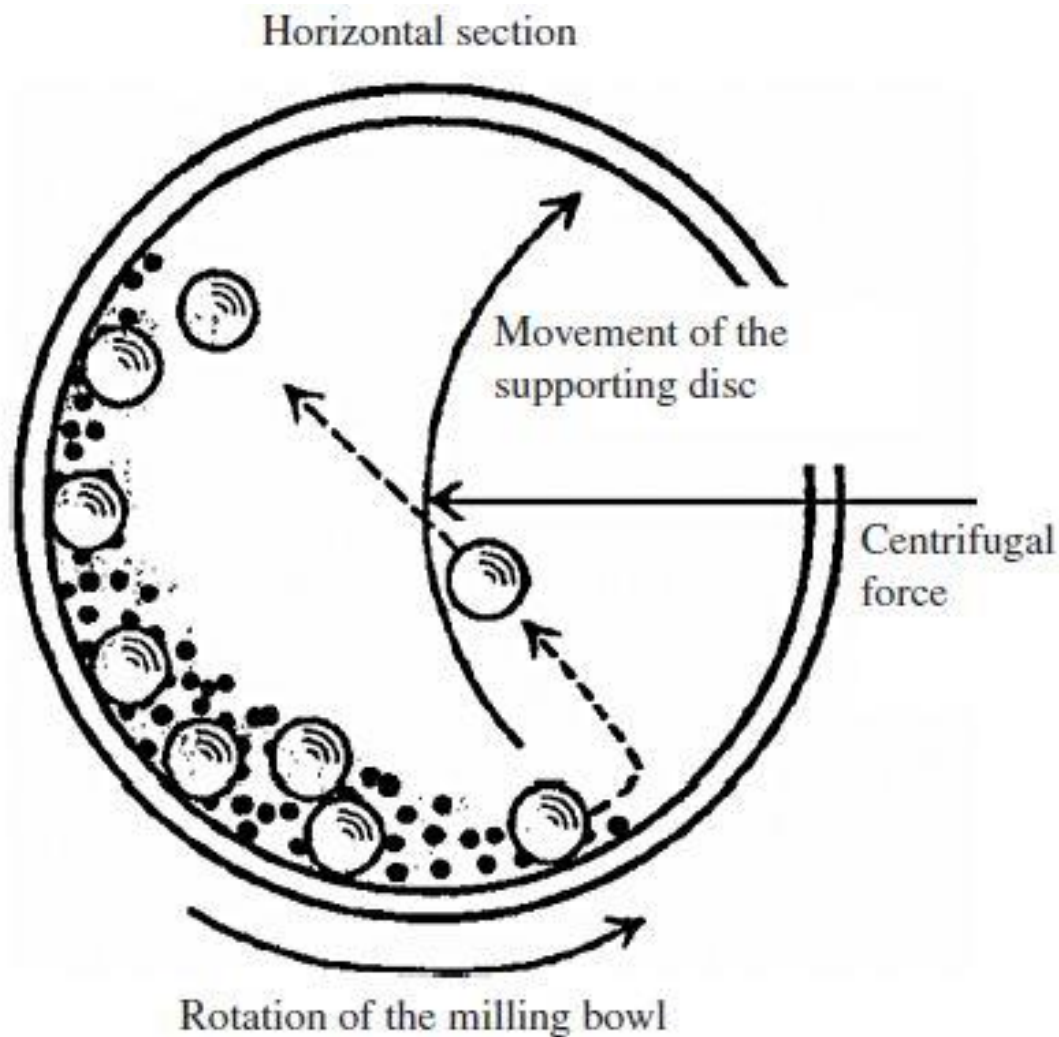
Ηλεκτρομεταλλουργία (ηλεκτροχημεία) ονομάζεται η διαδικασία ανάκτησης καθαρών μετάλλων, τα οποία βρίσκονται σε μορφή υδατικών διαλυμάτων. Εν ολίγοις το διάλυμα που περιέχει το επιθυμητό μέταλλο τοποθετείται σε μία δεξαμενή, και με χρήση κατάλληλων ηλεκτροδίων (άνοδος και κάθοδος) και την διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος πραγματοποιείται η ανάκτηση.

Η εξαγωγική μεταλλουργία είναι ένας ολόκληρος κλάδος της επιστήμης, αναμφίβολα ένας από τους πιο σημαντικούς, αφού ο ανθρώπινος πολιτισμός είναι τόσο στενά συνυφασμένος με την χρήση πληθώρας μετάλλων, που κανείς δεν μπορεί να φανταστεί οποιαδήποτε τεχνολογικά εξελιγμένη εφαρμογή χωρίς την παρουσία μετάλλων. Οι παραπάνω γραμμές δεν αποτυπώνουν την έκταση, το πλήθος των τεχνικών και την σημασία της μεταλλουργίας. Ο πιθανός μελετητής αυτού του κλάδου θα πρέπει να αφιερώσει πολλές ώρες ώστε να γνωρίσει και να κατανοήσει τον υπέροχο κόσμο της.

Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι η εξαγωγική μεταλλουργία δεν είναι ένας καινούριος τομέας της επιστήμης αλλά υπάρχει εδώ και πολλά χρόνια (τουλάχιστον στην σύγχρονη μορφή της) και ως εκ τούτου έχουν αναπτυχθεί κατά τη διάρκεια όλων αυτών των ετών πληθώρα τεχνικών και τρόπων ανάκτησης ενός μετάλλου. Κάθε μέθοδος είναι διαφορετική και υπερτερεί ή υστερεί έναντι των ομοίων της. Στη βιβλιογραφία μπορεί κανείς να συναντήσει πολλές διαφορετικές μεθόδους, όμως πρέπει να τονιστεί ότι η μεταλλουργία απαιτεί εξατομικευμένες μεθόδους, οι οποίες προκύπτουν κυρίως από την αρχική σύσταση του μεταλλεύματος προς επεξεργασία. Παρακάτω πραγματοποιείται η σύντομη περιγραφή μονάχα μίας εκ των διαθέσιμων μεθόδων, ώστε ο αναγνώστης να πάρει μια μικρή γεύση από την μεγαλύτερη εικόνα της εξαγωγικής μεταλλουργίας.

Στο σημείο αυτό είναι απαραίτητη η εξής παρατήρηση. Τα υλικά που προαναφέρθηκαν, είτε αυτά αφορούν τα παράγωγα του άνθρακα, είτε τα διάφορα οξείδια των μετάλλων είτε τα αγώγιμα πολυμερή δεν χρησιμοποιούνται αυτούσια στα ηλεκτρόδια των υπερπυκνωτών. Για να γίνει εν τέλει χρήση τους και να προκύψουν οι μοναδικές ιδιότητες των υπερπυκνωτών, απαιτείται η ελάττωση της τάξεως του μεγέθους τους, στην κλίμακα του νανομέτρου. Αυτή η μείωση του μεγέθους της ύλης είναι στην πραγματικότητα η γνωστή σε όλους νανοτεχνολογία. Η έννοια νανοτεχνολογία ωστόσο δεν είναι κάποια επιστημονική επανάσταση. Είναι απλά η επιστήμη που ασχολείται με την ύλη σε ατομικό και μοριακό επίπεδο, δηλαδή λειτουργικών δομών της τάξεως του 10^{-9} μέτρων, κλίμακα γνωστή ως νανόμετρα. Για να επιτευχθεί αυτή η μείωση των υλικών χρησιμοποιούνται διάφορες διαδικασίες, οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

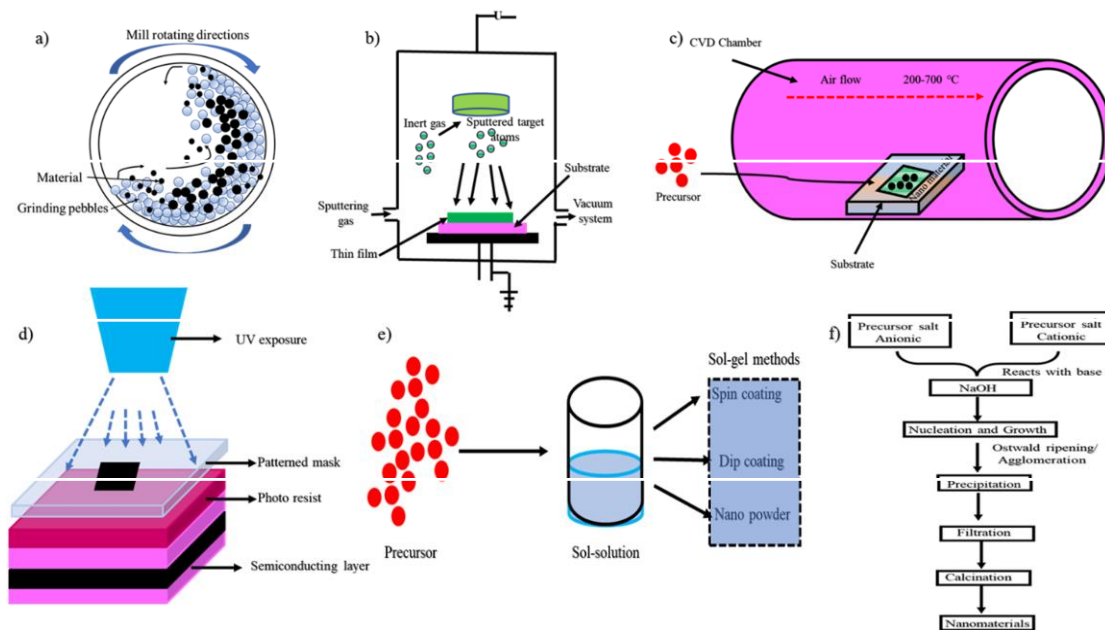
Μηχανικός υποβιβασμός/άλεση με σφαιρόμυλο (Ball milling) είναι από τις παλαιότερες μεθόδους μείωσης του μεγέθους των υλικών, κατά την οποία χρησιμοποιούνται μονάχα φυσικές δυνάμεις. Σε αυτή την διαδικασία το χύμα υλικό προς υποβιβασμό σε μορφή σκόνης, τοποθετείται σε ένα δοχείο όπου εντός περιστρέφονται με υψηλή ταχύτητα κατάλληλα διαμορφωμένες επιφάνειες. Η έννοια σφαιρόμυλος καλύπτει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών μηχανικού υποβιβασμού και όχι μονάχα για τις εφαρμογές της νανοτεχνολογίας, αλλά οι γενικές αρχές είναι όμοιες. Στην δική μας περίπτωση, η φυγόκεντρος δύναμη που αναπτύσσεται εντός δοχείου εξαναγκάζει τα χύμα υλικά να προσκρούουν με δύναμη σε περιστρεφόμενες επιφάνειες και αυτό δημιουργεί την μείωση της τάξεως τους.



Τυπική εικόνα σφαιρόμυλου.

PVD (Physical Vapor Deposition) Φυσική Εναπόθεση Ατμών : είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται στη σύνθεση εξαιρετικά λεπτών μεμβρανών και επιφανειακών επικαλύψεων. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή μεταλλικών ατμών που μπορούν να εναποτεθούν στο αγωγίμο στρώμα ως εξαιρετικά λεπτές μεμβράνες και επικαλύψεις κραμάτων. Η διαδικασία περιλαμβάνει εξάτμιση και παράλληλη διεργασία ψεκασμού για την εναπόθεση πολύ λεπτών επικαλύψεων. Η όλη διαδικασία πραγματοποιείται σε θάλαμο κενού. Η τεχνική αυτή χρησιμοποιείται για την επικάλυψη επιφανειών κυρίως με ανόργανα υλικά, και λιγότερο με οργανικά.

CVD (Chemical Vapor Deposition) Χημική εναπόθεση ατμών είναι όμοια διαδικασία με την PVD με την διαφορά ότι σε αυτήν πραγματοποιούνται παράλληλα και χημικές αντιδράσεις κατά την εναπόθεση υλικού στο υπόστρωμα. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος μπορεί να εναποθέσει πλήθος κραμάτων, οργανικών και ανόργανων ενώσεων, κεραμικών, πολυμερών, ημιαγωγών καθώς και άλλων υλικών. Η διαφορά είναι ότι ανάλογα με την εφαρμογή, μπορεί να απαιτείται εισαγωγή πρόσθετων αερίων ώστε οι απαραίτητες χημικές αντιδράσεις να λάβουν χώρα.



Εικόνα α) ball milling , b) pvd, c) cvd, d) lithography, e) sol gel, f) co-precipitation method

nanomaterials-11-03228-v2.pdf σελ 6

- 1) Κοβάλτιο : απαντάται στα ορυκτά κοβαλτίτης, ερυθρίτης καθώς και σε ενώσεις του χαλκού και του νικελίου, όπου λαμβάνεται ως παραπροϊόν των διαδικασιών παρασκευής τους. Αφού το μέταλλευμα υποστεί μηχανικό υποβιβασμό και εμπλουτισμό με κάποια από τις γνωστές μεθόδους, στη συνέχεια θερμαίνεται. Έπειτα διαλύεται σε sulfuric acid, και με την προσθήκη ασβεστόλιθους στο διάλυμα απομακρύνονται ο σίδηρος και το αλουμίνιο. Ακολουθεί ηλεκτρόλυση του χαλκού για την απομάκρυνση του, και εάν υπάρχουν πρόσθετες ενώσεις πέραν του κοβαλτίου αφαιρούνται και αυτές με κάποια μέθοδο υδρομεταλλουργίας. Μετά ακολουθεί η εκ νέου προσθήκη ασβεστόλιθου στο διάλυμα, για την παραλαβή υδροξειδίου του κοβαλτίου. Τέλος αυτό διαλύεται ξανά και πραγματοποιείται ηλεκτρόλυση για την ανάκτηση καθαρού κοβαλτίου.
- 2) Νικέλιο : απαντάται στα ορυκτά νικελίνης, μιλλερίτης, αρσενονικελοπυρίτης και άλλα, πάντοτε με προσμίξεις μετάλλων όπως χαλκού, σιδήρου ή και κοβαλτίου. Αρχικά πραγματοποιείται μηχανικός υποβιβασμός του μεταλλεύματος και στη συνέχεια εμπλουτισμός με βαρυτομετρικές μεθόδους ή ακόμη και μαγνητικές. Το εμπλουτισθέν μέταλλευμα διαλύεται σε sulfuric acid ή αμμωνία και ακολουθεί ξήρανση και τήξη του. Επειδή το προϊόν περιέχει ακόμη μεγάλα ποσοστά σιδήρου και χαλκού ακολουθεί πυρομεταλλουργική διαδικασία διαχωρισμού, κατά την οποία τοποθετείται σε μια περιστροφική κάμιννο, όπου με την προσθήκη συνήθως ασβεστόλιου απομακρύνεται ο σίδηρος. Το

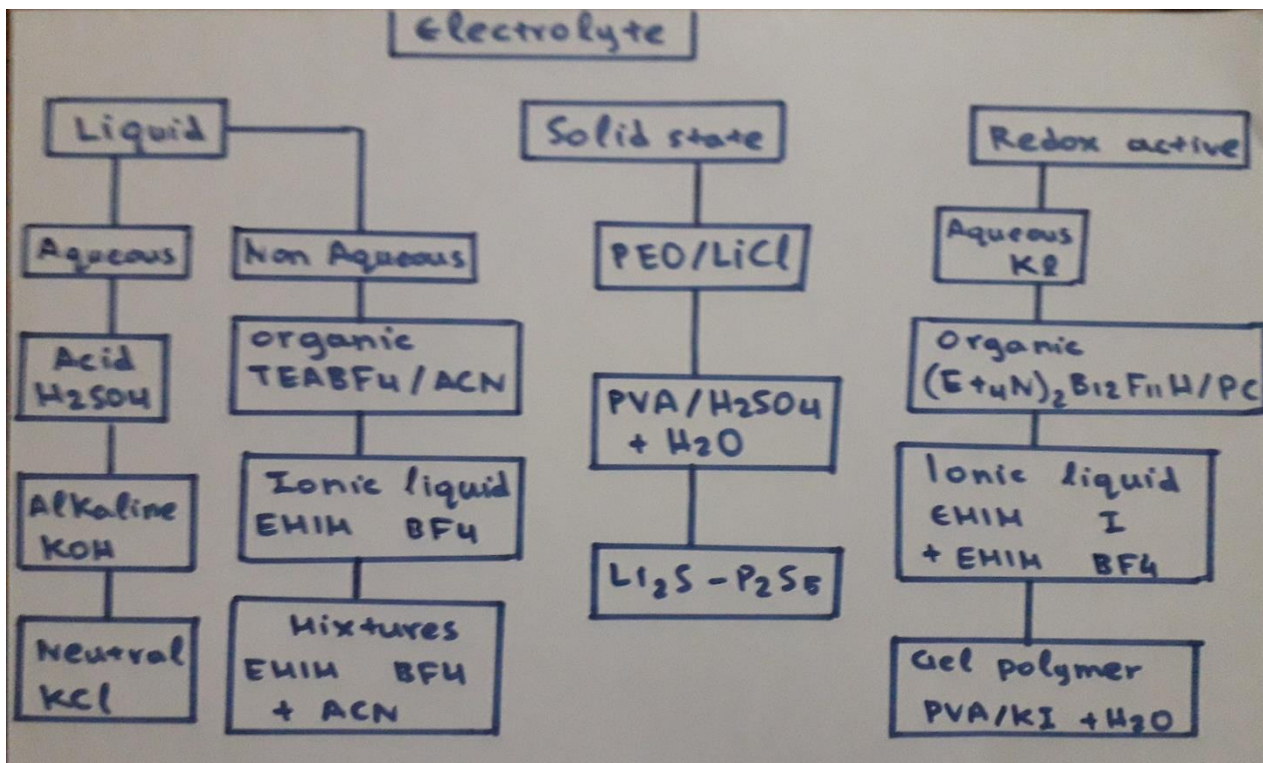
υπόλειμμα περιέχει γύρω στα 70% νικέλιο, το οποίο διαλύεται με αμμωνία σε υψηλή πίεση, και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα αναγωγή του διαλύματος με υδρογόνο ώστε να ανακτηθεί το νικέλιο.

- 3) Ρουθίνιο : όπως και τα υπόλοιπα μέταλλα της ομάδας του λευκόχρυσου, λαμβάνεται εμπορικά συνήθως ως παραπροϊόν παραγωγής άλλων μετάλλων χαλκού, νικελίου κ.α . Σε πρώτο στάδιο πρέπει να απομακρυνθούν οι προσμίξεις όπως αυτές του χρυσού, του λευκόχρυσου, του παλλαδίου και του αργύρου. Αρχικά διαλύεται σε Aqua Regia για την απομάκρυνση του χρυσού, λευκόχρυσου και παλλαδίου. Ακολουθεί σύντηξη με μόλυβδο και νιτρικό οξύ όπου απομακρύνεται ο άργυρος. Στη συνέχεια διάλυση με NaHSO_4 για την απομάκρυνση του ροδίου. Σύντηξη με υπεροξείδιο του νατρίου για την απομάκρυνση του οσμίου. Το υπολείμμα, πλούσιο σε ρουθίνιο διαλύεται σε υδροχλωρικό οξύ και κατακρημνίζεται με NH_4Cl . Τέλος λαμβάνει χώρα εξάτμιση και στη συνέχεια αντίδραση με αέριο υδρογόνο στους 100°C , όπου και λαμβάνεται σκόνη καθαρού ρουθηνίου.
- 4) Μαγγάνιο : κυριότερα ορυκτά του μαγγανίου είναι ο μαγγανίτης, ο ροδοχρωσίτης, ο πυρολουσίτης και ο κρυπτομέλας. Αρχικά πραγματοποιείται εμπλουτισμός με φυσικές μεθόδους όπως μηχανικός υποβιβασμός και βαρυτομετρικός διαχωρισμός. Στη συνέχεια το εμπλουτισθέν μέταλλευμα πυρώνεται σε υψηλή θερμοκρασία και έπειτα διαλύεται σε θειικό οξύ. Με την προσθήκη αμμωνίας διαχωρίζονται τα συνήθη μέταλλα που είναι ενωμένο το μαγγάνιο, δηλαδή το αρσενικό, τον χαλκό, τον ψευδάργυρο, τον μόλυβδο, το κοβάλτιο και το μολυβδαίνιο. Το υπολειπόμενο διάλυμα εμπεριέχει υψηλό ποσοστό μαγγανίου, το οποίο ανακτάται με ηλεκτροχημική μέθοδο. Στο ηλεκτρολυτικό κελί τοποθετείται το διάλυμα με το προς ανάκτηση μέταλλο (μαγγάνιο) και με την διέλευση συνεχούς ηλεκτρικού ρεύματος, αυτό εναποτίθεται στις καθόδους οι οποίες είναι κατασκευασμένες από φύλλα ανοξείδωτου χάλυβα. Οι αποθέσεις μαγγανίου στις καθόδους αφαιρούνται με σφυρηλάτηση και θερμαίνονται ώστε να αποχωριστεί το υδρογόνο. Παραμένει κονιοποιημένο μαγγάνιο καθαρότητας τουλάχιστον 99,9% .
- 5) Ιρίδιο : είναι ένα εξαιρετικά σταθερό, εξαιρετικά σπάνιο μέταλλο, όπως και όλα τα μέταλλα της ομάδας των σπάνιων γαιών. Είναι ένα από τα πιο ανθεκτικά μέταλλα απέναντι στη διάβρωση από πάσης φύσης παράγοντες. Εξάγεται από πλούσια υπολείμματα επεξεργασίας άλλων μετάλλων τα οποία περιέχουν και άλλες προσμίξεις. Αρχικά από το πλούσιο υπόλειμμα αφαιρείται ο χρυσός, ο άργυρος, το παλλάδιο και ο λευκόχρυσος. Το εναπομένον στερεό συνθερμαίνεται με sodium bisulfite για την απομάκρυνση του ροδίου. Το υπόλειμμα το οποίο περιέχει ιρίδιο μαζί με ρουθένιο και όσμιο, συνθερμαίνεται με sodium peroxide Na_2O_2 για την απομάκρυνση του ρουθενίου και οσμίου. Τέλος η πλούσια πυκνότητας φάση ιριδίου διαλύεται σε Aqua Regia και στη συνέχεια πραγματοποιείται εξάτμιση. Το παραμένον προϊόν είναι καθαρό ιρίδιο.
- 6) Βανάδιο : τα σπουδαιότερα ορυκτά του είναι ο καρτονίτης, βαναδινίτης, ροσκοελίτης, πατρονίτης. Απαντάται επίσης σε ορισμένα κοιτάσματα αργού πετρελαίου και ορυκτών ανθράκων. Ως επί το πλείστον αποτελεί παραπροϊόν παρασκευής άλλων μετάλλων, όπου το υπόλειμμα τους εμπεριέχει το συγκεκριμένο μέταλλο. Τα βαναδιούχα υπολείμματα συνθερμαίνονται με χλωριούχο ή ανθρακικό νάτριο στους 900°C , οπότε και προκύπτει βαναδικό νάτριο. Αυτό εκπλένεται με νερό και στη συνέχεια τήκεται, δίνοντας πεντοξείδιο του βαναδίου. Τέλος γίνεται αναγωγή του οξειδίου με ασβέστιο.

- 7) Οξείδιο Κασσιτερου : ο Κασσίτερος εξάγεται κυρίως από το αρυκτό κασσιτερίτης. Το ορυκτό αρχικά αλέθεται (μηχανικός υποβιβασμός) και εμπλουτίζεται διά εκπλύσεως υπό ρέοντος ύδατος, όπου οι ξένες προσμίξεις ως ειδικώς ελαφρύτερες διαχωρίζονται. Το συμπύκνωμα (εμπλουτισθπεν μετάλλευμα) αρχικά φρύσσεται για να οξειδωθούν τα άλλα μέταλλα που περιέχει, εκ των οποίων τα πιο πτητικά εκφεύγουν. Τη συνέχεια το φρυχθέν μετάλλευμα υφίσταται κατεργασία με υδροχλωρικό (HCL) ή θειϊκό οξύ (H₂SO₄), το οποίο διαλύει τις προσμίξεις οι οποίες και αφαιρούνται. Έπειτα το μετάλλευμα αναμιγνύεται με κόνιν άνθρακος και συνθερμαίνεται εντός καμίνου. Στην κάμινο με επανειλημμένα ξαφρίσματα, παραλαμβάνεται ο κασσίτερος λόγω του αισθητά χαμηλότερου σημείου τήξης του (πιο εύτηκτος).
- 8) Σίδηρος : τα συνήθη ορυκτά στα οποία απαντάται ονομάζονται αιματίτης, σιδηρίτης, μαγνησίτης, σιδηροπυρίτης. Η εξαγωγή του από αυτά προκύπτει έπειτα από εμπλουτισμό, ο οποίος ξεκινά με μηχανικό υποβιβασμό του μεταλλεύματος και διαχωρισμό βάσει των μαγνητικών ή των βαρυτομετρικών ιδιοτήτων του. Η πυρομεταλλουργική διαδικασία παραλαβής του λαμβάνει χώρα στην υψικάμινο, όπου από το πάνω μέρος της ρίχνονται εναλλάξ εμπλουτισθέν μετάλλευμα, σκωρία και ασβεστόλιθος, τα οποία σχηματίζουν διαδοχικά στρώματα στο εσωτερικό της βάσης της. Στη βάση της υψικάμινου τεράστιοι φυσητήρες διοχετεύουν με πίεση θερμό αέρα, θερμοκρασίας 900° C περίπου, όπου λαμβάνουν χώρα διάφορες αντιδράσεις. Μία ειδική έξοδος στη βάση της υψικάμινου, επιτρέπει στην σκωρία να απομακρύνεται διαρκώς, ως ειδικώς ελαφρότερη. Από μια δεύτερη ειδική έξοδο στον πυθμένα παραλαμβάνεται ο σίδηρος.

Τυπικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρολυτών που λαμβάνονται υπόψη στην επιλογή των ηλεκτρολυτών στους υπερπυκνωτές είναι τα παρακάτω

- ιξώδες,
- υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα,
- χαμηλή πτητικότητα
- παράθυρο ευρείας τάσης
- χαμηλή τοξικότητα
- υψηλή ιοντική συγκέντρωση
- κόστος



Οι κυριότεροι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στους υπερπυκνωτές είναι οι παρακάτω

- 1) TEABF₄/AN
- 2) Na₂SO₄
- 3) H₂SO₄
- 4) EMI-FSI
- 5) [BMIM][BF₄]/AN
- 6) EMI-I
- 7) KOH
- 8) BP-BF₄/PC
- 9) PVA-KOH-KI

Na₂SO₄ θειικό νάτριο είναι μια ανόργανη χημική ένωση και πιο συγκεκριμένα ένα ουδέτερο άλας του νατρίου. Είναι πολύ σταθερή ένωση και δεν αντιδρά με τους περισσότερους οξειδωτικούς ή αναγωγικούς παράγοντες σε θερμοκρασία δωματίου. Είναι ένα πολύ φθινό υλικό, με την μεγαλύτερη κατανάλωση του να απορροφάται στα απορρυπαντικά ρούχων σε σκόνη. Εφαρμογή βρίσκει επίσης στην υαλοουργία, την χαρτοποιία και την υαφαντουργία. Παράγεται είτε από τα ορυκτά μιραμπιλίτη, τεναρδίτη, γκλαουμπερίτη, είτε ως παραπροϊόν της χημικής βιομηχανίας

KOH : Το υδροξείδιο του καλίου, ή καυστική ποτάσα είναι μια ισχυρή βάση με χημικό τύπο KOH. Το υδροξείδιο του καλίου έχει καταστρεπτική επίδραση στο δέρμα, το χαρτί, το μετάξι και σε άλλα οργανικά υλικά. Προκαλεί σοβαρά εγκαύματα στο ανθρώπινο δέρμα και είναι ιδιαίτερα επικίνδυνο στα μάτια. Παράγεται με ηλεκτρόλυση διαλυμάτων χλωριούχου καλίου. Χρησιμοποιείται στην παραγωγή

υγρών σαπουνιών, σαν πρώτη ύλη, για την παρασκευή αλάτων καλίου, στους αλκαλικούς συσσωρευτές και σαν εργαστηριακό αντιδραστήριο.

H₂SO₄ : το θειικό οξύ ή βιτριόλι το οποίο είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα χημικά στοιχεία, είναι πλήρως διαλυτό στο νερό σε όλες τις συγκεντρώσεις. Είναι ένα ανόργανο, ισχυρό οξύ, καυστικό (προκαλεί εγκαύματα αν πέσει στο δέρμα) και όταν είναι θερμό και πυκνό προκαλεί την οξείδωση ενώσεων. Αντιδρά με όλες τις βάσεις και τα δραστικά μέταλλα. Κύριες χρήσεις του είναι τα υγρά μπαταρίας διαφόρων οχημάτων, η κατεργασία ορυκτών, η παρασκευή λιπασμάτων, η διύλιση του πετρελαίου, η κατεργασία αποβλήτων και η χημική σύνθεση. Υπάρχουν πολλές μέθοδοι για την παρασκευή του. Μία εξ' αυτών ξεκινά με την καύση θείου για την παραγωγή διοξειδίου του θείου. Στη συνέχεια το διοξείδιο του θείου, παρουσία οξυγόνου και ενός καταλύτη (συνήθως) οξειδίου του βαναδίου οξειδώνεται. Έτσι προκύπτει το τριοξείδιο του θείου το οποίο ενυδατώνεται και παράγεται το τελικό θειικό οξύ.

PVA : πολυβινυλική αλκοόλη, είναι ένα υδατοδιαλυτό συνθετικό πολυμερές. Στις χρήσεις του περιλαμβάνονται εφαρμογές όπως στην παραγωγή χαρτιού, ως πυκνωτικό – σταθεροποιητής σε σκευάσματα κόλλας, σε πλήθος ιατρικών εφαρμογών όπως φακοί επαφής, οφθαλμικές σταγόνες, αλλά και στην τρισδιάστατη εκτύπωση. Παρασκευάζεται με υδρόλυση οξικού πολυβινυλεστέρα. Η μετατροπή των πολυβινυλεστέρων πραγματοποιείται συνήθως με μετεστεροποίηση που καταλύεται από βάση με αιθανόλη.

Διαχωριστική μεμβράνη : ο ρόλος της διαχωριστικής μεμβράνης στους υπερπυκνωτές είναι να επιτρέπει την διαδρομή των ιόντων του ηλεκτρολύτη, καθώς παράλληλα θα πρέπει να διακόπτει το κλειστό ηλεκτρικό κύκλωμα που πιθανόν θα δημιουργούνταν μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων του υπερπυκνωτή. Αυτή έχει τη μορφή εξαιρετικά λεπτής πορώδους μεμβράνης που έχει αμελητέα ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτές οι μεμβράνες είναι διαπερατές για μεταφορά ιόντων από το διάλυμα ηλεκτρολύτη.

Τυπικά χαρακτηριστικά υλικών που απαιτούνται για χρήση τους ως διαχωριστές στους υπερπυκνωτές (μεμβρανή)

- καλός ηλεκτρικός μονωτήρας
- ελάχιστη αντίσταση σε ιόν ηλεκτρολύτη
- πορώδης δομή
- ευκολία διαβρεξιμότητας από ηλεκτρολύτη
- υψηλή αντοχή στην αλλαγή του όγκου (χαμηλό πρήξιμο)
- καλή μηχανική και χημική σταθερότητα
- μη εύφλεκτο
- υψηλή ιοντική αγωγιμότητα.

Για την κατασκευή διαχωριστικών μεμβρανών για χρήση στους υπερπυκνωτές, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υλικά όπως μη υφάνσιμες ίνες, βαμβάκι, ναιλον, πολυεστέρας, κυτταρίνη, διάφορα πολυμερή όπως πολυπροπυλένιο (PP), πολυαιθυλένιο (PE), πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE), διφθοριούχο πολυβινυλιδένιο (PVDF), πολυακρυλικό οξύ (PAA), τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET), πολυιμίδιο (PI), αλλά και καουτσούκ ή ξύλο. Κατά τη διάρκεια φόρτισης στο εσωτερικό του πυκνωτή αναπτύσσονται θερμοκρασίες άνω των 100° C, οπότε η κατάλληλη επιλογή υλικού και για την μεμβράνη είναι ουσιαστικής σημασίας. Οι εταιρίες κατασκευής διαχωριστικών μεμβρανών είναι λίγες και τρομερά εξειδικευμένες, διαθέτοντας μεγάλα κεφάλαια για την έρευνα και ανάπτυξη. Μερικές εξ αυτών είναι οι Celgard LLC, Asahi Kasei Chemical, Entek membranes, Exxon Mobil, SK Energy και Ube industries.

ΚΕΦ 5 ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΥΠΕΡΠΥΚΝΩΤΩΝ

Υπάρχουν αρκετές παράμετροι οι οποίες χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της απόδοσης ενός υπερπυκνωτή. Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις κυριότερες εξ αυτών. Οι τρεις πρώτες έννοιες αναφέρονται ουσιαστικά σε θεωρητικές έννοιες, ενώ οι επόμενες τρεις είναι αυτές με τις οποίες θα ασχοληθεί το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας.

Ειδική χωρητικότητα, είναι η παράμετρος χωρητικότητας με την οποία έχει σχεδιαστεί εκ των προτέρων ο πυκνωτής. Τυπικές τιμές αυτής της παραμέτρου για τους υπερπυκνωτές είναι της τάξεως των Farad (F), όταν για τους αντίστοιχους συμβατικούς πυκνωτές αυτή η τιμή είναι συνήθως 3 με 6 δεκαδικά ψηφία μικρότερη, δηλαδή της τάξεως mili, micro ή ακόμα και pico Farad. Η ειδική χωρητικότητα μπορεί να υπολογιστεί με μεθόδους όπως η κυκλική βολταμετρία, οι καμπύλες γαλβανοστατικής φόρτισης – εκφόρτισης, και η φασματοσκοπία ηλεκτροχημικής αντίστασης. Ο όρος ειδική πριν τη λέξη χωρητικότητα υπονοεί χωρητικότητα εκφρασμένη ως προς μία γνωστή και καλά καθορισμένη μονάδα μέτρησης, όπως αυτή της μάζας, της επιφάνειας ή/και του όγκου.

Πυκνότητα ενέργειας, είναι η παράμετρος που αναφέρεται στην ενέργεια που μπορεί να αποθηκεύσει ένας υπερπυκνωτής, σε σχέση με την μάζα του ενεργού υλικού των ηλεκτροδίων του, ή ως προς τον όγκο του ίδιου του υπερπυκνωτή. Σε κάθε περίπτωση για τον υπολογισμό αυτής της ποσότητας γίνεται χρήση της σχέσης $E = \frac{1}{2} * C * V^2$

Όπου C η ειδική χωρητικότητα και V το δυναμικό (τάση) που εφαρμόζεται στα άκρα του πυκνωτή.

Πυκνότητα ισχύος, αναφέρεται στην ενέργεια που είναι διαθέσιμη από τον υπερπυκνωτή προς τη μονάδα του χρόνου. Μπορεί να εκφραστεί (όπως και η πυκνότητα ενέργειας) ως προς την μάζα του ενεργού υλικού των ηλεκτροδίων ή προς τον όγκο του ίδιου του υπερπυκνωτή. Σε κάθε περίπτωση

ωστόσο ο υπολογισμός της ποσότητας προκύπτει από την σχέση $P = \frac{1}{4} * \frac{V^2}{R}$. Όπου είναι R η αντίσταση του υπερπυκνωτή και V η εφαρμοζόμενη τάση στα άκρα του υπερπυκνωτή. Από την σχέση αυτή γίνεται φανερή η εξάρτηση της ισχύος από την αντίσταση R και άρα από την επιλογή του κατάλληλου ηλεκτρολύτη.

Ρεύμα διαρροής : η έννοια αυτή αναφέρεται στο ρεύμα εκείνο, όπου κατά την αρχική διαδικασία φόρτισης του υπερπυκνωτή, υπάρχει ένα λεγόμενο παρασιτικό ρεύμα. Αυτό το αρχικό ρεύμα ονομάζεται ρεύμα απορρόφησης και προκύπτει εξαιτίας της φύσης του υπερπυκνωτή, ο οποίος φορτίζεται βάσει εκρόφησης και απορρόφησης ιόντων, και ως εκ τούτου το αρχικό ρεύμα στην αρχή της φόρτισης είναι υψηλό, αφού τα ιόντα προσπαθούν να φτάσουν βαθιά μέσα στους λεπτούς πόρους του ενεργού άνθρακα. Όπως γίνεται αντιληπτό, με την πάροδο του χρόνου αυτό το ρεύμα εξασθενεί, και τείνει να πάρει μια σταθερή τιμή. Όταν συμβεί αυτό, το ρεύμα απορρόφησης ονομάζεται ρεύμα διαρροής του πυκνωτή. Η εξάρτηση του από την θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι μεγάλη, και όσο αυτή αυξάνεται τόσο αυξάνει το ρεύμα απορρόφησης και εν τέλει το ρεύμα διαρροής.

Αυτοεκφόρτιση : είναι μία σημαντική παράμετρος η οποία μετρά την πτώση τάσης που επέρχεται στον υπερπυκνωτή, όταν αυτός αφεθεί για ένα εύλογο χρονικό διάστημα ανοιχτός (δηλαδή εκτός φόρτισης ή κυκλώματος, δίχως κατάσταση φορτίου). Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει εξαιτίας της υψηλής εσωτερικής αντίστασης του υπερπυκνωτή, η οποία και καταναλώνει μέρος του αποθηκευμένου φορτίου του. Το χαρακτηριστικό αυτό μετράται αφού ο υπερπυκνωτής φορτιστεί πλήρως (για 24 ώρες με 5 V), στη συνέχεια αποσυνδέεται και αφήνεται ανοιχτός για 24 ώρες και πραγματοποιείται μέτρηση στα άκρα του. Η εξάρτηση του χαρακτηριστικού αυτού από την θερμοκρασία είναι μεγάλη, όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία τόσο γρηγορότερη η αυτοεκφόρτιση του υπερπυκνωτή.

Ισοδύναμη Αντίσταση Σειράς (ESR) : στην βιβλιογραφία αναφέρεται συχνά και ως εσωτερική αντίσταση του υπερπυκνωτή. Είναι γνωστό ότι στις θεωρητικές αναλύσεις που γίνονται συχνά χρησιμοποιείται το ιδανικό μοντέλο ενός εξαρτήματος, είτε πυκνωτής είτε πηνίο, όμως αυτή η εξιδανικευμένη κατάσταση συχνά διαφέρει από την πραγματικότητα. Για τον λόγο αυτό η συγκεκριμένη παράμετρος είναι σημαντική καθώς με αυτήν αναφερόμαστε στις απώλειες που προέρχονται λόγω συνθηκών μη ευκόλως να περιγραφούν. Τέτοιες συνθήκες είναι οι απώλειες που υφίστανται λόγω γήρανσης, αστοχίας υλικών ή διαφόρων άλλων λόγων, οι οποίες προκαλούν την γέννηση του μεγέθους αυτού. Οπότε η παράμετρος αυτή εξαρτάται από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του κάθε υπερπυκνωτή. Συνήθως υψηλότερη χωρητικότητα σημαίνει χαμηλότερο ESR. Όσο χαμηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο υψηλότερο είναι το ESR, ειδικά όταν βρίσκεται κάτω από το μηδέν. Ωστόσο, το ESR δεν μειώνεται πολύ καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται από τη θερμοκρασία δωματίου. Για την μέτρηση αυτής της παραμέτρου κυκλοφορεί στο εμπόριο ειδική συσκευή η οποία ονομάζεται esr meter.

Σκοπός του πειραματικού μέρους της εργασίας αυτής είναι η μέτρηση τριών κρίσιμων παραμέτρων ενός οποιουδήποτε υπερπυκνωτή, και ο συσχετισμός των μετρήσεων σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας περιβάλλοντος. Οι μετρήσεις που θα πραγματοποιηθούν αφορούν : την εκφόρτιση (self discharge), την ισοδύναμη αντίσταση σειράς (ESR / Equivalent Series Resistance), καθώς και το ρεύμα διαρροής (Leakage Current). Υπάρχουν διαθέσιμες διάφορες τεχνικές στην βιβλιογραφία για την μέτρηση αυτών των μεγεθών. Η επιλογή ωστόσο έγκειται καθαρά στον χρήστη, στην εμπειρία του και στα διαθέσιμα μέσα που διαθέτει. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις των παραπάνω μεγεθών, σύμφωνα με το εγχειρίδιο που δίνει η εταιρία CAPX.

Μέτρηση αντίστασης σειράς (ESR) :

- 1) Συναρμολογήστε το κύκλωμα που φαίνεται στην εικόνα 5.1.



Εικόνα 5.1

- 2) Τοποθετήστε το κανάλι 1 (Vcap) στο dso (Digital Storage Oscilloscope) σε τιμή 20mV/div και εναλλασσόμενη τάση AC. Μετρήστε την Vcap χρησιμοποιώντας ένα βαθμονομημένο πολύμετρο για την εξαγωγή της ακριβούς τιμής.
- 3) Τοποθετήστε το κανάλι 2 (Vsense) στο dso (Digital Storage Oscilloscope) σε τιμή 1 V/div και σταθερή τάση DC. Μετρήστε την Vsense χρησιμοποιώντας ένα βαθμονομημένο πολύμετρο για την εξαγωγή της ακριβούς τιμής.
- 4) Τοποθετήστε την βάση του χρόνου σε 10 usec/div.
- 5) Ενεργοποιήστε 20 MHz σαν όριο πλάτους σε όλα τα κανάλια και βάλτε το trigger στο κανάλι 2 περίπου στο 1,5 V.
- 6) Φορτίστε τον υπερπυκνωτή μέχρι την ονομαστική του τάση χρησιμοποιώντας τροφοδοσία DC και έπειτα αποσυνδέστε τον.
- 7) Πατήστε και κρατήστε το push button στιγμιαία.
- 8) Χρησιμοποιώντας τους κέρσορες, βρείτε την τάση ακριβώς πριν την χρονική στιγμή 0 sec, καθώς επίσης την τάση και το ρεύμα όταν έχουν φτάσει σε χρόνο 3 usec στο κανάλι 1 . (ασφαλώς η τιμή 3 usec χρησιμοποιείται ως παράδειγμα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιαδήποτε άλλη τιμή του χρόνου).
- 9) Χρησιμοποιώντας εκ νέου τους κέρσορες, βρείτε την τάση στο κανάλι 2.
- 10) Για τον υπολογισμό της ESR θα χρησιμοποιηθούν οι μαθηματικοί τύποι

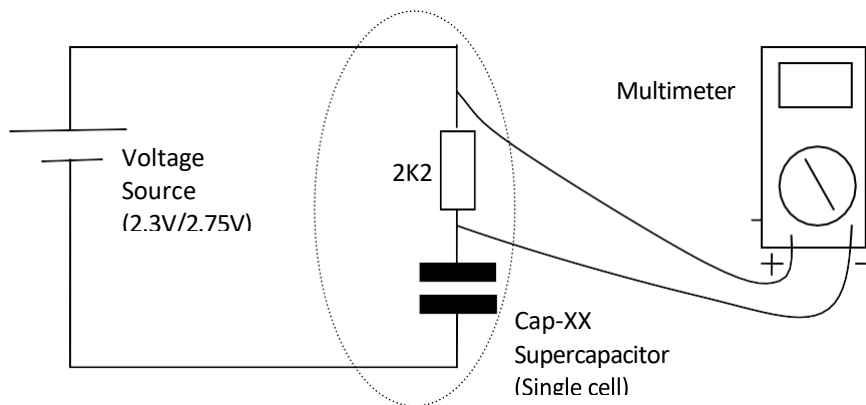
$$\Delta V_{ESR} = (V_{CAP} @ 0\mu\text{sec}) - (V_{CAP} @ 3\mu\text{sec})$$

$$\text{Current} = \text{Voltage across } R_{\text{discharge}} / R_{\text{discharge}}$$

$$ESR = \Delta V_{ESR} / \text{Current}$$

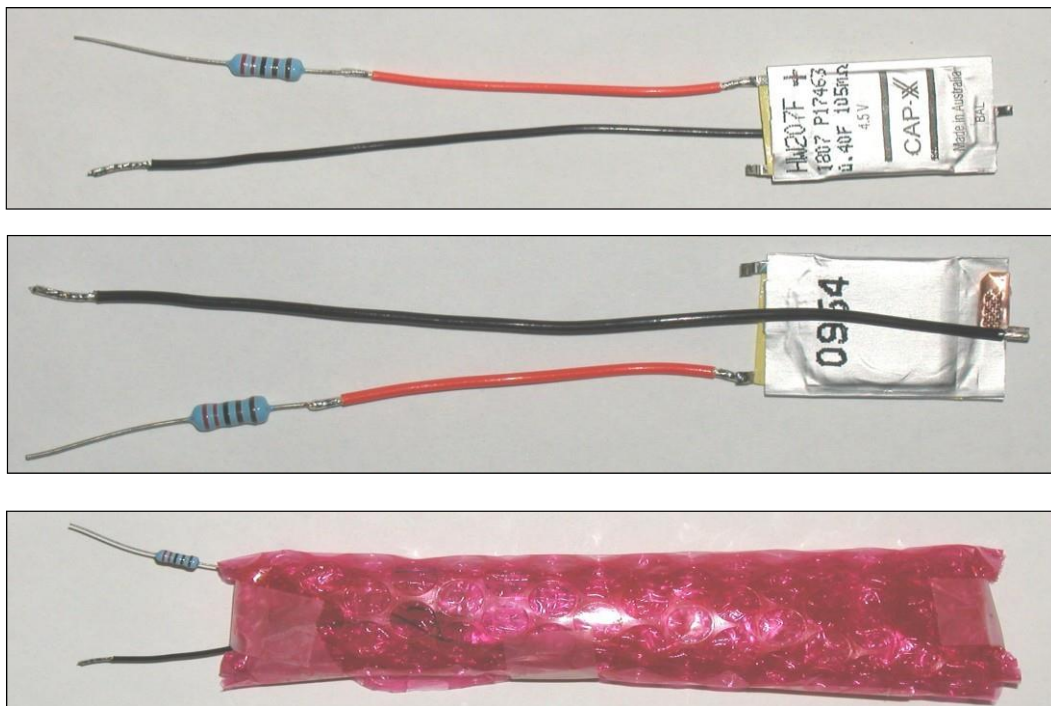
Μέτρηση ρεύματος διαρροής :

- 1) Συναρμολογήστε το κύκλωμα που φαίνεται στην εικόνα 5.2



Εικόνα 5.2

- 2) Συγκολλήστε τα καλώδια και τυλίξτε τον υπερπυκνωτή με το περίβλημα με φυσαλίδες όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.



Εικόνα 5.3

- 3) Φορτίστε τον υπερπυκνωτή για 15 λεπτά (χωρίς την αντίσταση 2K2). Το τροφοδοτικό πρέπει να έχει περιορισμό ρεύματος μέχρι τα 2 Α. Εάν δεν υπάρχει δυνατότητα για κάτι τέτοιο, θα πρέπει να είστε ικανοί να καταστείλετε ρεύμα το οποίο ενδέχεται να φτάσει έως τα 20 Α για μερικά msecs, οπότε εναλλακτικά χρησιμοποιήστε μια αντίσταση περιορισμού ρεύματος 1 Ω.
- 4) Αποσυνδέστε τον υπερπυκνωτή από την τροφοδοσία του και ξανασυνδέστε την αντίσταση 2K2 ανάμεσα στο PSU και τον υπερπυκνωτή, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3.
- 5) Περιμένετε για 70 – 75 ώρες.
- 6) Τέλος μετρήστε την τάση στα άκρα της αντίστασης 2K2 (2,2 kOhm) και διαιρέστε την με 2200 για να λάβετε το ρεύμα διαρροής. Για την αποφυγή θορύβου και καλύτερη ακρίβεια μετρήσεων, συστήνεται να λάβετε τον μέσο όρο 10 μετρήσεων.

Αυτοεκφόρτιση :

- 1) Φορτίστε τον υπερπυκνωτή με συνεχή τροφοδοσία για 24 ώρες.
- 2) Μετρήστε την τάση στα άκρα του. Αυτή θα πρέπει να είναι ίδια με αυτήν που δίνει ο κατασκευαστής.
- 3) Αποσυνδέστε τον από την τροφοδοσία.
- 4) Αφήστε τον ανοιχτό για 24 ώρες.
- 5) Μετρήστε την τάση στα άκρα του.

Για την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν οι υπερπυκνωτές με τα εξής στοιχεία :

Κατασκευαστής μοντέλο	Χωρητικότητα (Farad)	Τάση λειτουργία (Volt)	Θερμοκρασία Λειτουργίας (° C)	Αντίσταση Esr (Ohm)	Ανοχή (%)	Τιμή (€) μονάδος
BIGCAP BCE005R5C104FS	0,1	5,5	-25.....70	40	+/-20	7,77
BIGCAP BCEC	1,5	5,5	-25.....70	10	+/-20	1,87
VISHAY MAL222591008E3	50	2,7	-40.....85	0,01	+/-20	6,1
BIGCAP BUP002R8S127FA	120	2,8	-40.....65	0,01	+/-20	5,65
SAMWHA DB5U107W22045HA	200	2,7	-40.....65	0,01	+/-20	7,57

Βιβλιογραφία

- 1) Handbook of nanocomposite supercapacitors materials I, Kamal K. Kar , Springer, 2020
- 2) Handbook of nanocomposite supercapacitors materials II, Kamal K. Kar , Springer, 2020
- 3) Handbook of nanocomposite supercapacitors materials III, Kamal K. Kar , Springer, 2020
- 4) Energy Harvesting and Energy Efficiency, Nicu Bizon • Naser Mahdavi Tabatabaei
Frede Blaabjerg • Erol Kurt, Springer 2017
- 5) Materials Development for Active/Passive Components of a Supercapacitor Background,
Present Status and Future Perspective, Aneeya K. Samantara, Satyajit Ratha, Springer, 2018
- 6) Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications, B.E.
Conway, New York : Plenum Press, 1999
- 7) <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>
- 8) <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B5%CF%84%CE%B1%CE%BB%CE%BB%CE%BF%CF%85%CF%81%CE%B3%CE%AF%CE%B1>
- 9) Ανόργανος χημεία, Α.Γ. Παπαγεωργίου, Θ.Σ. ΛΙΑΤΗ, βιβλιοπωλείο Πούντζα, 1971
- 10) https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%95%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%B3%CF%8C%CF%82_%CE%AC%CE%BD%CE%B8%CF%81%CE%B1%CE%BA%CE%B1%CF%82
- 11) <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%93%CF%81%CE%B1%CF%86%CE%AD%CE%BD%CE%B9%CE%BF>
- 12) <https://klouras.chem.upatras.gr/attachments/article/32/4.%20METALLURGY-THE%20CHEMISTRY%20OF%20THREE%20TRANSITION%20METALS.pdf>
- 13) Dictionary of metallurgy, Colin D. Brown, 1998
- 14) <https://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>
- 15) <https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- 16) <https://en.wikipedia.org/wiki/Ruthenium>
- 17) <https://en.wikipedia.org/wiki/Manganese>
- 18) <https://en.wikipedia.org/wiki/Iridium>
- 19) <https://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium>
- 20) <https://en.wikipedia.org/wiki/Tin>
- 21) <https://en.wikipedia.org/wiki/Iron>
- 22) <https://www.cap-xx.com/wp-content/uploads/2015/04/AN1005-Simple-Supercapacitor-Measurement-2-2.pdf>
- 23) [file:///D:/Downloads/330124_1_En_4_Chapter_Author%20\(1\).pdf](file:///D:/Downloads/330124_1_En_4_Chapter_Author%20(1).pdf)