

Jari Jokela

Kondensaattori ja superkondensaattori

Sähköenergian varastoitumisen mallinnus ja simulointi

Tekijä(t) Otsikko	Jari Jokela Kondensaattori ja superkondensaattori Sähköenergian varastoitumisen mallinnus ja simulointi
Sivumäärä Aika	54 sivua 8.6.2011
Tutkinto	insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	elektroniikka
Suuntautumisvaihtoehto	elektroniikkasuunnittelu
Ohjaaja(t)	yliopettaja, Kari Salmi
<p>Insinöörityön tavoitteena oli selvittää sähköenergian varastoitumista kondensaattoriin ja superkondensaattoriin. Lisäksi tavoitteena oli ottaa käyttöön COMSOL Multiphysicsin uusi mallinnus- ja simulointiohjelmisto.</p> <p>Sähköenergia varastoituu perinteisiin kondensaattoreihin sähköstaattisilla ilmiöillä. Tasa-jännitteellä simuloitiin häviötöntä kondensaattoria ja vaihtojännitteellä häviöllistä kondensaattoria. 3D-malleilla esitettiin sähköenergian varastoitumiseen liittyviä suureita perinteisissä kondensaattoreissa.</p> <p>Symmetrisissä superkondensaattoreissa sähkökemiallinen varaus muodostuu elektrolyytin ja elektrodin välille ohuella ionisoitujen molekyylien muodostamalla sähkökemiallisella kaksoiskerroksella. Varautuminen tapahtuu tasaisesti kummankin elektrodin pinnalle. Varauksen kuljettajina toimivat erimerkkisesti varautuneen ionit. Varautumista ja varauksen siirtoa huokoisen erottimen läpi kaksoiskerrokselle esitettiin 2D- ja 3D-malleilla.</p> <p>Pseudokondensaattorit ovat epäsymmetrisiä superkondensaattoreita. Niissä toinen elektrodi omaa suuremman kapasiteetin, jolloin elektrodit varautuvat epäsymmetrisesti toisiinsa nähden. Sähköenergian varastoituminen perustuu hapetus-pelkistys eli redox-reaktioon, jossa hapettava materiaali luovuttaa elektroneja ja pelkistävä ottaa niitä vastaan, kuten akkujen toiminnassakin.</p> <p>Sähköenergian varastoitumista kondensaattoriin ja superkondensaattoriin onnistuttiin selvittämään erittäin hyvin ja uuden ohjelmiston käyttöönotto onnistui nopeasti. Tuloksiksi saatiin sähköenergian varastoitumista kuvaavia 2D- ja 3D-malleja.</p> <p>Työssä saavutettuja tuloksia voidaan käyttää pohjana superkondensaattoreita ja muita sähkökemiallisia energiavarastoja suunniteltaessa.</p>	
Avainsanat	kondensaattori, superkondensaattori, energiavarasto

Helsinki Metropolia University of Applied Sciences

Author(s) Title	Jari Jokela Modeling and Simulating Electric Energy Storage in Capacitors and Supercapacitors
Number of Pages Date	54 pages 8 June 2011
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Electronics Engineering
Specialisation option	Electronics Designing
Instructor(s)	Kari Salmi, Principal Lecturer
<p>The goal of this final year project was to find out how electric energy is storing in capacitors and supercapacitors. Another goal was to implement a new COMSOL Multiphysic's modeling- and simulating software.</p> <p>In traditional capacitors storing takes place by electrostatics phenomena. A capacitor with no losses was simulated by using a direct current voltage and a capacitor with losses was simulated by using an alternating current voltage. The quantities in storing were shown through three-dimensional models.</p> <p>In symmetrical supercapacitors the electrochemical charging consists between an electrode and an electrolyte by a thin electrochemical double layer, which consists of ionic molecules. Charging is stable on both electrode surfaces. The transport of the charge is done by the positive and the negative ions. The charging and the transportation of the charge through the porous separator to the double layer were shown with two and three-dimensional models.</p> <p>Pseudocapacitors are non-symmetrical supercapacitors. Capacitance in one electrode is bigger than in the other one, so the charge is non-symmetrical. Electricity energy storing is based on a redox-reaction, just like with batteries.</p> <p>Researching the electric energy storing in capacitors and supercapacitors succeeded very well and the implementation of the new software was very rapid. Two and three-dimensional models were created to depict this phenomenon.</p> <p>The results of this thesis can be used as a basis when designing supercapacitors and other electrochemical energy storages.</p>	
Keywords	capacitor, supercapacitor, energy storage

Sisällys

Tiivistelmä

Abstract

Sisällys

Lyhenteet ja symbolit

1	Johdanto	1
2	Sähköenergian varastoitumisen historiaa	2
2.1	Leidenin pullo – ensimmäinen kondensaattori	2
2.2	Alessandro Volta – pariston keksijä	4
2.3	Daniellin kenno	5
2.4	Sähkökemian tieteenä syntyä	6
2.5	Sähkökemiallinen kondensaattori eli superkondensaattori	8
3	COMSOL - ohjelmisto	9
3.1	COMSOL AB	9
3.2	AC/DC-moduuli	10
3.3	Geometria ja materiaalit	11
3.4	Rakenteiden yhdistäminen	12
3.5	Matemaattinen ratkaiseminen ja tulosten esittäminen	12
4	Perinteinen kondensaattori	13
4.1	Potentiaaliero ja sähkökentän voimakkuus	13
4.2	Sähköstaattiset voimat	15
4.3	Kapasitanssi	16
4.4	Sähkövuon tiheys	17
4.5	Energiatiheys	18
4.6	Resistanssi ja impedanssi	19
4.7	Admittanssi	20
4.8	Ominaisresistanssi	21
5	Superkondensaattorirakenteiden toiminta	23
5.1	Symmetrinen ja epäsymmetrinen EDLC-kondensaattori	24
5.2	Pseudokondensaattorit	25
5.3	Sähköinen kaksoiskerros (EDL)	27

6	Superkondensaattorin karakterisointi	32
6.1	Ominaiskapasitanssi	32
6.2	Impedanssi	32
6.3	Itsepurkautuminen	34
6.4	Kondensaattori, superkondensaattori ja akku vertailussa	37
7	Elektrodit	39
7.1	Hiilielektrodit	40
7.2	Polymeeri-hiili-elektrodit	42
7.3	Virrankerääjä ja sideaineet	43
8	Elektrolyytti	44
8.1	Elektrolyytin koostumus	45
8.2	Elektrolyytin vastus	45
8.3	Erotin	46
9	Työn tulokset ja tulosten käsittely	49
9.1	Sähköenergian varastoituminen	49
9.2	COMSOL Multiphysics – ohjelmiston käyttö	50
9.3	Loppupäätelmät	50
	Lähteet	51

Lyhenteet ja symbolit

Lyhenteet

AC	<i>Alternating current.</i> Vaihtovirta.
CMC	<i>Carboxymethyl cellulose.</i> Karboksimeetyliselluloosa.
DC	<i>Direct current.</i> Tasavirta.
DMC	<i>Dimethyl carbonate.</i> Dimetyylikarbonaatti.
EC	<i>Ethylene carbonate.</i> Etyleenikarbonaatti.
EDL	<i>Electric Double Layer.</i> Sähköinen kaksoiskerros.
EDLC	<i>Electrochemical Double Layer Capacitor.</i> Sähkökemiallinen kaksoiskerroskondensaattori.
EPR	<i>Equivalent Parallel Resistance.</i> Sisäinen rinnakkaisvastus.
ESR	<i>Equivalent Series Resistance.</i> Sisäinen sarjavastus.
GBL	<i>Gamma butyrolactone.</i> Gammabutyrolaktoni.
NiCd	<i>Nickelcadmium battery.</i> Nikkelikadmiumakku.
PC	<i>Propylene carbonate.</i> Propyleenikarbonaatti.
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene.</i> Polytetrafluorieteeni eli teflon.
Redox	<i>Reduction – Oxidation.</i> Hapetus – pelkistysreaktio.

Symbolit

A	Elektrodin pinta-ala. Ionien lukumäärä.
c	Adsorboituneiden ionien konsentraatio.
C	Kapasitanssi.
d	Etäisyys.
D	Sähkövuon tiheys.
e ⁻	Elektroni. Alkeishiukkanen. Alkeisvaraus = $1,602177 \cdot 10^{-19}$ C.
E	Sähkökentän voimakkuus.
E _{lataus}	Latausenergia.
E _{purku}	Purkuenergia.
E ⁰	Standardi eli normaalipotentialiaali.
f	Taajuus.
F	Faradayn vakio = 96 485 C/mol.
I	Virta.
j	Imaginaariluku = $\sqrt{(-1)}$.
k	Debye-Hückel pituus. Boltzmannin vakio = $1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K.
K	Sähkökemiallinen tasapainovakio.
l	Erottimen paksuus.

n	Ionien lukumäärä tilavuusyksikköä kohden.
ox	Hapettuminen. Hapettuvien aineiden konsentraatio.
Q	Sähkövaraus.
Q ₁	Varauksen suuruus täydellä monokerroksella.
R	Resistanssi. Vastus. Moolinen kaasuvakio = 8,3145 J/molK.
R _s	Sarjavastus.
RC	Aikavakio.
red	Pelkistyminen. Pelkistyvien aineiden konsentraatio.
S	Substraatti eli elektrodi.
t	Aika.
T	Absoluuttinen lämpötila.
u ₀	Kennon maksimijännite.
U	Jännite. Sähköinen potentiaali.
V	Elektrodipotentiaali.
w _E	Sähkökentän kokonaisenergia. Sähkökentän energiatiheys.
X	$[\text{ox}]/([\text{ox}]+[\text{red}])$.
Y	Admittanssi.
z	Ionin valenssi. Reaktion elektronien lukumäärä.

Z	Impedanssi.
ϵ	Suhteellisen dielektrisen vakion keskiarvo kahden kerroksen välillä. Erottimen huokoisuus.
ϵ_0	Tyhjiön permittiivisyys = $8,854188 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$.
ϵ_r	Väliaineen dielektrisyysvakio.
θ_A	Adsorptioaste eli ioneilla peitetty pinta-ala.
σ	Sähkönjohtavuus. Elektroodin varaustiheys.
σ_A	Adsorboituneiden ionien pintavaraus.
ω	Kulmataajuus.
δ	Kahden kerroksen etäisyys (elektroodin pinnasta elektrolyytin ionien keskusta). Elektrolyytin ionijohtavuus.
η	Hyötysuhde.
1,5	Huokoisen erottimen mutkittelevuuskerroin (vakio).
$1-\theta_A$	Adsorptiolle vapaana oleva pinta-ala.
ΔV	Potentiaaliero.

1 Johdanto

Kondensaattori on kelan ohella yleisin sähköenergiaa varastoiva passiivinen komponentti. Kondensaattoreita käytetään verkoissa ja virtapiireissä, joissa signaalien muutosilmiöt ovat nopeita. Jo kahdesta sähköä johtavasta metallilevystä voidaan yksinkertaisimmillaan rakentaa kondensaattori. Tästä huolimatta niihin liittyy mielenkiintoisia ja haasteellisia sähköstaattisia ilmiöitä.

Superkondensaattoreissa sähköenergian varastoituminen perustuu sähkökemiallisiin ilmiöihin, kuten akuillakin. Sopivilla rakenne- ja materiaalivalinnoilla on mahdollista toteuttaa ominaiskapasitanssiltaan, tehotiheydeltään ja energiatiheydeltään erittäin suuria superkondensaattorikennoja. Nanosuperkondensaattoreissa on paranneltu superkondensaattorin sähköisiä ominaisuuksia siirtymällä nanomitan rakenteisiin.

Kytkemällä superkondensaattorikennoja rinnakkain ja/tai sarjaan superkondensaattorimoduuleiksi voidaan käyttöjännitteitä ja kapasitansseja kasvattaa soveltukseltaan. Tuuli-, vesi- ja aurinkovoimalat, sähkö- ja hybridautot, bussit, kuorma-autot, trukit, hissit, nosturit, sähkötyökalut, kamerat, matkapuhelimet ja tietokoneet mm. käyttävät superkondensaattorimoduuleja sähköenergiavarastoina.

Tämän insinööriyön tilaaja on yritystoimintaa aloitteleva yksityishenkilö. Kyseinen yritystoiminta perustuu matemaattiseen mallinnukseen ja simulointiin pohjautuvaan tietokoneavusteiseen elektroniikkasuunnitteluun, joka takaa kustannustehokkaat lähtökohdat elektroniikkatuotannolle.

Työssä selvitetään sähköenergian varastoitumista kondensaattoreihin ja superkondensaattoreihin. COMSOL Multiphysics-ohjelmistolla mallinnetaan ja simuloidaan sähköenergian varastoitumista elektroniikan koulutusohjelman näkökulmasta.

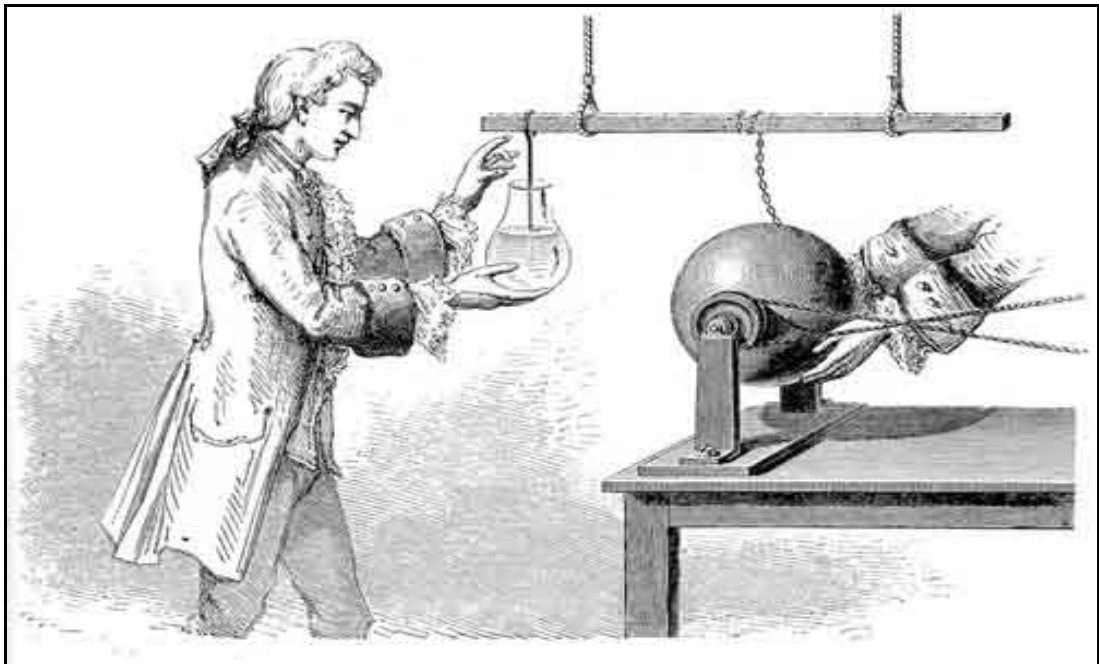
Ohjelmiston käyttökokemuksista saadaan työn tilaajalle arvokasta palautetta tulevana yritysohjelmistona. Mallinnus- ja simulointitulokset helpottavat lähtökohtia ensimmäisten asiakassovellusten parissa varsinaisen yritystoiminnan alkaessa.

2 Sähköenergian varastoitumisen historiaa

Sähkö on tunnettu ilmiönä jo vuosituhansia. Enemmän tai vähemmän tieteellisin menetelmin sitä on tutkittu vasta 1600-luvun alkuvuosikymmenistä lähtien. Tässä luvussa kerrotaan tälle työlle keskeisiä tapahtumia ja tutkimuksen vaiheita.

2.1 Leidenin pullo – ensimmäinen kondensaattori

Leidenin pullo oli ensimmäinen laite, jolla voitiin varastoida sähköä myöhempää käyttöä varten. Sähkön oletettiin olevan ikään kuin nestettä ja sitä pystyttiin siirtämään johdinta pitkin. Tästä kumpusikin ajatus varastoida sitä pulloihin. Pommerilainen juristi ja prelaatti Ewald Georg von Kleist (1700–1748) onnistui tässä ensimmäisenä. Hän varastoiti sähköä elohopeaa täynnä olevaan pulloon naulan välityksellä (kuva 1) vuonna 1745.

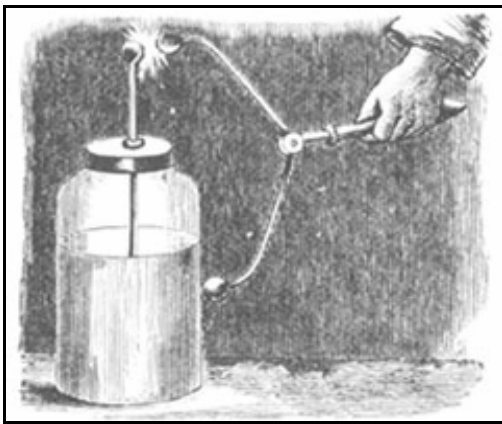


Kuva 1. Leidenin pulloon varastoititiin sähköä naulan välityksellä [22].

Vain muutamaa kuukautta myöhemmin Musschenbrock (1692–1761) teki Hollannissa samanlaisia kokeita. Hän teki ammatikseen tieteellisiä laitteita ja sai ensimmäisenä julkisuuteen täsmälliset ja selkeät käyttöohjeet laitteesta niin, että sen käyttö oli muiden toistettavissa. Niinpä hänen nimensä yleensä yhdistettiin Leidenin pulloon sen keksijänä. Laite keksittiin Hollannin Leidenissä. [1, s. 54–56.]

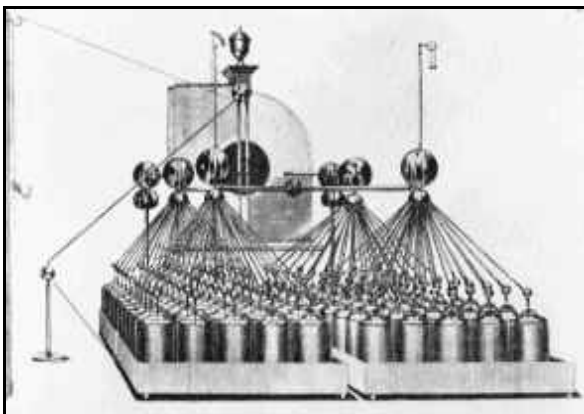
Leidenin pullosta kehitettiin lukuisia eri versioita, mutta sen rakenne oli periaatteessa varsin yksinkertainen. Kyseessä oli lasipurkki, joka oli päällystetty ohuella metallikalvolla sisä- ja ulkopuolelta, ei kuitenkaan aivan kaulaan asti. Purkissa oli kansi, jonka läpi kulki metallinupilla varustettu metallisauva.

Sähkö johdettiin sähkögeneraattorista nupin välityksellä sauvaan ja siitä roikkuvaa ketjua pitkin purkin sisäpinnan metallikerrokseen. Samanaikaisesti ulkokerros, joka oli maadoitettu, varautui yhtä suurella, mutta vastakkaismerkkisellä varauksella lasikerroksen estäessä näiden kontaktin. Kuva 2 havainnollistaa, kuinka varaus saatiin purettua järjestämällä johto sisä- ja ulkopinnan väliin. [1, s. 54–56.]



Kuva 2. Leidenin pullon varaus purettiin johtoa pitkin [23].

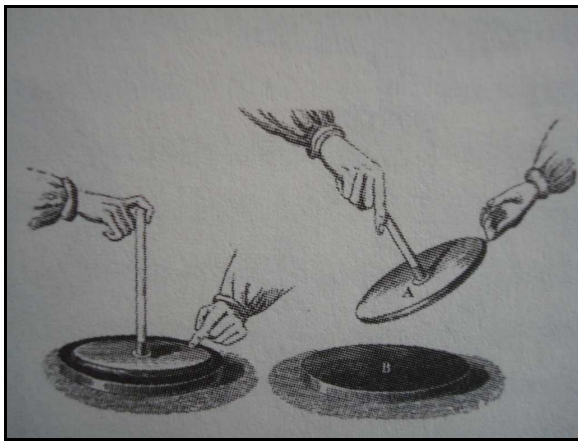
Englannin huomattavin sähköllä kokeilija 1700-luvun puolivälissä oli William Watson (1715–1787), joka keksi virtapiirin käsitteen vuonna 1745. Kuvassa 3 esitetään hänen keksintönsä yhdistää Leidenin pulloja rinnakkain suuremman varauskyvyn aikaansaamiseksi. [1, s. 56–58.]



Kuva 3. Leidenin pulloja kytkettiin rinnakkain suuremman varauskyvyn saamiseksi [24].

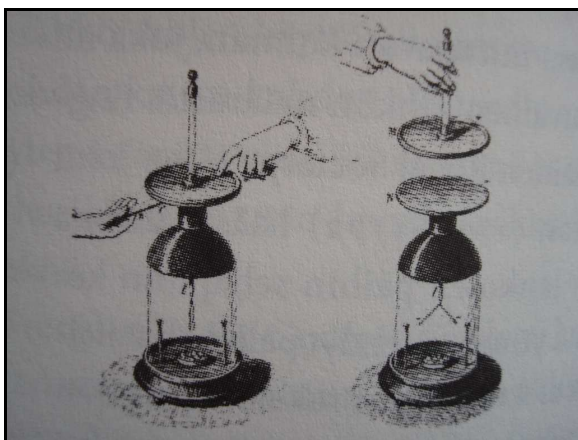
2.2 Alessandro Volta – pariston keksijä

Italialainen Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta (1745–1829) keksi vuonna 1775 elektroforin (kuva 4), jolla pystyttiin helposti tuottamaan ja tallettamaan pieniä määriä staattista sähköä. Sen toiminta perustui siihen, että varattu kappale indusoi lähellä olevan johdekappaleen pintaan vastakkaismerkkisen varauksen. Kun neutraalin kappaleen erimerkkiset sähkövaraukset erotetaan toisistaan induktion avulla, ja toinen niistä poistetaan maadoittamalla levy vaikkapa sormen kosketuksella, jää kappale varattuun tilaan. Tämä varaus voitiin edelleen siirtää Leidenin pulloon ja toistamalla siirtoa kasvattaa sähkön määrää Leidenin pullossa. [1, s. 97–98.]



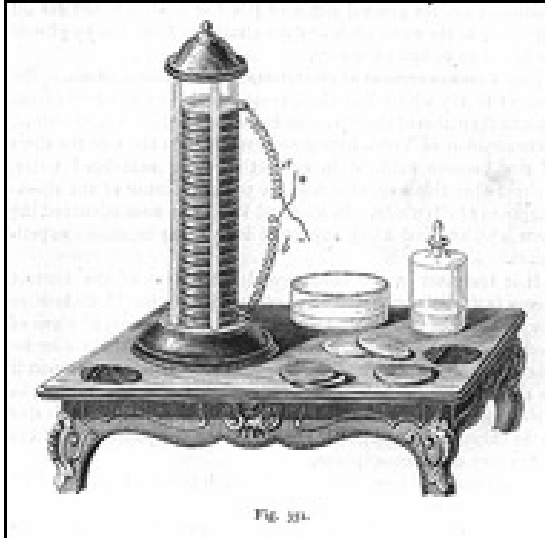
Kuva 4. Elektroforilla voitiin synnyttää helposti staattista sähköä [1, s. 72].

Merkittävä keksintö oli myös kondensaattori- eli tiivistäjäelektroskooppi (kuva 5). Sen avulla voitiin mitata hyvin pieniä varauksia, joiden oli ensin annettu kerääntyä kondensaattoriin. [1, s. 98.]



Kuva 5. Kondensaattorielektroskoopilla voitiin ilmaista pieniä jännitteitä [1, s. 72].

Maailmanlaajuisen kuuluisuuden hän saavutti keksittyään sähköparin, ns. Voltan pylvään (kuva 6), joka julkaistiin vuonna 1800. Useiden erilaisten kokeiden jälkeen hän onnistui lopulta tuottamaan hopea- ja sinkkilevyjen välisen kosketuksen avulla sähköä. Hän havaitsi sähköön kondensaattoriin aiheuttaman jännitteen tiivistäjäelektroskoopilla.



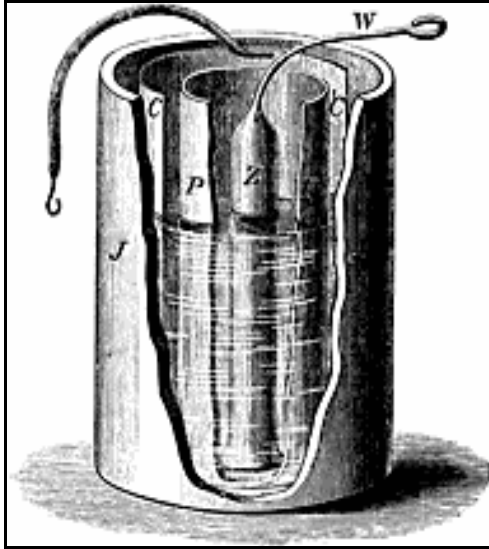
Kuva 6. Voltan pylväs tuotti hopea- ja sinkkilevyjen välisen kosketuksen avulla sähköä [25].

Tämän jälkeen Volta keskittyi tuottamaan metallilevyjen avulla aiempaa suuremman määrän sähköä. Tämä onnistui vasta Voltan saatua vihjeen tutkija Giovanni Fabronilta (1752–1822). Hän oli keksinyt, että metallilevyjen välissä pitää lisäksi olla jotain nestettä, jotta sähköä syntyy. Volta pinosi vuoronperään kupari- tai hopeakieikkoja ja tina- tai sinkkikieikkoja, ja metalliparien väliin hän laittoi suolaveteen kostutettua kartonkia tai nahkaa. Näin syntyi ensimmäinen paristo, josta Volta tiedotti kirjeitse Lontoon Royal Societyyn 20. maaliskuuta 1800.

2.3 Daniellin kenno

Voltan paristossa oli tiettyjä heikkouksia, minkä takia sitä alettiin parannella ja siitä kehittyi nopeassa tahdissa uusia versioita. Voltan sähköparin sinkkilevyt hapettuivat helposti, minkä takia niitä piti muutaman päivän välein hioa puhtaaksi ja vetykaasukuplat, joita muodostui positiivisella elektrodilla, heikensivät pariston tehoa. A.C. Becquerell keksi kuitenkin vuonna 1829 laittaa kummallekin elektrodille omat elektrolyytinesteensä, joiden sekoittumisen esti huokoinen väliseinä, näin saatiin estettyä haitallisten vetykaasukuplien muodostuminen. [1, s. 99–100.]

Englantilainen John Daniell (1790–1845) onnistui edelleen kehittämään rakenteita niin, että hänen kennonsa (kuva 7) pystyi tuottamaan tasaista sähkövirtaa 1,08 V:n jännitteellä noin kuuden tunnin ajan. Siinä oli savilieriön sisällä rikkihapossa sinkkielektrodi, jota ympäröi kuparielektrodi kuparisulfaattiliuoksessa. [1, s. 106; 2, s. 158.]



Kuva 7. Daniellin kenno tuotti tasaista sähkövirtaa 1,08 V:n jännitteellä [26].

2.4 Sähkökemian tieteenä syntyä

Ensimmäinen sähköllä tuotettu kemiallinen reaktio oli veden elektrolyysi eli veden hajottaminen vedyksi ja hapeksi vuonna 1800. Englantilaiset Anthony Carlisle ja William Nicholson löysivät sattumalta veden elektrolyysin koottuaan Voltan pylvään.

He olivat laittaneet vesipisaran ylimmän metallilevyn päälle varmistaakseen kontaktin johtimien ja Voltan pylvään välillä. Kun tähän tuotiin sähköjohdin, havaitsi Carlisle, että siitä irtosi kaasua, joka hänen mielestään "haisi" vedyltä. Lukuisien jatkotutkimuksien jälkeen he varmistuivat siitä, että reaktiossa muodostui happea ja vetyä suhteessa 1:2, ja vapautuneiden kaasujen määrä oli suorassa suhteessa käytetyn sähkövirran määrään. [1, s. 102.]

Humbry Davy (1778–1819) oli merkittävä englantilainen kemian tutkija 1800-luvun alussa. Hän käytti potaska (KOH, kaliumhydroksidi)- ja sooda (NaOH, natriumhydroksidi)-liuoskokeissaan Voltan pylvästä. Vuonna 1807 hän lopulta onnistui hajottamaan potaskan käyttämällä sulatettua potaskaa liuoksen sijaan. [1, s. 103–104.]

Kalsiumin hän eristi ensi kertaa vuonna 1808. Tässä hän käytti apuna sähkövirtaa ja amalgaamia, jota hän sai aikaan kytkemällä sähkövirran kalkin ja elohopean seokseen. Tuloksena oli kalsiumamalgaamia, josta elohopea saatiin tislaamalla pois. Samaa menetelmää soveltaen hän eristi pian myös bariumin, magnesiumin ja strontiumin.

Booria Davy valmisti käyttämällä hyväksi kaliumin pelkistävää vaikutusta. Tutkimusten tuloksena hänelle myös selvisi, että kloori on alkuaine eikä yhdiste. Davy oli monipuolinen ja perusteellinen tutkija. Hän osoitti, että sähkövirta on suoraan verrannollinen johtimen poikkipinta-alaan ja kääntäen verrannollinen sen pituuteen.

Erilaisilla metallipareilla ja liuoksilla tehdyillä kokeilla hän pystyi myös osoittamaan, että sähköön syntymiseen liittyy kemiallinen reaktio, toinen metalleista hapettuu. Sähkö ja kemiallisten reaktioiden välinen yhteys tuli hyvin esiin elektrolyysissä. Molekyylillä koosapitävät voimat olivat sähköisiä ja niitä voitiin hajottaa ulkopuolisella sähkövoimalla. [1, s. 103–104.]

Englantilaisen Michael Faradayn (1791–1867) sähkökemian tutkimukset olivat merkittäviä. Hän tutki elektrolyysiä ja julkaisi v.1832–1833 ns. elektrolyysilait. Käyttöön otettiin sanat elektrodi, anodi, katodi, ioni, anioni ja kationi. [1, s. 164–168.]

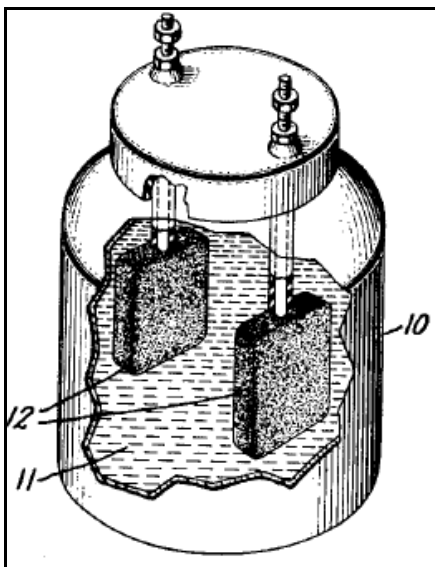
Saksalainen Hermann Ludwiq Ferdinand von Helmholtz (1821–1894) hyödynsi Faradayn tutkimustuloksia ja julkaisi energian säilymisestä tutkielmansa vuonna 1847. Ajatus energian yleisestä säilymisestä oli esitetty aiemminkin, mutta Helmholtz osoitti sen kaikkia edeltäjiään vakuuttavammin esittäen myös joukon laskukaavoja erilaisten fyysikaalisten systeemien energiamäärille.

Sähkökemia otti tieteenä suuria harppauksia vuosisadan vaihteen ja maailmansotien aikana. Tanskalainen Niels Bohr (1885–1962) ja saksalainen Werner Karl Heisenberg (1901–1976) olivat merkittävimpiä kvanttimekaniikan ja nykyisen atomimallin kehittäjiä. [3, s. 6.]

2.5 Sähkökemiallinen kondensaattori eli superkondensaattori

Maailmansotiin mennessä Mica-kiillettä käytettiin yleisesti kondensaattoreissa väliaineena. Keraamisiin materiaaleihin ja rullattuun paperiin perustuvia kondensaattoreita oli myös jo kehitetty.

Ensimmäisen sähkökemiallisen kondensaattorin keksi General Electricin yhdysvaltalainen työntekijä H. I. Becker 14.4.1954. Hänelle myönnettiin keksinnöstä patentti vuonna 1957. Kuvassa 8 esitetään kondensaattorin rakenteita, eristekerrosta (10), elektrolyttihappoa (11) ja huokoisia hiilielektrodeja (12). [3, s. 7; 4.]



Kuva 8. Beckerin kondensaattori [4].

Becker ja Donald L. Boos kehittivät ensimmäisen kaupalliseen käyttöön tarkoitetun superkondensaattorin vuonna 1969 työnantajanaan Standard Oil (SOHIO). Se perustui myös huokoisii hiilielektrodeihin ja Boosin nimiin kirjattiin tästä patentti vuonna 1970. [5; 6.]

Conway, Continental Group ja Hooker Corporation olivat kehittelemässä aivan uudenslaisia superkondensaattorirakenteita. Ohutkalvorakenteisiin ja metallioksidiin perustuvia superkondensaattoreita pystyttiin tuottamaan vuonna 1975.

Ensimmäinen massatuotantoon päässyt superkondensaattori kehitettiin Japanissa. Panasonicin ns. kultakondensaattori julkaistiin vuonna 1978. [3, s. 8, s. 29.]

1980- ja 1990-luvulla sähkökemiallisten kondensaattoreiden maailmanmarkkinat kasvoivat huomattavasti. Kuten monella muullakin sektorilla, tuotannon siirtyminen Pohjois-Amerikasta Japaniin oli väistämättä edessä. Vuonna 1994 japanilaisten yritysten omistuksessa oli 75 % maailman superkondensaattorituotannosta. Yhdysvaltojen, Euroopan Unionin ja Japanin hallitukset ovat panostaneet varoja tuotekehitykseen kilpailukykyjensä parantamiseksi. [7.]

Saavuttaessa 2010-luvulle, ovat nanokoon muovi- ja hiilirakenteet todettu sähköisten ominaisuuksiensa vuoksi tehokkaiksi tavoiksi kasvattaa superkondensaattoreiden energiatihyksiä. Samalla materiaalikustannukset ovat pudonneet huomattavasti.

Quebec-Montrealin Yliopistosta ja Ottawan Yliopistosta Kanadassa sekä Shinshun Yliopistosta Japanissa löytyvät kolme suurinta tutkijaryhmää. Yhdysvaltojen patentteja ovat eniten saavuttaneet Motorola (47), Asahi Glass (24) ja Matsushita Group (18). [3, s. 32, s. 35.]

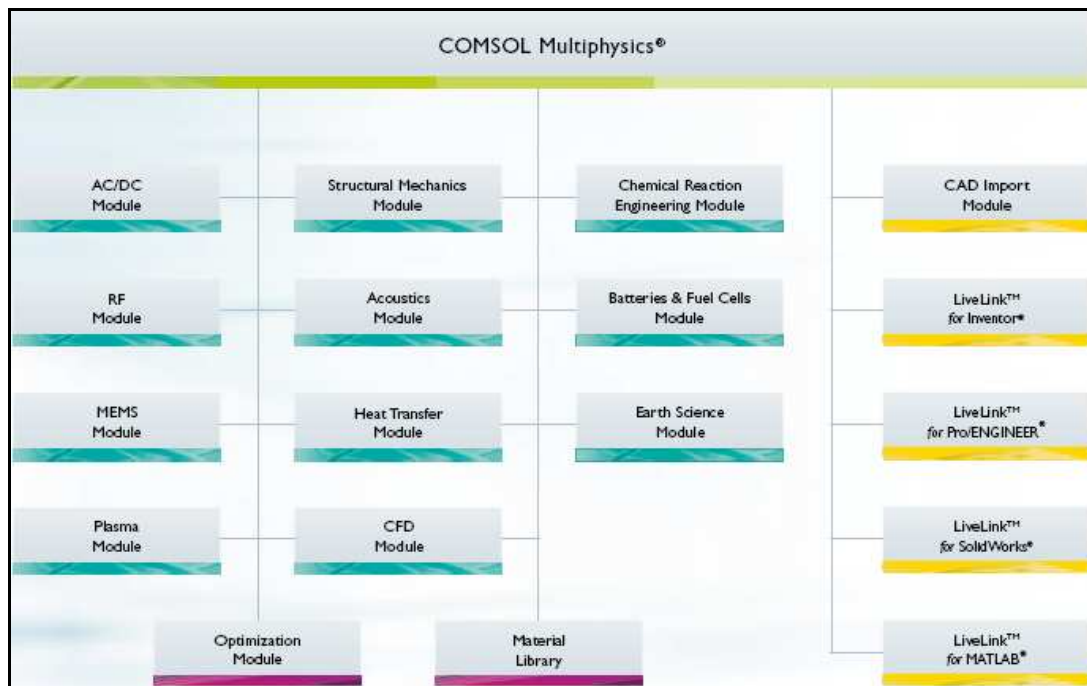
3 COMSOL - ohjelmisto

Osa tämän työn toimeksiantoa on ottaa käyttöön insinööriyöntekijälle entuudestaan tuntematon mallinnus- ja simulointiohjelmisto. Työ suoritetaan COMSOL Multiphysicsin 4.1 versiolla, joka julkaistiin 8.10.2010 Bostonissa. Metropolia ammattikorkeakoululla on ohjelmiston lisenssi, joka sallii insinöörityön tekemisen tulosten ollessa julkisia ja kaikkien saatavilla.

3.1 COMSOL AB

COMSOL AB on perustettu Tukholmassa vuonna 1986 ja nykyisin sillä on toimistoja Ruotsissa, Tanskassa, Suomessa, Norjassa, Saksassa, Ranskassa, Englannissa, Sveitsissä, Hollannissa sekä USA:ssa. Se kehittää mallinnusohjelmistoja insinööriongelmiin.

COMSOL AB:n päätuote on COMSOL Multiphysics-ohjelmisto, joka on kokonaan kehitetty COMSOL:n sisällä ja ensimmäinen versio siitä julkaistiin vuonna 1998. Seuraavalla sivulla kuvassa 9 esitetään COMSOL Multiphysics-ohjelmiston monipuolista rakennetta.



Kuva 9. COMSOL Multiphysics ja sen sovelluskohtaiset moduulit [27].

COMSOL AB:n tavoitteena on säilyttää ja vahvistaa COMSOLin asemaa johtavana teknisen laskennan ohjelmistojen kehittäjänä ja jakelijana. Se myös pyrkii tekemään teknologiastaan insinöörien, tutkijoiden ja opettajien päätyökalun opetukseen sekä tuotekehitykseen ja suunnitteluun.

COMSOL AB:n asiakkaita ovat tutkijat ja insinöörit maamme johtavissa teollisuus- ja tutkimuslaitoksissa, yliopistoissa ja ammattikorkeakouluissa. He työskentelevät korkean teknologian tuotteiden suunnittelu- ja kehitystyössä. COMSOL AB:n ohjelmat auttavat heitä teknisten ongelmien ratkaisujen löytämisessä. [28.]

3.2 AC/DC-moduuli

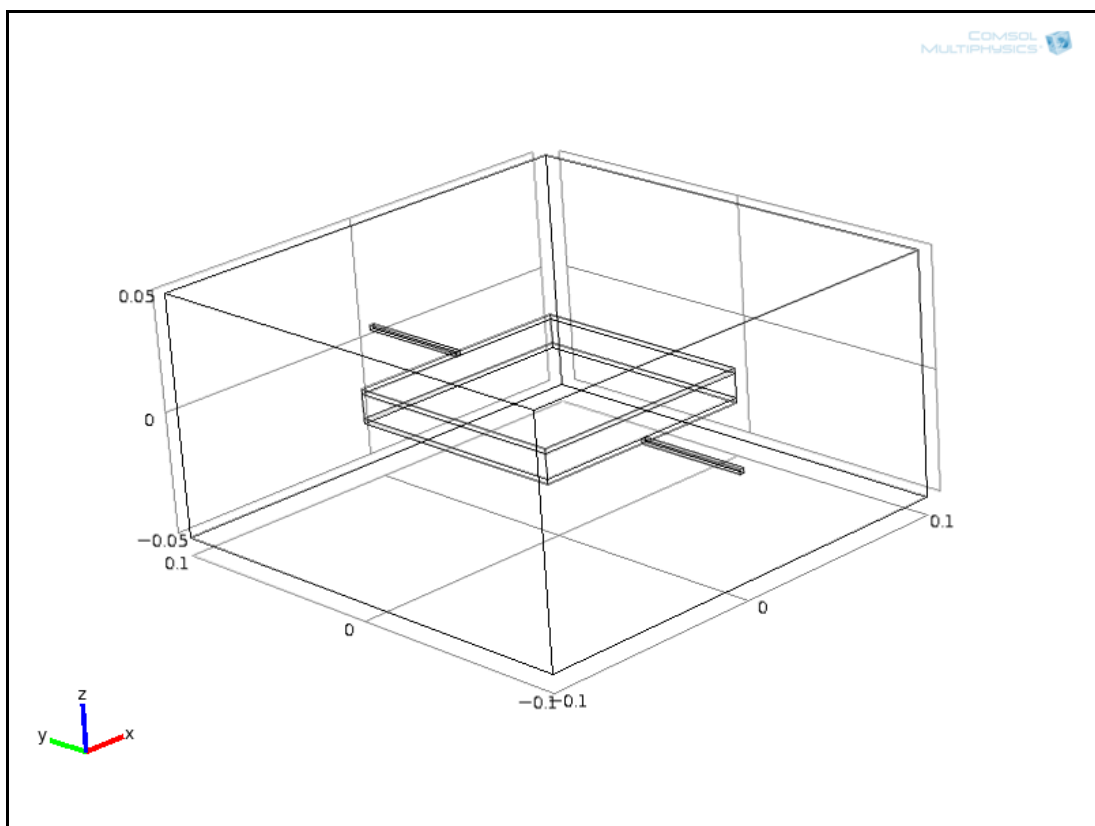
Perinteisen kondensaattorin toiminta perustuu sähköstaattisiin ilmiöihin. Näiden ilmiöiden mallinnukseen soveltuu AC/DC-moduuli.

Tässä moduulissa on useita käyttöliittymiä. Sähköstaattisella käyttöliittymällä tarkastellaan kondensaattoriin liittyviä suureita simuloitaessa tasajännitteellä. Häviöllistä kondensaattoria simuloidaan vaihtojännitteellä sähkövirta-käyttöliittymässä. [9.]

3.3 Geometria ja materiaalit

Työn kondensaattorimallit rakennetaan lohkoista ja niille määritellään pituus, leveys ja korkeus. Kondensaattorimalleja käsitellään 3D-koordinaatistossa.

Ylemmälle johdinlevylle annetaan sähköinen potentiaali ja alemmalle määritellään nol-lapotentiaali. Levyjen väliin sijoitetaan eristeloikka, jolle määritellään sen sähköiset ominaisuudet. Kondensaattori rakennetaan lohkon sisään ja lohkolle määrätään sen sähköiset ominaisuudet. Kuva 10 havainnollistaa geometrialtaan valmista levykondensaattoria.

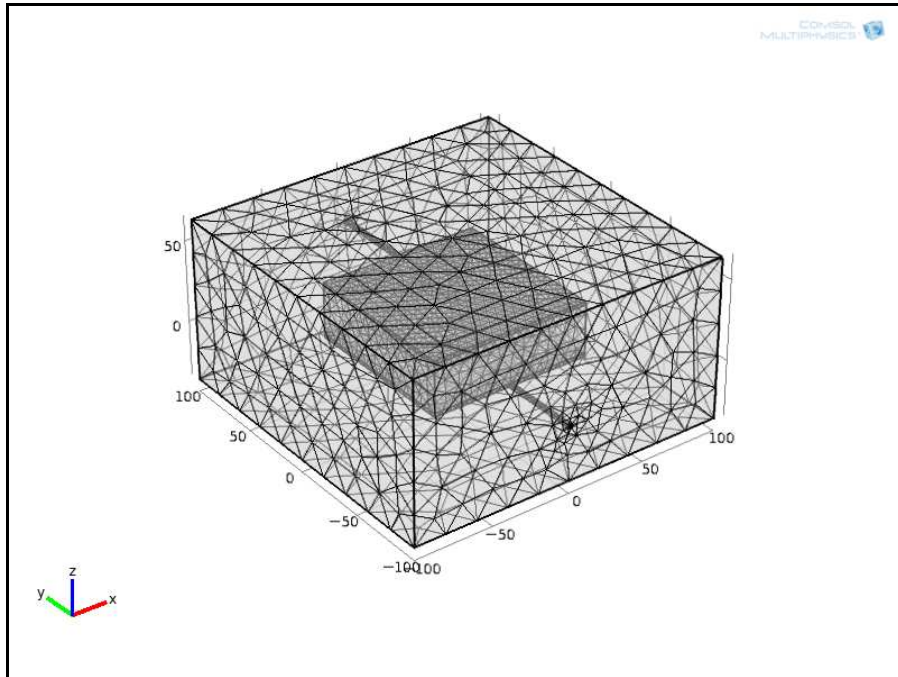


Kuva 10. Levykondensaattorin geometria.

Kaikille rakenteille valitaan materiaalit. Internetistä löytyy materiaalipankki, jossa on valittavana yli 83 000:a materiaalista sovelluskohtaisesti sopivimmat sähköiset materiaaliominaisuudet. Ohjelmistoon on sisäänrakennettuna 2 500 materiaalia ja materiaalin voi myös määrittellä itse esim. valitsemalla ominaisuudet datalehdessä. [9.]

3.4 Rakenteiden yhdistäminen

Valmis geometria jaetaan osiin ja ne yhdistetään esim. kolmiopisteverkolla matemaattista ratkaisua varten. Rakenteiden tulee noudattaa fysikaalisia lakeja. Kuvassa 11 esitetään kolmiopisteverkolla yhdistetty levykondensaattori.



Kuva 11. Kondensaattorirakenteet yhdistettiin kolmiopisteverkolla.

3.5 Matemaattinen ratkaiseminen ja tulosten esittäminen

Kondensaattorin sähköstaattisia ilmiöitä kuvaavat suureet ratkaistaan ohjelmistoon esitallennetuilla yhtälöillä. Ohjelmisto löytää laskentavaiheessa tarvittavat materiaaliominaisuudet ja vakiot esitallennetuista materiaalitiedoista ja yhtälöistä. Muuttujat, kuten esim. sähköinen potentiaali, haetaan ratkaistavaan yhtälöön geometriaan itse tallennetuista tiedoista.

Kondensaattorien mallinnus- ja simulointitulokset esitetään pääsääntöisesti 3D-grafiikalla. Tulokset esitetään ratkaistulle suurelle parhaiten soveltuvalla tavalla.

Potentiaalieroa kuvataan rakenteiden pinnoilla, sähkökenttää nuolilla ja kenttäviivoilla. Viipalegrafiikalla esitetään tarkemmin kohdennettuja suureita, kuten esim. kapasitanssia. [9.]

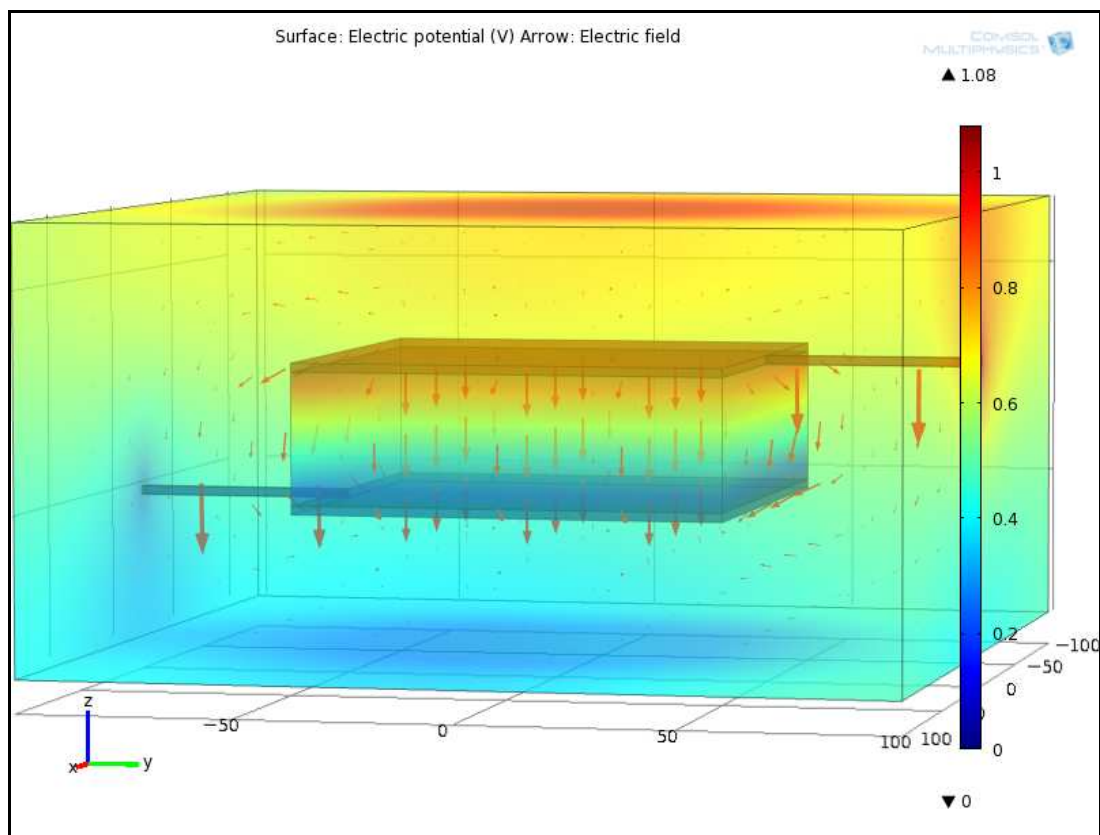
4 Perinteinen kondensaattori

Kondensaattori on laite, joka pystyy varastoimaan varauksellisia hiukkasia. Yksinkertaisin kondensaattori on kaksi johdinlevyä, jotka ovat tietyllä etäisyydellä toisistaan ja joilla on tietty pinta-ala.

Tässä luvussa kerrotaan kondensaattoreihin liittyvistä sähköstaattisista ilmiöistä ja suureista. COMSOL Multiphysics-mallinnuksilla ja simuloinneilla havainnollistetaan sähköopin perussuureita perinteisessä levykondensaattorissa.

4.1 Potentiaaliero ja sähkökentän voimakkuus

Levykondensaattorimallia, jonka johdinlevyn pinta-ala on 10 cm^2 ja levyjen etäisyys 3 cm simuloidaan Daniellin kennosta tutulla $1,08 \text{ V}$:n tasajännitteellä (kuva 12). Johdinlevyt ovat alumiinia, jossa sähkönjohtavuus on $3,774 \cdot 10^7 \text{ S/m}$. Levyjen välissä olevan silikonieristeen dielektrisyysvakio on $12,1$ ja ilmalaatikon 1 . Jännite oletetaan vakioksi ja johdinlevyt häviöttömiksi.



Kuva 12. Potentiaaliero aiheutti levyjen väliin sähkökentän.

Kondensaattori on sijoitettu ilmalaatikkoon, jotta on voitu mallintaa myös systeemin reunoilla ja ulkopuolella vaikuttava sähkökenttä. Punaiset nuolet kuvaavat sähkökentän suuntaa, voimakkuutta ja tiheyttä. Potentialiero on laskettu malliin seuraavalla yhtälöllä:

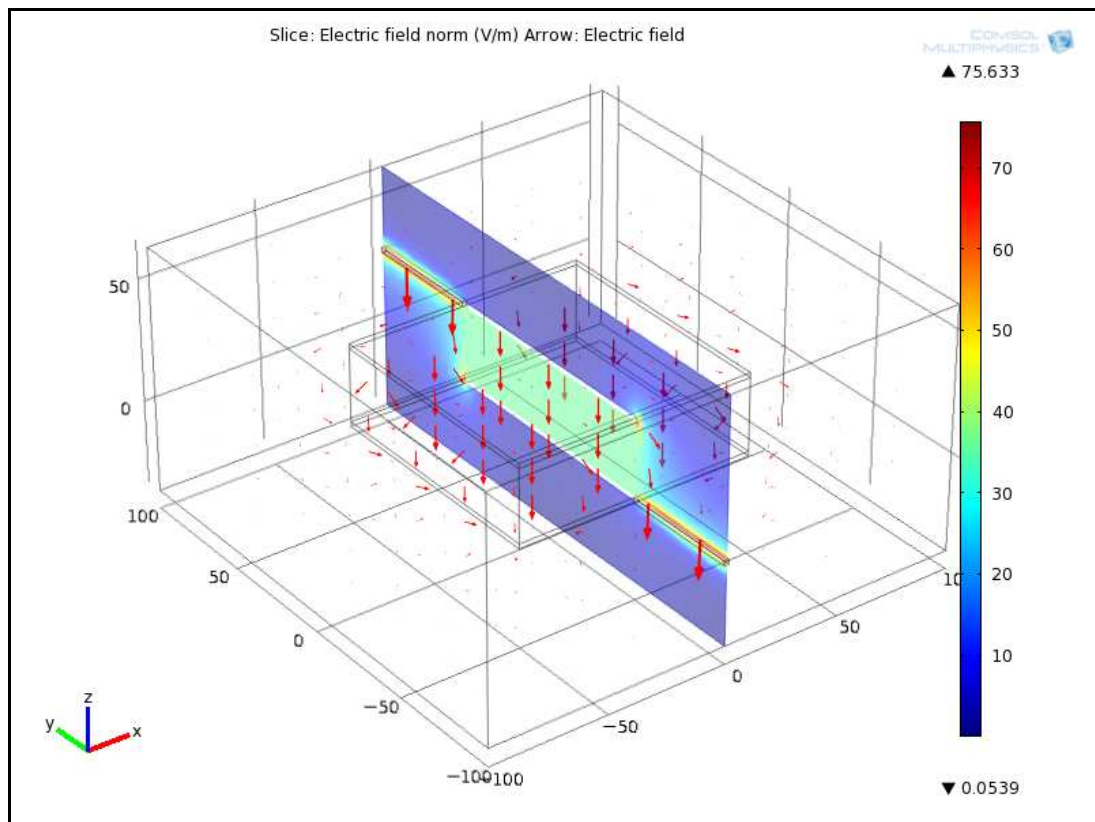
$$-\Delta V \cdot \epsilon_0 \epsilon_r \Delta V = 0 \quad (1)$$

ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys

ϵ_r on väliaineen dielektrisyysvakio

ΔV on potentiaaliero

Sähkökentän voimakkuudessa (kuva 13) on huomioitava polarisaation synnyttämä sähkökenttä. Varauksellisten hiukkasten jakaantumista kappaleen eri päihin kutsutaan polarisoitumiseksi. Johteiden pinnoilla varauskate on suurimmillaan kaikissa kärjissä. Näin ollen sähkökentän voimakkuus on suurimmillaan näiden kohtien läheisyydessä. Tästä voi seurata ympäröivän ilman molekyylien ionisoitumista ja sähkön purkautumista ilman läpi. Ilmiötä kutsutaan läpilyönniksi. [8.]

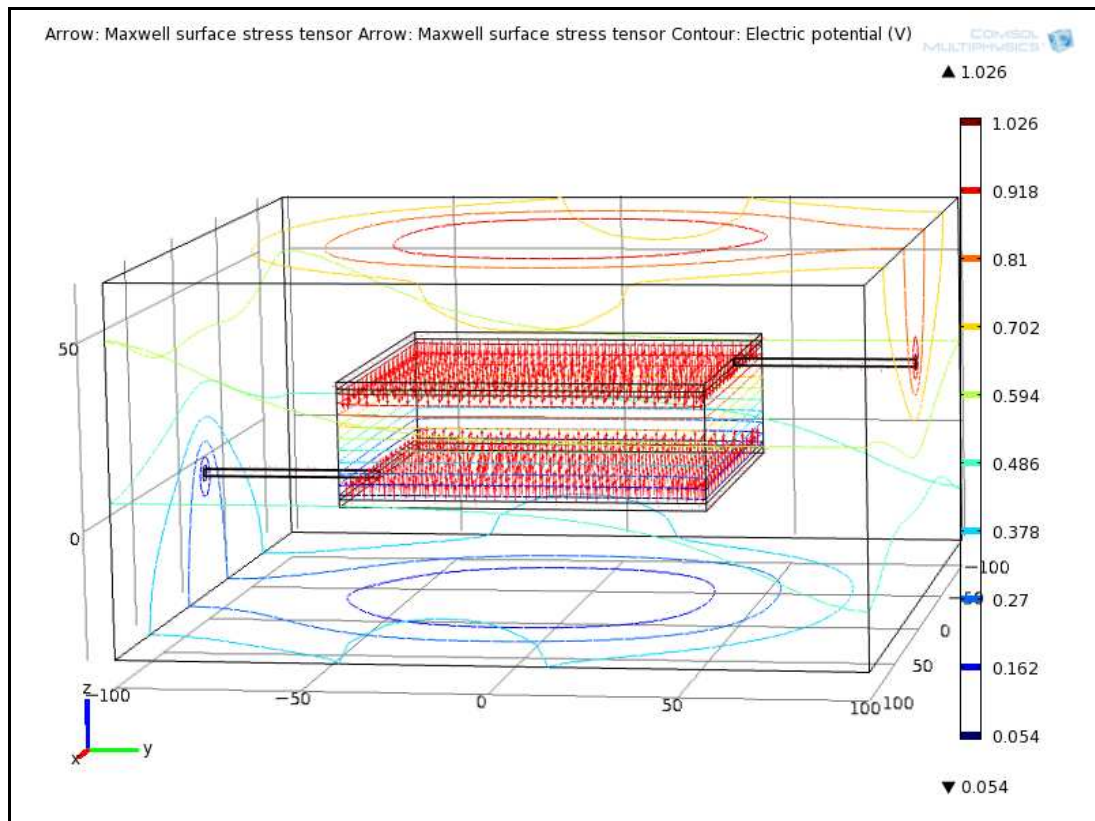


Kuva 13. Levykondensaattorimallin sähkökentän voimakkuudeksi laskettiin 40 V/m.

Ilman ja muidenkin eristeiden suurinta sallittua sähkökentän voimakkuutta kutsutaan aineen läpilyöntilujuudeksi. Eristeiden läpilyöntilujuudet ovat yleisesti huoneenlämmössä MV/m. [8.]

4.2 Sähköstaattiset voimat

Varauksellisten kappaleiden välillä vallitsee sähköisiä voimia. Erimerkkiset kappaleet vetävät toisiaan puoleensa, samanmerkkiset kappaleet hylkivät toisiaan. Modernin tietämyksen mukaan tämä voima syntyy siitä, että varaukselliset hiukkaset lähettävät koko ajan ympärilleen pieniä energiapaketteja, fotoneja, ja toiset varaukset nappaavat niitä. Varauksellisen hiukkasen ympärillä tavallaan pyörii koko ajan fotonipilvi.



Kuva 14. Erimerkkiset kondensaattorilevyt vetävät toisiaan puoleensa.

Kuvassa 14 on esitetty kondensaattorimallin levyjen välissä vaikuttavia sähköstaattisia voimia. Punaiset nuolet kuvaavat voimia, joilla levyt vetävät toisiaan puoleensa. Nuolet olisivat suurempia, jos käyttöjännite olisi isompi ja väliaineena olisi vaikkapa ilmaa.

4.3 Kapasitanssi

Kondensaattorin kapasitanssi (yhtälö 2) on sen potentiaalieron (jännitteen) mitta, joka muodostuu kondensaattorin pintojen väliin, kun siihen kerätään annettu sähkövaraus. Toisin sanoen varastoitavan varauksen määrän suhdetta kondensaattorin yli olevaan jännitteeseen kutsutaan kapasitanssiksi.

$$C = \frac{Q}{U} \quad (2)$$

C on kapasitanssi

Q on sähkövaraus

U on sähköpotentiaali, jännite

Mitä suurempi on kondensaattorin kapasitanssi, sitä suurempi varaus siihen muodostuu tietyllä jännitteellä. Kapasitanssin yksikö on Faradi ja sillä on hyvin suuri lukuarvo. Perinteisten kondensaattoreiden arvoja esitetään mikro (μF)-, nano (nF)- tai pikofaradeina (pF). Kahdesta yhtä suuresta samansuuntaisesta levyelektrodista koostuvan levykondensaattorin kapasitanssi lasketaan seuraavalla yhtälöllä:

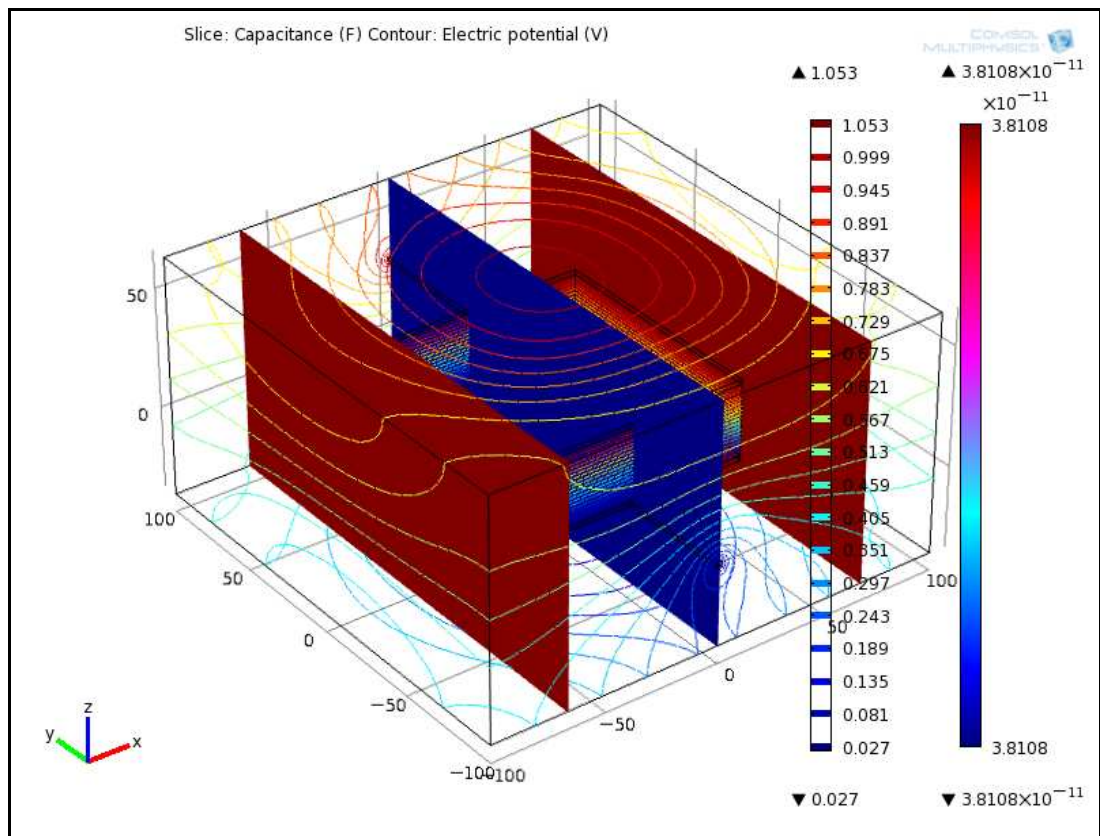
$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3)$$

A on elektrodilevyn pinta-ala

d on levyjen välinen etäisyys

Dielektrisyysvakio (ϵ_r) riippuu aineen rakenteesta. Aineen dielektrisyysvakio kertoo, kuinka moninkertaiseksi kapasitanssi kondensaattorilevyjen välissä kasvaa suhteessa tyhjiöön. Ilma muistuttaa permittiivisyyden kannalta likimäärin tyhjiötä, joten ilmalle permittiivisyys on $\epsilon_{ilma} \approx \epsilon_0$.

Levykondensaattoriin muodostuva kapasitanssi voidaan myös esittää sähkökentän ja potentiaalieron suhteena. Seuraavan sivun kuvassa lasketaan kondensaattorimallille kapasitanssi. [8.]



Kuva 15. Levykondensaattorimallin kapasitanssiksi laskettiin 38,108 pF.

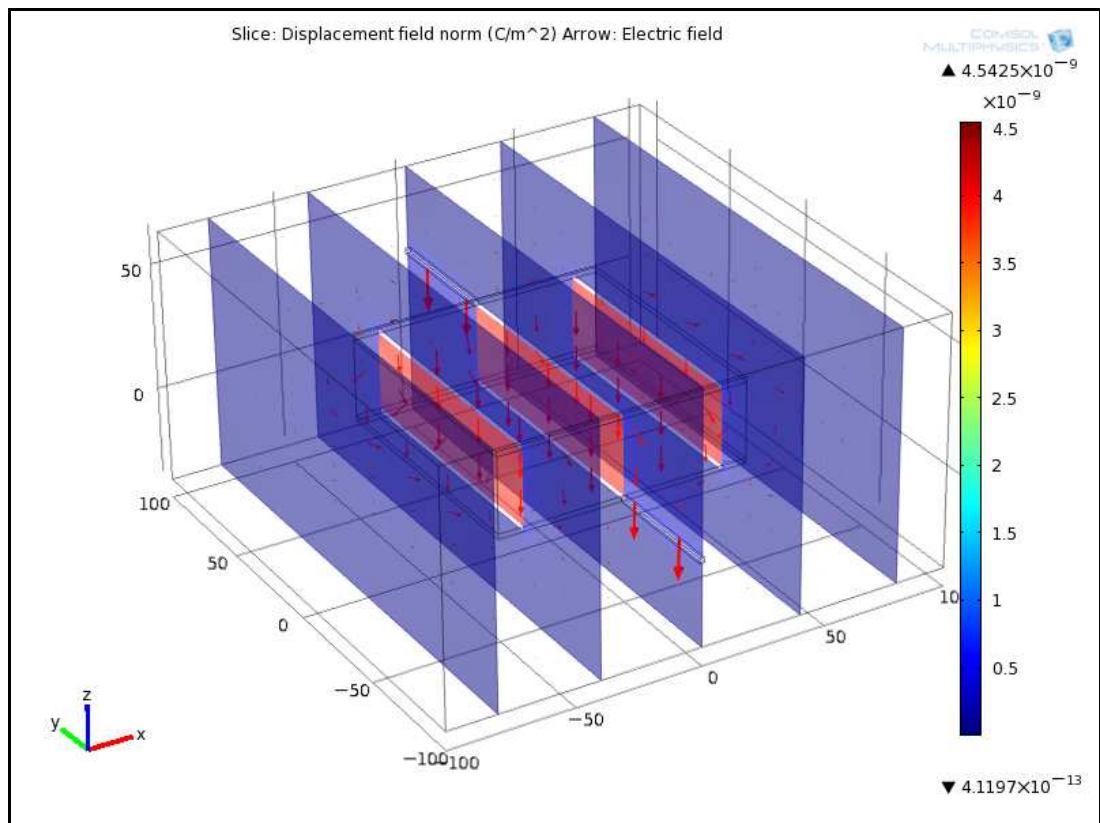
Kuvassa on havainnollistettu kenttäviivoilla jännitteen jakautumista ja viipalegrafiikalla kapasitanssin laskentaa. Kapasitanssille pätee seuraava yhtälö:

$$C = \frac{2w_E}{\Delta V^2} \quad (4)$$

w_E = sähkökentän kokonaisenergia

4.4 Sähkövuon tiheys

Sähkövuon tiheydellä kuvataan sähkökentässä vapaina liikkuvien varauksellisten hiukasten kenttää. Seuraavalla sivulla esitettävässä kuvassa 16 lasketaan kondensaattorimallille sähkövuon tiheys. Sähkökentän voimakkuudessa (E) huomioidaan myös polarisaation synnyttämä sähkökenttä. [8.]



Kuva 16. Levykondensaattorin sähkövuon tiheydeksi laskettiin $4,562 \text{ nC/m}^2$.

Punaisilla nuolilla kuvataan sähkökentän voimakkuutta ja suuntaa. Viipalegrafiikalla esitettiin sähkövuon tiheyden laskentaa. Sähkövuon tiheydelle pätee seuraava yhtälö:

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (5)$$

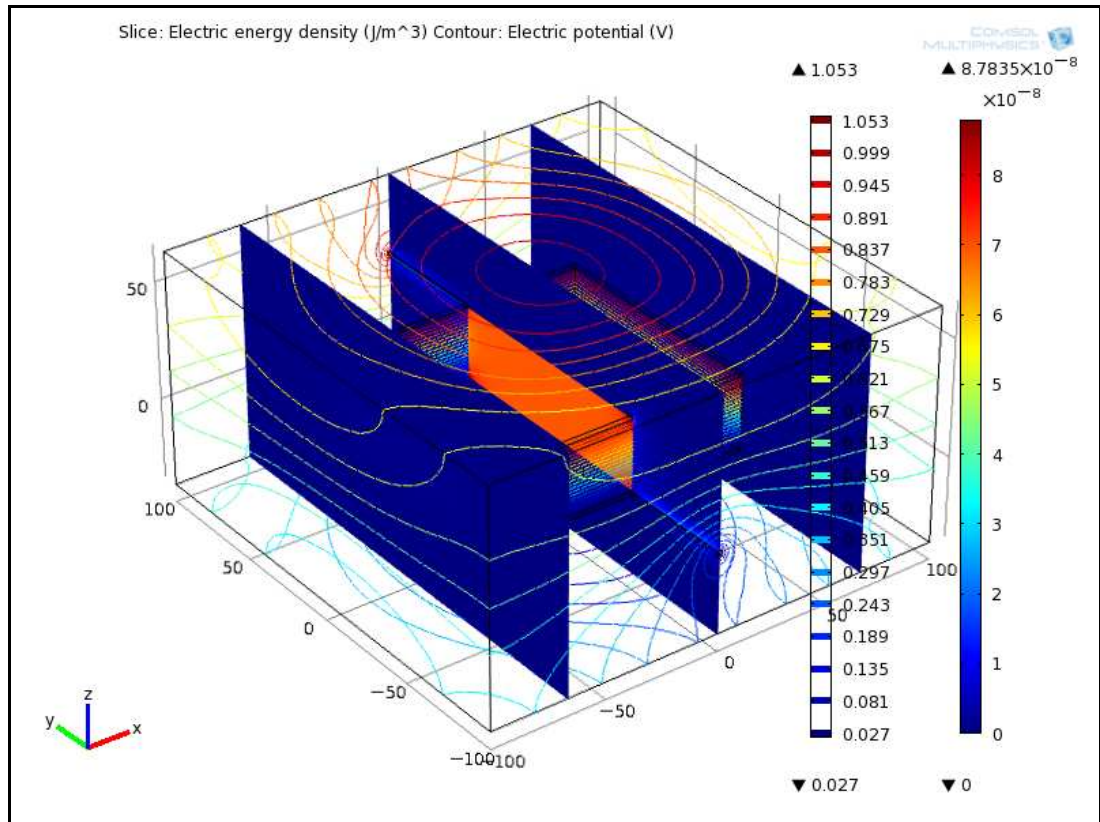
D on sähkövuon tiheys

E on sähkökentän voimakkuus

4.5 Energiatiheys

Kondensaattoriin voidaan aina ladata tiettyyn rajaan asti varauksellisia hiukkasia. Jos tietty kondensaattorille ominainen varaus ylitetään, syntyy kondensaattorin levyjen väliin niin suuri sähkökenttä, että se aiheuttaa läpilyönnin kondensaattorin eristeen läpi ja kondensaattori tuhoutuu. Jokaisen uuden varausyksikön vienti jo varausta sisältävään kondensaattoriin vaatii työtä. Kondensaattorin lataamiseen vaadittava työ varastoituu kondensaattoriin sähköenergiaksi. [8.]

Varastoituneen sähköenergian määrä on yhtä suuri kuin se työ, joka tehtiin kondensaattoria varatessa. Energiatiheys tarkoittaa energiantallennuskykyä massan tai tilavuuden suhteen.



Kuva 17. Levykondensaattorin energiatiheydeksi laskettiin $87,835 \text{ nJ/m}^3 \approx 18 \text{ pWh/m}^3$.

Kuvassa 17 on esitetty levykondensaattorimalli, jossa kenttäviivat kuvaavat jännitteen jakautumista ja viipalegrafiikka energiatiheyttä. Energiatiheydelle tilavuuden suhteen pätee seuraava yhtälö:

$$w_E = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \quad (6)$$

4.6 Resistanssi ja impedanssi

Resistanssi (R) on sähköinen suure, jolla ilmoitetaan materiaalin sähkövastus. Mitä suurempi se on, sitä enemmän materiaali vastustaa virran kulkua. Seuraavalla sivulla esitettävä yhtälö 7 tunnetaan Ohmin lakina ja se pätee tasajännitemittauksissa. [8.]

Impedanssi (Z) on sähköinen suure, jolla ilmoitetaan materiaalin vaihtovirtavastus ja sille pätee yhtälö 8. Vaihtojännitemittauksien yhteydessä häviöllinen kondensaattori esitetään yhdessä ideaalisen kondensaattorin ja sisäisen resistanssin kanssa. Yleisesti sisäisestä resistanssista käytetään nimitystä *Equivalent Series Resistance* (ESR).

$$R = \frac{U}{I} \leftrightarrow U = RI \quad (7)$$

I on sähkövirta

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{j\omega C} \quad (8)$$

R_s on sarjavastus

j on imaginaariluku

ω on kulmataajuus

Z on impedanssi

4.7 Admittanssi

Sähköistä vaihtovirtajohtavuutta nimitetään admittanssiksi (Y) ja sen yksikkö on siemens (S). Admittanssin käänteisarvo on impedanssi.

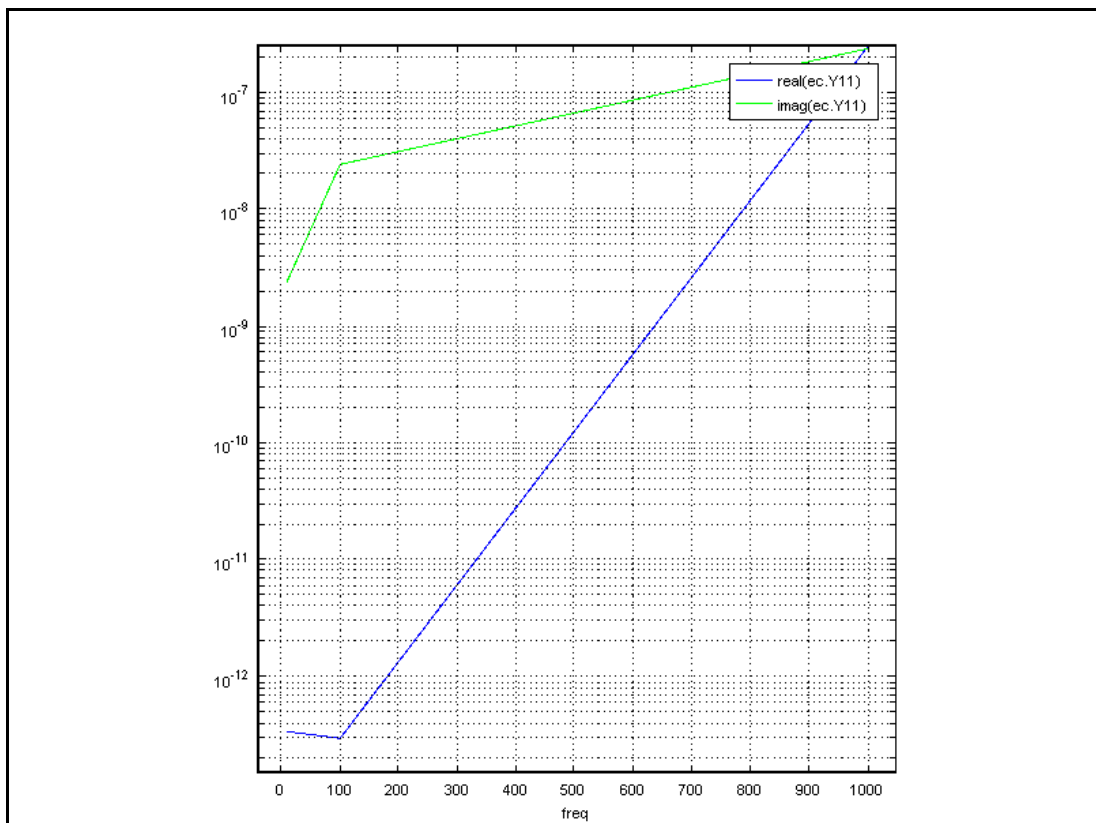
Väliaineen sähkönjohtavuus on riippuvainen taajuudesta. Polarisoituminen tapahtuu elektroneilla, ioneilla tai dipoleilla (esim. elektrolyyttikondensaattorit). Heterogeenisissä materiaaleissa se voi lisäksi tapahtua sisäpinnan polarisoitumisella. Kaikilla näillä on taajuusriippuvuus.

Tämän lisäksi johtimilla ja johdinlevyillä on omat sisäiset resistanssinsa. Toisin sanoen admittanssi on kompleksinen ja sillä on taajuusriippuvuus. Seuraavalla sivulla tarkastellaan vaihtojännitemittauksilla levykondensaattorimallin väliaineen sähkönjohtavuuden riippuvuutta taajuudesta. [3, s. 12.]

Levykondensaattorimalliin syötetään nyt 1,08 V:n vaihtojännite taajuuksilla 10 Hz, 100 Hz ja 1 kHz, sekä huomioidaan silikonin sähkönjohtavuus $1 \cdot 10^{-12}$ S/m. Kuvassa 18 esitetään logaritmisella asteikolla, kuinka admittanssi kasvaa taajuuden funktiona. Admittanssille pätee seuraava yhtälö:

$$Y = j\omega C \quad (9)$$

Y on admittanssi

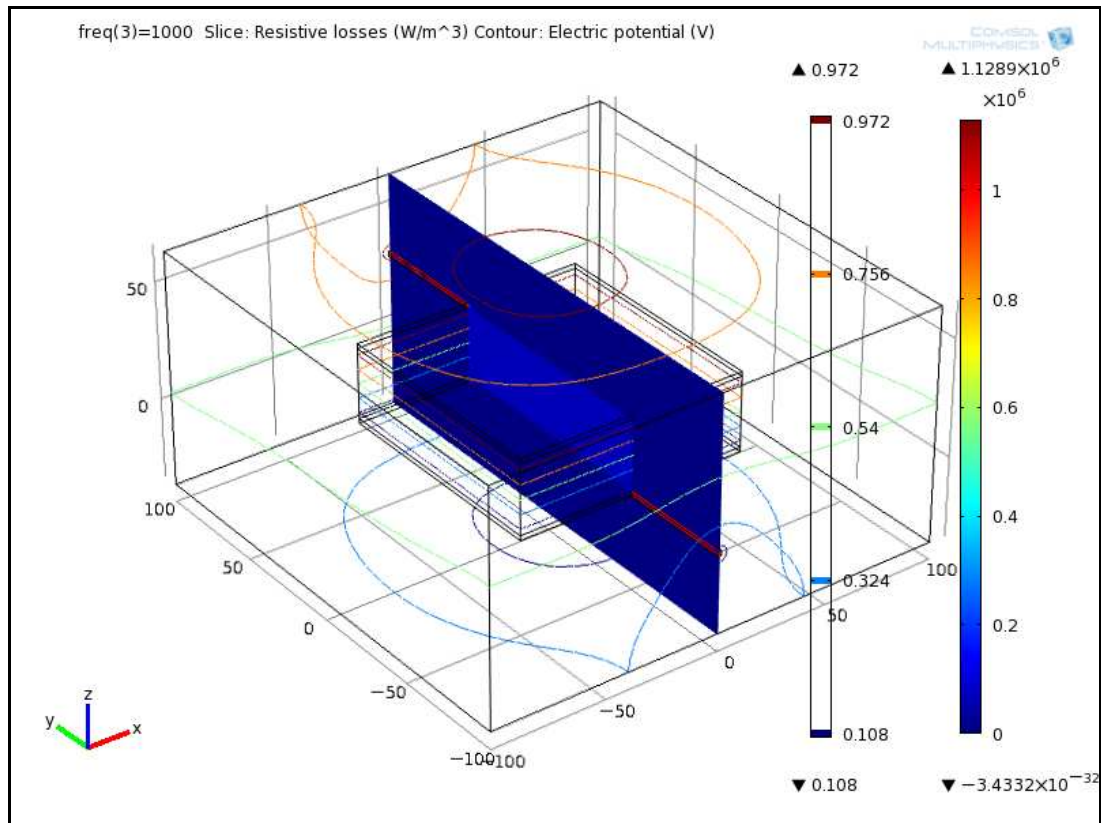


Kuva 18. Admittanssi kasvoi taajuuden funktiona.

4.8 Ominaisresistanssi

Ominaisresistanssi eli ominaisvastus eli resistiivisyys kuvaa sähköistä vastusta aineen tilavuusyksikköä kohden. Ominaisvastuksen käänteisarvo on sähkönjohtavuus.

Seuraavalla sivulla kuvassa 19 tarkastellaan vaihtojännitemittauksilla levykondensaattorimallissa väliaineena olevan silikonin sähköistä vastusta tilavuusyksikköä kohden. Malli esittää resistiivisyyttä 1 kHz:n taajuudella.



Kuva 19. Silikonin ominaisvastus 1 kHz:n taajuudella laskettiin malliin.

Levykondensaattorimallissa kenttäviivat esittävät jännitteen jakautumista. Viipalegraafikka kuvaa periaatteellista resistiivisyyttä.

Matemaattisen mallinnuksen onnistumiseksi silikonin sähkönjohtavuudeksi muutettiin 100 S/m. Silikonin oikea sähkönjohtavuus poikkeaa alumiinin sähkönjohtavuudesta niin paljon, että realistinen malli olisi ollut huonosti havainnollistava.

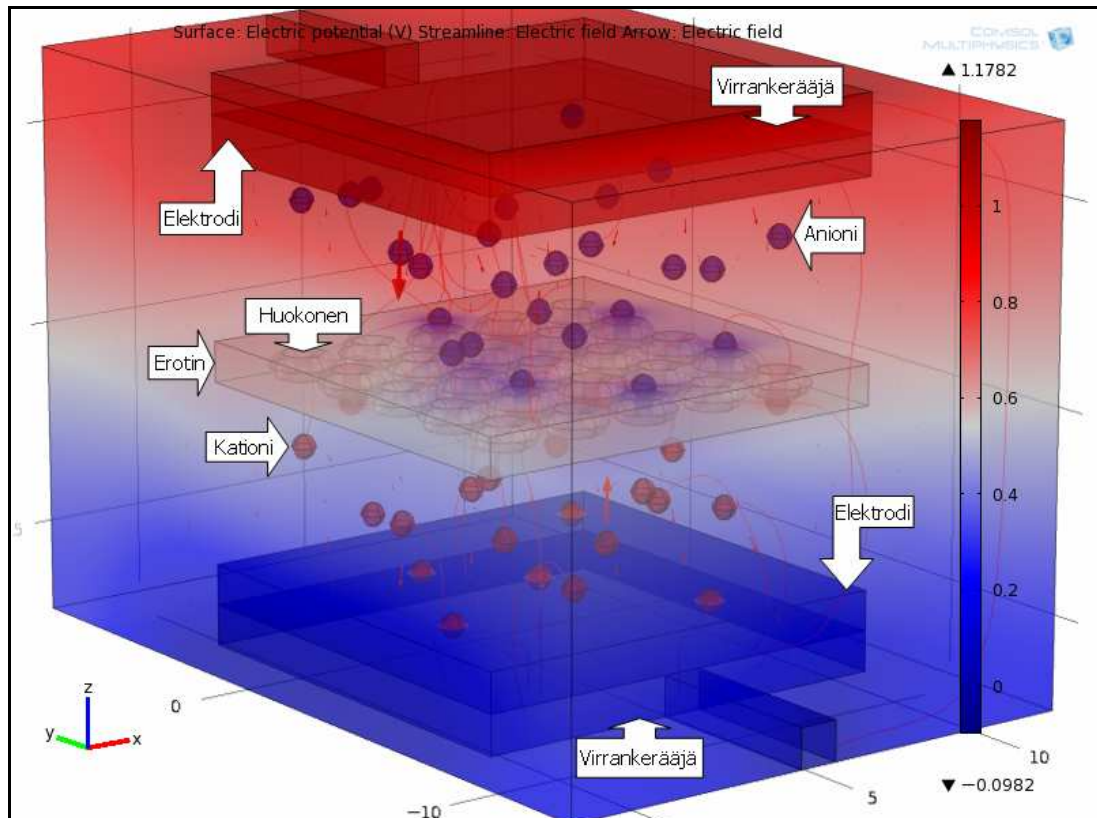
Vaihtojännitemittauksissa käytettiin 10 Hz:n, 100 Hz:n ja 1 kHz:n taajuuksia. Resisttiivisyys kasvoi taajuuden kasvaessa. Ominaisresistanssille pätee seuraava yhtälö:

$$-\Delta \cdot ((\sigma + j\omega\epsilon_0\epsilon_r)\Delta V) = 0 \quad (10)$$

σ on sähkönjohtavuus

5 Superkondensaattorirakenteiden toiminta

Perinteisen kondensaattorin kennoon muodostuu yksi sähkökenttä. Superkondensaattorin kennoon muodostuu molemmille elektrodeille varauskerrokset, sähkökenttiä on siis kaksi. Elektrodien välissä on huokoinen, ioneja läpipäästävä erotin estämässä sähkökenttien kontaktin. Kuvassa 20 esitetään periaatemalli superkondensaattorin rakenteesta ja toiminnasta.



Kuva 20. Superkondensaattorin rakenteen ja toiminnan periaatemalli.

Kuvassa kenttäviivat ja nuolet esittävät sähkökenttiä erottimen molemmilla puolilla. Elektrodit on kiinnitetty sideaineella virrankerääjiin. Positiivisesti varautunut elektrodi vetää puoleensa negatiivisesti varautuneita ioneja (anioneja) ja negatiivisesti varautunut elektrodi vetää puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja (kationeja).

Usein superkondensaattoria verrataan elektrolyyttikondensaattoriin, joka rakenteeltaan muistuttaa superkondensaattoria. Siinä kondensaattorilevyjen välissä eristeenä toimii metallioksidikerros, joka syntyy, kun esim. alumiinista valmistetut kondensaattorin levyt upotetaan elektrolyttinesteeseen ja niiden välille kytketään tasajännite. [16.]

Paksuuteensa nähden oksidikerros kestää erittäin suuren jännitteen, näin on mahdollista saada suuri kapasitanssi todella pieneen tilaan. Elektrolyyttikondensaattorissa varauskerrosten välinen etäisyys on 10 μm ja superkondensaattorissa 1 nm (vastaa elektrolyytin ionien kokoa). [16.]

Superkondensaattorin elektrodit on tehty suuripinta-alaisesta materiaalista, kuten huokoisesta aktiivihiilestä tai hiiliaerogeelistä, jotta maksimoidaan kaksoiskerroksen pinta-ala. Suuri energiatiheys saavutetaan superkondensaattoreilla niiden suuren ominaiskapasitanssin ansiosta, koska niillä saavutetaan suuri elektrodi/elektrolyytti kontaktipinta-ala. [10; 11; 30.]

Superkondensaattorit ovat sähkökemiallisia komponentteja ja niissä elektrolyytti voi olla liuos tai kiinteä aine. Ne ovat rakenteeltaan joko symmetrisiä tai epäsymmetrisiä EDLC-kondensaattoreita (*Electrochemical Double Layer Capacitor*). Symmetriset rakenteet ovat yleisempiä, jolloin elektrodit ovat tyypiltään samanlaiset.

Pseudokondensaattorit ovat rakenteeltaan aina epäsymmetrisiä, ja ne eroavat muista superkondensaattoreista siten, että elektrodien koostumus poikkeaa aktiivihiiliperusteisista elektrodeista ja varautuminen tapahtuu eri tavalla. [13; 30.]

5.1 Symmetrinen ja epäsymmetrinen EDLC-kondensaattori

Symmetrisessä EDLC-kondensaattorissa sähkökemiallinen varaus muodostuu elektrolyytin ja elektrodin välille ionien muodostamien kerrosten avulla. Varautuminen tapahtuu tasaisesti kummankin elektrodin pinnalle eli elektrodien varautuminen on symmetristä.

Elektrolyytti voi olla orgaaninen (maksimijännite 2,5 - 3 V) tai vettä sisältävä (maksimijännite 1,27 V). Elektrodimateriaali on yleensä huokoinen, aktivoitu hiilijauhe. Suuresta pinta-alasta seuraa suuri kapasitanssi, joka selittyy ohuella sähkökemiallisella kaksoiskerroksella, jonka muodostavat ionisoidut molekyylit. [10; 30.]

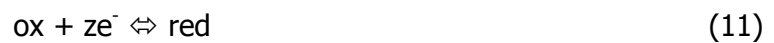
Epäsymmetrisessä EDLC-kondensaattorissa toinen elektrodi omaa suuremman kapasiteetin kuin toinen elektrodi. Elektrodit varautuvat epäsymmetrisesti toisiinsa nähden.

Elektrodit voidaan tehdä kapasiteetiltaan erilaisiksi käyttämällä kahta toisistaan poikkeavaa aktiivihililaatua. Elektrolyytti voi olla vesipohjainen (esim. NiOOH-hiili pseudokondensaattori) tai joku muu (esim. Li⁺-hiili pseudokondensaattori). [30.]

5.2 Pseudokondensaattorit

Pseudokondensaattoreissa rakenteesta saatava energia perustuu hapetus-pelkistys eli redox-reaktioon, jossa hapettava materiaali luovuttaa elektroneja ja pelkistyyvä ottaa niitä vastaan, kuten akkujen toiminnassakin. Tämän lisäksi elektrodeissa täytyy olla johtavia polymeerejä (esim. polypyroli), litiumia tai metallioksidia (esim. ruteenioksidi, RuO₂), jotta voidaan puhua pseudokondensaattoreista.

Pseudokondensaattoreissa kapasitiivinen ilmiö tapahtuu pseudokapasitanssilla, jossa varauksen siirtyminen on riippuvainen jännitteestä. Varauksen siirto tapahtuu nyt redox-reaktiolla ja ionien adsorptiolla. Redox-reaktiossa (yhtälö 11) on rinnakkain kaksi reaktiota, hapetus (ox) ja pelkistys (red). Aina kun tapahtuu hapetus, elektronien luovutus, pitää jonkin muun pelkistyä, eli ottaa vastaan luovutetut elektronit. [31.]



ox on hapetus

e⁻ on elektroni

red on pelkistys

z on reaktion elektronien lukumäärä

Nernstin yhtälöllä (12) voidaan laskea varauksen siirtymisen jänniteriippuvuus. Pseudokapasitiivinen suhde/yhteys saadaan differentioimalla Nernstin yhtälö.

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{X}{1-X}\right) \quad (12)$$

E⁰ on standardi eli normaali potentiaali

R on moolinen kaasuvakio

F on Faradayn vakio

T on absoluuttinen lämpötila

X on hapettuvien ja pelkistyvien aineiden
konsentraatioiden suhde

Ionien adsorptiossa ionien kerrostuma muodostaa monokerroksen elektrodin pinnalle. Se on palautuva tapahtuma, joka tuottaa faradisena varauksen siirtymisen, ja siksi tuottaa nousevan pseudokapasitanssin samalla tavalla kuin redox-reaktiossa. Adsorption vastakohta on desorptio, jossa adsorboituneet ionit irtoavat pinnasta. Seuraava yhtälö kuvaa adsorptio/desorptio prosessia:



A on ionit

S on substraatti eli elektrodi

c on adsorboituneiden ionien konsentraatio

$1-\theta_A$ on adsorptiolle vapaana oleva pinta-ala

θ_A on adsorptioaste eli ioneilla peitetty pinta-ala

V on elektrodipotentiaali

Oletetaan, että vapaat paikat elektrodin pinnalla täyttyvät ioneista satunnaisesti ja pysyvät varattuina. Langmuirin adsorptioyhtälö (14) kuvaa tätä peittoastetta. Peittoasteen muutosta, joka on suoraan verrannollinen varauksen dQ muutokseen, voidaan kuvata yhtälöllä 15. [10.]

$$\frac{\theta_A}{1-\theta_A} = Kce^{\left[\frac{-VF}{RT}\right]} \quad (14)$$

K on sähkökemiallinen tasapainovakio

$$dQ=Q_1d\theta \quad (15)$$

Q_1 on varauksen suuruus täydellä monokerroksella

Pseudokapasiivinen suhde/yhteys (yhtälö 16) saadaan muodostamalla elektrodipotentiaali peittoasteen funktiona ja differentioimalla Langmuirin adsorptioyhtälö.

$$C_{\phi} = \frac{q_i F}{RT} \frac{Kc \pm e^{\left[\frac{-VF}{RT}\right]}}{\left[1 + Kc \pm e^{\left[\frac{-VF}{RT}\right]}\right]^2} \quad (16)$$

5.3 Sähköinen kaksoiskerros (EDL)

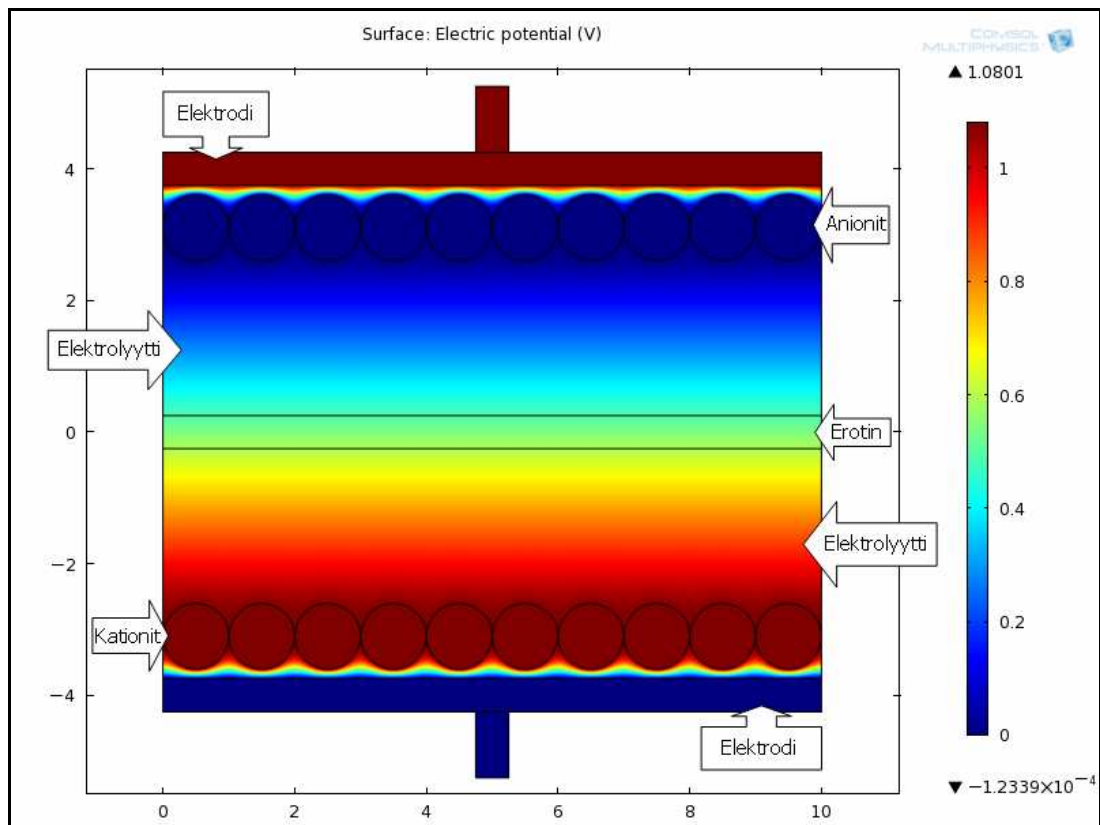
EDL (*Electric Double Layer*) eli sähköinen kaksoiskerros määräytyy elektrolyytin konsentraatiosta ja ionien koosta. Sen paksuus on suuruudeltaan 0,5 – 1 nm konsentroiduissa elektrolyyteissä. Kaksoiskerroskapasitanssi on sileällä elektrodilla konsentroidussa elektrolyytissä 10 – 20 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. [10.]

Pintakemiassa puhutaan kemiallisesta ja fysikaalisesta adsorptiosta. Sähkökemiassa vastaavat käsitteet ovat spesifinen (kontakti) ja sähköstaattinen adsorptio elektrodien pintaan. Kationit voivat olla pääsääntöisesti vain sähköstaattisesti adsorboituneita. Anionit voivat olla sekä sähköstaattisesti että spesifisesti adsorboituneita. [14, s. 100.]

Sähköisen kaksoiskerroksen muodostumisesta elektrolyytin ja elektrodin välille on olemassa neljä teoreettista päämallia: Helmholtzin, Gouy-Chapmanin, Stern-Grahamen ja ns. nykyinen malli. [10.]

Helmholtzin kaksoiskerroseoria esitettiin vuonna 1853. Tässä mallissa kaksoiskerros muodostuu kahdesta varatusta monokerroksesta, joista toinen on elektrodin pinta, ja toinen elektrolyytin ionit. Mallin mukaan potentiaalijakauma kerroksen yli on lineaarinen. [10; 14, s. 101; 15.]

Seuraavalla sivulla esitetään kuvassa 21 potentiaalijakaumaa Helmholtzin kaksoiskerrossessa. Se havainnollistaa selkeästi potentiaalijakauman lineaarisuutta.



Kuva 21. Helmholtzin kaksoiskerrosmalli.

Kuvassa elektrodin pintakerros muodostuu elektroneista ja elektrolyytti muodostaa ionimonokerroksen, jolloin muodostuu kaksoiskerros elektrodin ja elektrolyytin ionikerroksista.

Elektrodilla on joko vapaita elektroneja ylimäärin, jolloin se on negatiivisesti varautunut tai siitä on poistunut elektroneja, jolloin sen varaus on positiivinen puuttuvien elektronien vuoksi. Positiiviselle elektrodille muodostavat monokerroksen elektrolyytin negatiiviset ionit ja negatiiviselle elektrodille elektrolyytin positiiviset ionit. [13.]

Helmholtzin mallissa differentiaalinen kapasitanssi on riippuvainen dielektrisestä vakios-
ta ja varattujen kerrosten etäisyydestä. Tätä riippuvuutta kuvaa seuraava yhtälö:

$$C_H = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \quad (17)$$

δ on kahden kerroksen etäisyys

Gouy-Chapmanin kaksoiskerrosteoria julkaistiin vuosina 1910 ja 1913. Tämän mallin (kuva 22) mukaan differentiaalinen kapasitanssi ei ole vakio ja se riippuu jännitteestä ja ionien konsentraatiosta. Terminen liike saa ionit kerääntymään elektrodin pinnalle diffuusiolla. Kapasitanssi (C_G) riippuu varausjakauman diffuusiosta (yhtälö 18), joten se ei ole vakio. Yhtälössä 19 määritellään Debye-Hückel pituus. [10; 14, s.102.]

$$C_G = \frac{\epsilon \kappa}{4\pi} \cosh \frac{z}{2} \quad (18)$$

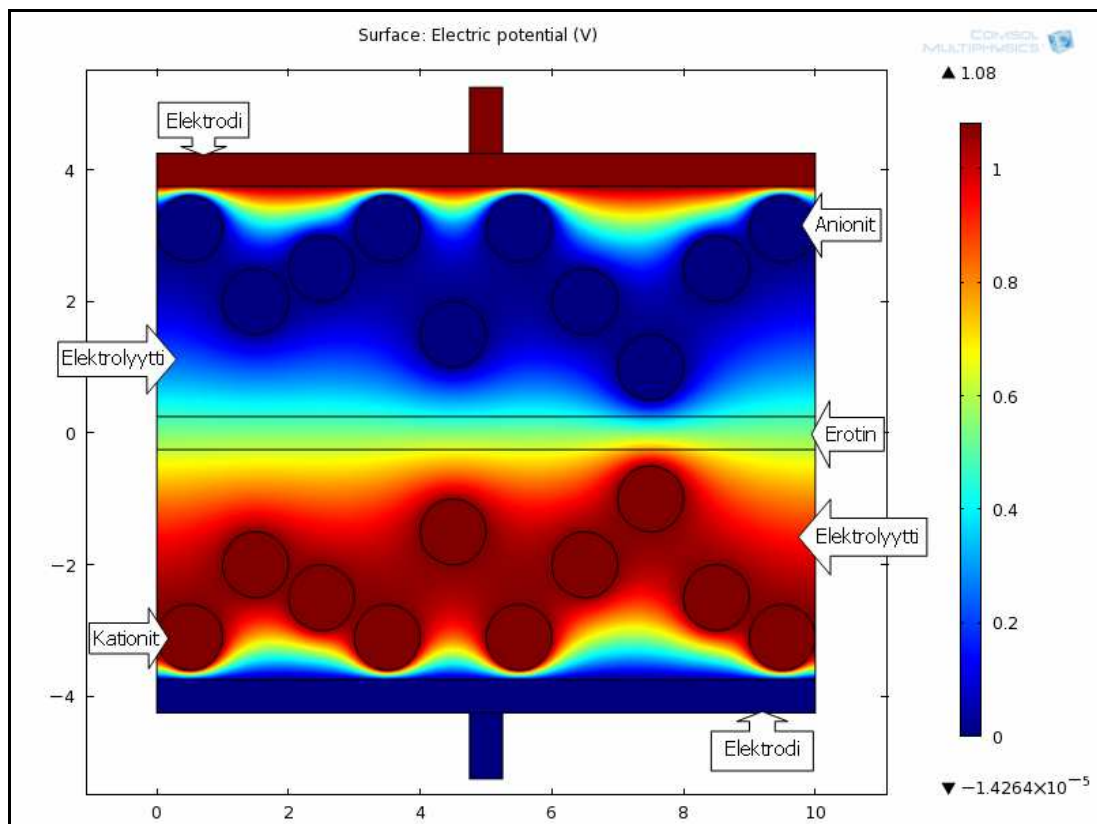
z on ionien valenssi

κ on Debye-Hückel pituus

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi n e^2 z^2}{\epsilon k T}} \quad (19)$$

n on ionien lukumäärä

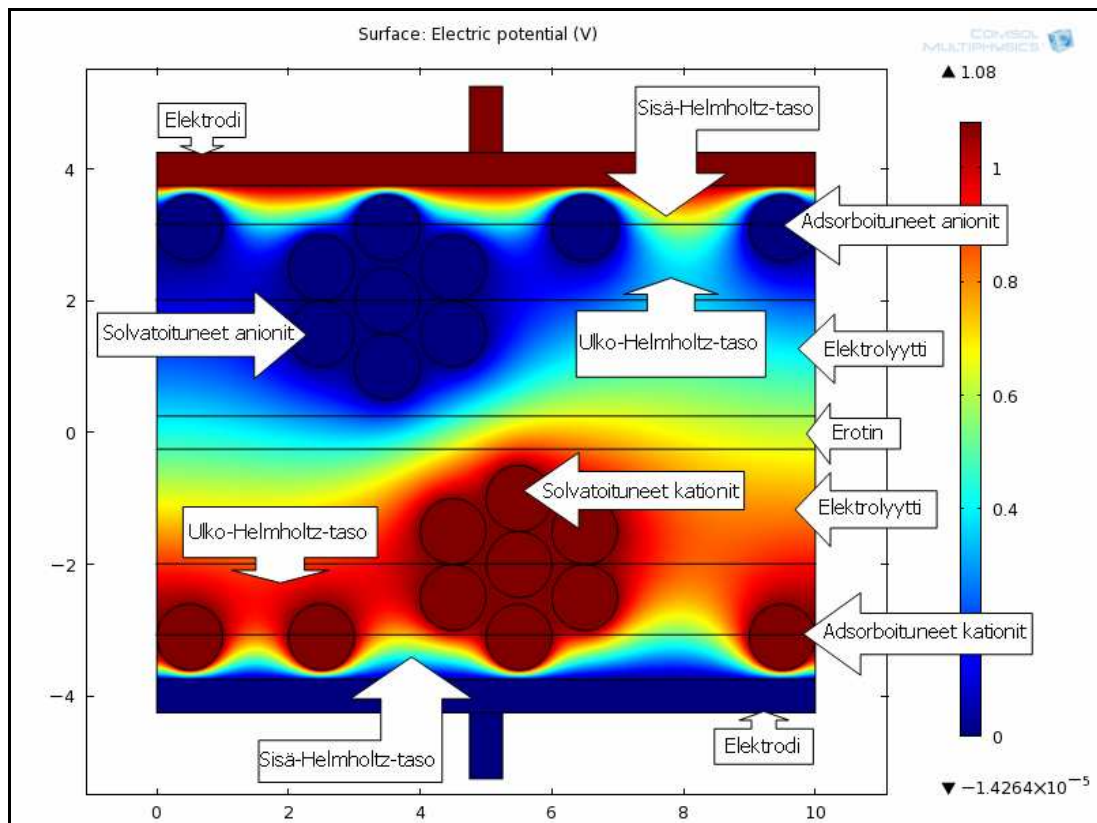
k on Boltzmannin vakio



Kuva 22. Gouy-Chapmanin kaksoiskerrosmalli.

Sternin ja Grahamen kaksoiskerrosteoria esitettiin vuonna 1924. Se yhdisti kaksi edellistä mallia (kuva 23), jota kehitettiin siten, että siihen sisällytettiin tiivis diffuusiokerros. Sternin tiivis kerros koostuu erityisesti adsorboituneista ioneista.

Tämä jaettiin edelleen kahteen osaan: elektrodin pintaa lähestyvät diffuusioionit kuuluvat ns. ulkoiseen Helmholtzin tasoon ja adsorboituneiden ionien kerros elektrodin pinnalla kuuluu ns. sisäiseen Helmholtzin tasoon. Tämän mallin puutteena on se, ettei se ota huomioon dipolien vaikutusta varatun elektrodin pintaan. [10;14; s.102.]



Kuva 23. Stern-Grahamen kaksoiskerrosmalli.

Grahame yhdisti kapasitanssit (C_H) Sternin kerroksesta ja diffuusiokerroksesta (C_G) kokonaiskapasitanssiksi (yhtälö 20). Mikäli tapahtuu ionien spesifistä adsorptiota, niin kokonaiskapasitanssi lasketaan seuraavalla sivulla esitettävällä yhtälöllä 21, joka ottaa huomioon myös adsorboituneiden ionien pintavarauksen. [10].

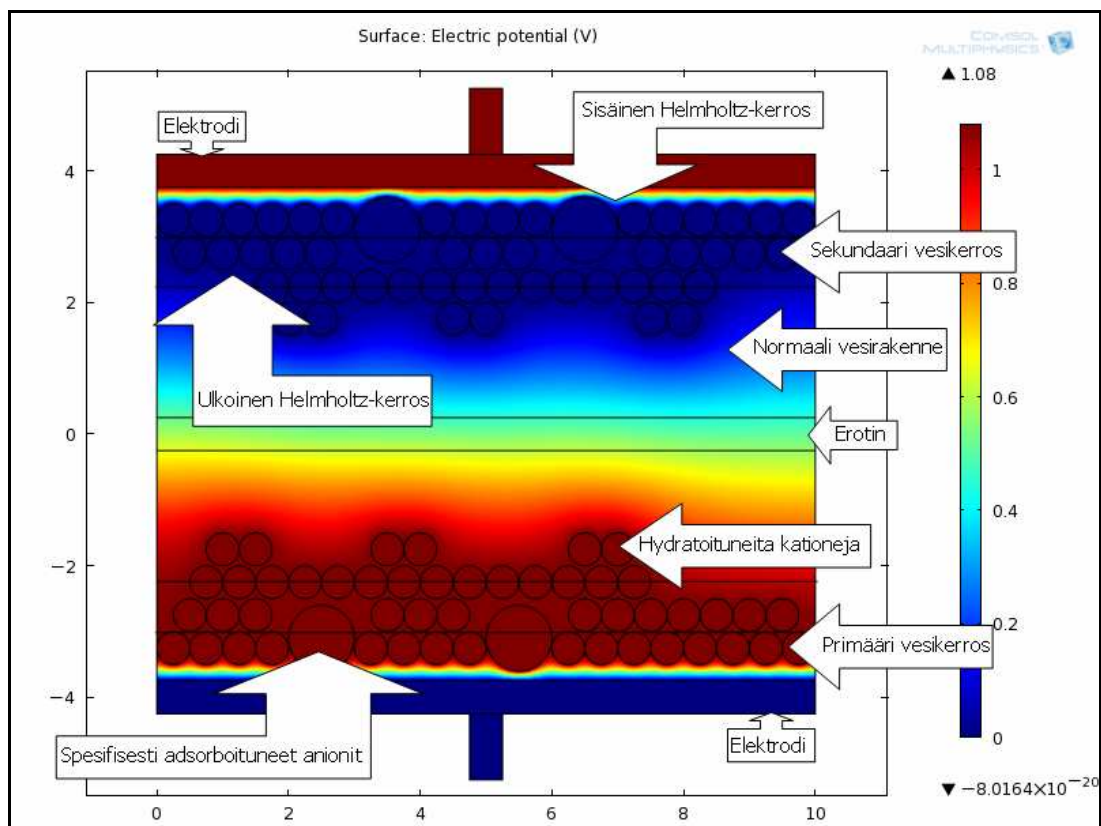
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \quad (20)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G} \left(1 + \frac{\partial \sigma_A}{\partial \sigma} \right) \quad (21)$$

σ on elektrodien varaustiheys

σ_A on adsorboituneiden ionien pintavaraus

Nykyinen kaksoiskerroksen malli (kuva 24) sisällyttää liuottimen merkityksen Stern-Grahamen kaksoiskerroksmalliin. Bockris, Devanathan ja Muller ehdottivat tällaista mallia vuonna 1963. Tämä on pysynyt nykyisenä käsitteenä kaksoiskerroksen rakenteesta. [10; 14, s. 100.]



Kuva 24. Nykyinen kaksoiskerroksmalli.

Kuvassa liuotinkerros sijaitsee sisäisessä Helmholtzin tasossa elektrodin pinnalla. Liuottimen dipoli-molekyylit ovat suuntautuneet elektrodin varauksen mukaan. Adsorboituneet ionit syrjäyttävät osan dipoli-molekyyleistä elektrodin pinnalta. Liuottimen seuraavat molekyylikerrokset asettuvat ensimmäisen kerroksen päälle, mutta ne eivät ole niin suuntautuneita kuin ensimmäinen liuottimen dipoli-kerros. [10.]

6 Superkondensaattorin karakterisointi

Superkondensaattorin karakterisointi merkitsee tiettyjen suureiden määrittämistä. Näistä merkittävimmät ovat kapasitanssi, ominaiskapasitanssi, sarjaresistanssi (impedanssi), hyötysuhde ja vuotovirta. [13.]

6.1 Ominaiskapasitanssi

Superkondensaattoreista voidaan määrittää ominaiskapasitanssi (spesifinen kapasitanssi), joka saadaan jaettaessa kapasitanssi superkondensaattorin hiilen massalla tai elektrodin pinta-alalla. Ominaiskapasitanssi pinta-alan suhteen voidaan laskea yhtälöllä 22, jossa kapasitanssi jaetaan elektrodin pinnan pinta-alalla (Helmholzin-teoriaan perustuva). Tämä malli pitää paikkansa väkevissä elektrolyyttiliuoksissa. [10, s. 14.]

$$\frac{C}{A} = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \quad (22)$$

ϵ on suhteellisen dielektrisen vakion keskiarvo kahden kerroksen välillä
 δ on elektrolyytin pinnan ja ionien keskustan välinen etäisyys

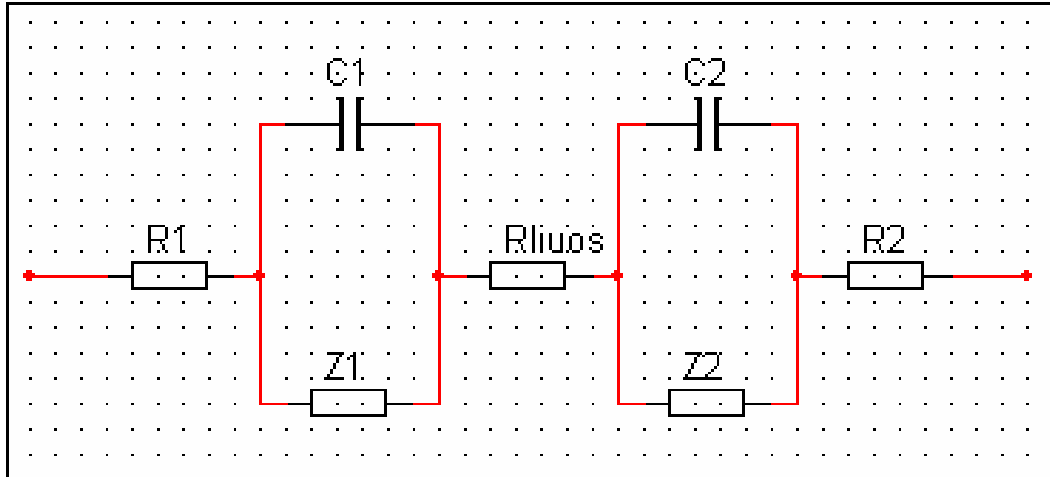
6.2 Impedanssi

Superkondensaattori on elektrodi-elektrolyyttisysteemi, jota voidaan kuvata resistanssien ja kapasitanssien muodostaman sijaiskytkennän avulla. Ohmin laki (yhtälö 23) pätee yleisessä muodossa, sillä piirissä käytetään sinimuotoista vaihtojännitettä, jolloin jännitemittausten vastuksen tilalle laitetaan piiriin impedanssi (Z). [13.]

$$E = ZI \quad (23)$$

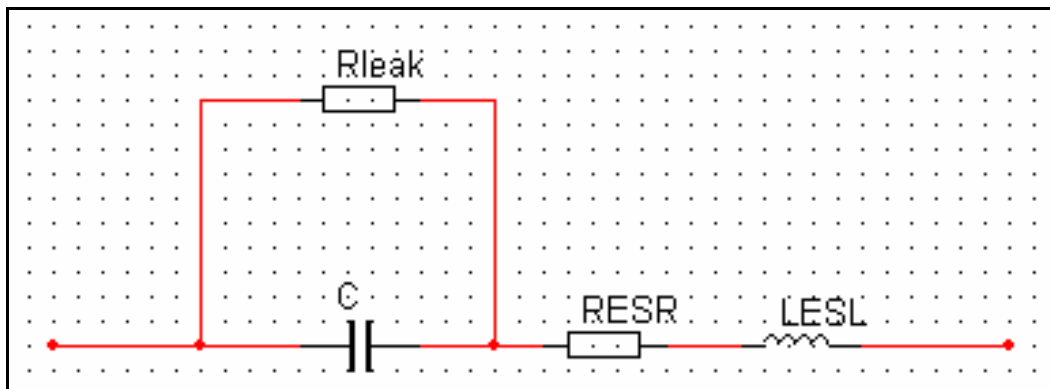
E on vaihtojännite
 I on vaihtovirta
 Z on impedanssi

Koko sähkökemiallista kennoa esittävä yksinkertainen sijaiskytkentä esitetään kuvassa 25, jossa C_1 ja C_2 ovat kaksoiskerroskapasitanssit elektrodeilla 1 ja 2; Z_1 , Z_2 ovat elektrodireaktioista johtuvat impedanssit; R_{liuos} on elektrolyyttiliuoksen resistanssi; R_1 , R_2 ovat elektrodeista ja liitälaitteista johtuvat resistanssit. [13.]



Kuva 25. Sähkökemiallisen kennon sijaiskytkentä.

Kuvassa 26 esitetään superkondensaattorin yksinkertainen mallikytkeä, jossa on otettu huomioon myös induktanssin (L) olemassaolo. Kuvassa superkondensaattorissa sarjaresistanssi ($\text{ESR} = R_{\text{ESR}}$) ja rinnakkaisresistanssi (*Equivalent parallel Resistance, EPR* = R_{leak}) ovat kytketty sarjaan ja R_{leak} on kytketty kapasitanssin (C) rinnalle. Induktanssi ($L = L_{\text{ESL}}$) on kytketty sarjaan R_{ESR} :n kanssa.



Kuva 26. Superkondensaattorin mallikytkeä.

Induktanssia ei yleensä pidetä merkittävänä superkondensaattoreissa, mutta sillä kuitenkin on merkitystä korkeilla taajuuksilla tai hetkellisillä suurilla virroilla. R_{leak} on paljon suurempi kuin R_{ESR} . [15, s. 542.]

Elektrodin sarjaresistanssi (ESR) ja rinnakkaisresistanssi (EPR), jotka molemmat sisältyvät impedanssiin (Z), kertovat superkondensaattorin käyttäytymisen virran kanssa. Resistanssit kertovat kuinka hyvin superkondensaattori johtaa sähköä.

ESR:ään kuuluu elektrodin sisällä olevan elektrolyytin aiheuttama ioniresistanssi. EPR kertoo liuoksen vastuksen elektroneille ja se on yhteydessä itsepurkautumiseen, jota mitataan suureilla vuotovirta ja aikavakio. [13.]

Superkondensaattorin arvioinnissa ovat merkittäviä taajuusvasteen karakterisointi ja sarjaresistanssi, jotka riippuvat 1. elektrodimateriaalin sisäisestä luonteesta, 2. elektrodin huokoskokojakaumasta ja 3. valmistetun elektrodin parametreista (paksuus, partikkeli-partikkeli-kontakti). [15, s. 602.]

6.3 Itsepurkautuminen

Superkondensaattorin itsepurkautuminen merkitsee jännitteen alenemista ilman, että komponenttia puretaan kuormalla. Se tapahtuu itsekseen, kun superkondensaattori on varattu ja se jätetään avoimeen piiriin. Itsepurkautumista tapahtuu aina tietty määrä ja sen suuruus riippuu systeemin sähkökemiasta eli reagenttien ja elektrolyytin puhtaudesta sekä lämpötilasta. Itsepurkautumisen nopeus yleensä pienenee ajan kuluessa. [15, s. 557–558.]

Ideaalinen superkondensaattori ei itsepurkaudu, mutta faradiset prosessit (esimerkiksi hapen (O_2) reversiibeli pelkistymis-hapettumis-mekanismi) ja mekaaniset puutteet johtavat käytännössä siihen, että superkondensaattorit itsepurkautuvat. [15, s. 575.]

Idealisella polarisoituvalla elektrodilla ei ole teoriassa mekanismeja, jolla se voisi itsepurkautua, koska sen pinnat käyttäytyvät puhtaasti kapasitiivisesti, jolloin sen varaus pyrkii käyttäytymään stabiilisti. Tämä ominaisuus on kuitenkin kovin harvinainen.

Varauksen väheneminen kaksoiskerroskondensaattorin elektrodissa on erilainen kuin bulkki-faasi elektrodissa. Osa varausta katoaa suorasti faradisena vuotona sekä loppuosa anodisina ja katodisina sekaprosesseina. [15, s. 559.]

Ylilataus liian korkealla jännitteellä johtaa elektrolyytin sähkökemialliseen hajoamiseen, joka voi jatkua vielä latauksen päätyttyä. Jos superkondensaattori on ylivarattu elektrolyytin hajoamisrajalle, itsepurkautuminen on hyvin spontaania ja ylivarautuminen alenee.

Hajoamisen seurauksena muodostuu vetyä ja happea vedestä, jos elektrolyytissä on liottimena vettä. Vuotoprosessi vastaa faradista, potentiaali-riippuvaa varauksen siirto-reaktiota. Sen nopeus pyrkii alenemaan, jos itsepurkautuminen jatkuu. Varauksen vuoto vastaa potentiaaliriippuvaa faradista resistanssia, sen arvo suurenee potentiaalinvähe-
tessä.

Kennossa olevat epäpuhtaudet voivat hapettua tai pelkistyä. Kondensaattorin materiaali tai sen elektrolyytti voivat sisältää epäpuhtauksia, jotka ovat hapettavia tai pelkistäviä käytetyn jännitteen alueella. Kondensaattori tulee pienessä mittakaavassa polaarittomaksi, mikä aiheuttaa potentiaaliriippuvaisen faradisen vuotovirran. Itsepurkautumisen redox-prosessit ovat diffuusiokontrolloituja epäpuhtauksien konsentraation ollessa hyvin pieni.

Tietyt epäpuhtaudet voivat sekä hapettua että pelkistyä aiheuttaen edestakaisen redox-reaktion kennossa. Pieni määrä siirtymämetalli-ioneja (kuten Fe^{3+} , Fe^{2+}), jotka ovat redox-aktiivisia, voi usein esiintyä epäpuhtautena tietyissä hiililaaduissa.

Myös happi, jota on usein adsorboitunut hiilimateriaaleihin, voi pelkistyä vetyperoksidiksi (H_2O_2) tai hydroperoksidi-ioniksi (HO_2^-). Nämä voivat edelleen joko pelkistyä tai hapettua.

Kaksoiskerroskondensaattoreilla itsepurkautuminen voi johtua myös sisäisistä redox-reaktioista, joihin osallistuvat tietyt funktionaaliset ryhmät, kuten kinonit, joita yleisesti on grafiittipartikkelien kulmissa.

Muita funktionaalisia ryhmiä, joita esiintyy hiilimateriaaleissa, ovat ketonit, peroksit ja hydroksyyliit. Nämä ryhmät ovat harvaan jakautuneet aktiiviseen hiilimateriaaliin ja osa ei ole redox-aktiivisia. Niiden vaikutus itsepurkautumiseen on hyvin vähäinen, sillä ne tuskin kuluttavat enempää kuin 2 – 5 % täyteen varattua kennoa. [15, s. 560.]

Epäpuhtaudet voivat myös aiheuttaa sähköisen oikosulun elektrodin välille. Jos varauksessa kennossa, kahden elektrodin välissä on ohmisen vuodon aiheuttavia epäpuhtauksia (esim. erottimen läpi meneviä kuituja), saattaa tapahtua itsepurkautumista. [15, s. 560–561.]

Superkondensaattoreista mitataan vuotovirtaa ja aikavakiota, joita voidaan pitää itsepurkautumisen mittareina. Resistanssia R vastaavan itsepurkautumisen ilmaisee potentiaalinen aikariippuvuusyhtälö (yhtälö 24), josta saadaan määritettyä superkondensaattorin aikavakio. [15, s. 57 ja 547.]

$$U(t) = U_0 \cdot e^{-\frac{t}{RC}} \quad (24)$$

U on jännite ajan hetkellä t

U_0 on kennon maksimi jännite

RC on aikavakio

Kun kondensaattoriin ei ole kytketty ulkopuolista kuormaa, voidaan sen rinnakkaisvastus määrittää tällä yhtälöllä (24) aikavakion avulla. Sillä jännitteen vapaasti aletessa ilman ulkopuolista kuormaa, siihen vaikuttaa ainoastaan komponentin EPR, joka on yhtälössä esiintyvä R .

Mitä suurempi on aikavakion arvo, sitä hitaammin jännite alenee. Komponentti on sitä parempi, mitä hitaammin jännite alenee avoimessa piirissä. Ideaalisessa tilanteessa superkondensaattorin EPR on äärettömän suuri ja itsepurkautumista ei pitäisi tapahtua. Hyötysuhde saadaan määritettyä syklien lataus/purku suhteesta yhtälöllä 25. [13; 17.]

$$\eta = \frac{E_{\text{lataus}}}{E_{\text{purku}}} \times 100\% \quad (25)$$

η on hyötysuhde

E_{lataus} on latausenergia

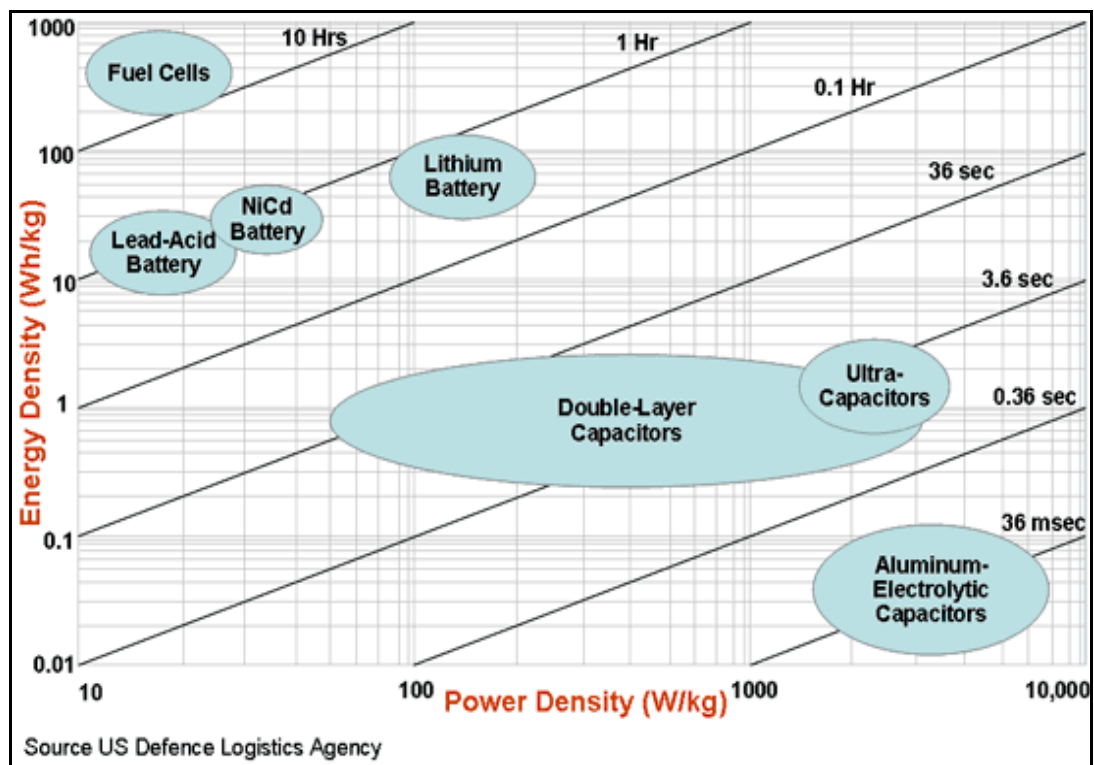
E_{purku} on purkuenergia

6.4 Kondensaattori, superkondensaattori ja akku vertailussa

Perinteisessä kondensaattorissa sähköenergian varastoituminen perustuu sähköstaattisiin voimiin. Se toimii samoilla periaatteilla ja fysikaalisilla lainalaisuuksilla kuin superkondensaattori.

Symmetrisissä superkondensaattoreissa sähköenergia varastoituu sähkökemiallisesti, ionien adsorptiolla elektrodien pinnalle. Pseudokondensaattorit ovat epäsymmetrisiä superkondensaattoreita ja niissä sähköenergian varastoituminen perustuu kemiallisiin elektrodien hapetus-pelkistysreaktioihin, kuten akuissakin.

Ragone-tilakuvassa otetaan käyttöön termit energiatiheys ja tehotiheys. Kuvassa 27 vertaillaan logaritmisesti alumiini-elektrolyttikondensaattorien, superkondensaattorien, muutamien akkujen ja polttokennojen energia- ja tehotiheyksiä.



Kuva 27. Ragone-tilakuva [29.]

Kuvasta havaitaan, että superkondensaattorien energiatiheys on 1–10 Wh/kg, mikä on huomattavasti perinteistä kondensaattoria suurempi, mutta vain kymmenesosa esim. NiCd-akun energiatiheudesta.

Superkondensaattorien itsepurkautuminen on nopeampaa kuin sähkökemiallisten akkujen. Orgaanisen elektrolyytin superkondensaattorit itsepurkautuvat nopeimmin. Kapasiteetti puolittuu 30–40 päivässä ja esim. NiCd-akulla kapasiteetista katoaa samassa ajassa kymmenen prosenttia.

Superkondensaattorin jännite pienenee jatkuvasti kuormituksen aikana, jolloin sen koko energiamäärää ei voida käytännössä täysin hyödyntää. Sähkökemiallinen akku sen sijaan tuottaa kuormitettaessa tasaista jännitettä.

Taulukko 1. Kondensaattorin, superkondensaattorin ja akun tärkeimmät parametrit [13].

Parametri	Kondensaattori	Superkondensaattori	Akku
Energiatiheys (Wh/kg)	< 0,1	1 – 11	20 – 100
Tehotiheys (W/kg)	> 10 000	1 000 – 10 000	50 – 200
Purkausaika (s)	$10^{-6} - 10^{-3}$	1 – 30	1 080 – 10 800 (0,3 – 3h)
Latausaika (s)	$10^{-6} - 10^{-3}$	1 – 30	3 600 – 18 000 (1 – 5h)
Hyötysuhde (lataus/purkaus)	≈1,0	0,90 – 0,95	0,70 – 0,85
Syklit (toimintajaksot)	Rajaton	>500 000	500 – 2 000
Käyttölämpötila (°C)	(-40) – (+70)	(-40) – (+70)	(-20) – (+60)

Taulukossa 1 on vertailtu perinteisen kondensaattorin, superkondensaattorin ja akun tärkeimpiä parametreja yleisellä tasolla. Perinteisiä kondensaattoreita käytetään ensisijaisesti verkoissa ja virtapiireissä väliaikaisina sähköenergian varastoina ja sen parametrit arvot puoltavatkin tätä tarkoitusta.

Superkondensaattorin etuja akkuun nähden ovat pidempi elinikä, huoltovapaus, suurempi tehotiheys ja lyhyt lataus/purkausaika. Sähköenergian varastoitumisen tärkein parametri on energiatiheys. Akut ovat toistaiseksi energiatihedeltään kymmenen kertaa superkondensaattoreita parempia.

7 Elektrodit

Superkondensaattoreita suunniteltaessa elektrodimateriaalin valinta on erittäin tärkeä tekijä, jotta saavutettaisiin parhaat mahdolliset sähköiset ominaisuudet. Kaksoiskerroksen varauksen varastointi perustuu pintaprosesseihin ja elektrodin pinnan ominaisuudet vaikuttavat merkittävästi kennon kapasitanssiin. Käytetyin elektrodimateriaali on hiili, johtavilla polymeereillä ja metallioksidoilla on myös saavutettu merkittäviä tutkimustuloksia. [10, s. 24; 16.]

Elektrodimateriaalin valinta vaikuttaa myös elektrolyytin valintaan, koska nämä yhdessä vaikuttavat saavutettavan ominaiskapasitanssin suuruuteen. Taulukossa 2 esitetään eräässä työssä erilaisilla elektrodi/elektrolyytti-kombinaatioilla saavutettuja ominaiskapasitansseja. [17.]

Taulukko 2. Elektrodi/elektrolyytti-kombinaatioiden ominaiskapasitansseja [13].

Elektrodimateriaali	Elektroditiheys (g/cm ³)	Elektrolyytti	Kapasitanssi (F/g)	Kapasitanssi (F/cm ³)
RuO ₂ (Hydrous)	2,0	H ₂ SO ₄	650	1300
Johtava polymeeri	0,7	orgaaninen	450	315
TiC (Particulate)	0,5	KOH	220	110
Hiilikangas	0,35	KOH	200	70
SiC (Particulate)	0,7	KOH	175	126
RuO ₂ (Anhydrous)	2,7	H ₂ SO ₄	150	405
Hiiliaerogeeli	0,6	KOH	140	84
Hiilijauhe	1,0	KOH	95	95

Hyvä elektrodi kestää monta sykliä (>10⁵) ja omaa pitkän ajan stabiilisuuden. Se ei saa hapettua eikä pelkistyä helposti sähkökemiallisesti elektrodin pinnalla. Sen on omattava suuri ominaispinta-ala (1 000–2 000 m²/g) ja hyvä kostuvuus, jolloin suotuisa elektrodi/liuotin rajapintakontaktikulma saavutetaan.

Elektrodin on oltava stabiili korkeampiin jännitteisiin kuin liuottimen (liittyen resistiivisyyteen hapetusta ja pelkistystä vastaan) eli materiaali ei saa olla rajoittava tekijä käyttöjännitteen valinnassa vaan käytetty liuotin, elektrolyytti. [15.]

Elektrodin huokosjakauman on oltava optimoitu maksimaalisella pinta-alalla. Todellisessa elektrodimateriaalissa ja kontakteissa on oltava mahdollisimman pieni ohminen resistanssi. Elektrodimateriaali on saatava kiinnittymään hyvin virrankerääjän pintaan siten, että ohmiset vastukset ovat mahdollisimman pienet. Tavallisin menetelmä on valmistaa elektrodi jauheista, joissa on mukana jokin sideaine tai aktiivihiilikankaista, joissa hiili on kuitua, kudottua kuitumatriisia. Myös hiiliaerogeeli ja amorfiset hiilet ovat vaihtoehtoisia menetelmiä. [15.]

7.1 Hiilielektrodit

Hiilielektrodeja voidaan valmistaa monista hiilen olomuodoista: jauheista, vaahdoista, kuiduista ja nanoputkista. Hiiltä on runsaasti saatavilla ja se on halpaa. Sitä käytetään elektrodimateriaalina superkondensaattoreissa suuren ominaispinta-alan vuoksi. [10, s. 24; 16.]

Aktiivihiilielektrodeilla on suuri ominaispinta-ala (1000–2000 m²/g), mikä mahdollistaa laaja pinta-alaisen kaksoiskerroksen syntymisen kennossa. Ominaiskapasitanssi ei kuitenkaan aina ole suoraan verrannollinen hiili-elektrodin pinta-alaan. Valmistusprosessi määrää todellisen hiili-elektrodin kaksoiskerroskapasitanssin. [10, s. 24; 15, s. 614.]

Hiilijauhe-elektrodeilla saavutetaan vesipohjaisissa elektrolyyteissä 75–175 F/g ja orgaanisissa elektrolyyteissä 40–100 F/g ominaiskapasitanssit. Hiilijauhe-elektrodien pienempi ominaiskapasitanssi johtuu siitä, että elektrodien pinta-alasta hyvin suuri osa on huokosia, joissa ei muodostu elektrolyytin pintakontaktia. Tämä on erityisen merkittävää orgaanisilla elektrolyyteillä, joissa suolojen ionikoko on suurempi kuin vesipohjaisilla. Hiilijauhe-elektrodien optimihuokoskoko on halkaisijaltaan 1 - 5 nm, mutta todellisuudessa huokosjakauma on laajempi.

Materiaaleissa, joissa on pienet huokokset (< 1 nm), kapasitanssi vähenee merkittävästi purettaessa komponenttia suuremmalla virralla kuin 100 mA/cm², etenkin käytettäessä orgaanisia elektrolyyttejä. Suuremmat huokoskoot omaavat materiaalit voidaan purkaa suuremmalla virtatiheydellä kuin 500 mA/cm² ilman, että tapahtuu kapasitanssin pudotusta. [11; 17.]

Elektrodimateriaalin huokosrakenne vaikuttaa sekä kapasitanssiin että resistanssiin. Aktivoitujen hiilimateriaalien käsittelyyn vaikuttaa elektrodin pinnan huokosrakenne, mikä vaikuttaa elektrolyytin kontaktiin elektrodin pinnalla huokosten kautta.

Elektrolyytin ionien liikkuvuus on erilaista huokosissa kuin itse elektrolyyttiliuoksessa, jolloin huokosen koolla on suuri merkitys. Jos huokoset ovat liian pienet estäen elektrolyytin ionien sisään pääsyn, estyy myös kaksoiskerroskapasitanssin syntyminen.

Huokoskoko pitää siis valita elektrolyytin mukaan sekä varmistaa huokosjakauman olevan optimaalinen elektrolyytin ioneille. Ominaiskapasitanssi riippuu sekä huokosjakaumasta että taajuudesta. [10, s. 25; 11.]

Elektrodin sähkönjohtavuus on erityisen tärkeää EDLC:n tehotiheydelle. Sähkönjohtavuus on kääntäen verrannollinen hiukkaskokoon. Tällöin materiaalilla, jolla on suuri pinta-ala ja siksi pieni partikkelikokojakauma, on suurempi resistanssi kuin materiaalilla, jolla on pienempi pinta-ala.

Tehotiheyttä voidaan parantaa käyttämällä aktiivihiliä, jossa on suuria huokosia, vaikka tämä voi rajoittaa energian varastointia pienemmän pinta-alan vuoksi. Sideaineen käyttö vaikuttaa myös sähkönjohtavuuteen siten, että teho paranee sideainepitoisuuden pienentyessä. [10, s. 26.]

Aktiivihilien lisäksi elektrodeja voidaan valmistaa hiiliaerogeeleistä. Aerogeeleit ovat suspensioita, joissa on hiilinanopartikkeleita geelissä. Niillä on korkea pinta-ala ja hyvä sähkönjohtavuus sekä niitä voidaan käyttää ilman sideaineita.

Aerogeeleillä on kapea huokoskokojakauma, joka voidaan säätää halutulle alueelle. Huokoskokojakaumaa säädetään esikäsittelyllä ja pienet partikkelit aikaansaavat laajan huokospinta-alan.

Hiiliaerogeeleit ovat kalliita materiaaleja. Nanoputket tarjoavat uuden mahdollisuuden hiilielektrodeille ja niiden parissa tehdäänkin tutkimustyötä. [10, s. 26–27; 16.]

7.2 Polymeeri-hiili-elektrodit

Polymeeri-hiili-elektrodit muodostavat pseudokapasitiivisen elektrodin. Ne sisältävät johtavaa polymeeriä ja aktiivihillettä, joka voi olla eri muodossa, kuten jauheena tai kuituna. Johtava polymeeri saattaa riittää sideaineeksi hiilen kanssa, mutta hiileen voidaan myös lisätä jotain sideainetta, kuten karboksimeetyliselluloosaa (CMC:tä). [18.]

Polymeerin sähkönjohtokyky riippuu sen molekyyliarakenteesta. Johdepolymeerien sähkönjohtokykyä voidaan muuttaa, jolloin ne alkutilassaan ovat eristeitä, mutta hapettamalla muuttuvat puolijohteiksi. Näin niiden sähkönjohtavuus kattaa erittäin laajan alueen. Johdepolymeerissä yhdistyy metallien ja puolijohteiden sähköiset ja optiset ominaisuudet polymeeristen materiaalien työstettävyyteen ja keveyteen.

Johtavat polymeerit varautuvat elektrodien redox-reaktiolla elektrolyytin ja sähkökentän vaikutuksesta. Hapetuksen tapahtuessa ionit siirtyvät polymeerin pääketjuun. Pelkistyksessä ionit vapautuvat takaisin liuokseen, elektrolyyttiin. [10.]

Johtavan polymeerifilmin varautuminen tapahtuu kauttaaltaan eikä vain pinnalta kuten hiilielektrodeilla. Tämä tarjoaa mahdollisuuden saavuttaa korkean tason ominaiskapasitanssi huokosiin hiilielektrodeihin verrattuna. Polymeerielektrodeilla on saavutettu korkeita energia- ja tehotehyyksiä.

Johtavien polymeerien etu hiilielektrodeihin verrattuna on niiden suuri sähkönjohtokyky varatussa tilassa, jolloin matalan sarjaresistanssin (ESR) saavuttaminen on mahdollista. Polymeerien muovailtavuusominaisuus tekee helpoksi valmistaa niistä ohuita kalvoja. [18.]

Johtavien polymeerien stabiilisuus saattaa rajoittaa niiden käyttöä elektrodimateriaalina, mitä ongelmaa ei esiinny lainkaan hiilielektrodeilla. Ongelmia tuottavat johtavan polymeerin turpoaminen ja kutistuminen, mikä aiheuttaa elektrodin hajoamisen. [10; 18.]

Polymeerielektrodeja voidaan valmistaa esimerkiksi polypyrrolista, polyasetyleenistä, polytiofeeneistä, polyaniliinista ja polyortotoluidiinista. Johtavien polymeerien sähkönjohtokyky on 1 – 100 S/cm ja polyasetyleenillä se on jopa 10^5 S/cm. [10; 15, s. 299.]

7.3 Virrankerääjä ja sideaineet

Elektronit täytyy saada siirtymään elektrodeille ja sieltä pois. Tätä varten käytetään virrankerääjää, jonka kautta siirrot onnistuvat. Virrankerääjällä täytyy olla hyvä sähkönjohtokyky ja sen täytyy kestää hyvin orgaanisia liuottimia. Materiaalilta vaaditaan myös stabiilisuutta, riittävää lujuutta, joustavuutta ja laajaa lämpötila-aluetta. Tämä rajaa käytettävissä olevat metallimateriaalit. Yleisesti virrankerääjänä käytetään alumiinia. Sillä on hyvä sähkön- ja lämmönjohtavuus, keveys, lujuus/paino-suhde ja korroosion kesto hapettavissa olosuhteissa. [11;12.]

Sideainetta käytetään superkondensaattoreissa sitomaan elektrodin jauhemainen hiili-materiaali paikoilleen. Käytettyjä sideaineita ovat polytetrafluorieteeni, polyvinyleenidifluoridi ja karboksimeetyliselluloosa (CMC). Sideaineen määrä voi vaihdella suurestikin elektrodeissa riippuen sideaineen ominaisuuksista. [18;19.]

CMC:ä voidaan käyttää sideaineena pseudokondensaattorin elektrodissa, jossa elektrodi on komposiittirakenne muodostuen polymeeristä ja aktiivihiielijauheesta, jonka sideaineena käytetään CMC:ä. Karboksimeetyliselluloosaa voidaan käyttää myös liimana, johon on sekoitettu aktiivihiielijauhetta, elektrodin ja virrankerääjän kiinnittämiseen. Tämä johtava liima elektrodin ja virrankerääjän välillä vähentää resistanssia elektrodin ja virrankerääjän kontaktissa.

Sideaineen merkitys elektrodissa on tärkeä, jotta saadaan hyvä partikkeli-partikkeli kontakti, suuri elektrodin tiheys ja riittävän luja mekaaninen kestävyys sekä hyvä sitoutuminen virrankerääjään. Kompaktin elektrodin rakenteen syntymiseen vaikuttaa sideaine. Sideaine luo partikkeli-partikkeli kontaktin ja sitoo hiilen virrankerääjään vaikuttaen elektrodin lujuuteen. Tästä seuraa stabiili ja matala ESR. Elektrodin lujuudella on sen elinikään suuri merkitys, sillä sen pitää kestää monta sykliä hajoamatta. [19.]

Sideaineen tärkeys tulee esille myös superkondensaattorin itsepurkautumisen kautta, johon vaikuttaa elektrodiin jäävä irtahiili. Irtahiili sekä muut epäpuhtaudet, jotka pääsevät elektrolyyttiin, aiheuttavat komponentissa jännitteen laskua sen ollessa varatussa tilassa. Tästä seuraa komponentin aikavakion huononeminen, koska kondensaattoriin varattu jännite alenee nopeammin. [13.]

8 Elektrolyytti

Elektrolyytin valinta on yhtä tärkeää kuin sopivan elektrodimateriaalin löytäminen. Valitulle elektrolyyttille täytyy myös pystyä valitsemaan siinä oikein toimiva erotin ionien siirtymiseen elektrodipinnoille. Saavutettavissa oleva superkondensaattorin kennojännite riippuu elektrolyytin hajoamisjännitteestä.

Elektrolyytti määrää mahdollisen energiatiheyden, joka riippuu käytetystä jännitteestä. Energiatiheys ja erityisesti teho määräytyy myös kennon sarjavastuksesta (ESR), mihin puolestaan vaikuttaa voimakkaasti elektrolyytin sähkönjohtavuus. Käytetyt elektrolyytit voivat olla orgaanisia tai vesipohjaisia suolaliuoksia. Myös kiinteitä elektrolyyttejä on käytetty, kuten Nafion-polymeeri. [5; 10, s. 32; 16.]

Orgaaniset elektrolyytit ovat yleisimmin käytettyjä niiden korkeamman hajoamisjännitteen vuoksi, mikä on tavallisesti 2,5 – 3,0 V:n alueella. Orgaanisen elektrolyytin resistiivisyys on suhteellisen suuri. Vesipohjaisilla elektrolyyteillä on matala hajoamisjännite, hieman yli 1 V, mutta niillä on parempi sähkönjohtokyky kuin orgaanisilla elektrolyyteillä. Orgaaninen elektrolyytti saavuttaa suuremman energiatiheyden, koska sillä on suurempi kennojännite kuin vesipohjaisella elektrolyytillä. Vesipohjainen elektrolyytti saavuttaa suuremman tehosiheyden, koska sillä on parempi sähkönjohtokyky. [5; 10, s. 52.]

Superkondensaattorin kapasitanssiin voidaan suuresti vaikuttaa elektrolyytin valinnalla. Kyky varastoida varausta riippuu ionien pääsystä elektrodin huokoiselle pinnalle, joka edellyttää optimaalista ionien ja huokosten kokoa. Elektrodi ja elektrolyytti valitaan yhdessä, sillä parhaan huokosjakauman elektrodin pinnalla määrää elektrolyytin ionien koko. [10, s. 33.]

Elektrolyytin sähkönjohtavuuteen vaikuttavat suolan tai hapon liukenevuus, dissosiaatioaste tai kationi-anioni-parien määrä liuoksessa, bulkkiliuottimen dielektrinen vakio ja liuenneiden molekyylien elektroniparien luovutus aika. Myös vapaiden, dissosioituneiden ionien liikkuvuus, liuottimen viskositeetti, vapaiden ionien solvataatio ja solvatoituneiden ionien säde, viskositeetin lämpötilakerroin ja ioniparien tasapaino ja liuottimen dielektrinen aikavakio vaikuttavat huomattavasti. [15, s. 347.]

8.1 Elektrolyytin koostumus

Elektrolyyttiliuokset koostuvat liuottimesta ja siihen liuenneesta suolasta. Puhtaat liuottimet (esimerkiksi vesi) johtavat usein huonosti sähköä, mutta siihen liuotetut suolat tekevät liuottimesta hyvin sähköä johtavan, kuten natriumkloridin vesiliuos. [14, s. 29; 15.]

Suoloista tetraetyyliammoniumtetrafluoroboraatti (TEABF₄) sekä monet muut tetraalkyyliammoniumfluoroboraatit ovat yleisimpiä. Kiinnostusta ovat herättäneet myös 1-etyyli-3-metyyli-imidatsolitetrafluoroboraatti (EMIBF₄), joka on huoneenlämpötilassa ionisena.

Yleisimpiä liuottimia ovat propyleenikarbonaatti (PC, C₄H₆O₃) ja asetonitrili (AcN, CH₃CN). Gammabutyrolaktonia (GBL) on paljon käytetty liuottimena. Kaupallisissa superkondensaattoreissa asetonitriliä pidetään propyleenikarbonaattia parempana liuottimena. Gammabutyrolaktonia ei ole yleisesti käytössä kaupallisissa superkondensaattoreissa. [15; 16; 20.]

Kahta eri suolaa voidaan yhdistää tiettyyn liuottimeen ja kahta eri liuotinta voidaan yhdistää keskenään. Näin voidaan säätää halutut ominaisuudet elektrolyyttille lisäämällä tai vähentämällä toisen liuottimen määrää seoksessa.

Etyleeni- ja dimetyylikarbonaatti (EC/DMC) liuottimia voidaan yhdistää keskenään (suhteessa 1:1, suolana 0,2 M LiBF₄) ja käyttää pseudokondensaattoreissa. Suolaa voidaan aina liuottaa jokin tietty maksimimäärä liuottimeen ja määrät ovat erilaiset eri suoloilla ja eri liuottimilla. [18; 20; 21.]

8.2 Elektrolyytin vastus

Elektrolyytin sähkönjohtokyky eli ionijohtavuus on merkittävää, sillä se vaikuttaa sisäiseen resistanssiin (ESR) ja tehoon. Sähkönjohtokyky merkitsee varauksen siirtymisnopeutta sähköistä potentiaaligradienttia pitkin. Suuri sähkönjohtokyky voidaan saavuttaa korkean liikkuvuuden ioneilla ja matalassa viskositeetissä, joka on liuoksen sisäinen kitka. [20.]

Elektrolyytin aiheuttama vastus (R) elektrodien välillä on osa ESR:ää ja se voidaan laskea yhtälöllä 26. Siihen vaikuttaa elektrolyytin ionijohtavuus, elektrodin pinta-ala sekä erottimen paksuus ja huokoisuus. [13.]

$$R = \frac{l}{\delta \epsilon^{1,5} A} \quad (26)$$

I on erottimen paksuus

δ on elektrolyytin ionijohtavuus

ϵ on erottimen huokoisuus

A on elektrodin pinta-ala

1,5 on huokoisen erottimen mutkittelevuuskerroin (vakio)

Ionijohtavuuteen vaikuttavat käytettävä liuotin ja suola sekä suolan pitoisuus ja lämpötila, joka vaikuttaa elektrolyytin viskositeettiin. Lämpötilalla on suuri vaikutus elektrolyytin johtavuuteen. [15.]

8.3 Erotin

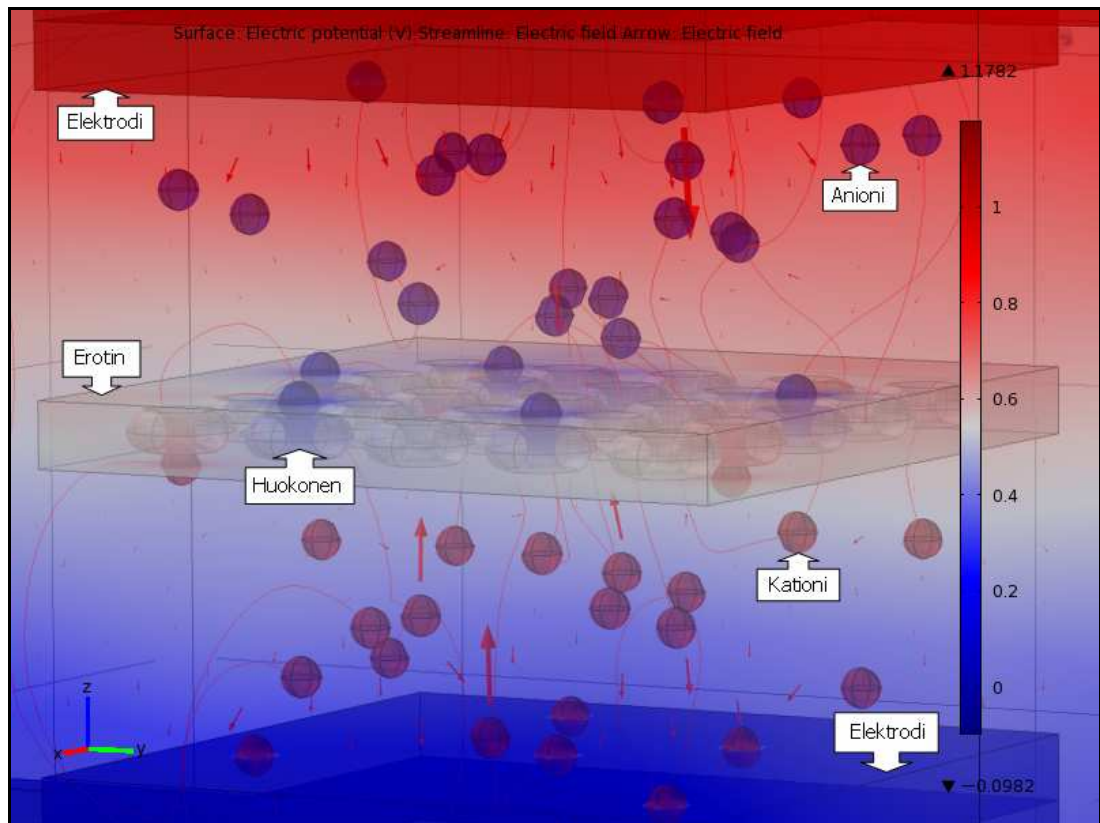
Erotin estää sähköisen kontaktin elektrodien välillä, mutta se läpäisee ioneja sallien ionisen varauksen siirtymisen puolelta toiselle. Organisisessa elektrolyytissä voidaan käyttää eristeenä polymeeriä tai selluloosaa. Vesipohjaisissa elektrolyyteissä käytetään yleensä keraamisia eristeitä tai lasikuitueristeitä.

Eroittimelta vaaditaan suurta sähköistä resistanssia ja hyvää ionista johtokykyä. Eroittimen täytyy myös olla mahdollisimman ohut. Eroittimet voidaan jakaa diafragmoihiin (mekaaniset virtausesteet) ja ionivaihtomembraaneihin (puoliläpäisevät ionivaihtokalvot).

Diafragamateriaaleina käytetään keraamisia materiaaleja (haponkestäviä), asbestia (sietää alkalia), sintrattua lasia ja huokoista muovia (esim. polyolefiinit ja PTFE). Diafragan tärkeimmät tekniset suureet ovat sen sähkönjohtokyky (tyypillisesti 3-5 kertaa elektrolyytin arvo) ja permeabiliteetti. [10; 14, s. 217–218.]

Ionivaihtomembraanit toimivat elektrolytti-ionien selektiivisinä erottimina. Kationivaihtomembraanit päästävät lävitseen vain kationeja ja anionivaihtajat vain anioneja.

Ionivaihtomembraanit ovat polyelektrolyyttejä, joissa polymeeriketjuihin on kiinnitetty dissosioituvia happamia ja/tai emäksisiä ryhmiä. Kationivaihtajissa nämä ryhmät ovat anionisia esim. sulfonaatti- tai karboksyylihapporyhmiä ($-\text{SO}_2^-$, $-\text{COO}^-$), joihin liuoksen kationit voivat kiinnittyä. Anionivaihtajissa nämä ryhmät taas ovat kationisia.



Kuva 28. Erottimen periaatemalli.

Kuvassa 28 on esitetty erottimen periaatteellista rakennetta ja toimintaa. Erottimen sisällä olevat huokokset esittävät ioninvaihtomembraaneja. Ioninvaihtomembraanit erottavat liuoksen ionit toisistaan niiden sähkövarauksen suuruuden ja etumerkin perusteella, mutta eivät salli varsinaista nestevirtausta kuten diafragmat.

Mekaaniselta rakenteeltaan homogeeniset membraanit tehdään yhdestä polymeeriseoksesta. Ne tehdään usein tukiverkolla, jotta niistä tulisi mekaanisesti kestävämpiä. Kehitys kulkee kohti homogeenisten membraanien käyttöä. [14, s. 217–218.]

Heterogeenisissä membraaneissa ioninvaihtorakenteita on seostettu jonkun termoplastisen muovin kanssa. Heterogeenisillä membraaneilla on suuri taipumus paisua elektrolyyttiliuoksissa niin, että tilavuus kasvaa jopa 20 % ja uusia huokosia muodostuu ioninvaihtorakeiden välistä.

Tärkeimmät ioninvaihtomembraaneja karakterisoivat suureet ovat niiden sähkönjohtokyky, ionien diffuusiokertoimet ja kuljetusluvut membraanissa, membraanin permselektiviteetti, mekaaninen permeabiliteetti, vesipitoisuus, osmoottinen permeabiliteetti ja mekaaninen kestävyys. Ioninvaihtomembraanien pinta-ala kohtainen resistanssi on tyypillisesti $10^{-3} - 10^{-4} \Omega \text{ m}^2$. [14, s. 217–218.]

Taulukossa 3 esitetään eräässä työssä käytettyjä kaupallisia erottimia. Yhden huokosen syvyys (T), erottimen huokoisuusprosentti (P), yhden huokosen koko (P.S.) ja kommentit materiaaleista (Comments) esitetään taulukossa.

Taulukko 3. Kaupallisia erottimia [3, s. 71].

Company	Product Name	T($\pm 2 \mu\text{m}$)	P(%)	P.S.	Comments
Celgard	2500 MM	25	55	$0,209 \cdot 0,054 \mu\text{m}^2$	porous polypropylene
Gore	EC	22	65	$0,1 \mu\text{m}$	hydrophobic
Gore	ED	26	62	$0,1 \mu\text{m}$	hydrophobic
Gore	EDG3	12	50	$0,1 \mu\text{m}$	hydrophobic
NKK	TF44-25	25	NA	NA	solvent spun sellulos
S. Gobain	NZA110	80	NA	NA	porous PTFE

Taulukossa 4 esitetään saman työn erotin/elektrolyytti-kombinaatioita ja niillä saavutettuja ominaiskapasitansseja.

Taulukko 4. Erotin/elektrolyytti-kombinaatioilla saavutettuja ominaiskapasitansseja [3, s. 75].

Erotin	Elektrolyytti	Kapasitanssi ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
EDG3	$\text{NaPF}_6 + \text{AN}$	77,683
ED	TEAP+PC	75,785
EDG3	BMIP	69,375
EDG3	BMIP	42,483
EC	TEAP+PC	36,883
EDG3	TEAP+PC	35,730

9 Työn tulokset ja tulosten käsittely

Insinööriyön toimeksianto oli kaksijakoinen. Ensinnäkin oli selvitettävä sähköenergian varastoitumista kondensaattoriin ja superkondensaattoriin. Toiseksi oli perehdyttävä uuteen ohjelmistoon, jolla sähköenergian varastoitumista mallinnettiin elektroniikan koulutusohjelman näkökulmasta.

9.1 Sähköenergian varastoituminen

Perinteisiä kondensaattoreita oli käsitelty eri ammattikurssien laboratoriotöissä. Niiden käyttö verkoissa ja virtapiireissä väliaikaisina sähköenergian varastoina oli siis entuudestaan tuttua.

Sähköenergia varastoituu perinteisiin kondensaattoreihin sähköstaattisilla ilmiöillä. Varastoitumista kuvaavia sähköopin perussuureita käsiteltiin nyt hieman erilaisin menetelmin, tietokoneavusteisilla mallinnuksilla ja simuloinneilla.

Häviötöntä levykondensaattoria simuloitiin tasajännitteellä ja häviöllistä kondensaattoria vaihtojännitteellä. 3D-malleilla kuvattiin sähköenergian varastoitumiseen liittyviä ilmiöitä perinteisissä kondensaattoreissa.

Superkondensaattoreiden käsittely ei kuulunut elektroniikan koulutusohjelmaan. Sähköenergian varastoitumista selvitettiin kirjallisten ja sähköisten lähteiden avulla.

Symmetrisissä superkondensaattoreissa sähkökemiallinen varaus muodostuu elektrolyytin ja elektrodin välille ohuella ionisoitujen molekyylien muodostamalla sähkökemiallisella kaksoiskerroksella. Varautuminen tapahtuu tasaisesti kummankin elektrodin pinnalle.

Pseudokondensaattorit ovat epäsymmetrisiä superkondensaattoreita. Niissä toinen elektrodi omaa suuremman kapasiteetin, jolloin elektrodit varautuvat epäsymmetrisesti toisiinsa nähden.

Pseudokondensaattorin rakenteesta saatava energia perustuu hapetus-pelkistys eli redox-reaktioon, jossa hapettava materiaali luovuttaa elektroneja ja pelkistyvä ottaa niitä vastaan, kuten akkujen toiminnassakin. Kyseessä on pseudokapasitanssi, jossa varauksen siirtyminen on riippuvainen jännitteestä. Varauksen siirto tapahtuu nyt redox-reaktiolla ja ionien adsorptiolla.

Sähköenergian varastoitumista sähköiseen kaksoiskerrokseen kuvattiin 2D-malleilla. Superkondensaattoreissa erimerkkisesti varautuneet ionit toimivat varauksen kuljettajina. Varauksen siirtoa huokoisen erottimen läpi elektrodipinnoille kuvattiin 3D-malleilla.

9.2 COMSOL Multiphysics – ohjelmiston käyttö

Käytettävissä olleesta ajasta johtuen ohjelmisto oli otettava suhteellisen nopealla aikataululla käyttöön. Kondensaattoreiden mallinnuksessa ja simuloinnissa oli apuna COMSOLin tutor-paketti.

Mallien muodostuminen oli selkeästi porrastettu ja jokainen mallinnuksen vaihe yksityiskohtaisesti ohjeistettu. Lopputuloksia voitiin esittää monipuolisilla suurekohtaisilla grafiikoilla.

9.3 Loppupäätelmät

Insinööriyössä selvitettiin sähköenergian varastoitumista kondensaattoriin ja superkondensaattoriin. Lisäksi tavoitteena oli ottaa käyttöön uusi mallinnus- ja simulointiohjelmisto.

Sähköenergian varastoituminen onnistuttiin selvittämään erittäin hyvin ja uuden ohjelmiston käyttöönotto onnistui nopeasti. Tuloksiksi saatiin sähköenergian varastoitumista kuvaavia 2D- ja 3D-malleja.

Työssä saavutettuja tuloksia voidaan käyttää pohjana superkondensaattoreita ja muita sähkökemiallisia energiavarastoja suunniteltaessa.

Lähteet

- 1 Lindell, Ismo. 2009. Sähkön pitkä historia. Helsinki: Otatieto.
- 2 Anttila, Anna-Maija, Karppinen, Maarit, Leskelä, Markku, Mölsä, Heini & Pohjakallio, Maija. 2003. Tekniikan kemia. Helsinki: Edita Publishing Oy.
- 3 Izadi-Najafabadi, Ali. 2010. Carbon Nanotubes and Polypyrrole Supercapacitors: Capacitance, Energy and Power. Saarbrücken: LAMBERT Academic Publishing.
- 4 Low Voltage Electrolytic Capacitor. 1957. Verkkodokumentti. US Patent Publication. <<http://ip.com/patent/US2800616>>. Luettu 14.4.2011.
- 5 Principles and applications of electrochemical capacitors. 2000. Verkkodokumentti. Electrochimica Acta. <http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/koetzcarlen.pdf>. Luettu 14.4.2011.
- 6 Electrolytic Capacitor Having Carbon Paste Electrodes. 1970. Verkkodokumentti. United States Patent Office. <<http://www.google.fi/patents?hl=fi&lr=&vid=USPAT3536963&id=gGZrAAAAEBAJ&oi=fnd&dq=11+D.+L.+Boos.+Electrolytic+Capacitor+Having+Carbon+Paste+Electrodes&printsec=abstract#v=onepage&q&f=false>>. Luettu 14.4.2011.
- 7 Capacitors. Operating principles, current market and technical trends. 1996. Verkkodokumentti. Journal of Power Sources. <http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TH1-46HFYRR-4&_user=10&_coverDate=06%2F30%2F1996&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=gateway&_origin=gateway&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1752334117&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=b143e6cc246b47abaf760a25cf005658&searchtype=a>. Luettu 14.4.2011.
- 8 Hautala Mikko & Peltonen Hannu. 2003. Insinöörin (AMK) Fysiikka osa I. Jyväskylä: Lahden Teho-opetus Oy.
- 9 Introduction To Capacitor Modeling. 2010. PDF-dokumentti. COMSOL AB. Luettu 16.3.2011.

- 10 Namisnyk, A.M. 2003. A survey of electrochemical supercapacitors technology. Bachelor of Engineering. Sydney University of Technology.
- 11 Review of Ultracapacitors Technologies for Vehicle Applications. 2001. Verkkodokumentti. University of California.
<http://pubs.its.ucdavis.edu/publication_detail.php?id=1033>. Luettu 18.4.2011.
- 12 Lindroos, V., Sulonen, M. & Veistinen, M. 1986. Uudistettu Miekk-ojan metallioppi. Keuruu: Otava.
- 13 Ketola, Tiia-Maaria Caroline. 2007. Superkondensaattorirakenteiden toiminta. Diplomityö. Tampereen Teknillinen Yliopisto.
- 14 Sundholm, Göran. 1987. Sähkökemia 502. Hämeenlinna: Otakustantamo.
- 15 Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. 1999. Verkkodokumentti. Conway B.
<http://www.google.com/books?hl=fi&lr=&id=8yvzlr9TqI0C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Electrochemical+Supercapacitors+Scientific+Fundamentals+and+Technological+Applications&ots=bZ5fKMawNB&sig=r7PHxBvFjGqeZ7xjoHwnB_YtDCE#v=onepage&q&f=false>. Luettu 20.4.2011.
- 16 Evaluation of nafion based double layer capacitors by electrochemical impedance spectroscopy. Journal of Power Sources. 2003. Verkkodokumentti. Lufrano, F., Minutoli, M. & Staiti, P.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775303005895>>. Luettu 22.4.2011.
- 17 Ultracapacitors. Why, how, and where is the technology. Journal of Power Sources. 2000. Verkkodokumentti. Burke Andrew.
<<http://escholarship.org/uc/item/9n905017>>. Luettu 5.5.2011.
- 18 Polymer-based supercapacitors. Journal of Power Sources. 2001. Verkkodokumentti. Arbizzani Catia, Mastragostino Marina & Soavi Francesca.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775301006139>>. Luettu 9.5.2011.

- 19 Electrochemical characteristics of electric double layer capacitors with sheet type polarizable electrode. Journal of Power Sources. 2007. Verkkodokumentti. Kim H., Kim I., Moon S. & Yang S.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306024529>>. Luettu 11.5.2011.
- 20 Physical and electrochemical properties of quaternary ammonium bis(oxalato)borates and their applications to electric double-layer capacitors. Electrochimica Acta. 2006. Verkkodokumentti. Ebina T., Ishizawa S., Nanbu N., Sasaki Y. & Uno H.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606004208>>. Luettu 17.4.2011.
- 21 γ -Butyrolactone-acetonitrile solution of triethylmethylammonium tetrafluoroborate as an electrolyte for double-layer capacitors. Journal of Power Sources. 2004. Verkkodokumentti. Ding M., Jow T., Xu K. & Zheng J.
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304006949>>. Luettu 20.3.2011.
- 22 History 60. Lecture 14. Electricity and Magnetism. 2008. Verkkodokumentti. University of California. Department of History.
<<https://eee.uci.edu/clients/bjbecker/RevoltngIdeas/lecture14.html>>. Luettu 24.4.2011.
- 23 Static Generator. Electric Blue Sparks. 2004. Verkkodokumentti. PIRA Webring.
<<http://www.alaska.net/~natnkell/staticgen.htm>>. Luettu 27.3.2011.
- 24 The History of Electrostatic Generators. 2003. Verkkodokumentti. Gramatke H.P.
<<http://www.hp-gramatke.net/history/english/page4000.htm>>. Luettu 19.4.2011.
- 25 Illustrated Natural Philosophy. The charm of 19th century scientific illustrations. 2006. Verkkodokumentti. N. Zeldes.
<<http://www.nzeldes.com/Miscellany/Ganot.htm>>. Luettu 28.4.2011.
- 26 Daniell Cell Clipart. 2009. Verkkodokumentti. Florida's Educational Technology Clearinghouse. <http://etc.usf.edu/clipart/61100/61137/61137_Daniell.htm>. Luettu 5.4.2011.
- 27 COMSOL booklet. The unifying simulation environment. 2011. PDF-dokumentti. COMSOL AB. Luettu 14.5.2011.

- 28 COMSOL. Yritys. 2011. Verkkodokumentti. COMSOL AB.
<<http://www.comsol.fi/company/>>. Luettu 15.5.2011.
- 29 Battery and Energy Technologies. 2005. Verkkodokumentti. Electropaedia.
<<http://www.mpoweruk.com/performance.htm>>. Luettu 19.3.2011.
- 30 Kumpi on parempi, akku vai kondensaattori? Superkondensaattori iskee moneen sovellukseen. 2005. Verkkodokumentti. Proessori.
<<http://www.proessori.fi/linkit/default2.asp?id=4180>>. Luettu 24.4.2011.
- 31 Energian varastoinnin nykytila. 2003. Verkkodokumentti. VTT. Alanen Raili, Hukari Sirpa, Koljonen Tiina & Saari Pekka.
<<http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2199.pdf>>. Luettu 16.4.2011.
- 32 Wikipedia. Kondensaattori. 2011. Verkkodokumentti. Wikimedia Foundation.
<<http://fi.wikipedia.org/wiki/Kondensaattori>>. Luettu 8.4.2011.