

Superkondentsagailuak: energia biltegitratzeko gailuak

(Supercapacitors: Energy storage systems)

*Jon Ajuria, Edurne Redondo, Eider Goikolea**

CIC Energigune, Albert Einstein 48, Arabako Parke Teknologikoa,
Miñao Gutxia 01510 Araba

* egoikolea@cicenergigune.com

DOI: 10.1387/ekaia.17206

Jasoa: 2016-06-27

Onartua: 2016-10-26

Laburpena: Lan honetan superkondentsagailuen esparruan energia biltegitratzeko zenbait teknologiaren berri laburra emango dugu, beren funtzionamenduarekin batera. Hainbat superkondentsagailu motaren azterketa egin dugu, bai ikerketa, bai aplikazioen ikuspuntutik; gainera, aztergai hartuko ditugu konfigurazio bakoitzaren abantailak eta desabantailak eta propietateak, hala nola, gainazal azalera espezifikoak, kapazitantzia eta energia eta potentzia dentsitateak. Azkenik, CIC Energiguneren superkondentsagailuen inguruan zenbait ikerketa lerrotan lortutako azken emaitzak aurkeztu ditugu.

Hitz gakoak: Superkondentsagailuak, litio ioiko kondentsagailuak, EDLC, pseudo-kondentsagailuak, ikatz aktibatuak, ikatz gogorrak.

Abstract: In this review, technologies and working principles of different supercapacitors are explained. The most important supercapacitor types are discussed from both research and application perspectives, pointing out advantages and drawbacks of each configuration together with brief explanations of their properties, such as specific surface area, capacitance and energy and power density values. Finally, state of the art results of activities held at CIC Energigune within the different supercapacitor research lines are provided.

Keywords: Supercapacitor, lithium ion capacitor, EDLC, pseudocapacitor, activated carbon, hard carbon, manganese oxide.

1. SARRERA

XX. mendean munduko biztanleria bikoiztu egin da, baina erregai fosiletan oinarrituriko energia-konsumoa aldiz, hirukoiztu egin da [1]. Are

gehiago, egungo energia globalaren ereduak erabat baldintzatzen ditu herrialdeen gizarte, ekonomia eta ingurumen arloko ezaugarriak. Parisko Klimaren Goi Bilerak argi esan zuen: erregai fosiletan oinarrituriko energia-ekoizpenerako ereduak eragin zuzena du klima-aldaketan, berotegi-efektuko gas isurien ondorioz; hori dela eta, egungo energia eredu ingurugiroarekiko jasangaitza da [2]. Hortaz, ezinbestekoa da energia berriztagarrietan oinarrituriko energia-eredu alternatibo bat garatzea, berandu baino lehen ahalbidetu behar delako gizarte eta ekonomia-arloaren eta ingurumenaren arteko oreka jasangarria.

Energia berriztagarrietan oinarrituriko energia-ekoizpenerako eredu bat garatzeko ordea, badaude gaintitu beharreko hainbat muga, bai teknologiaren ikuspegitik eta bai eskuragarritasunaren aldetik ere. Jakina da energia-iturri berriztagarriak ezjarraiak direla, eta beraz une jakin batean dagoen eguzkiaren, haizearen edo uraren erabilgarritasunaren arabera-koa izango da energia-sorrera. Muga hau gaintitzeko behar-beharrezkoa da energia biltegitratzeko sistema eraginkorrak izatea, soberan sorturiko energia metatu ahal izateko eta energia sortzerik ez dagoenean energia-hornidura bermaturik izateko. Hori dela eta, azken urteotan interes handia sortu da zenbait energia-biltegitratze motaren garapenean. Komunitate zientifikoak bateria edo kondentsagailu elektrokimikoen garapenera zuzendu du bere jakin-mina azken hamarkadetan, beti ere hainbat aplikazioen ezaugarrietatik abiatuta.

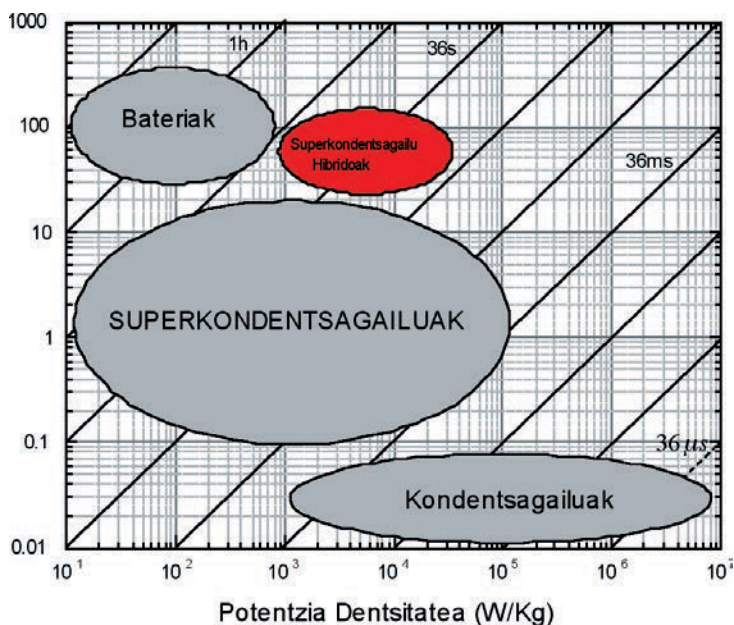
Bateriek ahalmena dute superkondentsagailuak baino energia dentsitate handiagoak biltegitratzeko, baina tamalez, eskain dezaketen potentzia oso txikia da; gainera guztiz itzulgarriak ez diren erreakzio kimikoen bitartez gertatzen denez biltegitratze prozesua, gailu hauen biziraupena ere ez da jasangarria. Bestalde kondentsagailu elektrokimiko edo superkondentsagailu izenekoak indarra hartzen ari dira azken urteotan, potentzia handia eta biziraupen luzea dutelako; ezaugarri horiei esker, aukera egon da energia-metaketa eraginkorragoko teknologiak garatzeko [3]. Horrela ba, lan honetan berrikusi egingo ditugu hainbat superkondentsagailu mota, eta funtzionamenduak eta aurrerapenak.

2. ENERGIA ELEKTRIKOA BILTEGITRATZEKO GAILUAK: KONDENTSAGAILU ELEKTROKIMIKOAK ETA BATERIAK

Kondentsagailuek bateriek baino milaka aldiz handiagoak diren potentzia balio altuak eman ditzakete [4]. Hala ere, bateriek baino ehundaka aldiz txikigoa den energia meta dezakete, eta gailu hauek energia dentsitate txikia baina potentzia piko altuak behar dituzten aplikazioetarako dira egokiak: ibilgailu elektrikoek *start-stop* sistemak, igogailuak, sistema mikroelektronikoak edo ordenagailuen memoriak besteak beste [5].

Kondentsagailu elektrolitikoak izan dira historian ezagutu diren lehenengo kondentsagailuak. Hastapenezko ikerketak lehenagokoak badira ere, 1896. urtean K. Pollakek «Elektrischer Flüssigkeitskondensator mit Aluminium elektroden» patentea lortu zuen elektrolito neutroa erabiltzen zuen kondentsagailu polarizatu bat oxido-geruza batekin konbinatzeko ideian oinarriturik [6]. Mota hauetako kondentsagailuek, oso potentzia altuak emateko ahalmena daukate, $> 10 \text{ kW kg}^{-1}$, baina energia metatzeko gaitasun oso txikia daukate, 1. irudian ikus daitekeen bezala.

1950eko hamarkadan General Electric enpresako ingeniariak ikatz porosoak erabiltzen hasi ziren elektrodo bezala, eta ondorioz 1957. urtean H.E. Beckerrek lehenengo superkondentsagailua patentatu zuen: «Low voltage electrolytic capacitor with porous carbon electrodes», hau da, porodun ikatzean oinarrituriko tentsio baxuko kondentsagailu elektrolitiko [7]. Superkondentsagailuek erantzuna eman diezaiekete kondentsagailu elektrolitikoak baino potentzia balio txikiagoei, baina energia dentsitate askoz handiagoa pilotzen dute ordea, eta kondentsagailu eta baterien arteko erdibidea dira (1. irudia). Bateria eta kondentsagailu ezberdinen energia potentziaren ezaugarriak *Ragone Plot* deituriko grafikan laburbildu ohi dira. Bertan, energia dentsitatea potentzia dentsitatearekiko irudikatzen da, gailuen deskarga denbora linea diagonaletan erakutsiz.



1. irudia. Ragone Plot, hau da, energia biltegitzeko erabiltzen diren sistemen konparaketa, energia eta potentzia dentsitatearen arabera.

Hala ere, energia biltegitratzeko gailuak ez dira ebaluatzen eman ditza-
keten energia eta potentzia balioengatik bakarrik. 1.taulan ikus daitekeen
bezala, beste hainbat faktore guztiz erabakiorrak dira, gailu hauen erabilera
aukeratu eta merkaturatzeko bideragarritasuna ahalbideratzeko orduan: adi-
bidez karga eta deskarga-denborak, erabilera-tenperatura, edo segurtasuna
edo bizitza-zikloa eta kostua.

1. taula. Energia metatzeko teknologien arteko aldarapena [8].

Ezaugarriak	Kondentsagailua	Superkondentsagailua	Bateria
Lan-tentsioa (V)	1	2.7	3.6
Energia Espezifikoa (Wh kg ⁻¹)	< 0.1	1-10	10-100
Potentzia Espezifikoa (W kg ⁻¹)	> 10000	500-10000	< 1.000
Deskarga-denbora	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ s	< 10 s	1-10 h
Karga-denbora	10 ⁻⁶ -10 ⁻³ s	< 10 s	>1-10 h
Efizientzia koulombikoa (%)	100	85-98	70-85
Erabiltze-T (°C)	-40+85	-40+85	-20+65
Bizitza-zikloa	∞	> 500.000	1.000
Biltegitratze-mekanismoa	Fisikoa	Fisikoa-gainazal kimika	Kimikoa
kWh Prezioa (\$)	—	10.000	1.000

Esan beharrekoa da superkondentsagailuak, bateriak ez bezala, segun-
dotan deskargatu ez ezik segundotan ere kargatu daitezkeela. Ezaugarri hau
oso garrantzitsua da energia berreskuratzekeko sistemetan, adibidez balazta-
tze-energia berreskuratzen duten ibilgailu edo igogailu elektrikoetan. Era
berean, superkondentsagailuek ahalmena dute muturreko tenperatura baxu
eta altuetan ere potentzia altuak emateko. Ezaugarri honek oso erakargarri
bilakatzen ditu muturreko baldintzak pairatzen dituzten aplikazioetarako,
esate baterako, industria aeroespazialerako. Nolanahi ere, funtzionamen-
duaren aldetik superkondentsagailuek ere badituzte ahuleziak, eta lan-ten-
tsioa da garrantzizkoena. Baterietan lan-tentsioa 4 V-tik gertu dagoen bitar-
tean superkondentsagailuetan 3 V-ra mugatzen da gehienez ere, eta honek
energia dentsitatea mugatu egiten du. Izan ere, superkondentsagailuetan
honelako E energia dugu:

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \quad (1)$$

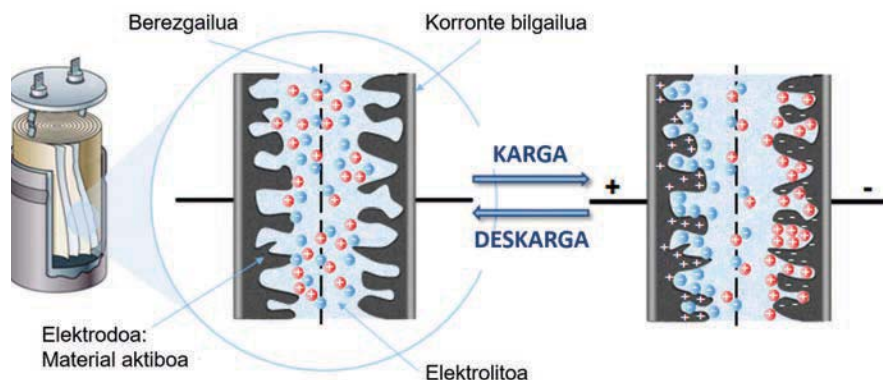
C, sistemaren kapazitantzia eta V sistemaren tentsioa izanik.

Merkaturatzeko unean, biziraupen luzea dute superkondentsagailuek
ezaugarriarik erakargarriena. Bateriek energia prozesu kimiko itzulezinen
bidez metatzen dute energia, baina superkondentsagailuek erabat itzulg-

riak diren prozesu fisikoak erabiltzen dituzte, kargak elektrodoen gainazalean adsorbatuz. Honela, ekidin egiten da erredox erreakzioetan oinarrituriko karga eta deskarga prozesuetan ohikoa den hantura, eta horrela egonkortasun mekanikoa bermatzen da eta miloika zikloraino luzatzen da gailuaren biziraupena. Era berean, segurtasun arloan ere bateriak baino seguruagoak dira superkondentsagailuak, beren funtzionamendua ez baita metalen erreakzio kimikoetan oinarritzen eta, ondorioz, ez dute metalak gainazalean ezartzeko arriskurik pairatzen. Baterietan ordea, metalen deposizioa da degradazio prozesu garrantzitsuena eta era berean arriskutsuena, zirkuitu laburrak eta energia ugari aska ditzaketen eta kontrolaezinak diren erreakzio kimikoak eragin baititzakete.

3. SUPERKONDENTSAGAILUAK: MOTAK, FUNTZIONAMENDUA ETA IKERKUNTZA-ESPARRU HONEN EGOERA

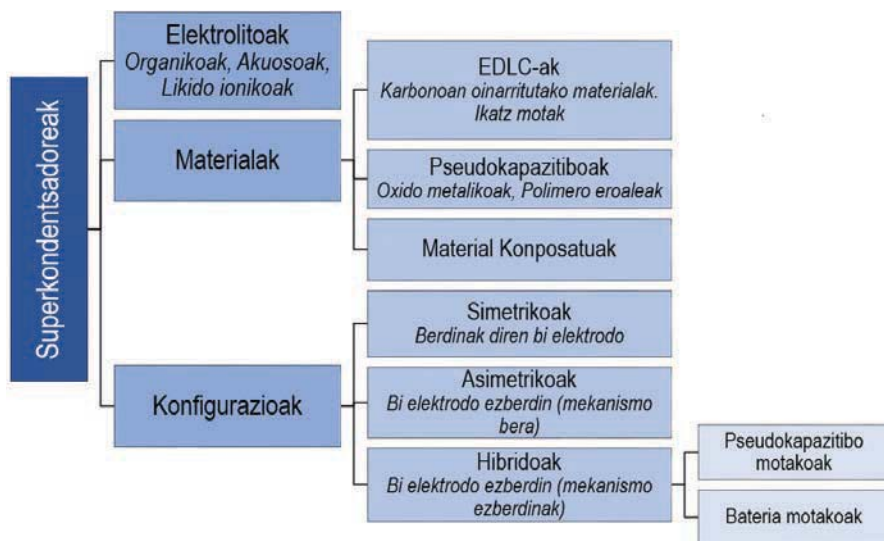
4. irudian ikus daiteke superkondentsagailu baten irudi bakuna. Sistema hauek bi elektrodo dituzte, elektrolitoz bustitako bereizgailu batez bananduta. Bereizgailuak mintz ionikoaren funtzioa bete behar du, eta hortaz, eroankortasun ioniko handia izan behar du ioien transferentzia bermatzeko. Aldi berean, ahalik eta lodiera txikiena izan behar du, ioien difusio-erresistentzia minimizatu eta gailuaren efizientzia maximizatzeko. Azkenik, erresistentzia elektriko oso altua ere izan behar du isolatzaile elektriko gisa jarduteko, eta horrela gailuan zirkuitu laburrak ekiditeko. Oro har, bereizgailu polimerikoak edo paperezkoak erabiltzen dira elektrolito organikoetan, eta beira-zuntza edo bereizgailu zeramikoak elektrolito akuosoan. Elektrolitoaren aukeraketak gailuaren lan-tentsioa eta serieko erresistentzia baliokidea (ingelesez *equivalent series resistance*, ESR) definituko ditu, funtsean sistemaren energia eta potentzia. Alde batetik, elektrolitoak elektrodoe-



2. irudia. Superkondentsagailuaren funtzionamendu-mekanismoaren eskema.

kiko aurkezten duen deskonposizio-tentsioak mugatuko du gailuaren lan-tentsioaren leihoa. Bestalde elektrolitoaren eroankortasunak baldintzatu egingo du gailuak aurkezten duen ESRa. Elektrolito organikoek 3 V-ko lan-tentsioa eman dezakete baina eroankortasun mugatua daukate [9]. Elektrolito akuosoek, aldiz, eroankortasun oso altua daukate baina lan tentsioa 1 V-ra mugatua [10]. Ondorioz, elektrolito akuosoa erabiltzen duten superkondentsagailuek energia dentsitate baxuagoak baina potentzia dentsitate altuagoak aurkezten dituzte. Bestalde, elektrolito organikoaren aldean fabrikazio errazagoak dira eta biziraupen handiagoa daukate.

Gailua osatzen duten elektrodoen aukeraketaren arabera, energia metatzeko mekanismoa ezberdina izango da eta, ondorioz superkondentsagailu mota ezberdinak izango ditugu, 3. irudian ikusten den bezala.



3. irudia. Superkondentsagailuen sailkapena [11].

Geruza bikoitzeko superkondentsagailuak, ingelesezko EDLC akronimoaz ezagutzen dira (*Electrical Double Layer Capacitor*). Mota honetako superkondentsagailuak karbonoan oinarritzen diren, gainazal azalera espezifiko handia ($> 1.000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) duten eta nanoporotsuak diren materialez eraturiko elektrodotan oinarritzen dira. Kondentsagailu baten energia-metaketa elektrodoen kapazitatearekiko proportzionala da, eta kapazitatea materialen gaianazalaren azalarekiko proportzionala denez, EDLC motako superkondentsagailuek kondentsagailu arruntek baino energia dentsitate altuagoak metatzeko ahalmena dute. [12]. Pseudokapazitoreak ordea polimero eroaleetan edo oxido metalikoetan oinarritzen dira. Material hauek

prozesu elektrostático eta pseudokapazitiben konbinazioaren bitartez metatzen dute energia. Mota honetako superkondentsagailuak EDLC-ak baino energia handiagoak meta ditzakete, gainazalean gertatzen diren errebox erreakzio azkarretan oinarritzen baitira kargak metatzeko prozesuak. Nahiz eta errebox erreakzioak materialetan bertan izan beharrean materialen gainazalean gertatu, erreakzio hauek elektrodoen bolumenean eraldaketak eragiten dituzte eta ondorioz, egonkortasun-mekanikoari eragiten diote; horrela ba, EDLC-ek baino biziraupen laburragoak dituzte [13].

Azken hamarkadan etorkizuneko energia-bilgailu bezala aldarrikatu dira superkondentsagailu hibridoak. Hauek batera erabiltzen dituzte EDLC motako elektrodo bat eta elektrodo pseudokapazitibo edo bateria motako elektrodo bat, superkondentsagailu eta baterien ezaugarri onenak elkartzeko asmoz / (ikus 4. atala) [14, 15]. Hurrengo azpiataletan superkondentsagailuetan erabilitako material motak eta CIC Energiguneren garaturiko gailuen azken emaitzak aztertuko ditugu.

3.1. Geruza bikoitzeko superkondentsagailuak

Geruza bikoitzeko kondentsagailu elektrokimikoez elektrostátikoki gorde dezakete karga, material aktiboaren gainazalean elektrolitoko ioien adsortzio itzulgarriaren bitartez. Elektrolito organikoak dira merkatuan gehien erabiltzen direnak, tentsio-leiho zabalak jasan ditzaketelako, eta ondorioz, energia dentsitate altuagoak lor daitezkeelako (1. Ekuazioa).

Behin erabilpen tentsio-leihoa definiturik elektrolitoaren aukeraketaren bidez, energia handitzeko estrategia materialen kapazitantzia handitzean oinarritzen da. Horretarako, beharrezkoak dira elektrokimikoki egonkorak eta gainazal irisgarri handiko materialak. Kapazitantzia, C , Helmotzen araber honela definitzen da:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2)$$

non, ϵ_r elektrolitoaren konstante dielektrikoa, ϵ_0 konstante dielektrikoa hutsean, d geruza bikoitzaren lodiera efektiboa (kargen arteko distantzia), eta A elektrodoaren gainazala diren.

Superkondentsagailuetan material aktibo bezala frogatu dira ikatz aktiboak (ingelesez *activated carbon*, AC), karburoetatik eratorritako ikatzak, ikatz oihalak, fibrak, nanotutuak, kipula motako ikatzak eta nanoadarrak, baina AC-ak dira merkatuan gehien erabiltzen direnak, ekoizpen kostua baxua dutelako eta hondakin organikoetatik lor daitezkeelako; adibidez koko edo banana-azaltetik lor daitezke[16]. Gainera, aktibazio prozesuak, ahalbidetzen du materialaren gainazal espezifikoa handitzea eta poroen tamaina zabaltzea.

Nahiz eta gainazal espezifikoak eta kapazitantziak ez duten zertan zuzenki loturik egon, orokorrean aktibazioaren bitartez eletrolitoaren ioien tamainako poroak lor daitezke; azalera horrek elektrosortzioaren parte hartuta, kapazitantzia handitzea ahalbidetzen du. Baina kontutan eduki behar da gainazala asko handituz gero, ikatzen dentsitatea txikitu egiten dela eta honekin batera potentzia eta energia bolometrikoari ere gauza bera gertatzen zaiela. Honez gain, materialen beste ezaugarri batzuek ere zeregin handia daukate superkondentsagailuen funtzionamenduan: poroen itxurak, gainazaleko talde funtzionalek, konduktibitate elektrikoak, etab.

Orokorrean, IUPACen arabera (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) poroak hiru taldetan sailkatu daitezke geruza bikoitze superkondentsagailuetan: makroporoak (50 nm baino handiagoak), mesoporoak (2 eta 50 nm bitartekoak) edo mikroporoak (2 nm baino txikiagoak) [17]. Porositatea zehazteko hainbat metodo erabil daitezke: besteak beste gas-adsortzioa, inmertsio-kalorimetria eta X izpien edota neutroien dispersioa; eta kontutan hartu behar da askotan material baten poroak ez direla tamaina bakar batekoak, eta tamaina-banaketa bat dutela, batzuetan estuagoa eta beste batzuetan zabalagoa. Erraz uler daiteke gailu egokia diseinatzeko ezinbestekoa dela porositatea aztertzea, materialen porositatearen arabera elektrolito bat edo bestea izan daitekeelako egokiena.

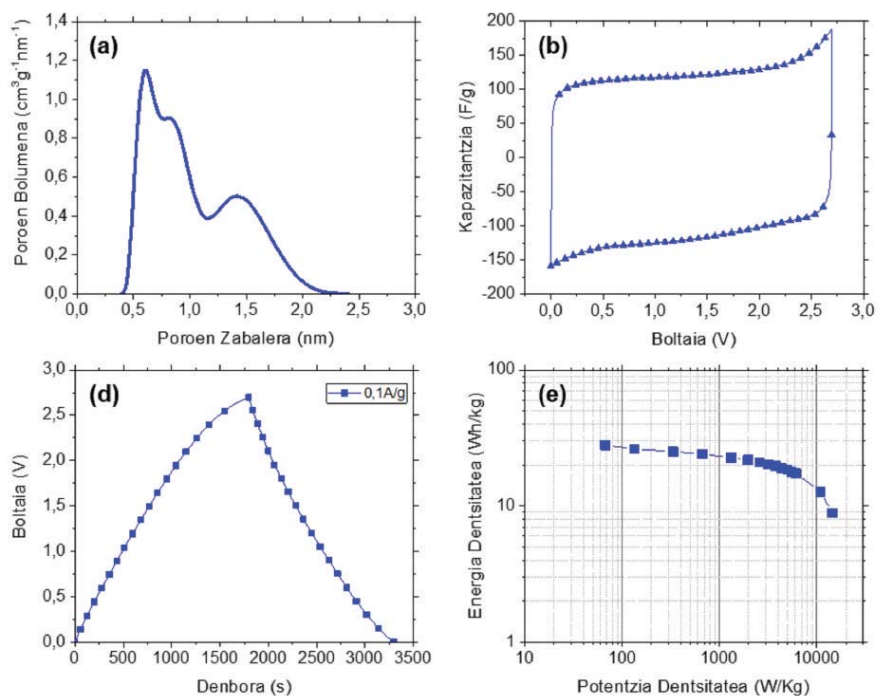
Alde batetik, poroen tamaina txikiegia bada, material horrek daukan gainazal espezifikoa ez da guztiz erabilgarria izango eta *sieving effect* edo baheketa-efektua deritzona gerta daiteke [18]. Honek esan nahi du ioien tamainaren eta poro-tamainaren arteko adostasunaren arabera ioiak selektiboki elektrosorbata daitezkeela. Elektrosortzioarako lehentasunak ikus daitezke, tamainaren arabera ez ezik, ioien forma geometrikoaren arabera (planarrak edo esferikoak, adibidez) eta poroen itxuraren arabera ere (pitza-dura formakoak edo forma zilindrikoak, kasuak kasu). Horrez gain, badi-rudi ioiak solbatazio-geruzarik gabe edo partzialki solbatatuta ere adsorbetzen direla, baina ikerlarien artean ez dago oraindik erabateko adostasunik kontu honen inguruan [19].

Kontutan hartu beharreko parametro bat da era berean poroen saturazioa. Izan ere, gerta daiteke poroen tamaina ioietarako egokia izatea, baina hala ere gainazal irisgarria nahikoa ez izatea karga asko gordetzeko. Ondorioz, tentsioan aurrera joan ahala kapazitantzia jaiste gerta daiteke [20].

Azkenik, ioien distortsioa, insertzioa/interkalazioa eta harrapaketa gerta daitezke material porodunetan ere. Poroak ioiak baino apur bat txikiagoak izan daitezke, baina hala ere, ioi organikoek konformazio desberdinak izan ditzakete, eta tortsiona daitezke poroetan zehar sartzeko. Halaber, ikusi da poroak dilata daitezkeela zenbait kasutan.

Hau guztia kontutan izanik, CIC Energiguneren birziklaturiko oliba-
hezurrak erabili ditugu, geruza bikoitzeko superkondentsagailuetan az-
ken belaunaldiko AC-ak integratzeko. Honela, merkatuko produktuetan
erabiltzen den NEt_4BF_4 (tetraetilamonio tetrafluoratoa) elektrolitoaren
ioien tamainara espezifikoki doitu diseinatu dira, eta 0.5-2 nmko poro
banaketa lortu da (4.a irudia). Ikatz hauek dituzten superkondentsagai-
luek merkatuan dauedenak baino ezaugarri hobekak dituzte. Izan ere,
 $\sim 120 \text{ F g}^{-1}$ ko kapazitate balio altua lortzen dute. Superkondentsagailu
hauen boltametria ziklikoen profila errektangularra da (4b. Irudia), joka-
bide kapazitiboaren erakusgarri. Era berean, karga eta deskarga-profilak
simetrikoak dira (4d. Irudia),

Hori oso ohikoa da sistema hauetan, eta *Ragone Plot*-ean ikus daitekeen
moduan, 30 Wh kg^{-1} -ko energia dentsitate maximoa eman dezakete 25 mi-
nutuko deskarga-denboran, eta 16 kW kg^{-1} -ko potentzia dentsitate maximoa
3 segundoko deskarga denboran (4e. Irudia). Balio hauek material aktiboa-
rekiko neurtuak dira. Kontutan izan behar da merkatu-gailu batean ordea,
material aktiboa gailu osoaren pisuaren laurdena/bostena baizik ez dela.



4. irudia. a) Oliba AC-aren poro-tamainaren banaketa. b) AC-ren boltametria ziklikoa. d) EDLC-aren karga-deskarga profila 0.1 A g^{-1} -an. e) EDLC-aren *Ragone Plot*-a.

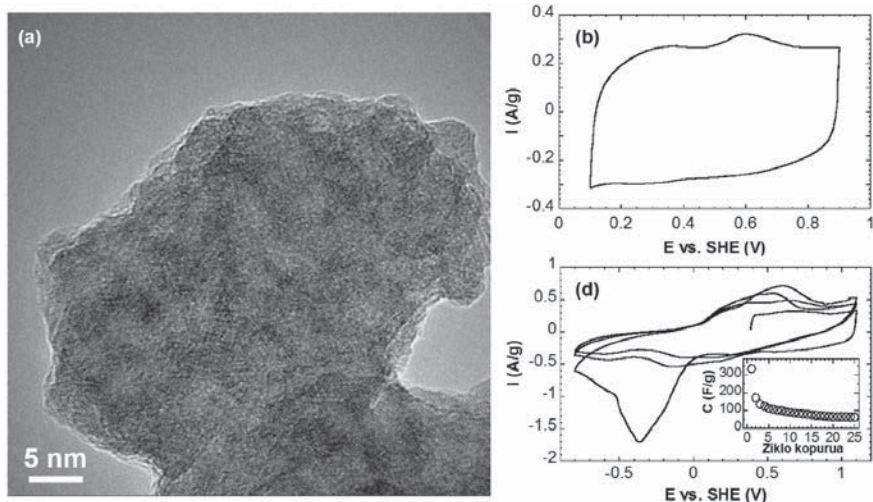
3.2. Pseudokapazitoreak

Geruza bikoitzeko kapazitantzia elektrokimikoaz gain, pseudokapazitantziaz ere balia gaitzke superkondentsagailuetan energia dentsitate altuagoak lortzeko. Pseudokapazitantzia karga gordetzeko mekanismo faradikoa da, gainazalean edo gainazaletik hurbil gertatutako erreakzio itzulgarri azkarretan oinarrituta. Elektrodo/elektrolito interfasean gertatzen den karga-transferentzia da, eta material bezala erabiltzen dira polimero eroaleak, trantsizio metalen oxidoak, heteroatomoz aberastutako ikatzak edota hidrogenoa elektrosorbatuta daukaten ikatz mikroporosoa.

Pseudokapazitantzia erredox prozesu azkarren bidez baliatzen den arren, erantzun elektrikoa geruza bikoitzeko kapazitantziaren berdina da, hots, karga-egoera eten gabe aldatzen da potentzialarekin batera, eta horregatik bereizten da baterietatik [13].

Gaur egun rutenio oxidoa (RuO_2) da pseudokapazitantzia baliorik altuenak aurkezten dituen oxidoa, ($\sim 700 \text{ F g}^{-1}$ ingurune azidoan, AC-ek $100\text{-}150 \text{ F g}^{-1}$) [21].

Emaitzak onak dira beraz, baina aplikazio militar eta medikuntzara mugatu da bere erabilera, oso garestia delako. MnO_2 manganeso oxidoa, merkeagoa da, eta nahiz eta rutenio oxidoak baino kapazitantzia balioak baxuagoak izan, bera da alternatiba gisa gehien aztertu izan den oxidoa. CIC Energi-guneren ere, MnO_2 -k superkondentsagailuetan erabiltzeko duen ahalera az-



5. irudia. a) MnO_2 konposatuaren TEM irudia b) Birnesita motako MnO_2 konposatuaren voltamperometria ziklikoak (a) $0.1\text{-}0.9 \text{ V}$ eta d) $-0.8\text{-}1.1 \text{ V}$ -ra (vs. SHE, hidrogenozko elektrodo estandarra) eta 2 mVs^{-1} -ra neurtuak¹².

tertu izan dugu, sintesi modu berriak erabiliz [22]. 5a. irudian ikus daiteke poliol-metodoaren bidez prestatutako MnO_2 partikulen TEM mikrografia (*Transmission electron microscopy*, euskaraz transmisioko mikroskopia elektronikoa). Ohiko potentzial-leihoan neurtzen denean (5b. irudia) bere erantzun elektrokimikoa AC-en oso antzekoa da, eta leihoa zabaldu egiten denean (5d. irudia), erreakzio itzulezinen eraginez galdu egiten du eragin-kortasuna, nahiz eta kapazitantzia balio altuagoak lortu.

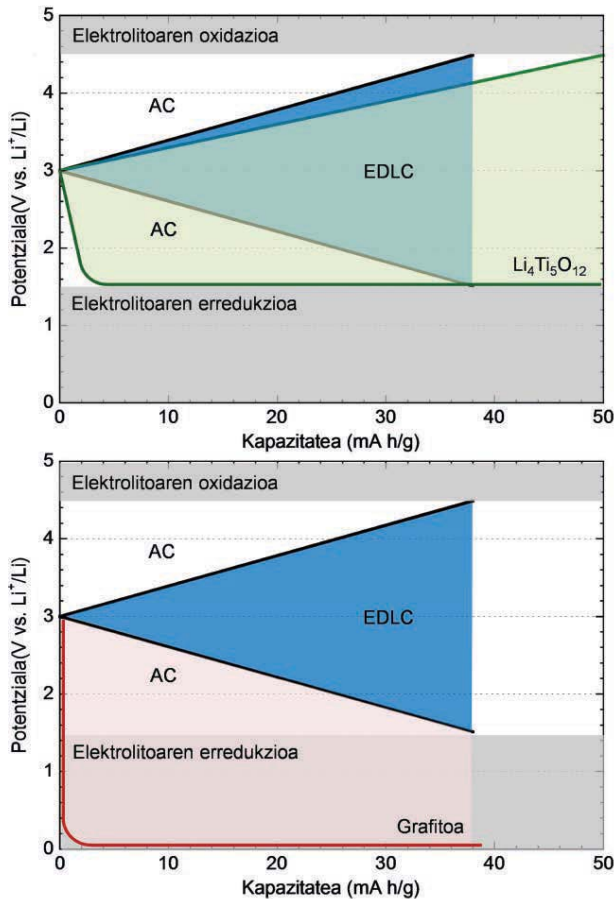
4. SISTEMA HIBRIDOAK

Gaur egun energia dentsitate altuagoko sistemak lortzera zuzenduta dago superkondentsagailu elektrokimikoen ikerketa lerro bat. Materialen ikuspegi batetik, kapazitantzia altuko materialak edota potentzial leiho altuko elektrolitoak erabil daitezke helburu hori lortzeko. Gelaxka-konfigurazio hibridoak ere gara daitezke; horrelako konfigurazioetan elektrodo batek prozesu ezfaradikoen bidez metatuko luke energia, eta bestean kargak erre-dox erreakzioen bidez metatuko lirateke. Sistema hauek gaur egun superkondentsagailu hibrido moduan ezagutzen dira [23]. Bateria motako elektrodo bat jar daiteke superkondentsagailu motako elektrodo baten ordean, eta horrela gelaxkaren tentsioa eta ondorioz energia espezifikoak sistema simetriko batena baino handiagoa izaten da [24]. Orokorrean, sistema hibrido hauetan hurrengo ezberdintasun nagusiak nabarmen daitezke, ohiko superkondentsagailuekin alderatuta (EDLC):

- Auto-deskarga ez da hain arina. Superkondentsagailu simetriko batean (AC bi elektrodo) karga-metaketa prozesu fisiko batenez (elektrosortzioa), tentsiorik aplikatu ezean oso arin deskargatzen dira sistema hauek. Superkondentsagailu hibrido batean, elektrodoetako batean gertatzen diren erreakzio kimikoen ondorioz metatzen denez energia, auto-deskarga ez da horren azkarra.
- Karga/deskarga ziklo gutxiago jasan ditzakete. Sistema hibridoetan erreakzio kimikoak gertatzen direnez, elektrodoen bizitza murriztu egiten da, bai funtzionatzen dutenenean, bai funtzionatu barik ere.
- Deskarga-denbora konstantea luzeagoa da sistema hibridoetan. Edozein erreakzio elektrokimiko, geldoagoa da geruza elektriko bikoitzaren eraketa baino, eta ondorioz, superkondentsagailu arruntek deskarga-denbora konstante laburragoak dituzte. Deskarga-denbora konstanteak gailuaren deskarga/karga denborak mugatuko ditu.

Sistema hibridoaren artean azken urteotan bereziki ezagunak egiten hasi dira Litio-ioi superkondentsagailuak direlakoak (ingelesez *lithium-ion capacitor*, LIC). Sistema hauen ezaugarriak superkondentsagailu eta bateriaren artekoak dira, superkondentsagailuekin baino 5-10 aldiz energia gehiago meta baitezakete potentzia balio altuak mantenduz.

Normalean LIC hauek gainazal altuko AC-a darabilte elektrodo positibo moduan eta interkalazio konposatu bat, tipikoki grafitoa, elektrodo negatiboan. LIC-a kargatzen denean litio ioien elkarrekintza gertatzen da elektrodo negatiboan, eta elektrolitoan dauden anioiak adsorbatu egiten dira elektrodo positiboan. Deskarga prozesuan, aldiz, litio ioiak elektrodo negatibotik atera eta anioiak elektrodo positibotik desorbatu egiten dira. Elektrodo positiboa ezfaradikoa izanik, elektrodo negatiboa baino azkarragoa da (bertan litio ioien trukea gertatzen da), eta ondorioz, gailuaren potentzia dentsitatea elektrodo negatiboak mugatuko du.



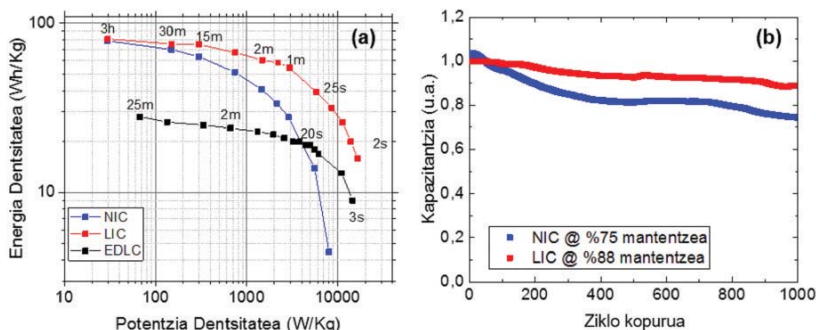
6. irudia. Litiozko zenbait gelaxka tipikoren deskarga-profilak, goian LTO/AC eta behean grafitoa/AC. Bi irudietan EDLC sistema simetriko baten profila ere jarri da, konparatu ahal izateko.

Azken bolada honetan zenbait material azertu dira LICetan elektrodo negatibo gisa erabiltzeko, guztietan ere elektrolitoa organikoa izanik. Esan bezala, grafitoa da tipikoena baina karbonozkoak ez diren beste material batzuk ere azertu dira: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) nanoegituratua eta $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, besteak beste [25]. 6. Irudian azaltzen dira grafito/AC eta LTO/AC karga/des-karga profilak, EDLC sistema baten profil tipikoarekin alderatuta.

Grafitoak LTO materialak baino erredox potentzial baxuagoa izanda, elektrodo negatibo hori duen sistemak tentsio eta energia altuagoak izango ditu. Kasu hauetan guztietan AC elektrodo positiboan kokatzen da baina badaude AC elektrodo negatiboan duten sistemak ere. Hala ere, azken sistema hauetan gelaxkaren tentsioa baxuagoa izan ohi da, eta ondorioz, hala da metatzen den energia kantitatea ere [26].

CIC Energigunen, «ikatz gogorra» (*Hard Carbon*, HC) sintetizatu dugu, AC-ak lortzeko erabilitako oliba-hezur hondakin beretik abiatuta. Azken honek grafitoaren antzerako ezaugarriak ditu baina grafeno-geruzak desordenaturik daude, eta beraz, kapazitate handiagoak lor daitezke. Horretatik at, litioaz gain sodioaren erabiliera ere ahalbidetzen du (grafitoarekin ezin da sodioa erabili), eta sistema merkeagoak ekoiztea errazten da, litioarekin alderatuta sodioa nonahi aurki baitezakegu eta erauzketa-kostua ere litioarena baino txikiagoa baita.

7. irudian ageri dira HC eta AC konbinatuz lorturiko LIC eta NIC (*sodium-ion capacitor*) gailuen ezaugarriak. Neurri hauek tentsio-leiho murriztuan egiten dira (2.2-3.8 V) superkondentsagailuen antzerako bizirauen luzeak lortzeko. 7a. irudian ikus daitekeenez, bi teknologia berriek sobera hobetzen dute EDLC-aren energia dentsitatea, eta potentzia dentsitate baxuetan, energia dentsitatearen balioa ia hirukoitza da. Potentzia altuetan, LIC-ak oraindik ezaugarri hobekoak ditu, baina ez da hala NIC-en kasuan.



7. irudia. a) LIC eta NIC-en aldaraketa EDLC-arekiko. b) kapazitatearen biziraupena.

Sodio ioia handiagoa da eta ondorioz materialean zeharreko difusio-erresistentzia ere handiagoa da, eta beraz karga eta deskargak ez dira hain azkarrak eta potentzia mugatua da. Bestalde, bi gailuek biziraupen luzeak dituzte aplikaturiko 1 A g^{-1} karga-deskarga korronte dentsitatearekiko (7b. irudia). Kasu honetan, HC-n litioak eragiten duena baino degradazio mekaniko handiagoa eragiten du sodioak bere tamaina handiagoagatik; horrela, materialaren hantura areagotu egiten du eta ondorioz gailuaren biziraupena laburtu egiten da.

Edonola ere, grafitoz edota HC-z osatutako sistemek badituzte hobetu beharreko zenbait ezaugarri, bereziki, aurrelitzazioa deritzon etapan. Hau da, grafitoa edo HC erabili ahal izateko aurretik litioa sartu behar da bere egituran, eta horretarako, litio metalezko elektrodo osagarri bat erabili behar da. Hau da, aurrelitzazioa egin behar da: a) tentsio altuko sistema bat izateko (4 V), b) elektrodo negatiboaren kapazitate itzulezina ezabatzeko, c) elektrodoen erresistentzia murrizteko eta d) sistemak karga/deskarga ziklo gehiago jasan ahal izateko.

Ondorio gisa esan genezake oraindik hobetzeko tarte zabala duela teknologia honek, batez ere, elektrodo negatiboari eta sistema mota hauek jasan dezaketen karga/deskarga kopuruari dagokionez. Hala ere, aplikazioei begira etorkizun oparoa izan dezakete sistema hibridoek, bateria eta ohiko superkondentsagailuak heltzen ez diren energia eta potentzia balioetara ailegatzeko.

5. ONDORIOAK

Artikulu honetan superkondentsagailu mota batzuen funtzionamenduaren oinarriak berrikusi ditugu, azken belaunaldiko materialak erabili lorturiko emaitzak laburbilduz. Materialen diseinu eta konbinazio egoian oinarriturik superkondentsagailuak oso gailu erabilgarriak dira energia metatzeko potentzia dentsitate altuak eta biziraupen luzeak behar dituzten aplikazioetan eta dagoeneko badira sistema hauek eskuragarri edo eskura izateko bidean dituzten zenbait enpresa (2. Taula). Batez ere, oso baliagarriak dira besteak beste honelako tentsio altu eta ertaineko aplikazio geldikorretan: elikadura etengabearen sistemak (SAI gailuak), haize-turbina handi eta txikiak, sistema fotovoltaiakoak, tentsio-beherakadak orekatzeko sistema elektronikoak eta erradiografia digitalerako sistemak. Gainera, hasi dira hiri-garraibide, ibilgailu elektriko, eraikuntza makina eta eskorga jasotzaileak bezalako aplikazioetan ere erabiltzen. Epe ertainerako, ziur jakin dezakegu gure eguneroko bizitzan are ezagunagoak eta erabiliagoak bilakatuko direla, materialen garapenarekin eta ekoizte-kostuaren beherapenarekin batera.

2. taula. Merkatuko superkondentsagailu batzuen ezaugarri teknikoak

Enpresa	Tentsioa (V)	Kapazitantzia (F)	Energia espezifikoa (Wh kg ⁻¹)	Potentzia espezifikoa (kW kg ⁻¹)	Gailu mota	Erreferentzia
Maxwell Durablue	3	3000	3.75	16	EDLC	[27]
Ioxus	2.85	3150	6.3	10.1	EDLC	[28]
Yunasko	2.7	3000	6.2	7.1	EDLC	[29]
Nesscap	2.7	3	2	10.6	EDLC	[30]
Yunasko	2.8	1.3 Ah (1670)	37	4	LIC	[31]
JM Energy	Min. 2.2 Max. 3.8	2300	28	8	LIC	[32]

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] *World Energy Consumption Since 1820 in Charts*, G. TVERBERG, <https://ourfiniteworld.com/2012/03/12/world-energy-consumption-since-1820-in-charts/> (azken sarrera 2016/10/03).
- [2] *2015 United Nations Conference on Climate Change, COP 21, or CMP 11*, Paris, Frantzia, Azaroak 30-Abenduak 12. <http://www.cop21.gouv.fr/en/> (azken sarrera 2016/10/03).
- [3] M. WINTER, R.J. BROOD. 2004, *What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?*, *Chemical Reviews*, **104**, 4245-4270.
- [4] B.E. CONWAY, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, New York: Kluwer Academics/Plenum Publishers, 1999.
- [5] P. SIMON, Y. GOGOTSI, 2008, *Materials for electrochemical capacitors*, *Nature Materials*, **7**, 2008, 845-854.
- [6] C. POLLACK, *Electric liquid capacitor with aluminum electrodes* D.R.P. 92564, 1896.
- [7] H. BECKER, *Low voltage electrolytic capacitor*. US Patent 2800616, 1957.
- [8] A. GONZÁLEZ, E. GOIKOLEA, J.A. BARRENA and R. MYSYK, 2016, *Review on supercapacitors: Technologies and materials*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **58**, 1189-1206.
- [9] F. BÉGUIN, V. PRESSER, A. BALDUCCI and E. FRACKOWIAK, 2014, *Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors*, *Advanced Materials*, **26**, 2219-2251.
- [10] E. REDONDO, J. CARRETERO-GONZÁLEZ, E. GOIKOLEA, J. SÉGALINI and R. MYSYK, 2015, *Effect of pore texture on performance of activated carbon supercapacitor electrodes derived from olive pits*, *Electrochimica Acta*, **160**, 178-184.
- [11] R. BERENGUER, 2015, *Trends and research challenges in supercapacitors*, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, **37**, 9-13.

- [12] T. CHEN, L. DAI, 2013, *Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors*, *Materials Today*, **16**, 272-280.
- [13] V. AUGUSTYN, P. SIMON, B. DUNN, 2014, *Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage*, *Energy and Environmental Science*, **7**, 1597-1614.
- [14] D. CERICOLA and R. KÖTZ, 2012, *Hybridization of rechargeable batteries and electro-chemical capacitors: principles and limits*, *Electrochimica Acta*, **72**, 1-17.
- [15] D. CERICOLA and R. KÖTZ, 2011, *Hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries: An experimental analysis of the different possible approaches utilizing activated*, *Journal of Power Sources*, **196**, 10305-10313.
- [16] M.S. HALPER, J.C. ELLENBOGEN, 2006, *Supercapacitors: A brief overview*. Mitre, Virginia.
- [17] IUPAC, International and Applied Chemistry, <http://iupac.org/> (azken sarrera 2016/10/26).
- [18] J. CHMIOLA, G. YUSHIN, Y. GOGOTSI, C. PORTET, P. SIMON and P.-L. TABERNA, 2006, *Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer*, *Science*, **313**, 1760-1763.
- [19] F. STOECKLI and T.A. CENTENO, 2012, *Pore size distribution and capacitance in microporous carbons*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 11589-11591.
- [20] R. MYSYK, E. RAYMUNDO-PIÑERO and F. BÉGUIN, 2009, *Saturation of subnanometer pores in an electric double-layer capacitor*, *Electrochemistry Communications*, **11**, 554-556.
- [21] J.P. ZHENG, P.J. Cygan, T.R. Jow, 1995, *Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors*, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1699-1703.
- [22] E. GOIKOLEA, B. DAFFOS, P.-L. TABERNA, P. SIMON, 2013, *Synthesis of nanosized MnO₂ prepared by the polyol method and its application in high power supercapacitors*, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, **2:16**, 1-8.
- [23] T. AIDA, K. YAMADA, M. MORITA, 2006, *An advanced hybrid electrochemical capacitor that uses a wide potential range at the positive electrode*, *Electrochem. Solid-State Letters*, **9**(12), 534-536.
- [24] J. NIA, Y. HUANG, L. GAO, 2013, *A high-performance hard carbon for Li-ion batteries and supercapacitors application*, *Journal of Power Sources*, **223**, 306-311.
- [25] K. NAOI, S. ISHIMOTO, J. MIYAMOTO, W. NAOI, 2012, *Second generation 'nanohybrid supercapacitor': Evolution of capacitive energy storage devices*, *Energy and Environmental Science*, **5**, 9363-9373.
- [26] N. BÖCKENFELD, A. BALDUCCI, 2013, *On the use of lithium vanadium phosphate in high power devices*, *Journal of Power Sources*, **235**, 265-273.

- [27] MAXWELL TECHNOLOGIES, the New K2 3.0V/3000F Cell. URL <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/k2-3-series> (azken sarrera 2016/10/26).
- [28] Ioxus Rethink Power, TITAN™ 2.7V@85°C or 2.85@65°C 60mm Axial Cells. URL http://www.ioxus.com/files/6214/6981/0438/Ioxus_DataSheet_Titan_60mm_160418.pdf (azken sarrera 2016/10/26).
- [29] YUNASKO, Pulse Power Innovations, Ultracapacitor product line. URL <http://yunasko.com/en/products> (azken sarrera 2016/10/26).
- [30] Nesscap ultracapacitors, EDLC (Electric Double Layer Capacitor). URL http://www.nesscap.com/ultracapacitor/EDLC/Supercapacitor/Small_cell_supercapacitor_family/Lead_wired_capacitor.jsp (azken sarrera 2016/10/26).
- [31] YUNASKO, Pulse Power Innovations, Development of lithium ion capacitors. URL <http://yunasko.com/en/products/lithium-ion-capacitors> (azken sarrera 2016/10/26).
- [32] JM Energy to Market a new lithium ion capacitor with double the energy density of the conventional product. URL <http://www.jmenergy.co.jp/pdf/150317-1en.pdf> (azken sarrera 2016/10/26).