

## Ocena jakości superkondensatorów wybranymi metodami, wykorzystując zjawiska losowe i badania rozkładu temperatury

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono metody analizy jakości wykonania próbek superkondensatorów na podstawie pomiarów szumów generowanych w ich strukturach oraz rozkładów temperatury na ich powierzchni. Prezentowane metody zostały porównane z obecnie stosowanymi parametrami oceny jakości tych elementów. Wyniki uzasadniają wprowadzenie dodatkowych parametrów, pozwalających oceniać jakość superkondensatorów.

**Abstract.** We present methods for analyzing the quality of supercapacitor samples based on noise measurements, generated in their structures, and temperature distributions at their surface. The methods have been compared with the currently used quality assessment parameters. The results justify the introduction of additional parameters to assess the quality of supercapacitors. The methods for analyzing the quality of supercapacitor samples based on noise measurements

**Słowa kluczowe:** superkondensatory, jakość, szумы, termografia.

**Keywords:** supercapacitors, quality, noise, thermography.

### Wstęp

Superkondensatory znalazły zastosowanie w różnych obszarach, w szczególności, jako magazyny energii elektrycznej pozwalające na relatywnie szybkie dostarczanie lub odbieranie energii. Stawia to przed tymi elementami różne wymagania, dotyczące ich jakości i zdolności bezawaryjnego działania. Wymagania te wynikają z konieczności zapewnienia dużej liczby transferów energii między źródłem energii a jej odbiornikiem. Wiele urządzeń wykorzystujących superkondensatory, opisanych m.in. w pracach [1–4], obciąża te elementy maksymalnymi, deklarowanymi przez producentów, wartościami prądów i napięć. Oznacza to, że w przypadku zmiennych warunków zewnętrznych (podwyższona temperatura pracy, zakłócenia w sieci zasilania itp.) może nastąpić szybka degradacja zdolności superkondensatorów do gromadzenia energii.

Stosując superkondensatory bierze się pod uwagę najczęściej takie parametry jak: maksymalne (znamionowe) napięcie pracy  $U_r$ , maksymalny prąd roboczy  $I_n$ , pojemność  $C$ , zastępcza rezystancja szeregową  $R_{ESR}$  oraz przewidywana liczba cykli pracy. Przyjmuje się, że podstawowymi parametrami pozwalającymi ocenić jakość tych elementów podczas pracy jest zmiana pojemności  $\Delta C$  lub zmiana zastępczej rezystancji szeregową  $\Delta R_{ESR}$ . Metody wyznaczania tych parametrów są definiowane często w różny sposób przez producentów, mimo istnienia odpowiednich zaleceń normalizacyjnych (np. normy IEC 62391-2).

W artykule przedstawiono możliwość zastosowania do oceny superkondensatorów innych metod. Metody te są związane ze zjawiskami zachodzącymi w badanych strukturach i są to szумы generowane w strukturze superkondensatora podczas jego rozładowania oraz przyrosty temperatury elementu podczas jego cyklicznego ładowania i rozładowania. Niniejszy artykuł przybliży proponowane metody, prezentując przykładowe wyniki i porównując z dotychczas stosowanymi metodami. Metody te wykorzystują modele elektryczne, przedstawione m.in. w pracach [5–7]. Modele zastępcze superkondensatorów składają się z szeregu połączonych równolegle gałęzi RC. Najczęściej stosowany model wyróżnia tylko dwie równoległe gałęzie RC oraz równoległe dołączoną rezystancję upływu  $R_L$  [5–8]. Pierwsza z gałęzi modelu zawiera szeregową rezystancję zastępczą  $R_{ESR}$ , odpowiedzialną za główną część strat energii podczas procesu rozładowania na zadanym obciążeniu, oraz pojemność  $C_H$ , reprezentującą pojemność warstwy

Helmholtza [9,10]. Pojemność  $C_H$  jest dostępna podczas szybkiego ładowania lub rozładowania superkondensatora, ponieważ wartość stałej czasowej  $C_H R_{ESR}$  jest relatywnie mała w porównaniu z pozostałymi stałymi czasowymi modelu. Wartość rezystancji  $R_{ESR}$  jest zwykle rzędu mΩ. Drugą gałąź, zawierającą elementy  $R_D$  i  $C_D$ , reprezentuje występujący w superkondensatorach mechanizm redystrybucji ładunków pod wpływem dyfuzji. Pojemność dyfuzyjna  $C_D$  jest, co do wartości, porównywalna z pojemnością  $C_H$ . Rezystancja  $R_D$  zależy od szybkości zachodzenia procesów dyfuzji, a jej wartość jest kilka rzędów wielkości większa niż wartość  $R_{ESR}$ . Przyjmuje się według producentów, że superkondensator uległ uszkodzeniu, jeżeli pojemność  $C$  między zaciskami elementu zmniejszyła się, co najmniej o 20% od początkowej wartości lub nastąpił wzrost rezystancji  $R_{ESR}$  o 100% względem wartości początkowej [11].

### Wyznaczanie pojemności C i rezystancji $R_{ESR}$

Metody wyznaczania pojemności  $C$  i rezystancji  $R_{ESR}$  superkondensatora przedstawiono w publikacjach [9–11]. Przebiegi napięć, niezbędnych do wyznaczania pojemności  $C$ , przedstawiono na rysunku 1 [11]. Ładowanie do napięcia znamionowego  $U_r$  i rozładowanie odbywało się prądami o wartościach określonych przez producenta. Czas  $t_{hold}$  wynosi 5 min. Wartość  $C$  wyznacza się zgodnie ze wzorem:

$$(1) \quad C = \frac{I \cdot (t_2 - t_1)}{(U_1 - U_2)}$$

Przyjmuje się, że  $U_1 = 0,8 \cdot U_r$ , a  $U_2 = 0,4 \cdot U_r$ . Prąd rozładowania wynosi  $I = 10$  mA na każdy Farad pojemności kondensatora (rozładowanie prowadzone jest do napięcia 100 mV).

Na rysunku 2 przedstawiono spadek napięcia  $\Delta U$ , gdy superkondensator, po naładowaniu prądem o wartości określonej przez producenta do napięcia  $U_r$ , jest rozładowywany prądem  $I = 40 \cdot C \cdot U_r$  [mA]. Wartość  $R_{ESR}$  wyznacza się zgodnie ze wzorem:

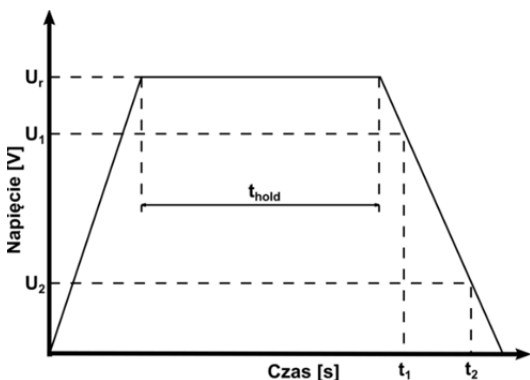
$$(2) \quad R_{ESR} = \frac{\Delta U}{I}$$

Do wyznaczania wartości  $C$  i  $R_{ESR}$  zastosowano podane metody, poprzedzone kilkukrotnym ładowaniem i rozładowaniem superkondensatora [12]. Pojemność  $C$  oraz zastępczą rezystancję szeregową  $R_{ESR}$  wyznaczano według poniższych zależności, przy przebiegach z rysunku 3 oraz rysunku 4:

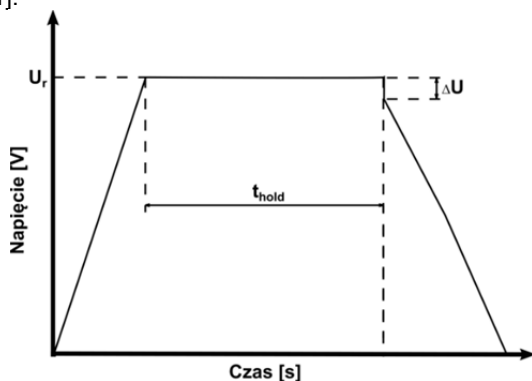
$$(3) \quad C = \frac{I \cdot \Delta t}{(\Delta U_2)}$$

$$(4) \quad R_{ESR} = \frac{\Delta U_1}{I}$$

Wartość prądu rozładowania  $I$  określano indywidualnie dla poszczególnych badanych próbek przemnażając masę aktywną elektrody przez przyjętą gęstość prądu wynoszącą 1 A/g. Taki sposób wyznaczania wartości  $C$  i  $R_{ESR}$  stosowano po pomiarach rozkładu temperatury na powierzchni próbki podczas cyklicznego ładowania i rozładowania, które powodowało starzenie się tego elementu (rysunek 3). Na rysunku 4 przedstawiono przebiegi napięcia na zaciskach elementu w trakcie pomiarów składowej losowej, podczas jego rozładowania. Do ładowania przyjęto prąd o intensywności 650 mA/g. Element ładowano do napięcia znamionowego, a następnie rozładowywano przez dołączenie ustalonej rezystancji obciążenia. W tym czasie rejestrowano napięcie na rezystancji obciążenia, które posiada składową losową, generowaną przez zjawiska zachodzące w strukturze superkondensatora.



Rys. 1. Przebieg napięcia na zaciskach superkondensatora pozwalający wyznaczyć pojemność  $C$  [11].

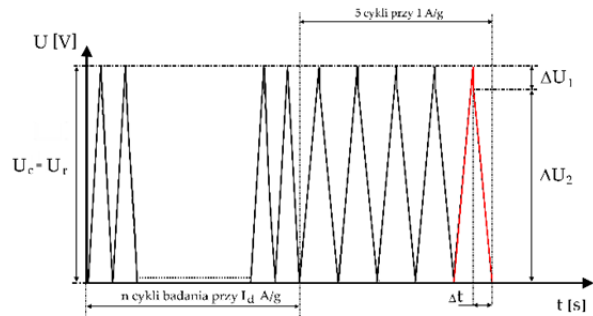


Rys. 2. Przebieg napięcia na zaciskach superkondensatora pozwalający wyznaczyć wartość równoważnej rezystancji szeregowej  $R_{ESR}$  [11].

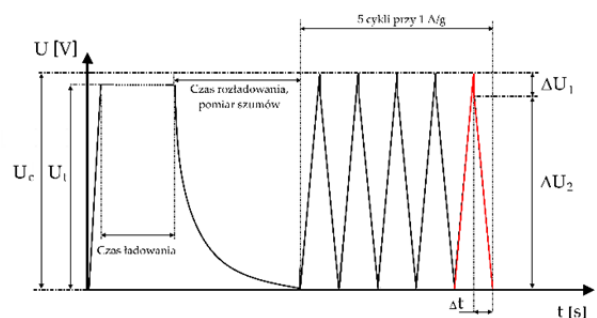
Oprócz pomiarów pojemności  $C$  i rezystancji  $R_{ESR}$  wyznaczano wybrane parametry rozkładu temperatury na powierzchni próbki oraz gęstość widmową mocy identyfikowanej składowej losowej, obserwowanej w trakcie rozładowania. Obie proponowane metody dostarczały informacji o próbce, podobnie jak wyznaczane wartości  $C$  i  $R_{ESR}$ .

W przypadku pomiarów rozkładu temperatury stosowano starzenie badanej próbki przez wielokrotne ładowanie/rozładowanie. W przypadku pomiarów składowej losowej starzenie przeprowadzano przez polaryzację naładowanego kondensatora ustalonym napięciem i w

ustalonym czasie, tzw. metodą *floating*. Procesy starzenia próbki były dodatkowo przyspieszone przez występowanie impulsów napięciowych o amplitudzie 1,8 V i czasie 10 ms (do 13 impulsów) podczas utrzymywania napięcia przez układ polaryzujący badaną próbkę.



Rys. 3. Przebieg napięcia na zaciskach superkondensatora w pomiarach rozkładu temperatury [5].



Rys. 4. Przebieg napięcia na zaciskach superkondensatora przy pomiarach szumów [12].

### Przygotowanie elementów do pomiarów, prezentacja proponowanych metod

Ze względu na różny sposób starzenia próbek stosowano przed pomiarem wyznaczającym  $C$  i  $R_{ESR}$  pięć cykli ładowania i rozładowania tym samym prądem, aby stan elementów po badaniach był możliwie zbliżony, niezależnie od wcześniejszej historii ich użytkowania. To pozwala odnieść wyniki uzyskiwane obiema metodami do zmian wartości  $C$  i  $R_{ESR}$ , stosowanych powszechnie do oceny stanu superkondensatorów.

W pomiarach temperatury zastosowano postępowanie przedstawione w publikacji [13]. Próbkę była pomalowana farbą redukującą odbłaski promieniowania w zakresie podczerwieni. Pomiary zmian temperatury za pomocą kamery termograficznej umożliwiały wyznaczanie rozkładu oraz parametrów statystycznych na całej powierzchni elementu, rozdzielnie dla poszczególnych punktów.

Druga metoda oceny jakości superkondensatorów wykorzystywała pomiary szumów w zakresie małych częstotliwości, które są często wykorzystywane do oceny jakości materiałów lub elementów. Poziom szumów zależy od defektów występujących w badanych strukturach. W przypadku superkondensatorów, szumy generowane w jego strukturze zależą od stanu elektrod oraz ilorazu rezystancji wyróżnianych w obszarze interfejsu elektroda-elektrolit [14]. Pomimo istniejącego modelu część z tych zjawisk nie jest jeszcze zbadana, w szczególności, gdy dochodzi do procesów degradacji tego obszaru. Wiadomo, że reakcje elektrochemiczne, którym towarzyszy zjawisko przenoszenia ładunku, powodują z tego tytułu powstawanie składowych losowych (np. podczas korozji elektrochemicznej [15]). Właściwości statystyczne obserwowanych fluktuacji zależą od rodzaju korozji. Stąd,

można przypuszczać, że szумы w zakresie małych częstotliwości będą mogły być także stosowane jako wskaźnik jakości kondensatorów [16,17]. Zjawiska zachodzące na granicy faz elektroda-elektrolit decydują o zdolności gromadzenia ładunku przez superkondensator i z tego powodu wszelkie zjawiska losowe zachodzące w tym obszarze mogą być potencjalnie wykorzystane do oceny jakości tego obszaru, decydującego o stanie całego elementu – zdolności do gromadzenia ładunku elektrycznego. Według istniejącego modelu [14], intensywność generowanych szumów będzie zależeć od rezystancji obszarów gdzie są generowane. Procesy indukowane starzeniem superkondensatora w obszarze na granicy faz elektroda-elektrolit zmieniają wartość rezystancji zastępczej dla tej granicy oraz otaczającej ją warstwy elektrolitu. Z tego względu zachodzące procesy degradacji powinny się manifestować intensywniejszym poziomem szumów.

### Stosowane systemy pomiarowe

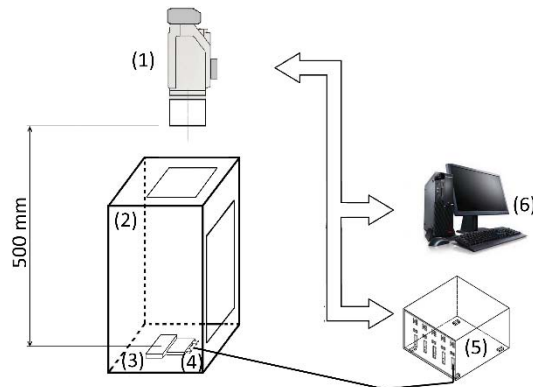
Systemy pomiarowe wykorzystane w proponowanych metodach, zostały przedstawione w literaturze [5]. Podstawowe elementy systemu do pomiarów rozkładu temperatury przedstawiono na rysunku 5, natomiast do pomiarów szumów na rysunku 6. Opisywane systemy zostały wykorzystane w prowadzonych badaniach eksperymentalnych. W obu układach zastosowano moduł zasilająco-pomiarowy firmy Atlas-Sollich (5) [18], współpracujący z komputerem (6) rejestrującym przebiegi napięciowe z zadaną częstotliwością próbkowania. Na ich podstawie wyznaczano pojemność  $C$  oraz rezystancję  $R_{ESR}$  badanych superkondensatorów na różnych etapach starzenia. Relatywne zmiany wartości  $C$  oraz  $R_{ESR}$  posłużyły do oceny proponowanych metod.

### System do pomiarów rozkładu temperatury

Rozkład temperatury rejestrowała kamera termowizyjna VIGOCam v.50 (1) [19]. Badaną próbkę umieszczano w przygotowanej obudowie, zabezpieczającej przed zewnętrznymi źródłami promieniowania podczerwonego (2). Powierzchnie wewnętrzne tej obudowy były pokryte farbą grafitową w celu minimalizacji odbić oraz ustabilizowania współczynnika emisyjności  $\epsilon$ . Problemem w pomiarach termograficznych jest zmienność współczynnika emisyjności próbki, ze względu na właściwości fizyczne, takie jak np.: struktura powierzchni emitującej, kąt radiacji czy temperatura badanego obiektu. Te właściwości mogą powodować zmiany wartości współczynnika  $\epsilon$  dla obserwowanej powierzchni. Równocześnie wiadomo, że emisyjność różnych materiałów zmienia się z temperaturą (np. dla metali rośnie ze wzrostem temperatury). Stała wartość  $\epsilon$  lub jego niewielka, dopuszczalna zmienność w trakcie pomiarów jest niezbędna do dokonania prawidłowego pomiaru rozkładu temperatury kamerą termowizyjną. Należy podkreślić, że bezpośredni pomiar temperatury przeprowadzany za pomocą kamery termowizyjnej ma istotnie ograniczoną dokładność. Dla stosowanej kamery ta dokładność wynosi około  $\pm 2$  °C. Dodatkowy pomiar przy użyciu wzorcowego pola odniesienia o znanym współczynniku emisyjności  $\epsilon = 0,96$  pozwolił oszacować niepewność pomiarów przyrostów temperatury na niższym poziomie, wynoszącym 0,21 °C.

Sposób przygotowania testowanych, egzemplarzy superkondensatorów (4) opisano szczegółowo w literaturze [12, 20]. Obudowy superkondensatorów zostały wykonane w postaci kopert aluminiowych o wymiarach zewnętrznych 50 mm x 70 mm, wypełnionych wewnątrz metalowymi elektrodami pokrytymi porowatym węglem. Przestrzeń

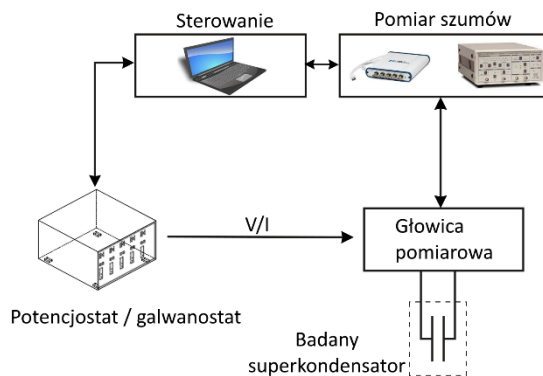
między elektrodami była wypełniana elektrolitem i rozdzielona separatorem, zabezpieczającym przed zwarcie elektrod. Dostarczane próbki miały barwę jasnoszarą (kolor aluminium nieoksydowanego). W celu znormalizowania warunków pomiarowych powierzchnie próbek pokrywano warstwą farby grafitowej (Graphite 33 firmy Kontakt Chemie) o znanej i stałej wartości współczynnika emisyjności w mierzonym zakresie temperatur.



Rys. 5. Schemat blokowy układu do pomiarów rozkładu temperatury [17].

### System do pomiarów szumów

System do pomiarów szumów został przedstawiony na rysunku 6. Zastosowano niskoszumowy przedwzmacniacz napięciowy Stanford SR 560 [21], pracujący w zakresie napięcia stałego, ze względu na występowanie niezerowego napięcia na zaciskach rozładowywanego superkondensatora.



Rys. 6. Schemat blokowy układu do pomiarów szumów.

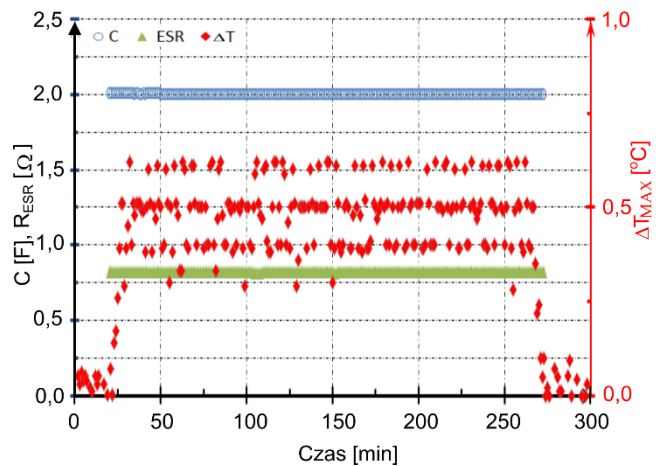
Do rejestracji przebiegów napięcia na rezystancji obciążenia wykorzystano kartę pomiarową National Instruments NI 4432 [22], zapewniającą filtrację filtrem antyaliasingowym oraz próbkowanie napięcia 24-bitowym przetwornikiem A/C. Proces starzenia badanych próbek odbywał się przez podanie stałego napięcia do zacisków naładowanego superkondensatora, co jest powszechnie stosowaną metodą starzenia tych elementów [7]. W układzie zastosowano przekaźniki elektromagnetyczne, które ograniczały szумы w obszarze styków i zapewniały niski poziom zakłóceń zewnętrznych i szumów własnych. Przekaźniki te są sterowane dedykowanym programem. Szумы generowane w superkondensatorach były obserwowane, jako składowa losowa, występująca w ich prądzie rozładowania, przy dołączeniu rezystancji obciążenia. Jako obciążenie zastosowano rezystor metalizowany, MF006FF1000A50 o wartości rezystancji

100  $\Omega$ , który charakteryzuje się niewielkim poziomem szumów własnych. Na zaciskach badanego superkondensatora rejestrowano napięcie, którego wartość jest proporcjonalna do prądu rozładowania, płynącego przez rezystor obciążenia. Wartość rezystora była dobrana tak, aby zapewnić odpowiednio długi czas rozładowania, umożliwiając obserwacje składowych losowych o niskich częstotliwościach, rzędu ułamków Hz. Jednocześnie należało zapewnić na tyle dużą wartość prądu rozładowania, aby składowa losowa była odpowiednio intensywna i możliwa do pomiarów. Badany element przed rozpoczęciem pomiarów szumów był ładowany, a następnie podlegał rozładowaniu. Zgodnie z przyjętym elektrycznym schematem zastępczym należało tak dobrać czas ładowania (około 4 godzin), aby zastępcze pojemności  $C_H$  i  $C_D$  zostały naładowane. W innym przypadku, po odłączeniu źródła zasilania, ładunki zgromadzone w pojemności  $C_H$  będą przepływać do pojemności  $C_D$ , co zmieni proces jego rozładowania przez zewnętrzne obciążenie. W pomiarach przyjęto ładowanie stałym prądem do ustalonego napięcia. Następnie próbka jest starzona przez utrzymywanie na jej zaciskach ustalonego napięcia. Proces starzenia gwałtownie przyspiesza, gdy przyłożone napięcie jest odpowiednio duże lub występują składowe zmienne napięcia. Po starzeniu badany element jest odłączany od układu zasilającego i dołączana jest do niego rezystancja obciążenia oraz układ do pomiarów szumów. Napięcie na zaciskach superkondensatora jest rejestrowane dopiero, kiedy osiągnie w wyniku rozładowania poziom kilkudziesięciu mV. Zarejestrowany przebieg posiada składową trendu, związaną z procesem rozładowania superkondensatora. Jej przebieg jest jedynie zbliżony do przebiegu wykładniczego, jak  $e^{(-t/RC)}$ , ze względu na istnienie kilku stałych czasowych opisujących proces rozładowania elementu oraz zależność pojemności  $C$  od napięcia polaryzacji. Następnie, zarejestrowany przebieg jest dzielony na odcinki o tej samej długości, z których usuwana jest składowa trendu [23]. Dla składowych losowych z poszczególnych odcinków czasu wyznacza się gęstości widmowe mocy, uśredniane w celu redukcji błędu losowego estymacji. Czas pomiaru, potrzebny do wyznaczenia przebiegu gęstości widmowej mocy w zakresie częstotliwości 0,1–20 Hz z błędem losowym rzędu 10%, wynosił około 4 h.

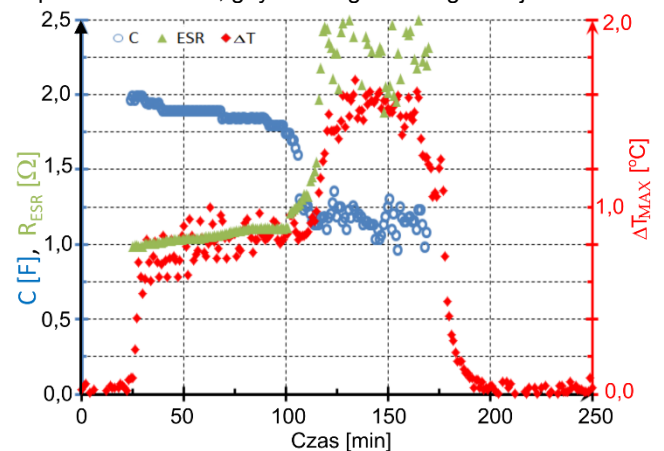
Po zakończeniu rejestracji szumów superkondensator jest podłączany ponownie do układu zasilania, a cykl ładowania do napięcia znamionowego  $U_l$  i następnie rozładowania stałym prądem do napięcia około 10 mV jest powtarzany pięciokrotnie. Na podstawie przebiegu napięciowego podczas piątego rozładowania wyznacza się pojemność  $C$  i rezystancję  $R_{ESR}$ , jak pokazano na rysunku 4. Taka procedura ogranicza efekty zapamiętywania przez badany element swojej historii, związanej z przyjętym napięciem polaryzacji podczas starzenia lub procesów intensywnego ładowania/rozładowania w przypadku pomiarów rozkładu temperatury na powierzchni próbki.

### Wyniki pomiarów

Badania eksperymentalne były prowadzone dla kilku serii próbek superkondensatorów, opisanych w pracach [5, 17]. Na rysunku 7 przedstawiono dla przykładowej próbki wyznaczone wartości  $C$  i  $R_{ESR}$  oraz maksymalny przyrost temperatury  $\Delta T_{MAX}$  dla prądu  $I_d = 306$  mA podczas ładowania/rozładowania (co odpowiadało gęstości prądu 6 A/g). Podczas tego pomiaru nie zaobserwowano istotnych zmian wartości  $C$  i  $R_{ESR}$  w badanej próbce. Wartość przyrostów temperatury  $\Delta T_{MAX}$  wyznaczano dla obszaru obejmującego całą powierzchnię próbki (koperty, w której mieściły się elektrody).



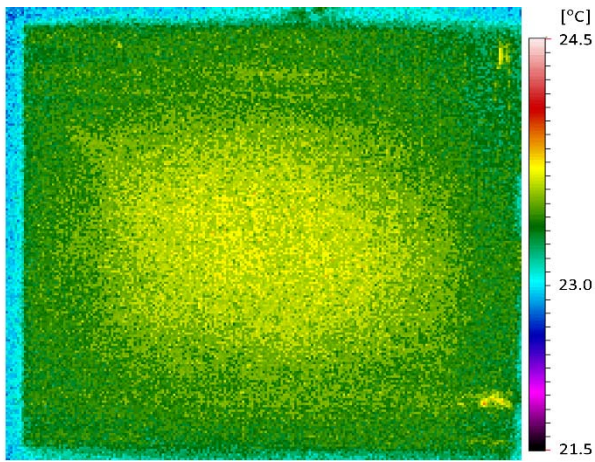
Rys. 7. Wyznaczone wartości pojemności  $C$  i rezystancji  $R_{ESR}$  oraz rejestrowane zmiany temperatury ( $\Delta T_{MAX}$ ) dla superkondensatora, gdy nie ulegał on degradacji.



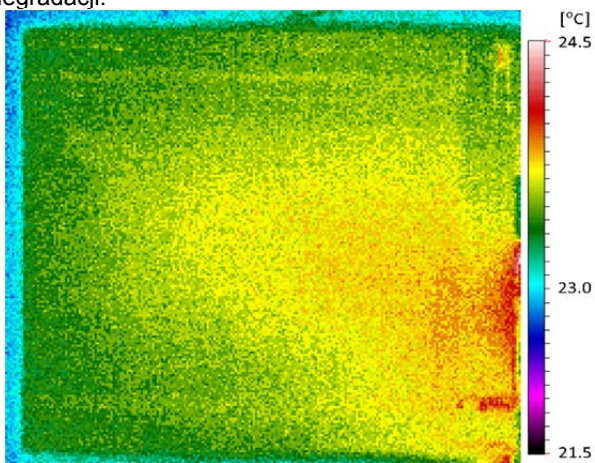
Rys. 8. Wyznaczone wartości pojemności  $C$  i rezystancji  $R_{ESR}$  oraz rejestrowane zmiany temperatury ( $\Delta T_{MAX}$ ) dla superkondensatora, gdy uległ degradacji [12].

Na rysunku 8 przedstawiono pomiary wartości  $C$  i  $R_{ESR}$  oraz  $\Delta T_{MAX}$ , jak poprzednio dla tej samej próbki (rysunek 7), która podczas dalszego starzenia procesem wielokrotnego ładowania/rozładowania uległa uszkodzeniu. Jak widać na rysunku 8, szybkiemu zmniejszeniu się pojemności  $C$  oraz wzrostowi rezystancji  $R_{ESR}$  towarzyszy także zmiana temperatury na jej powierzchni. Ten wynik sugeruje możliwość monitorowania stanu superkondensatora za pomocą nawet punktowego pomiaru pojedynczym lub kilkoma, umieszczonymi w wybranych miejscach, czujnikami temperatury. Tą sugestią potwierdzają zaprezentowane na rysunku 9 oraz rysunku 10 powierzchniowe rozkłady temperatury. W przypadku próbki działającej poprawnie (rysunek 9) maksimum temperatury przypada na środkową część jej obszaru, zgodnie z jej przewidywanym rozkładem. Gdy próbka uległa uszkodzeniu, obszar o maksymalnej temperaturze przesunął się w kierunku krawędzi próbki (rysunek 10), a jej wartość maksymalna wzrosła. Inspekcja po pomiarach stwierdziła możliwość wycieku elektrolitu przez krawędź opakowania. Położenie krawędzi obudowy badanej próbki (koperty spawanej termicznie na krawędzi) odpowiada miejscu wystąpienia przyrostu temperatury, odzwierciedlonemu przejściem z koloru niebieskiego na zielony lub czerwony przy krawędziach obrazu (rysunek 9, rysunek 10). Rejestrowany obszar rozkładu temperatury nieznacznie przekraczał wymiary elektrod próbki.





Rys. 9. Rozkład maksymalnej rejestrowanej temperatury  $T$  na powierzchni badanej próbki, gdy nie ulegała degradacji.



Rys. 10. Rozkład maksymalnej rejestrowanej temperatury  $T$  na powierzchni badanej próbki, gdy ulegała degradacji.

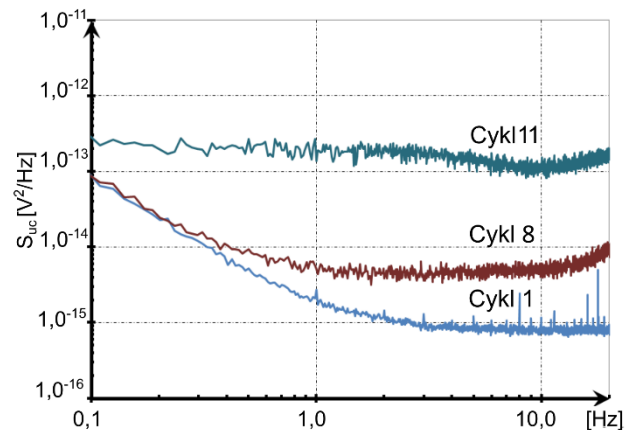
Proponowane pomiary temperatury w kilku miejscach próbki tanimi czujnikami są atrakcyjnym rozwiązaniem, pomimo, że jej relatywne zmiany są znacznie mniejsze niż wartości  $C$  i  $R_{ESR}$ . Atrakcyjność tych pomiarów wynika z ich prostoty w porównaniu z koniecznością wyznaczenia  $C$  lub  $R_{ESR}$  w układzie pomiarowym, który musi mierzyć kilka wielkości, przy różnych polaryzacjach lub prądach rozładowania próbki (rysunek 3, rysunek 4).

Pomiary szumów superkondensatorów zostały wykonane według opisanej wyżej procedury, dla przebiegów napięcia na próbce jak na rysunku 4, przy wymuszaniu napięcia znamionowego  $U_r = 1,5\text{ V}$  na zaciskach próbki przez 4 h i rezystancji obciążenia  $100\ \Omega$ . Na rysunku 11 pokazano przebiegi gęstości widmowej mocy  $S_{uc}(f)$  szumów napięcia na zaciskach superkondensatora w trakcie rozładowania, w pierwszym cyklu pomiarowym (po 4 h polaryzacji napięciem  $U_r$ ), w 8 cyklu pomiarowym (po 32 h polaryzacji napięciem  $U_r$ ) oraz w 11 cyklu pomiarowym (po 44 h polaryzacji napięciem  $U_r$ ). Każdy cykl pomiaru szumów kończył się wyznaczeniem pojemności  $C$  i  $R_{ESR}$ . Uzyskane wyniki zostały przedstawione w tabeli 1. Zmiany intensywności  $S_{uc}(f)$  są bardzo duże, sięgające dwóch rzędów wielkości w zakresie częstotliwości powyżej 1 Hz, gdzie dominował szum biały. Tak dużą zmianę można tłumaczyć wzrostem rezystancji w obszarze interfejsu elektroda-elektrolit [14] oraz procesami rozpadu zastosowanego elektrolitu i blokowania porów

węglowej elektrody, zmniejszających zdolność gromadzenia ładunku w tym obszarze.

Tabela 1. Wyznaczone wartości pojemności  $C$  oraz rezystancji  $R_{ESR}$  badanego superkondensatora przy starzeniu polaryzacją stałym napięciem  $U_r$ .

Pomiar	$C$ [F]	$R_{ESR}$ [m $\Omega$ ]
Cykl 1	6,6	0,57
Cykl 8	4,9	0,73
Cykl 11	4,2	0,79



Rys. 11. Przebiegi gęstości widmowej mocy  $S_{uc}(f)$  napięcia na zaciskach próbki podczas jej rozładowywania w funkcji częstotliwości  $f$ , w kolejnych etapach starzenia.

### Podsumowanie

Przedstawione przykładowe wyniki pomiarów próbek superkondensatorów wskazują na możliwość zastosowania do oceny tych elementów dwóch proponowanych metod. Pomiary temperatury wykazały zwiększenie się o ponad 100% względnych zmian temperatury w przypadku elementu, który uległ degradacji. Te zmiany można wiązać ze wzrostem wartości rezystancji  $R_{ESR}$ , która jest odpowiedzialna za większość strat cieplnych podczas ładowania i rozładowania. Metoda pomiarów temperatury w strukturze badanego superkondensatora może być łatwo zmodyfikowana do uproszczonej wersji, bez konieczności stosowania drogiej kamery termowizyjnej. Wystarczy monitorowanie wybranych obszarów superkondensatora (elementów jego obudowy) za pomocą tanich czujników temperatury. Czułość takich pomiarów, odpowiadająca relatywnym zmianom mierzonej wielkości, jest porównywalna ze stosowanymi pomiarami  $C$  i  $R_{ESR}$ , a jednocześnie nie wymaga tak złożonej procedury. Dodatkowo, może być przeprowadzana podczas eksploatacji elementu.

Druga proponowana metoda oceny stanu superkondensatora za pomocą pomiarów szumów dowodzi także swojej skuteczności. Obserwowane względne zmiany są znacznie większe niż względne zmiany  $C$  i  $R_{ESR}$ . To oznacza, że proponowana metoda jest bardziej czuła na procesy degradacyjne, prowadzące do obniżenia zdolności gromadzenia ładunku przez badany element, niż metody dotychczas proponowane. Ta korzystna cecha wymaga jednak znacznie bardziej złożonej aparatury pomiarowej i dłuższego czasu pomiarów, rzędu kilku godzin. Wyniki pomiarów wielu próbek sugerują, że obserwowane szумы mogą zmieniać się w różnym zakresie częstotliwości, a zmiany ich intensywności były obserwowane nawet tuż przed zarejestrowaniem zmian wartości  $C$  i  $R_{ESR}$ . Takie zachowanie świadczy o dużym potencjale proponowanej metody do oceny jakości i stanu superkondensatora.

Warto dodać, że proponowana metoda obserwacji zjawisk losowych może być także uproszczona. Pomiar można ograniczyć do wybranego pasma częstotliwości, co zredukuje koszty układu pomiarowego oraz znacząco skróci czas pomiarów, gdy to pasmo będzie w otoczeniu częstotliwości 10 Hz.

*Badania były finansowane ze środków projektu UMO-2014/15/B/ST4/04957 Mechanizm procesów ładowania/wyładowania na granicy faz elektroda/elektrolit w superkondensatorach.*

**Autorzy:** dr inż. Stanisław Galla, Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Katedra Metrologii i Optoelektroniki, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, E-mail: [galla@eti.pg.edu.pl](mailto:galla@eti.pg.edu.pl);

dr inż. Arkadiusz Szewczyk Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Katedra Metrologii i Optoelektroniki, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, E-mail: [arkadiusz.szewczyk@pg.edu.pl](mailto:arkadiusz.szewczyk@pg.edu.pl);

prof. dr hab. inż. Janusz Smulko, Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Katedra Metrologii i Optoelektroniki, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, E-mail: [smulko@pg.edu.pl](mailto:smulko@pg.edu.pl).

#### LITERATURA

- [1] Yassine M, Fabris D. Performance of Commercially Available Supercapacitors. *Energies* 2017;10:1340. doi:10.3390/en10091340.
- [2] Zhang L, Hu X, Wang Z, Sun F, Dorrell DG. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:1868–78. doi:10.1016/j.rser.2017.05.283.
- [3] Beguins F, Frackowiak E. Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications. b.d.
- [4] Kuldeep S, B D. Design and Analysis of Supercapacitors Energy Storage System for Energy Stabilization of Distribution Network. *Electr Power Qual Util J* 2009;15:49–56.
- [5] Galla S, Szewczyk A, Smulko J, Przygocki P. Methods of assessing degradation of supercapacitors by using various measurement techniques. *Appl Sci* 2019;9. doi:10.3390/app9112311.
- [6] Schaeffer E, Auger F, Shi Z, Guillemet P, Loron L. Comparative Analysis of Some Parametric Model Structures Dedicated to EDLC Diagnosis. *IEEE Trans Ind Electron* 2016;63:387–96. doi:10.1109/TIE.2015.2465357.
- [7] Szewczyk A. Measurement of Noise in Supercapacitors. *Metrol Meas Syst* 2017;24. doi:10.1515/mms-2017-0059.
- [8] Mejdoubi A El, Chaoui H, Sabor J, Gualous H. Remaining Useful Life Prognosis of Supercapacitors Under Temperature and Voltage Aging Conditions. *IEEE Trans Ind Electron* 2018;65:4357–67. doi:10.1109/TIE.2017.2767550.
- [9] Kopka R, Tarczyński W. Measurement System for Determination of Supercapacitor Equivalent Parameters. *Metrol Meas Syst* 2013;20:581–90. doi:10.2478/mms-2013-0049.
- [10] Sedlakova V, Sikula J, Majzner J, Sedlak P, Kuparowicz T, Buegler B, i in. Supercapacitor equivalent electrical circuit model based on charges redistribution by diffusion. *J Power Sources* 2015;286:58–65. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.122.
- [11] Karta katalogowa Ultracapacitor Cell Product Specifications Features And Benefits b.d. [https://www.maxwell.com/images/documents/2\\_7\\_1\\_100\\_150F\\_ds\\_3001957\\_datasheet.pdf](https://www.maxwell.com/images/documents/2_7_1_100_150F_ds_3001957_datasheet.pdf) (udostępniono 1 kwiecień 2020).
- [12] Galla S, Szewczyk A, Lentka Ł. Electrochemical capacitor temperature fluctuations during charging/discharging processes. *Polish Acad Sci Comm Metrol Sci Instrum* 2019;26:23–35. doi:10.24425/mms.2019.126338.
- [13] Galla S. A thermographic measurement approach to assess supercapacitor electrical performances. *Appl Sci* 2017;7. doi:10.3390/app7121247.
- [14] Hassibi A, Navid R, Dutton RW, Lee TH. Comprehensive study of noise processes in electrode electrolyte interfaces. *J Appl Phys* 2004;96:1074–82. doi:10.1063/1.1755429.
- [15] Kiwilszo M, Smulko J. Pitting corrosion characterization by electrochemical noise measurements on asymmetric electrodes. *J Solid State Electrochem* 2009;13:1681–6. doi:10.1007/s10008-008-0643-y.
- [16] Konczakowska A. 1/f noise of electrolytic capacitors as a reliability indicator. *Qual Reliab Eng Int* 1998;14:83–5. doi:10.1002/(SICI)1099-1638(199803/04)14:2<83::AID-QRE165>3.0.CO;2-8.
- [17] Szewczyk A, Lentka Ł, Smulko J, Babuchowska P, Béguin F. Measurements of flicker noise in supercapacitor cells. 2017 Int. Conf. Noise Fluctuations, 2017, s. 1–4. doi:10.1109/ICNF.2017.7985985.
- [18] Karta katalogowa ATLAS 1361 Multichannel Potencjostat Galwanostat i Tester b.d. <http://atlas-sollich.pl/produkty/1361.htm> (udostępniono 6 październik 2017).
- [19] Karta katalogowa VIGOCam v50 2017.
- [20] Przygocki P, Abbas Q, Gorska B, Béguin F. High-energy hybrid electrochemical capacitor operating down to  $-40^{\circ}\text{C}$  with aqueous redox electrolyte based on choline salts. *J Power Sources* 2019;427:283–92. doi:10.1016/j.jpowsour.2019.04.082.
- [21] Karta katalogowa SR560c 2019. <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/catalog/SR560c.pdf> (udostępniono 28 luty 2019).
- [22] Karta katalogowa NI-USB 4432 2011. <http://www.ni.com/pdf/manuals/372485e.pdf> (udostępniono 28 luty 2019).
- [23] Lentka Ł, Smulko J. Methods of trend removal in electrochemical noise data – Overview. *Meas J Int Meas Confed* 2019;131:569–81. doi:10.1016/j.measurement.2018.08.023.