



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI INGEGNERIA



Dipartimento di Ingegneria dell'Informazione

Corso di Laurea in Ingegneria Elettronica

I SUPERCONDENSATORI

Laureando

Diego Zanella

Relatore

Prof. Paolo Tenti

ANNO ACCADEMICO 2012/2013

Contents

1	Introduzione	1
2	Tipologie di Condensatori	3
2.1	Condensatori Non Polarizzati	4
2.2	Condensatori Elettrolitici	5
2.3	Supercondensatori	6
3	Capacità A Doppio Strato (EDLC)	7
3.1	Terminologia E Concetti	7
3.2	Modello Di Helmholtz	8
3.3	Modello Di Gouy-Chapman	8
3.4	Modello di Stern	9
3.5	Modello Di Grahame	10
3.6	Modello Di Bockris-Devanathan-Muller	11
4	Pseudocapacità	13
4.1	Reazioni Di Ossidoriduzione	13
4.2	Adsorbimento Ionico	14
5	Costruzione Del Supercondensatore	15
5.1	Elettrodi	16
5.1.1	Cenni Sui Materiali Degli Elettrodi	16
5.2	Elettrolita	18
6	Modelli Circuitali Del Supercondensatore	19
6.1	Modello Equivalente classico	19
6.2	Modello A 3 Rami	20
6.3	Modello Delle Linee Di Trasmissione RC	21
7	Parametri Elettrici	23
7.1	Tensione Di Lavoro	23
7.2	Tempo Di Vita	23

7.3	ESR: Resistenza Equivalente Serie	24
7.4	Auto-Scarica	25
8	Confronto Tra Supercondensatori E Batterie	27
9	Applicazioni	31
10	Sviluppi Futuri	35
	Bibliografia	37

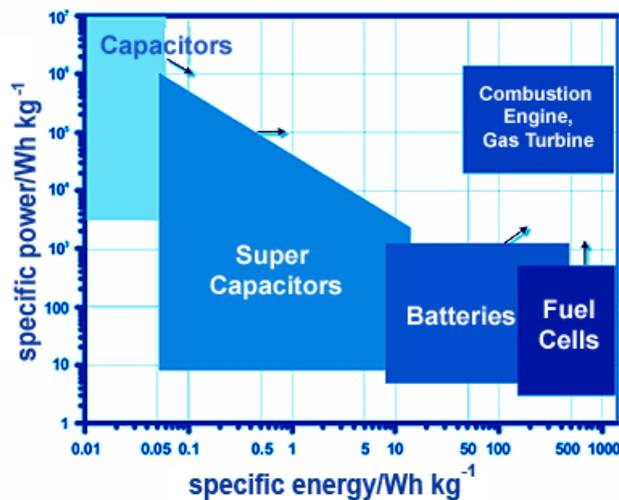
Sommario

Lo scopo di questa tesi è quello di fornire una breve panoramica sul supercondensatore, componente elettronico all'avanguardia dal punto di vista tecnologico che rappresenta il futuro dell'elettronica. Sostanzialmente un nuovo condensatore che si differenzia dagli altri per molti aspetti e che trova applicazione nell'elettronica di potenza. Essendo un dispositivo adatto all'accumulo energetico il confronto con le batterie è inevitabile.

Chapter 1

Introduzione

Il supercondensatore viene anche chiamato ultracondensatore o condensatore elettrochimico a doppio strato (EDLC: electric double-layer capacitor). I supercondensatori sono governati dalle stesse equazioni fondamentali dei condensatori convenzionali ma utilizzano elettrodi con area di superficie maggiore e non dispongono di dielettrico. Essi possono raggiungere capacità per unità di volume eccezionalmente grandi, lavorando però a basse tensioni. Raggiungono normalmente le migliaia di Farad con una tensione di lavoro tipicamente inferiore ai 3V. Grazie a questo essi sono dotati di densità di energia maggiori rispetto ai condensatori convenzionali e di densità di potenza (definita come il prodotto della densità di energia, moltiplicata per la velocità con cui l'energia viene trasferita al carico) maggiori rispetto alle batterie. Come mostrato in Figura 1, gli EDLC dal punto di vista dell'energia immagazzinata sono riusciti a riempire il gap esistente tra batterie e condensatori standard.

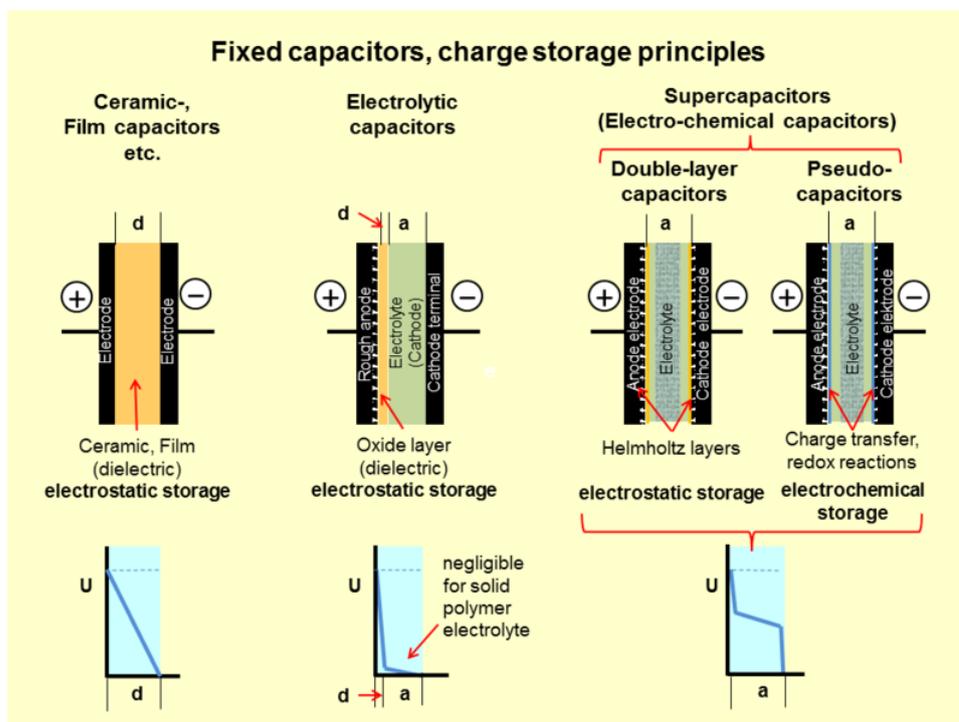


Chapter 2

Tipologie di Condensatori

In base al tipo di accumulo energetico i condensatori si dividono in 2 grandi famiglie:

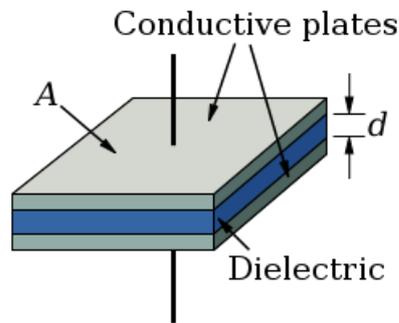
- accumulo di tipo elettrostatico, usato dai condensatori non polarizzati e da quelli elettrolitici (o polarizzati);
- accumulo di tipo elettro-chimico, usato dai supercondensatori. [1]



E' importante studiare il funzionamento dei condensatori convenzionali per capire al meglio come operano i supercondensatori.

2.1 Condensatori Non Polarizzati

I condensatori non polarizzati sono formati da due armature metalliche, gli elettrodi, separati da un materiale isolante, comunemente chiamato dielettrico. Quando si applica tensione al condensatore, cariche di segno opposto si accumulano sulla superficie di ogni elettrodo. Le cariche vengono tenute separate dal dielettrico, producendo quindi un campo elettrico che permette al condensatore di accumulare energia. In altre parole l'accumulo energetico avviene in modo statico attraverso il campo elettrico originato dalla separazione di carica.



La capacità C di un condensatore è data dal rapporto tra la carica immagazzinata e tra la tensione applicata:

$$C = \frac{Q}{V}$$

Per questo tipo di condensatori la capacità C è proporzionale all'area di superficie A di ogni elettrodo, dalla distanza D tra le due armature e dalla permittività del dielettrico ϵ_r :

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{D}$$

dove ϵ_0 è la permittività elettrica del vuoto.

L'energia accumulata nel condensatore è: $E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot V^2$.

L'ammontare di energia accumulata per unità di tensione risulta proporzionale alla capacità C e dipende quindi dalle dimensioni del condensatore e dal materiale dello strato isolante tra le due armature. [2]

Bisogna tener conto comunque che la massima differenza di potenziale tra gli elettrodi, cioè la massima tensione V_{ds} che il condensatore può sopportare

(e quindi la massima energia) è limitata dal breakdown del dielettrico. Al di sopra di un certo campo elettrico, conosciuto come **Forza Dielettrica** E_{ds} , il dielettrico diventa conduttivo. La tensione alla quale avviene questo fenomeno è chiamata Tensione di Breakdown, ed è data dal prodotto della Forza Dielettrica e della distanza d tra i due conduttori: [25]

$$V_{ds} = E_{ds} \cdot d$$

2.2 Condensatori Elettrolitici

Nei condensatori elettrolitici non è presente il dielettrico, e l'isolamento è dovuto alla formazione e mantenimento di uno strato di ossido che si forma su uno dei due elettrodi, chiamato anodo. Lo strato di ossido è molto sottile e grazie a questo e alla sua elevata costante dielettrica si riescono ad ottenere capacità elevate in un piccolo volume, capacità molto più grandi rispetto ai condensatori non polarizzati. L'altro elettrodo, chiamato catodo, è costituito da un'elettrolita, un semi-fluido elettricamente conduttore, di solito formato da una soluzione salina o acida. I condensatori elettrolitici sono polarizzati, cioè bisogna rispettare una precisa polarità della tensione applicata, altrimenti l'isolamento cede e si ha la distruzione del componente.

Esistono due grandi famiglie di condensatori elettrolitici in base al tipo del dielettrico usato:

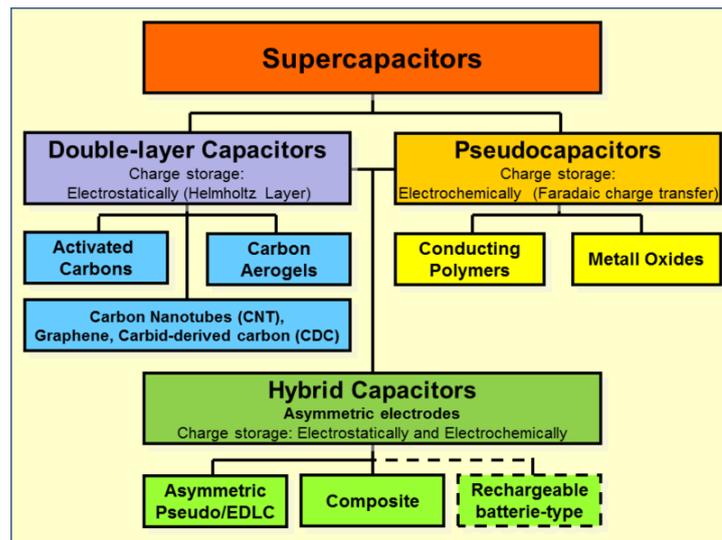
1. condensatori elettrolitici ad alluminio: il dielettrico è costituito da uno strato di ossido di alluminio. Sono compatti ma con elevate perdite. Sono disponibili con capacità da meno di $1 \mu F$ a $1 F$ con tensioni di lavoro da pochi volt a centinaia di volt. Contengono una soluzione corrosiva e possono esplodere se alimentati con polarità invertita. Su un lungo periodo di tempo tendono a seccarsi andando fuori uso, e costituiscono una delle più frequenti cause di guasto in diversi tipi di apparecchi elettronici;
2. condensatori elettrolitici al tantalio: rispetto ai condensatori ad alluminio hanno una capacità più stabile e accurata, minore corrente di perdita e bassa impedenza alle basse frequenze. A differenza dei primi però, i condensatori al tantalio non tollerano i picchi di sovratensione e possono danneggiarsi, a volte esplodendo violentemente, cosa che avviene anche qualora vengano alimentati con polarità invertita o superiore al limite dichiarato. La capacità arriva a circa $100 \mu F$ con basse tensioni di lavoro. Le armature del condensatore al tantalio sono

differenti: il catodo è costituito da grani di tantalio sinterizzati ed il dielettrico è formato da ossido di titanio. L'anodo è invece realizzato da uno strato semi-conduttivo, depositato chimicamente, di biossido di manganese. [25]

2.3 Supercondensatori

I Supercondensatori sono dei condensatori elettrochimici e possono essere considerati l'innovato tecnologico dei condensatori elettrolitici. Essi non dispongono di un dielettrico allo stato solido che separa la carica. Il valore totale della capacità di un Supercondensatore è determinato da due diverse capacità alle quali sono associati due diversi principi di immagazzinamento della carica:

1. Capacità a doppio strato (EDLC: Electrostatic Double Layer Capacitance) - Immagazzinamento è di tipo Elettrostatico ed è realizzato attraverso la separazione di carica in un doppio strato di Helmholtz, in un'interfaccia compresa tra la superficie di un conduttore ed una soluzione elettrolita;
2. Pseudocapacità - Immagazzinamento Elettrochimico dovuto a trasferimenti di carica (elettroni) di tipo Faradico che avvengono tra l'elettrodo e l'elettrolita, dovute a reazioni chimiche che avvengono sull'elettrodo. Tali reazioni sono principalmente reazioni di ossidoriduzione, chiamate anche reazioni redox, e adsorbimento di ioni dall'elettrolita. [1]



Chapter 3

Capacità A Doppio Strato (EDLC)

Studiando i vari modelli che storicamente sono stati sviluppati e che si sono susseguiti negli anni si riesce a comprendere il comportamento e il contributo della capacità a doppio strato e della pseudocapacità.

Prima di entrare nella descrizione dei modelli è meglio mettere in rilievo alcuni concetti base:

3.1 Terminologia E Concetti

- **Soluzione:** sistema omogeneo che può essere decomposto per mezzo di metodi di separazione fisici. In una soluzione il soluto è disperso nel solvente a livello di singoli ioni o molecole, ciascuno di essi circondato da molecole di solvente (si parla di solvatazione).
- **Solvente:** liquido che solge un soluto. E' il componente della soluzione che si trova nello stesso stato di aggregazione della soluzione stessa e che è presente in maggiore quantità.
- **Soluto:** è il composto che contribuisce a far parte di una soluzione assieme al solvente. In particolare il soluto è il componente della soluzione il cui stato di aggregazione è differente da quello della soluzione stessa.
- **Solvatazione:** interazione tra soluto e solvente che porta le singole molecole di soluto disciolto a circondarsi di molecole di solvente. Nel caso il solvente responsabile della solvatazione sia acqua, si parla di idratazione.

- **Dissociazione:** scissione parziale o completa di una molecola. A seconda delle modalità e condizioni in cui avviene la scissione, la dissociazione di una sostanza è in grado di produrre specie ioniche (anioni e cationi). Se la dissociazione avviene per effetto di un solvente si parla di **dissociazione elettrolitica**, e le molecole dissociate, parzialmente o integralmente, formano l'**elettrolita**.

3.2 Modello Di Helmholtz

Helmholtz nel 1853 propose il primo modello di separazione di carica all'interfaccia tra due metalli. Successivamente nel 1879 sostituì l'interfaccia metallo/metallo con l'interfaccia metallo/soluzione acquosa. Helmholtz sosteneva che l'interfaccia tra un elettrodo metallico e una soluzione elettrolita si comporta come un condensatore, cioè è in grado di accumulare carica elettrica. In questo modello l'elettrodo possiede una certa densità di carica positiva che viene esattamente bilanciata da un ammontare di ioni presenti nella soluzione dell'elettrolita caricati in modo eguale ed opposto rispetto all'elettrodo. Gli ioni però non sono a stretto contatto con l'elettrodo a causa di uno strato di molecole di solvente esistente tra l'elettrodo e gli ioni. Si crea così una differenza di potenziale ai capi dell'interfaccia. La linea immaginaria che attraversa i centri di questi ioni solvatati (circondati da molecole di solvente per attrazione elettrostatica), alla minima distanza dall'elettrodo, definisce il confine conosciuto come **Outer Helmholtz Plane (OHP)**. La regione all'interno di questo confine viene chiamata doppio strato elettrico, perché formata da uno strato di cariche sulla superficie dell'elettrodo e da un monostato di ioni nell'elettrolita. [1][3][4]

Il modello di Helmholtz non descrive a pieno il corretto funzionamento della capacità a doppio strato. I dati sperimentali non confermano il modello, che non tiene conto del fatto che queste capacità si scaricano a causa delle reazioni elettrochimiche che avvengono nell'interfaccia, e del fatto che il valore della capacità a doppio strato dipende non solo dalla composizione ma anche dalla concentrazione dell'elettrolita, ed è dipendente inoltre dal potenziale applicato.

3.3 Modello Di Gouy-Chapman

Tra il 1910 e il 1913 Gouy e Chapman proposero un nuovo modello che teneva conto appunto della dipendenza della capacità misurata dal poten-

ziale e dalla concentrazione dell'elettrolita. Nel modello di Helmholtz la carica era tutta confinata nella regione all'interno dell'OHP, mentre in Gouy-Chapman gli ioni vengono considerati come cariche puntiformi e si distribuiscono dall'elettrodo alla soluzione sotto l'effetto di due forze generate da:

1. la carica in eccesso sul conduttore elettronico, che tende ad accumulare carica sull'elettrodo;
2. agitazione termica che tende ad allontanare la carica.

Si ha dunque un **doppio strato rigido**, compatto, tra l'elettrodo e il piano di Helmholtz (OHP), e un **doppio strato diffuso** tra il piano di Helmholtz e la soluzione. Il vantaggio del modello di Gouy Chapman sta nel fatto che la capacità del doppio strato mostra una dipendenza dal potenziale e dalla concentrazione, tuttavia questa dipendenza NON è quella sperimentale. Il modello è meno rigido rispetto a quello di Helmholtz, tuttavia rimangono ancora notevoli differenze tra modello e dati sperimentali. Il limite maggiore è dato dal fatto che considerano gli ioni come cariche puntiformi. [1][5][6][7]

3.4 Modello di Stern

Un ulteriore miglioramento è stato ottenuto dal modello di Stern nel 1924. Il modello prevede un eccesso di carica localizzata all'OHP che da sola non è in grado di equilibrare la carica presente sull'elettrodo. La carica rimanente che garantisce l'equilibrio è presente tra OHP e il bulk della soluzione (strato diffuso). Nel modello di Stern all'interno del doppio strato compatto, compreso tra elettrodo e OHP, vale il modello di Helmholtz e il potenziale varia linearmente con la distanza dall'elettrodo; mentre nello strato diffuso, il potenziale varia esponenzialmente secondo la legge di Gouy-Chapman. L'equivalente elettrico sono due capacità in serie:

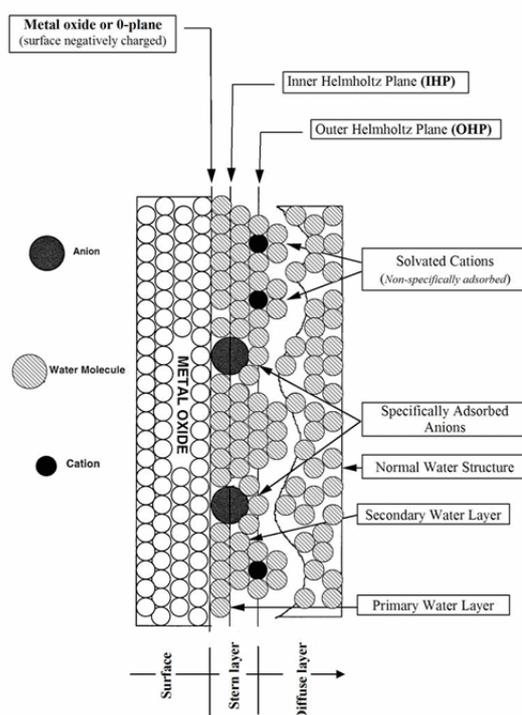
$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_d}$$

dove C_h è la capacità tra elettrodo e OHP e C_d è la capacità dovuta alla carica diffusa. Il modello di Stern è, in certe condizioni (per alcuni elettroliti), in grado di riprodurre i risultati sperimentali. [1][8]

MODEL	RELEVANT EQUATIONS	SQUEMATIC	FACTS ABOUT THE MODELS
Helmholtz–Perrin Parallel-Plate Model	$q_M = -q_S = -q_{OHP}$ $C = \frac{\epsilon}{4\pi d}$ $E = \frac{4\pi d}{\epsilon} q_M$		It predicts constant differential capacities. Ions are arranged in a layer (OHP) close to the electrode.
Gouy–Chapman Diffuse-Charge Model	$q_M = -q_d = -2 \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{ze_0 \psi_0}{2kT}$ $C = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0^2 e_0^2 C_0}{2\pi kT} \right)^{1/2} \cosh \frac{ze_0 \psi_M}{kT}$ $\psi_x = \psi_0 e^{-\alpha x}$		It predicts that differential capacities have the shape of inverted parabolas. Ions are considered as pointcharges. Ion-ion interactions are not considered. The dielectric constant is taken as a constant.
Stern Combination of Parallel-Plate and Diffuse-Charge Models	$q_M = -q_S = -[q_H + q_G]$ $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_G}$ $M \Delta^b \phi = M \Delta^H \phi + H \Delta^b \phi$		Ions are under the combined influence of the ordering electrical and the disordering thermal forces. Agrees with the experiment only for ions nonspecifically adsorbed on the electrode (e.g. NaF).

3.5 Modello Di Grahame

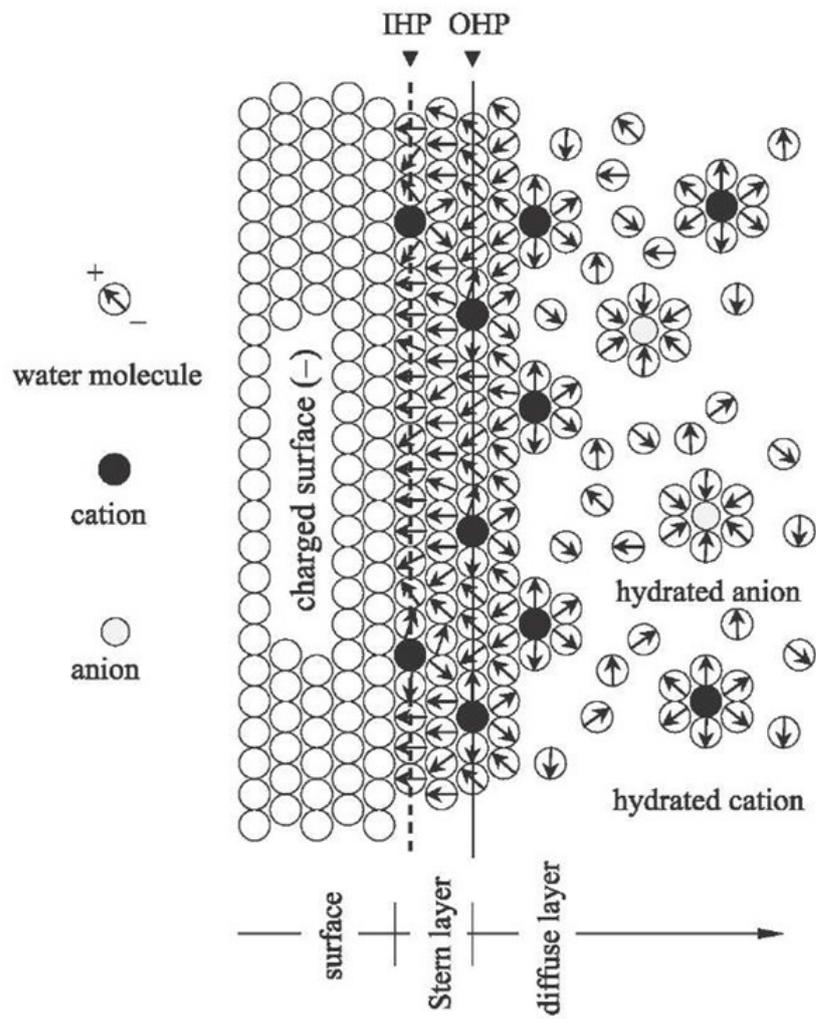
Grahame modificò il modello di Stern nel 1947, introducendo il modello del triplo-strato. In questo modello lo strato di Stern (compreso tra elettrodo e OHP) viene diviso in due parti: Inner Helmholtz Plane (IHP) e Outer Helmholtz Plane (OHP). Nel primo piano (IHP) ci sono gli ioni (anioni, aventi carica negativa) parzialmente o totalmente disidratati adsorbiti che sono in contatto con l'elettrodo, mentre nel piano OHP si trovano ancora gli ioni solvatati (cationi, aventi carica positiva) completamente idratati alla minima distanza dall'elettrodo, ma senza toccarlo, separati da uno strato di molecole d'acqua. Infine, come nel modello di Gouy-Chapman è presente lo strato diffuso al di fuori dell'OHP. [1][9]



3.6 Modello Di Bockris-Devanathan-Muller

Nel 1963 Bockris, Devanathan e Muller proposero un modello (modello BDM) del doppio strato che includeva l'azione del solvente sull'interfaccia. Sugerirono che le molecole di solvente, come ad esempio l'acqua, avessero un certo allineamento con la superficie dell'elettrodo. Il primo strato di molecole di solvente mostra una forte orientazione al campo elettrico dipendente alla carica. Questa orientazione ha una grande influenza sulla permittività del solvente che varia con la forza del campo. Alcune di queste molecole possono venire sostituite (rimosse) dagli ioni adsorbiti come descritto dal modello precedente. Il piano IHP passa attraverso il centro di queste molecole e degli ioni adsorbiti. Il resto del modello è uguale al modello di Grahame. [10]

Esistono ulteriori modelli più complessi che descrivono in modo più accurato la capacità a doppio strato, ma una loro trattazione completa esula dagli scopi di questa tesi.



Chapter 4

Pseudocapacità

In un doppio strato di Helmholtz non è solo presente una capacità a doppio strato, ma viene a formarsi anche una pseudocapacità dovuta alle reazioni Faradiche reversibili che avvengono tra l'elettrolita e l'elettrodo. Gli ioni nell'elettrolita si comportano come atomi donori di elettroni, trasferendo elettroni all'elettrodo attraverso una corrente Faradica. Tale corrente si forma a causa delle reazioni che avvengono nell'interfaccia elettrodo-elettrolita e non sono dovute a spostamenti di carica come nel caso delle normali correnti. Questo trasferimento di carica faradico dipende dalla tensione e questo implica un fenomeno di tipo capacitivo, originato principalmente da reazioni di ossidoriduzione e da fenomeni di adsorbimento ionico.

4.1 Reazioni Di Ossidoriduzione

Le reazioni di ossidoriduzione, o reazioni redox, sono quelle reazioni in cui si ha uno scambio di elettroni tra due specie chimiche (esempio specie chimica: molecola, ione o atomo). Una reazione redox può essere pensata come l'insieme di due sottoreazioni:

- **ossidazione:** reazione in cui la specie chimica cede elettroni;
- **riduzione:** reazione in cui la specie chimica acquisisce elettroni.

E' chiaro che se in una reazione chimica, un elemento si ossida perdendo elettroni, dovrà esistere un altro elemento che, acquistando gli elettroni, si riduce. Pertanto le reazioni di ossidazione e di riduzione devono avvenire contemporaneamente. Si parla quindi di reazioni di ossidoriduzione.

Si definisce inoltre ossidante la specie chimica che si riduce (acquisisce elettroni) e che quindi determina l'ossidazione di un'altra specie. Si definisce

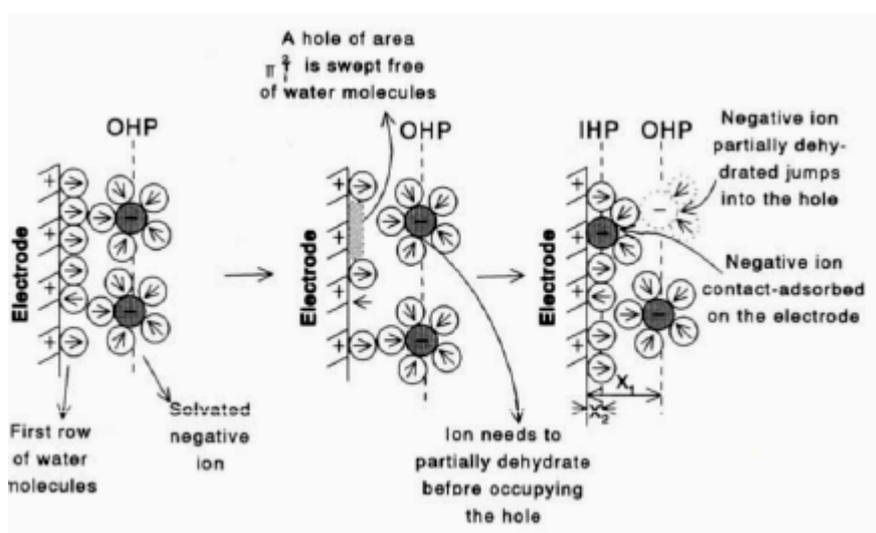
riducente la specie chimica che si ossida (perde elettroni) e che quindi determina la riduzione di un'altra specie.

La capacità dovuta alle reazioni redox è circa 10 volte maggiore della capacità dovuta all'adsorbimento ionico.

4.2 Adsorbimento Ionico

Per capire meglio l'adsorbimento è necessario seguire il moto di uno ione, o più precisamente di un anione, verso l'elettrodo. Lo ione si porta appresso la sua sfera di idratazione fino a raggiungere l'OHP; oltre l'OHP le molecole d'acqua della sfera di solvatazione collidono con quelle sulla superficie dell'elettrodo, orientate dall'elettrodo stesso. Il processo di adsorbimento di uno ione può essere visualizzato come:

1. creazione di un buco sufficientemente largo tale da far passare lo ione nel piano IHP;
2. rimozione di parte della sfera di solvatazione;
3. adsorbimento dello ione sulla superficie dell'elettrodo.



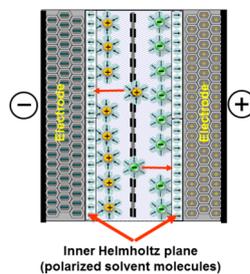
La capacità dovuta all'adsorbimento è circa 10-100 volte maggiore della capacità a doppio strato.

Le peculiarità della pseudocapacità dipendono molto dal materiale di cui è composto l'elettrodo. [11][12][13]

Chapter 5

Costruzione Del Supercondensatore

Un supercondensatore è sostanzialmente formato da due elettrodi, l'elettrolita e un separatore. Il separatore è costituito da una membrana permeabile e serve a separare i due elettrodi in modo da prevenire i cortocircuiti, consentendo invece il passaggio degli ioni.



I supercondensatori possono essere anche raggruppati in 3 classi, in base alle caratteristiche degli elettrodi, che determinano l'ammontare della capacità a doppio strato e della pseudocapacità che contribuiscono alla capacità totale. Ogni classe determina il materiale con cui sono fatti gli elettrodi. Le 3 classi sono:

1. Condensatori a doppio-strato: condensatori elettrochimici in cui la capacità a doppio strato elettrostatica è significativamente maggiore della pseudocapacità. Usano principalmente carboni attivi, aerogel di carbonio e nanotubi di carbonio come materiale per gli elettrodi;
2. Pseudocondensatori: in cui la pseudo capacità è prevalente rispetto alla capacità a doppio strato. Questi invece usano polimeri conduttori

e ossidi di metallo.

3. Condensatori ibridi: presentano una struttura asimmetrica degli elettrodi con un'elevata capacità a doppio-strato su un elettrodo e un'elevata pseudocapacità sull'altro.

5.1 Elettrodi

La scelta degli elettrodi e dell'elettrolita gioca quindi un ruolo cruciale nel determinare le proprietà elettriche di un supercondensatore. La sottoclasse dei condensatori a doppio strato (EDLC) accumulano carica elettrostaticamente, in modo non Faradico, quindi non vi è scambio di carica tra elettrodo ed elettrolita. Le caratteristiche di superficie dell'elettrodo influenzano il valore della capacità.

Il carbone è senza dubbio il materiale più usato per la costruzione degli elettrodi per i seguenti motivi:

- area di superficie specifica elevata;
- alta reperibilità;
- basso costo;
- maggior numero di tecniche di fabbricazione rispetto ad altri materiali.

Ci si aspetterebbe che la capacità sia direttamente proporzionale all'area di superficie di carbone dell'elettrodo, ma non sempre è così. Bisogna tener conto anche di un altro fattore che dipende dal tipo di processo usato per preparare il carbone. I trattamenti del carbone influenzano infatti la struttura porosa dell'elettrodo, e quindi l'accessibilità ai pori da parte degli ioni dell'elettrolita. La mobilità degli ioni è influenzata dalla grandezza dei pori: se i pori sono troppo piccoli per il libero accesso degli ioni dell'elettrolita, questi ultimi non contribuiranno alla capacità di doppio strato. La grandezza dei pori deve quindi essere scelta in accordo con la dimensione degli ioni dell'elettrolita. [3]

5.1.1 Cenni Sui Materiali Degli Elettrodi

Carboni Attivi

Soprattutto per il loro basso costo e per l'elevata area di superficie rispetto agli altri materiali basati sul carbone, i carboni attivi sono i materiali più usati nei condensatori EDLC. Non tutta l'area però contribuisce alla capacità.

Il problema affrontato precedentemente emerge nei carboni attivi. Le dimensioni degli ioni sono troppo grandi per diffondere nei micropori più piccoli, prevenendo qualche poro dal contribuire alla capacità totale. La capacità di doppio strato nei carboni attivi è prevalente rispetto alla pseudocapacità, anche se quest'ultima è comunque presente in modo significativo.

Nanotubi Di Carbonio

I nanotubi di carbonio sono formati da molecole di carbone aventi una nano struttura cilindrica. Hanno una struttura cava le cui pareti sono formate da un foglio molto sottile (ordine di grandezza dell'atomo) di grafite. Questi fogli vengono arrotolati su se stessi con un certo angolo, determinandone alcuni parametri come la conducibilità elettrica e l'accessibilità agli ioni. Esistono sostanzialmente due categorie di nanotubi:

- nanotubo a parete singola o SWCNT (Single-Walled Carbon NanoTube) costituito da un singolo foglio grafiteico avvolto su se stesso;
- nanotubo a parete multipla o MWCNT (Multi-Walled Carbon NanoTube) formato da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro.

Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura sono formate da esagoni e pentagoni. Proprio per questa conformazione di esagoni e pentagoni, i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni che deformano il cilindro.

I nanotubi di carbonio riescono ad immagazzinare circa la stessa carica per unità di superficie dei carboni attivi sebbene posseggano un'area di superficie specifica più bassa. Ciò è dovuto alla struttura dei mesopori dei nanotubi, la loro configurazione consente un facile accesso agli ioni dell'elettrolita. L'area di superficie viene quindi usata in modo più efficiente per raggiungere capacità confrontabili con quelle dei carboni attivi. Grazie al fatto che gli ioni dell'elettrolita riescono più facilmente a diffondere nella rete di mesopori, gli elettrodi ai nanotubi di carbonio presentano una ESR più bassa rispetto ai carboni attivi.

Polimeri Conduttori

I polimeri comuni sono degli isolanti e per renderli conduttivi è necessario drogarli. I polimeri conduttori immagazzinano e rilasciano carica attraverso processi di ossidoriduzione. Essi presentano un'alta conducibilità, che comporta una bassa ESR e una capacità relativamente alta se confrontati con gli elettrodi di carbone.

Ossidi Di Metallo

Grazie alla loro alta conducibilità, gli ossidi di metallo sono stati studiati per la costruzione degli elettrodi degli pseudocondensatori. Le ricerche più rilevanti sono state effettuate sull'ossido di rutenio. [1][2][14][15]

5.2 Elettrolita

Con il termine elettrolita si indicano generalmente le sostanze che in soluzione subiscono la dissociazione elettrolitica, ossia la suddivisione delle molecole in ioni. Nello specifico si dividono in cationi (ioni con carica positiva) e anioni (ioni con carica negativa), rendendo l'elettrolita elettricamente conduttivo. Maggiore il numero di ioni nell'elettrolita, maggiore la conduttività di quest'ultimo. Gli elettroliti, quindi, sono capaci di condurre corrente elettrica, una volta sciolti in soluzione, proprio per la presenza di ioni positivi e negativi nella soluzione generata, derivati dalla dissociazione e ionizzazione dell'elettrolita.

L'elettrolita nei supercondensatori rappresenta la connessione elettrica tra i due elettrodi, inoltre le sue molecole di solvente vanno a formare il monostato che separa l'elettrodo dallo strato di ioni solvatati nel doppio strato di Helmholtz; infine rilascia gli ioni per la formazione della pseudocapacità.

La scelta dell'elettrolita è fondamentale quanto la scelta del materiale degli elettrodi. La massima tensione raggiungibile da un supercondensatore dipende dalla tensione di Breakdown dell'elettrolita, e quindi la densità di energia (che dipende dalla tensione) è limitata dall'elettrolita. La densità di potenza invece dipende dalla ESR, che è fortemente dipendente dalla conduttività dell'elettrolita.

Ci sono genericamente due tipi di elettrolita:

- acquoso: presenta un'alta conduttività che porta ad una densità di potenza elevata, ma una bassa tensione di dissociazione per elettrodo (tipicamente 1,15V) che comporta una bassa densità di energia;
- organico: sono più costosi degli elettroliti acquosi, ma presentano una tensione di dissociazione più alta (1,35V per elettrodo) e quindi una maggiore densità di energia. La scarsa conduttività però penalizza la densità di potenza.

[1][16][17]

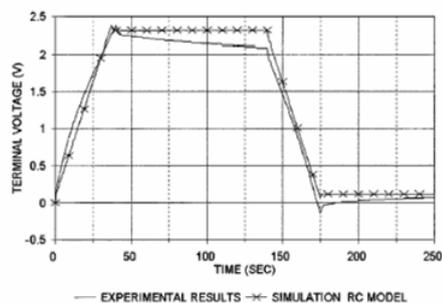
Chapter 6

Modelli Circuitali Del Supercondensatore

6.1 Modello Equivalente classico

Il modello più semplice di un condensatore a doppio strato può essere visto come una capacità C con una resistenza serie equivalente (ESR) ed una resistenza equivalente parallelo (EPR). La ESR rappresenta le perdite di potenza dovute al riscaldamento interno, da tener conto durante le fasi di carica e scarica. La EPR invece rappresenta le perdite di corrente, e influenza l'energia immagazzinata. Determinando questi tre parametri si riesce a sviluppare un modello approssimato del primo ordine del comportamento di un EDLC.

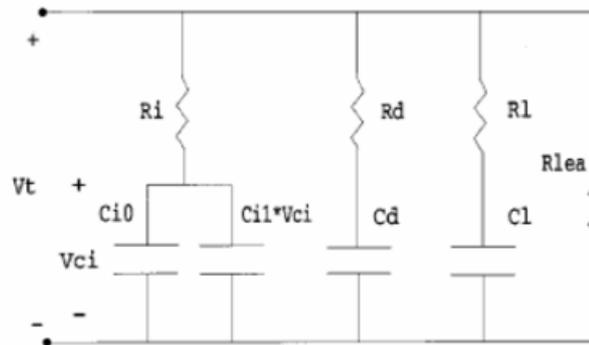
Si è osservato però che questo modello, sebbene sia molto semplice, presenta errori se confrontato con i risultati sperimentali. La prima differenza è che il modello non riesce a catturare quei comportamenti non-lineari di salita e discesa della tensione, e i picchi di tensione dopo le fasi di carica-scarica.



Servono quindi modelli più dettagliati per avere un'accuratezza migliore.

6.2 Modello A 3 Rami

Un secondo modello è stato proposto da Zubieta, e consiste in tre rami RC in parallelo tra loro. L'obiettivo base di questo modello è quello di simulare l'attuale comportamento del supercondensatore durante la carica e la scarica. Ogni ramo RC possiede una costante di tempo diversa. Il braccio contenente R_i , chiamato braccio immediato o a breve periodo, domina il comportamento nell'ordine di qualche secondo. Il braccio ritardato o a medio periodo, contenente R_d , influenza il comportamento nel range dei minuti. Il terzo, il braccio a lungo periodo governa la risposta del circuito dopo un tempo di dieci minuti. Il braccio immediato contiene un condensatore C_{i1} che riflette la dipendenza dalla tensione della capacità a doppio strato. La resistenza R_{lea} invece modella le perdite di corrente.



Idealmente, il numero RC di rami dovrebbe essere maggiore. Comunque, per semplificare il modello e per avere sufficiente accuratezza, tre o due rami sono la scelta tipica per i modelli. Zubieta fornì anche un metodo per determinare i parametri dei tre rami. La procedura inizia con il condensatore scarico. Il dispositivo riceve in ingresso un impulso di corrente costante in un breve periodo (circa una decina di secondi). Durante questo periodo, il braccio immediato viene caricato e la tensione ai capi del dispositivo inizia a crescere. Durante questo breve periodo vengono calcolati i parametri del braccio immediato. Una volta che l'impulso di corrente è sceso a zero e il dispositivo non acquisisce più carica dall'esterno, la tensione ai capi dei rami inizia a decrescere e la carica inizia a ridistribuirsi attraverso gli altri rami, prima caricando il ramo a medio periodo e poi il ramo a lungo periodo. La tensione tornerà ad essere stabile dopo una decina di minuti. I parametri dei

rami a medio e lungo periodo vengono ricavati dai dati misurati dopo che l'impulso di corrente è cessato.

Il modello in ogni caso ha dei limiti: viene fatta l'assunzione semplificatrice che ogni ramo operi indipendentemente (ad esempio, quando il ramo immediato si sta caricando non c'è interazione con il braccio a medio e lungo periodo).

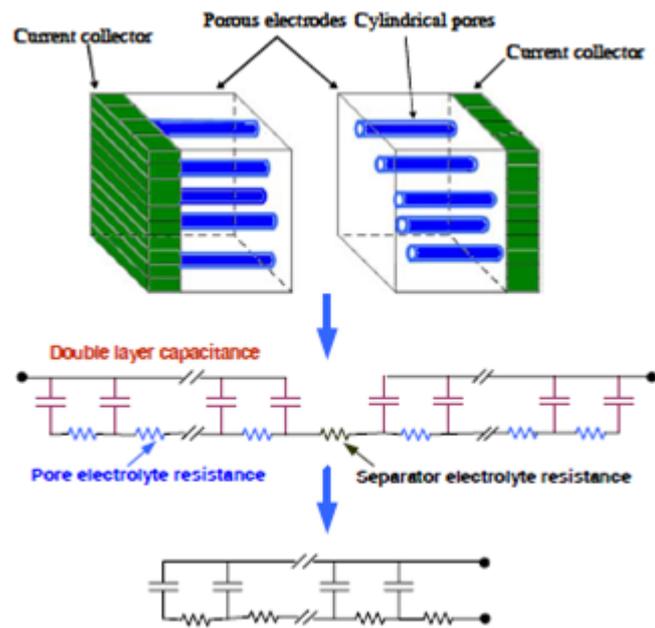
6.3 Modello Delle Linee Di Trasmissione RC

L'ultimo modello analizzato in questa tesi è il modello delle linee di trasmissione RC, basato sulla teoria degli Elettrodi Porosi fornita da de Levie. Come si può intuire dal nome questa teoria ogni poro viene modellato come una linea di trasmissione. La linea di trasmissione modella la capacità a doppio strato distribuita e la resistenza dell'elettrolita distribuita. Per avere una stima della capacità a doppio strato i pori vengono assunti di forma cilindrica, di diametro uniforme in un elettrodo perfettamente conduttore. Questo porta ad un circuito equivalente idealmente formato da un numero infinito di elementi RC.

Tale modello simula direttamente la struttura fisica e le caratteristiche elettromeccaniche di un supercondensatore; tiene in considerazione il comportamento sia dinamico, sia a lungo termine. Lo svantaggio principale consiste nella complessa espressione analitica, poco adatta alle simulazioni. I parametri vengono determinati sperimentalmente attraverso test di carica e scarica a corrente costante.

[16][17][18][19]

22CHAPTER 6. MODELLI CIRCUITALI DEL SUPERCONDENSATORE



Chapter 7

Parametri Elettrici

7.1 Tensione Di Lavoro

I supercondensatori sono componenti che lavorano a bassa tensione, per i quali è necessario garantire che la tensione rimanga entro i limiti consentiti.

Da tener conto è la tensione di breakdown dell'elettrolita, al di sopra della quale l'elettrolita si decompone. La tensione di breakdown nello strato di Helmholtz separa l'acqua (solvente) in idrogeno e ossigeno ad una tensione di circa 1,15 V, poi le molecole di solvente si disgregano e non sono più in grado di separare le cariche. Dato che il condensatore ha due elettrodi, la tensione di breakdown si aggira attorno ai 2,3 V per gli elettroliti acquosi. Per elettroliti composti da solventi organici la tensione di breakdown è circa 1,35 V per elettrodo, quindi 2,7 V. Tensioni più alte possono portare l'idrogeno allo stato gassoso e distruggere il supercondensatore.

7.2 Tempo Di Vita

I supercondensatori si distinguono dalle batterie anche per un maggiore tempo di vita. Esso dipende maggiormente dall'evaporazione del liquido dell'elettrolita nel tempo. Questa evaporazione in generale è funzione della temperatura, della corrente, dalla frequenza e dalla tensione applicata. Questi fattori generano calore all'interno del componente, e la temperatura totale diventa la somma della temperatura ambiente e della temperatura interna. Più alta la temperatura interna, più veloce l'evaporazione e più breve il tempo di vita. L'evaporazione ha come conseguenza il decremento del valore della capacità e un incremento della resistenza interna. In accordo con lo standard IEC/EN 62391-2 una riduzione della capacità del 30% o un aumento della

resistenza di almeno 4 volte il valore specificato nel datasheet implicano che il componente ha raggiunto la fine della sua vita. I condensatori si possono ancora usare, anche se con prestazioni ridotte.

La vita media di un supercondensatore utilizzato nelle varie applicazioni può raggiungere tra i 10 e i 15 anni a temperatura ambiente. Questo tempo di vita non può essere misurato dai costruttori. Forniscono comunque il tempo di vita atteso del condensatore nelle condizioni di massima temperatura e tensione applicata. Nel datasheet viene fornito un valore usando la notazione "durata test [ore]/ Gradi [°C]". Con questo valore e tramite una formula è possibile stimare il tempo di vita in accordo con le condizioni in cui il condensatore sta operando. La formula viene chiamata "regola dei dieci gradi" e si può applicare ai condensatori elettrolitici con elettrolita non solido, e può essere usata anche per i supercondensatori. Per ogni riduzione di 10°C di temperatura, la vita raddoppia:

$$L_x = L_0 \cdot 2^{\frac{T_0 - T_x}{10}}$$

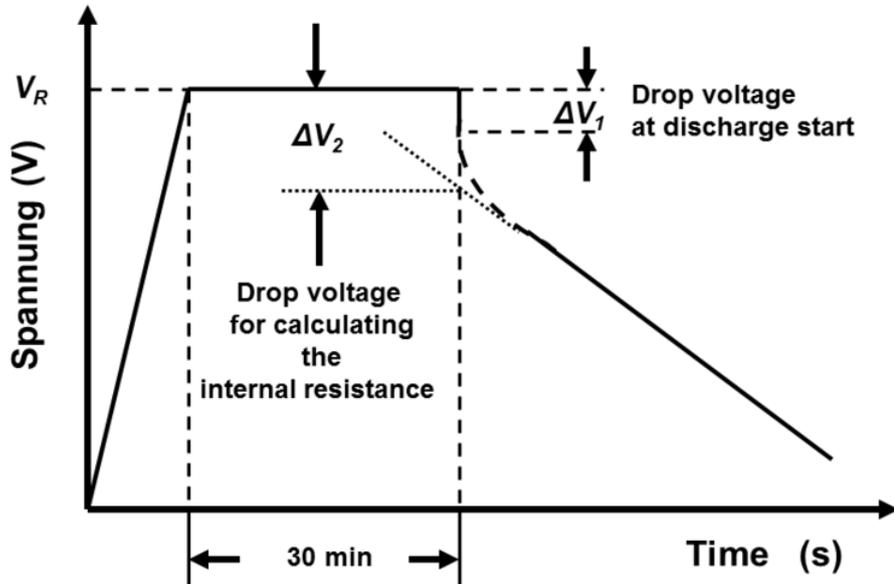
con:

- L_x : vita attesa nelle condizioni di lavoro;
- L_0 : vita specificata nel datasheet;
- T_0 : massima temperatura sopportabile dal condensatore;
- T_x : temperatura ambiente in cui il condensatore lavora.

7.3 ESR: Resistenza Equivalente Serie

Per misurare la ESR di un supercondensatore viene caricato a corrente costante alla tensione nominale, questa tensione viene mantenuta costante per circa 30 minuti. In seguito il condensatore viene scaricato con una corrente costante fino a 0V. Il valore della corrente di scarica dipende dalle varie applicazioni. La resistenza ESR può essere calcolata dalla caduta di tensione ΔV_2 all'inizio della scarica, iniziata con una corrente di scarica costante I_d . E' ottenuta dall'intersezione della retta di scarica prolungata e la retta verticale della base dei tempi quando inizia la scarica.

$$ESR = \frac{\Delta V_2}{I_d}$$



7.4 Auto-Scarica

Diversamente dalle batterie, i supercondensatori possono essere caricati e scaricati per migliaia di volte. Sfortunatamente però, i supercondensatori tendono ad avere un grado di auto-scarica elevato. Questo implica che non possono immagazzinare energia e mantenerla per un lungo periodo come le batterie. L'auto-scarica è causata da una corrente di perdita che può essere causata da diversi meccanismi, quali reazioni Faradiche dovute a impurità nell'elettrolita, o parziale scarica tra i due elettrodi originata da cariche che passano attraverso il separatore. Nel modello a 3 rami l'auto-scarica è rappresentata dalla resistenza R_{lea} . [20]

Chapter 8

Confronto Tra Supercondensatori E Batterie

Parameters of supercapacitors compared with electrolytic capacitors and lithium-ion batteries

Parameter	Aluminum electrolytic capacitors	Supercapacitors			Lithium-ion-batteries
		Double-layer capacitors for memory backup	Super-capacitors for power applications	Pseudo and Hybrid capacitors (Li-Ion capacitors)	
Temperature range (°C)	-40 to 125	-20 to +70	-20 to +70	-20 to +70	-20 to +60
Cell voltage (V)	4 to 550	1.2 to 3.3	2.2 to 3.3	2.2 to 3.8	2.5 to 4.2
Charge/discharge cycles	unlimited	10^5 to 10^6	10^5 to 10^6	$2 \cdot 10^4$ to 10^5	500 to 10^4
Capacitance range (F)	≤ 1	0.1 to 470	100 to 12000	300 to 3300	—
Energy density (Wh/kg)	0.01 to 0.3	1.5 to 3.9	4 to 9	10 to 15	100 to 265
Power density (kW/kg)	> 100	2 to 10	3 to 10	3 to 14	0.3 to 1.5
Self discharge time at room temperature	short (days)	middle (weeks)	middle (weeks)	long (month)	long (month)
Efficiency (%)	99	95	95	90	90
Life time at room temperature (Years)	> 20	5 to 10	5 to 10	5 to 10	3 to 5

La principale differenza tra supercondensatori e batterie, come già accennato, è la densità di energia accumulabile e la densità di potenza erogabile al carico. I supercondensatori accumulano più energia di un normale condensatore elettrolitico ma comunque molto inferiore dell'energia accumulabile dalle batterie agli ioni di litio (anche 10 volte inferiore) come mostrato in Figura 1. Se confrontiamo però la densità di potenza i ruoli si invertono, i supercondensatori hanno una densità di potenza decine di volte maggiore. La tabella riportata nella pagina precedente mette a confronto i parametri delle tre principali famiglie di supercondensatori con i condensatori elettrolitici e le batterie agli ioni di litio.

I principali vantaggi e svantaggi dei supercondensatori confrontati con le batterie sono:

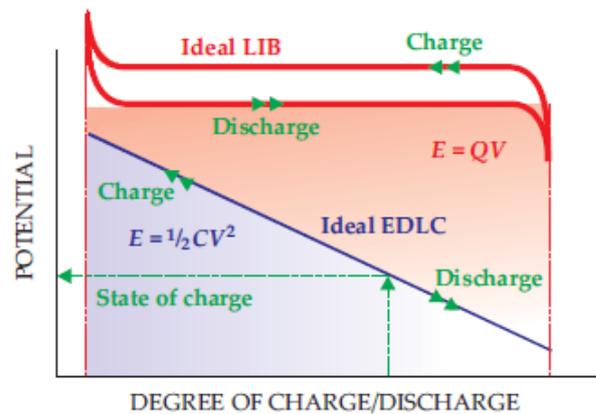
Vantaggi:

- maggiore densità di potenza;
- tempo di vita più lungo, limitato dalla temperatura in cui lavora, dalla temperatura a cui l'elettrolita evapora e dal riscaldamento causato dalla corrente;
- tempo di carica più breve;
- maggior numero di cicli di carica/scarica;
- metodi di carica semplici, nessun rischio di sovraccarico;
- alta efficienza;
- non danneggia l'ambiente: elettrolita non corrosivo e bassa tossicità dei materiali.

Svantaggi:

- tensione di lavoro minore;
- minor densità di energia;
- prezzi più elevati;
- fenomeno di auto-scarica non trascurabile;
- caduta di tensione significativa durante la scarica.

Un'altra differenza di cui tener conto tra EDLC e batterie è la caratteristica di carica/scarica. Durante la scarica, nelle batterie la tensione rimane costante, mentre nei supercondensatori la tensione decresce linearmente. Si nota che l'energia E immagazzinata nelle batterie è proporzionale alla tensione V , laddove negli EDLC l'energia è proporzionale al quadrato della tensione. Dal grafico della caratteristica dei supercondensatori la tensione fornisce un comodo e conveniente grado di misura della carica rimanente, o dello stato della carica. Questo non accade per le batterie. [21]



Data la bassa densità di energia accumulabile dai supercondensatori, questi ultimi non hanno ancora rimpiazzato le batterie. In certi sistemi di accumulo batterie e EDLC lavorano assieme, formando una soluzione migliore in termini di affidabilità e prestazioni. Il compito del supercondensatore in questa applicazione è quello di erogare picchi di potenza, allungando la vita utile della batteria.

Chapter 9

Applicazioni

I supercondensatori portano vantaggi e sono richiesti in quelle applicazioni in cui è richiesto un largo ammontare di potenza per un breve periodo di tempo, un grande numero di cicli di carica/scarica o se si vuole un tempo di vita molto lungo.

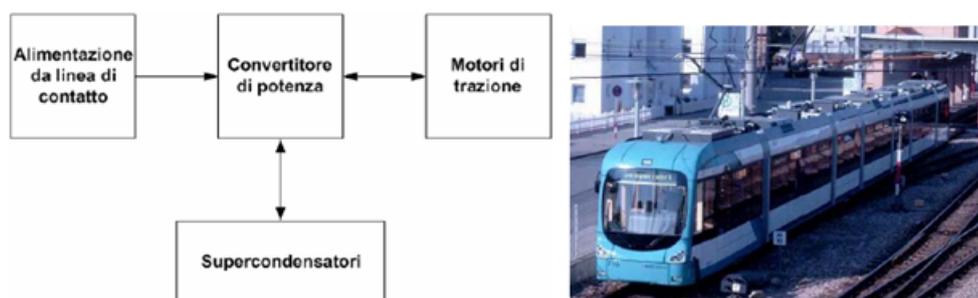
I settori e gli impieghi in cui trovano applicazione sono molto ampi. Vengono usati nell'elettronica di consumo per stabilizzare l'alimentazione nei dispositivi quali laptop, GPS, lettori multimediali (mp3) o per alimentare i flash delle fotocamere digitali e le lampade a LED. Nel settore medico sono molto vantaggiosi quando è richiesta una scarica veloce, come nei defibrillatori, dove possono fornire i 500 joules di potenza necessari a far ripartire il cuore. Nello stesso settore si usano per alimentare apparecchiature ospedaliere che richiedono grande potenza quando si effettua un esame. Infine i supercondensatori si utilizzano per il recupero dell'energia e per questo trovano larghissimo impiego nel settore dei trasporti (dove è necessario ridurre le emissioni di CO_2) dove vengono richiesti dispositivi in grado di immagazzinare velocemente e rilasciare energia, come i condensatori a doppio strato.

In seguito verranno forniti alcuni esempi relativi ad alcune applicazioni pratiche dei supercondensatori:

Frenatura con recupero di energia nei convogli metropolitani

L'energia cinetica dei convogli in frenatura può essere immessa direttamente nella linea di contatto per alimentare i convogli in accelerazione e la eventuale parte eccedente può essere, invece che dissipata, accumulata in batterie di supercondensatori disposti nelle stazioni elettriche di alimentazione dell'impianto per alimentare le utenze di stazione e/o per essere utilizzata in fasi successive in cui più convogli siano in accelerazione. I vantaggi con-

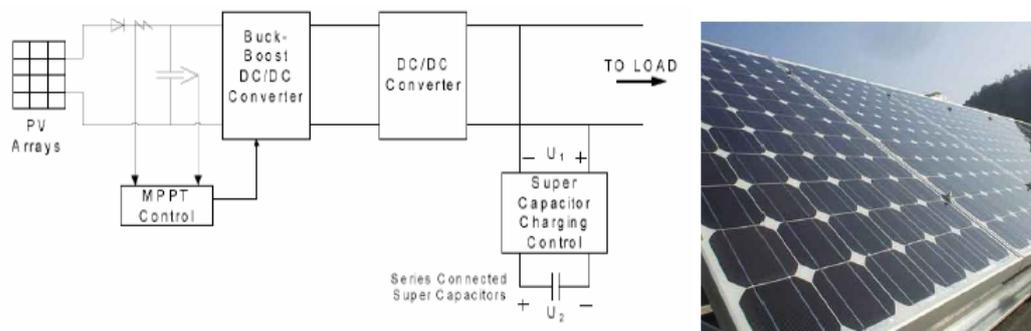
seguibili sono rappresentati dal recupero di energia, con conseguente risparmio energetico e dalla riduzione dei picchi di potenza richiesti dagli apparati di alimentazione della linea di contatto. L'attuazione del recupero evita inoltre di scaldare i tunnel, come accade invece in frenature di tipo dissipativo, col conseguente ulteriore vantaggio di non dover spendere energia per asportare calore dal tunnel stesso. Le batterie di supercondensatori potrebbero, in alternativa, venire alloggiare sugli stessi convogli metropolitani accumulando energia in frenatura e erogandola al convoglio in fase di accelerazione e per l'alimentazione dei servizi di bordo. [22]



Apparecchiature di diagnostica ospedaliere Molte apparecchiature di tipo radiologico sono caratterizzate da grossi assorbimenti di potenza nei brevi intervalli in cui viene effettuato l'esame sul paziente, intervallati da periodi ad assorbimento modesto. L'esame della costituzione di tali macchine pone in evidenza che spesso sono caratterizzate da uno stadio di ingresso c.a./c.c. che raddrizza la corrente alternata. Si potrebbe allora ipotizzare di inserire sul lato in c.c. di tali apparecchiature delle batterie di supercondensatori idonee a contenere i picchi di potenza prelevati dalla rete e, quindi ad evitare sovradimensionamenti degli impianti di alimentazione delle apparecchiature diagnostiche, resi necessari per consentire il regolare funzionamento delle apparecchiature alimentate dalla stessa rete. Tale sovradimensionamento sarebbe poco economico visto il basso numero di ore di utilizzazione della potenza installata. Un'ulteriore ipotesi da analizzare potrebbe essere addirittura quella di introdurre reti distributive in c.c. invece che in c.a. col vantaggio di evitare lo stadio di conversione all'ingresso degli apparati diagnostici ed ottimizzare il dimensionamento delle batterie di supercondensatori asservendole a più apparecchiature diagnostiche. Anche se l'idea può essere di interesse, il discorso è tutto da approfondire sotto il profilo tecnico ed economico anche in considerazione del fatto che l'introduzione di una rete distributiva in c.c. richiederebbe comunque una riprogettazione almeno parziale delle apparecchiature diagnostiche. [22]

Applicazioni dei Supercondensatori nella generazione distribuita

Un argomento che attualmente sta riscuotendo un certo interesse è costituito dalla cosiddetta Generazione Distribuita è cioè dall'introduzione di piccoli sistemi di generazione ubicati in prossimità dell'utenza ed allacciati a reti in media e bassa tensione. Tra le motivazioni che spingono in questa direzione assume importanza la possibilità di utilizzare a livello locale, fonti energetiche pulite quali il sole ed il vento. Anche in questa applicazione l'introduzione dei supercondensatori sembra essere di interesse in relazione alla discontinuità delle fonti energetiche primarie. In figura è riportato uno schema di principio dell'applicazione di supercondensatori in sistemi di generazione distribuita. [22]



Applicazioni dei supercondensatori nell'elettronica di consumo: i cellulari

Eesha Khare, studentessa appena diciottenne ha partecipato all'*Intel International Science and Engineering Fair* vincendo il premio per la più giovane scienziata del 2013, grazie al progetto di un piccolo supercondensatore. Sull'invenzione specifica non si sa ancora molto ma Khare ha sviluppato il suo progetto perché trovava troppo breve la durata della batteria del suo smartphone. Così ha iniziato a cercare e testare nuovi materiali con cui creare una batteria per aumentare il tempo di durata ed il numero delle ricariche e quindi l'allungamento del ciclo di vita del carica batterie. Per questi materiali ha trovato naturale pensare ai supercondensatori, in grado di immagazzinare grandi quantità di energia con alta efficienza. Sotto la supervisione del Dr. Yat Li, presso il Dipartimento di Chimica e Biochimica, Università di California, Santa Cruz, e sfruttando le nanotecnologie ha progettato, e sintetizzato un nuovo tipo di elettrodo con idrogenati di biossido di titanio ($H - TiO_2$), mentre l'involucro esterno del dispositivo a stato solido è costituito da un guscio di polianilina. I test hanno dimostrato che il materiale ha una supercapacità di 238,5 Farad per grammo, con una densità di

potenza di 20540 W/kg ed una densità di energia di 20,1 Wh/kg, con un'alta efficienza ovvero solo il 32,5% di perdita di capacità. Il progetto chiamato *Design and Synthesis of Hydrogenated TiO₂-Polyaniline Nanorods for Flexible High-Performance Supercapacitors* è valso alla studentessa un premio di 50.000 dollari che saranno investiti nei suoi studi futuri presso l'università di Harvard dove continuerà le sue ricerche. Per di più questo apparecchio, oltre ad essere estremamente portatile, garantirebbe fino a 10.000 cicli di ricarica, ben più della vita media di una comune batteria. La studentessa ha dimostrato il funzionamento del suo apparecchio caricando il componente per pochi secondi e fornendo energia ad un LED per parecchi minuti, quindi al momento siamo ben lontani dall'aver risolto il problema della carica e della durata delle batterie negli smartphone, ma di certo le potenzialità ci sono tutte. [23]

Mazda i-ELOOP: sistema recupero energia frenante Mazda dall'inizio del 2012 ha presentato il primo sistema al mondo che utilizza un supercondensatore per il recupero dell'energia frenante, denominato i-ELOOP (acronimo di Intelligent Energy Loop), che garantisce una riduzione dei consumi di circa il 10%. La filosofia di funzionamento per il recupero energetico in fase di frenata rimane quella conosciuta: l'energia cinetica viene convertita in elettricità durante le decelerazioni, ed è usata per alimentare i sistemi di climatizzazione, intrattenimento, ecc ecc. Nei sistemi di recupero dell'energia frenante convenzionali, l'elettricità è generata, in frenata, da un motore elettrico o da un alternatore, nonché inviata in una batteria per l'accumulo dell'elettricità prodotta. i-ELOOP utilizza invece un alternatore a voltaggio variabile 12-25 V, un condensatore elettrico a doppio strato a bassa resistenza, ed un convertitore DC-DC, un circuito che converte una sorgente di corrente continua da una tensione ad un'altra. Nel momento in cui il guidatore solleva il piede dall'acceleratore innescando la decelerazione, l'alternatore genera corrente elettrica fino a 25V e la invia al condensatore che si ricarica in pochi secondi. Il convertitore DC/DC fa passare la tensione da 25 a 12V prima di distribuirla ai vari componenti elettrici dell'auto. Il sistema, se necessario, provvede inoltre alla ricarica della batteria del veicolo. [24]

Chapter 10

Sviluppi Futuri

I supercondensatori o ultracondensatori sono ormai al centro dell'attenzione per quanto riguarda l'elettronica di potenza, il tasso di miglioramento è molto elevato, anche se al momento non riescono a immagazzinare lo stesso quantitativo di energia delle batterie. Il giorno in cui le batterie verranno completamente sostituite probabilmente è ancora lontano, ma le applicazioni in cui gli EDLC le affiancano oggi sono molte. L'energia e la potenza degli EDLC dipendono maggiormente dai materiali con cui sono costruiti gli elettrodi e l'elettrolita. Per questo motivo la maggior parte delle ricerche è volta allo studio, alla scoperta di nuovi materiali e al perfezionamento di quelli basati sul carbone, adatti ad aumentarne le prestazioni. I condensatori a doppio strato diventeranno una opzione più competitiva per l'immagazzinamento dell'energia, la domanda per la loro produzione continuerà a crescere e i produttori saranno quindi in grado di costruire dispositivi più economici, producendoli in larga quantità, implementando linee di produzione automatizzate. Una maggiore disponibilità e prezzi più competitivi combinati con migliori performance in termini di energia e potenza porteranno ad un uso sempre più diffuso dei supercondensatori come dispositivi per l'accumulo energetico. Mentre la tecnologia è ancora ai suoi albori ed ancora invisibile al pubblico, un giorno i supercondensatori saranno onnipresenti come lo sono le batterie oggi. In molti ambiti infatti, i supercondensatori stanno progredendo più velocemente rispetto alle batterie agli ioni di litio, e ciò fa capire come gli EDLC rappresentino il futuro dell'elettronica di potenza.

Bibliography

- [1] Adam Marcus Namisnyk, *A Survey Of Electrochemical Supercapacitor Technology*, University of Technology, Sydney, Faculty of Engineering, pag 12-33 e pag 42-50, 2003
- [2] Marin S. Halper, James C. Ellenbogen, *Supercapacitors: A Brief Overview*, MITRE Nanosystems Group, pag 2-6 e pag 9-15, 2006
- [3] H. Helmholtz, *Annalen der Physik und Chemie*, Johann Christian Poggen-dorff, Volume 165, Issue 6, pag 211-233, 1853
- [4] H. Helmholtz, W. Abhandl., *Physikalisch-Technischen Reichsanstalt*, Volume 1, pag 925, 1879
- [5] G. Gouy, *Journal de Physique et Le Radium*, Volume 9, pag 457, 1910
- [6] G. Gouy, *Comptes Rendus*, Volume 149, pag 654, 1910
- [7] D. L. Chapman, *Phil. Mag.*, Volume 25, pag 475, 1913
- [8] Stern, *Z. Elektrochem.*, Volume 30, pag 508, 1924
- [9] D. C. Grahame, *Chemical Reviews*, ACS Publications, Volume 41, pag 441, 1947
- [10] J. O. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Muller, *Proceedings of the Royal Society*, Volume A 274, 1963
- [11] Bockris, Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol 1, Ionics*, J.O.Bockris, 1998

- [12] Bockris, Reddy, *Modern Electrochemistry, Vol 2A, Fundamentals Of Electrode Processes*, J.O.Bockris, 2008
- [13] Bard, Faulkner, *Electrochemical Methods : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., 2000
- [14] Wen Lu and Liming Dai, *Carbon Nanotube Supercapacitors, Carbon Nanotubes*, Jose Mauricio Marulanda (Ed.), ISBN: 978-953-307-054-4, In-Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbonnanotubes/carbon-nanotube-supercapacitors>, 2010
- [15] Ariyanayagam, Deepak Kumarappa, *Advanced Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors*, Open Access Dissertations and Theses, Paper 6722, 2012
- [16] Luis Zubieta, *Characterization of double-layer capacitors for power electronics applications*, National Library Of Canada, pag 27-48, 1997
- [17] R. de Levie, *On porous electrodes in electrolyte solutions*, Electrochimica Acta, Elsevier, Volume 8, Issue 10, pag 751-780, 1963
- [18] Lisheng Shi, M. L. Crow, *Comparison of Ultracapacitor Electric Circuit Models*, Published in: Power and Energy Society General Meeting - Conversion and Delivery of Electrical Energy in the 21st Century, 2008 IEEE, pag 1-6, Date of Conference: 20-24 July 2008, Conference Location: Pittsburgh, PA
- [19] Varsha A. Shah, Prasanta Kundu, and Ranjan Maheshwari, *Improved Method for Characterization of Ultracapacitor by Constant Current Charging*, International Journal of Modeling and Optimization, Vol. 2, No. 3, pag 290-293, June 2012
- [20] www.illcap.com
- [21] Héctor D. Abruna, Yasuyuki Kiya, and Jay C. Anderson, *Batteries and Electrochemical Capacitors*, Physics Today, Dicembre 2008
- [22] E. Tironi, L. Piegari, V. Musolino, S. Pagnoncelli, *Accumulo elettrico con supercondensatori nell'industria: studio di sistema e valutazioni tecnico-economiche per la applicazione ad un carro ponte*, Report Ricerca Sistema Elettrico Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico

- ENEA, Report RSE/2009/48, pag. 5-9, Aprile 2009

[23] www.greenme.it/tecnogadget/10443-asha-khare-18enne-carica-smartphone

[24] www.autoblog.it/post/37283/mazda-i-loop-il-sistema-di-recupero-dellenergia-frenante-col-condensatore

[25] Tipler, Paul, *Physics for Scientists and Engineers: Vol. 2: Electricity and Magnetism, Light*, W. H. Freeman; Fourth Edition, September 15, 1998