

Einsatz von Doppelschichtkondensatoren

J. Kowal, D. U. Sauer; Aachen

Doppelschichtkondensatoren gehören, ebenso wie Batterien, zu den elektrochemischen Energiespeichern. Aufgrund ihrer porösen Oberflächenstruktur können sie im Vergleich zu konventionellen Kondensatoren viel mehr Energie pro Volumen speichern. Da sie größere Ströme liefern können, eine schnellere Ansprechzeit aufweisen und in ihnen keine chemischen Reaktionen stattfinden, sind sie im Stande, die gespeicherte Energie viel schneller als Batterien wieder abzugeben. Aufgrund dieser Eigenschaften nehmen Superkondensatoren in Bezug auf Energie und Leistung eine Zwischenstellung zwischen Batterien und Kondensatoren ein.

1 Zwischenstellung zwischen Batterie und Kondensator

Doppelschichtkondensatoren werden auch Supercaps, Ultracaps oder Superkondensatoren genannt. Im Folgenden wird meistens die Bezeichnung Superkondensator verwendet. Aufgrund der im Vorspann erwähnten Eigenschaften nehmen sie in Bezug auf Energie und Leistung eine Zwischenstellung zwischen Batterien und Kondensatoren ein. Das wird im sogenannten Ragone-Diagramm (Bild 1) dargestellt.

Superkondensatoren finden Anwendung als Kurzzeitzwischenpeicher, zum Abfangen von Spitzenleistungen parallel zu Batterien in Hybrid- oder Elektrofahrzeugen, als Antrieb für Straßenbahnen oder Busse, in unterbrechungsfreien Stromversorgungen und in Containerkränen. Diese Anwendungen haben gemeinsam, dass der Energiespeicher große Leistungen für kurze Zeit sowie eine große Zyklenzahl erbringen muss. Hohe Leistungsfähigkeit sowie Zyklens stabilität sind charakteristische Eigenschaften von Superkondensatoren. Aufgrund ihres hohen Preises im Vergleich zu Batterien kommen sie jedoch zurzeit noch recht selten zum Einsatz. Kleinere Bauformen finden in Fahrradstandlichtern oder auf CPU-Backup-Platinen Anwendung.

2 Aufbau und Wirkungsweise

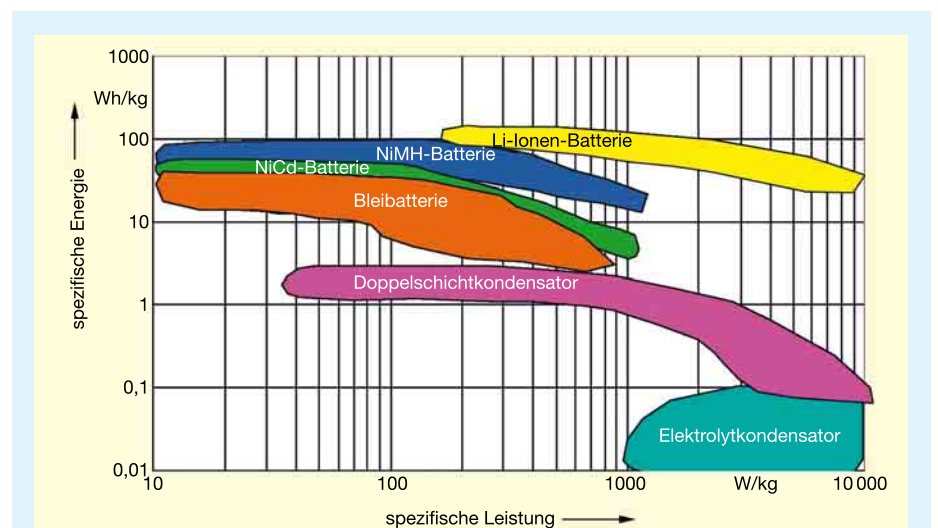
Es gibt mehrere Arten von Superkondensatoren, wobei hier nur Superkondensatoren mit kohlenstoffbasierten Elektroden und organischen Elektrolyten betrachtet werden, die bereits im großen Umfang kommerzialisiert wurden und von Firmen wie Maxwell Technologies, Nesscap, WIMA, LS Ultracapacitor, Nippon

Chemi-Con, AVX Corporation, CAP-XX, Tavrma, Panasonic, NEC, ELNA, Kold Ban, Evans und ESMA produziert werden. Die wesentlichen Charakteristika dieser Technologie sind eine sehr hohe Leistungsdichte von einigen Tausend W/kg (Maxwell Technologies) und Lebensdauern von mehr als 500 000 Zyklen [1]. Ein solcher Superkondensator setzt sich zusammen aus zwei Elektroden, einem Separator und Elektrolyt. Meistens besteht eine Zelle aus der Wickelung von vier Schichten: positive Elektrode, Separator mit aufgesogenem Elektrolyt, negative Elektrode und noch einmal Separator mit Elektrolyt. Das Gehäuse der Zellen besteht aus Aluminium. Als Materialien für die Elektroden werden hauptsächlich Aktivkohle auf einem Ableiter aus Aluminiumfolie und ein organischer Elektrolyt verwendet. Aktivkohle ist ein Kohlenstoff mit besonders großer Oberfläche, was eine sehr große Kapazität bewirkt, da viele Ionen eingelagert werden können. In den meisten Fällen sind positive und negative Elektrode gleich aufgebaut. Der für Superkondensatoren am meisten verwendete organische Elektrolyt ist Acetonitril (AN) als Lösungsmittel mit Tetraethylammoniumborofluorid

(TEABF) als gelöstes Salz [2]. Im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln hat Acetonitril bessere Eigenschaften bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und der Temperaturstabilität. Ein großer Nachteil ist die Toxizität des Lösungsmittels, weshalb der Einsatz in Japan verboten ist. Anstelle von Acetonitril wird oft Propylenkarbonat (PC) verwendet, was allerdings eine schlechtere Leitfähigkeit und Stabilität sowohl in Bezug auf Temperatur als auch auf Spannung aufweist. Superkondensatoren mit Acetonitril haben eine Nennspannung zwischen 2,5 und 2,8 V, Zellen mit Propylenkarbonat dagegen nur 2,2 bis 2,5 V. Durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten erhofft man sich noch höhere Spannungen und damit höhere Energiedichten.

Im Gegensatz zu Batterien laufen in Superkondensatoren keine chemischen Reaktionen ab. Die Energiespeicherung beruht auf dem Prinzip der elektrochemischen Doppelschicht. Beim Laden werden die im Elektrolyt vorhandenen Ionen durch ein elektrisches Feld von den Elektroden angezogen und ausgerichtet. Das erste Modell für eine elektrochemische Doppelschicht wurde 1879 von Hermann L. F. von Helmholtz (1821–1894) vorgeschlagen. Eine solche Doppelschicht heißt deshalb auch Helmholtzschicht. Im Elektrolyt sind positive und negative Ionen vorhanden, die jeweils von der negativen bzw. positiven Elektrode angezogen werden. So bildet sich an jeder Elektrode ein Kondensator; die Gesamtkapazität ist die Reihenschaltung dieser beiden Kapazitäten. Dies ist in Bild 2 verdeutlicht.

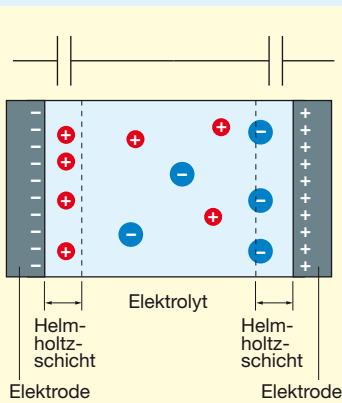
Aufgrund der geringen Dicke der Helmholtzschicht (2–5 nm) werden im Vergleich zu anderen Kondensatoren viel höhere Kapazitäten erreicht. Zusätzlich wird Aktivkohle mit einer möglichst großen Oberfläche durch poröse Strukturen als Elektrodenmaterial verwendet, um so durch eine möglichst große Fläche die Kapazität weiter zu erhöhen. Aktuell sind Superkondensatoren mit Kapazitäten bis zu



1 Ragone-Diagramm mit spezifischer Leistung und spezifischer Energie von verschiedenen Energiespeichern

Autoren

Dipl.-Ing. Julia Kowal und Prof. Dr. Dirk Uwe Sauer arbeiten und forschen am Institut für Stromrichtertechnik und elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen.



2 Funktionsprinzip eines Superkondensators

mehreren Tausend Farad erhältlich. Weitere Informationen finden sich z. B. in [1], [2] und [3].

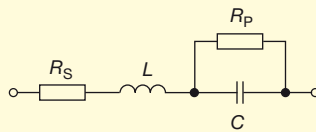
Neben der oben vorgestellten Art von Superkondensator gibt es noch Pseudokondensatoren, die ebenfalls kommerziell erhältlich sind. Dort bildet sich zusätzlich zu der Doppelschichtkapazität eine Pseudokapazität aus, die z. B. durch eine chemische Reaktion hervorgerufen wird. Dadurch werden Kapazität und Energie der Zelle vergrößert. Allerdings reduziert sich durch die chemische Reaktion auch die Zyklenfestigkeit der Zelle und die zusätzliche Reaktionszeit verringert ihre Leistung. Die Pseudokapazität wird durch Zusatz von Metalloxiden, z. B. RuO_2 (Rutheniumdioxid) oder MnO_2 (Mangandioxid (Braunstein)), erreicht. Als Elektrolyt wird oft ein wässriger Elektrolyt verwendet [4], [5].

Die folgenden Abschnitte beziehen sich auf kohlenstoffbasierte Superkondensatoren mit organischem Elektrolyt.

3 Elektrisches Verhalten

Ein Superkondensator verhält sich in erster Näherung wie ein normaler Kondensator. Um sein Verhalten zu beschreiben, bietet sich als einfachstes elektrisches Ersatzschaltbild das eines verlustbehafteten Kondensators an (Bild 3). Bis auf die Induktivität sind die Werte meist im Datenblatt angegeben oder können aus Datenblattangaben berechnet werden. Alternativ können sie aus Messungen bestimmt werden. Die Kapazität und der Serienwiderstand können aus Konstantstromladungen oder -entladungen bestimmt werden, wie in Bild 4 skizziert: Der Serienwiderstand R_s ergibt sich aus dem ohmschen Spannungsabfall am Anfang und am Ende der Ladung bzw. Entladung mit $R_s = \Delta u / i$.

In der Realität ergeben sich leicht unterschiedliche Werte beim Laden und Entladen sowie beim Ein- und Ausschalten des Stroms.



3 Einfaches elektrisches Ersatzschaltbild eines Superkondensators

C Kapazität des Superkondensators in Farad; R_s serieller Innenwiderstand, hervorgerufen durch Elektroden und Elektrolyt (englisch ESR: equivalent series resistance); L Induktivität des geometrischen Aufbaus, liegt im nH-Bereich und ist meistens vernachlässigbar; R_p Dieser parallele Widerstand repräsentiert die Selbstentladung des Superkondensators (englisch EPR: equivalent parallel resistance).

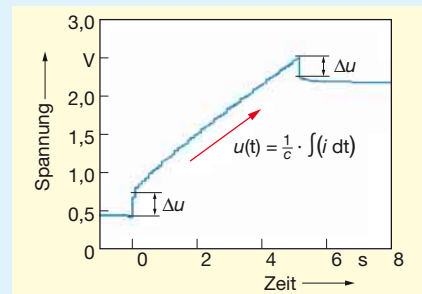
Die Kapazität C errechnet sich aus der geladenen bzw. entladenen Ladungsmenge Q (Integral über den Strom) und der Spannungsdifferenz: $C = Q / (U_{\max} - U_{\min})$. Die Kapazität wird durch Stromstärke und Temperatur beeinflusst. Eine genauere Beschreibung der Vermessung von R_s und C , sowie auch vom Selbstentladewiderstand R_p findet sich in der Norm DIN EN 62391 [6], Teil 1. Diese, zusammen mit den weiteren Teilen 2 und 2-1, regelt den Einsatz von Doppelschichtkondensatoren in Geräten der Elektronik. DIN EN 62576 [7] regelt den Einsatz von Doppelschichtkondensatoren in Hybridelektrofahrzeugen.

Der Selbstentladewiderstand kann aus dem Spannungsabfall über der Zeit nach einer Ladung mit konstanter Spannung ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass dieser Spannungsabfall sehr stark von der Ladedauer, der Temperatur und auch in geringem Maß von der Ladespannung abhängt. Weitere Informationen zur Selbstentladung finden sich in [8], [9], [10], [11] und [12].

Eine bessere Beschreibung des elektrischen Verhaltens erreicht man durch Ersetzen der Kapazität C durch eine sogenannte Porenimpedanz Z_p , die das Verhalten der porösen Aktivkohleoberfläche der Elektroden besser beschreibt. Zur Bestimmung von Z_p ist dann eine Impedanzspektroskopiemessung nötig. Weitergehende Informationen zur impedanzbasierten elektrischen Modellierung von Superkondensatoren sind in [13] und [14] zu finden, eine Beschreibung der Porenimpedanz wird in [15] und [16] gegeben.

Im Gegensatz zu Batterien verläuft die Lade- und Entladekurve eines Superkondensators eher steil. In Bild 5 ist die Spannungsantwort einer Zelle auf Konstantstrompulse (Bild 6) mit verschiedener Stromstärke abgebildet. Dabei wurde die Ladung bzw. Entladung jeweils bei Erreichen von 2,5 bzw. 0,25 V abgebrochen.

Das Entladen auf 0 V ist für einen Superkondensator nicht schädlich, im Gegenteil: im kurzgeschlossenen Zustand ist die Alte-



4 Bestimmung von C und R_s aus einer Konstantstromladung

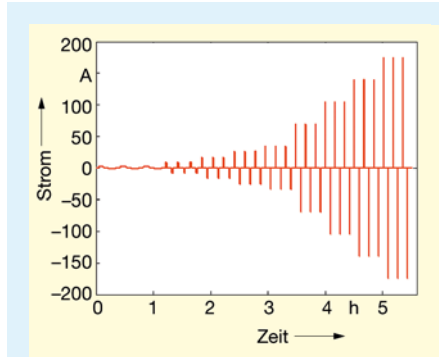
Zur Bestimmung von Δu gibt es mehrere Varianten: eine fehlerbehaftete aber praktikablere, bei der einfach ein Spannungswert nach einer bestimmten Zeit verwendet wird, oder eine normative Variante mit Bestimmen einer Tangente.

Die Kapazität C errechnet sich aus der geladenen bzw. entladenen Ladungsmenge Q (Integral über den Strom) und der Spannungsdifferenz: $C = Q / (U_{\max} - U_{\min})$. Die Kapazität wird durch Stromstärke und Temperatur beeinflusst. Eine genauere Beschreibung der Vermessung von R_s und C , sowie auch vom Selbstentladewiderstand R_p findet sich in der Norm DIN EN 62391 [6], Teil 1. Diese, zusammen mit den weiteren Teilen 2 und 2-1, regelt den Einsatz von Doppelschichtkondensatoren in Geräten der Elektronik. DIN EN 62576 [7] regelt den Einsatz von Doppelschichtkondensatoren in Hybridelektrofahrzeugen.

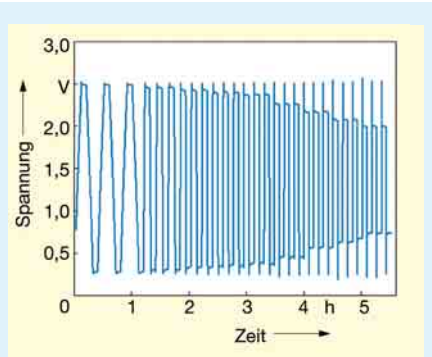
Der Selbstentladewiderstand kann aus dem Spannungsabfall über der Zeit nach einer Ladung mit konstanter Spannung ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass dieser Spannungsabfall sehr stark von der Ladedauer, der Temperatur und auch in geringem Maß von der Ladespannung abhängt. Weitere Informationen zur Selbstentladung finden sich in [8], [9], [10], [11] und [12]. Eine bessere Beschreibung des elektrischen Verhaltens erreicht man durch Ersetzen der Kapazität C durch eine sogenannte Porenimpedanz Z_p , die das Verhalten der porösen Aktivkohleoberfläche der Elektroden besser beschreibt. Zur Bestimmung von Z_p ist dann eine Impedanzspektroskopiemessung nötig. Weitergehende Informationen zur impedanzbasierten elektrischen Modellierung von Superkondensatoren sind in [13] und [14] zu finden, eine Beschreibung der Porenimpedanz wird in [15] und [16] gegeben. Im Gegensatz zu Batterien verläuft die Lade- und Entladekurve eines Superkondensators eher steil. In Bild 5 ist die Spannungsantwort einer Zelle auf Konstantstrompulse (Bild 6) mit verschiedener Stromstärke abgebildet. Dabei wurde die Ladung bzw. Entladung jeweils bei Erreichen von 2,5 bzw. 0,25 V abgebrochen. Das Entladen auf 0 V ist für einen Superkondensator nicht schädlich, im Gegenteil: im kurzgeschlossenen Zustand ist die Alte-

4 Alterung

Die Alterung wird im Wesentlichen von zwei Faktoren beeinflusst: Temperatur und Spannung. Bei der Alterung laufen parasitäre chemische Reaktionen ab, hauptsächlich die Zersetzung des Elektrolyten. Nach dem Arrheniusgesetz laufen chemische Reaktio-



5 Spannungsantwort eines 350 F Supercaps bei 25 °C auf...



6 ...Konstantstrompulse mit verschiedener Stromstärke

nen schneller ab bei steigender Temperatur und steigender Spannung, das ist auch bei Superkondensatoren der Fall. Mit der folgenden Faustformel lässt sich die ungefähre Lebensdauer bei einer gegebenen Spannung und Temperatur bestimmen: sowohl bei einer Temperaturerhöhung um 10 K als auch bei einer Spannungserhöhung um 100 mV halbiert sie sich. Vermessungen der Lebensdauer bei erhöhten Temperaturen und/oder Spannungen zeigen allerdings, dass sie meistens schon von etwas kleineren Temperaturdifferenzen, aber erst größeren Spannungsdifferenzen halbiert wird. Typische Lebensdauer bei Nennspannung und Nenntemperatur ist etwa 10 Jahre. Die Lebensdauer ist weiterhin davon abhängig, wie das Lebensende definiert ist. Dies wird typischerweise über Kapazität und/oder Innenwiderstand festgelegt: Das Lebensende ist erreicht, wenn die Kapazität unter 70 oder 80 % ihres Nennwerts gefallen ist oder wenn der Innenwiderstand sich verdoppelt oder verdreifacht hat. Die genaue Definition ist abhängig von der Anwendung und der Auslegung des Systems.

Im Gegensatz zu den meisten Batterietechnologien hat die Zyklientiefe fast keinen Einfluss auf die Lebensdauer. Es können Zyklenzahlen im Bereich von 500000 bis über 1000000 erreicht werden.

Während des Betriebs kann der Alterungszustand über die Messung von Innenwiderstand und Kapazität bestimmt werden. Zusätzlich lässt sich auch die Temperatur und die Spannung während des Betriebs aufzeichnen. Ist die Entwicklung der Kapazität und des Innenwiderstandes über der Zeit und deren Abhängigkeit von Temperatur und Spannung durch zuvor durchgeführte Alterungstests bekannt, so kann die zu erwartende Lebensdauer prognostiziert werden. Starke Alterung ist auch äußerlich sichtbar. Die Zellen dehnen sich aus aufgrund der Ablagerung der Reaktionsprodukte und durch Ausdehnung des Elektrolyten. Zusätzlich kann an der Sollbruchstelle oder an Rändern Elektrolyt austreten, was als weiße oder braune Ablagerung sichtbar wird. In den meisten Anwendungen werden Module aus mehreren Superkondensatorzellen eingesetzt, um eine größere Gesamtspannung

und/oder Kapazität zu erreichen. Aufgrund des hohen Einflusses von Temperatur und Spannung ist bei solchen Modulen wichtig, dass Temperatur und Spannung der einzelnen Zellen möglichst ähnlich sind, um eine gleichmäßige Alterung zu erreichen und um Überspannungen und -temperaturen zu vermeiden. Für die Homogenisierung der Spannung werden Ladungsausgleichssysteme eingesetzt, die entweder Ladung zwischen den Zellen umverteilen (aktive Systeme) oder Ladung aus volleren Zellen über einen Widerstand ableiten (passive Systeme). Bei den passiven Ladungsausgleichssystemen wird unterschieden zwischen gesteuert passiven Systemen, die nur bei Überschreiten eines Schwellwerts den Widerstand zuschalten, und einfachen passiven Systemen, bei denen der Widerstand dauerhaft zugeschaltet ist. Aktive Systeme sind komplexer und teurer, haben dafür aber einen größeren Wirkungsgrad. Passive Systeme sind einfacher und billiger, haben aber einen schlechteren Wirkungsgrad, weil die Energie über die Widerstände in Wärme umgesetzt wird und verloren geht.

Werden Temperatur und Spannung sowie die Alterung automatisch von einem übergeordneten Monitoringsystem überwacht, ist keine weitere regelmäßige Wartung nötig. Müssen Zellen ersetzt oder das ganze Modul ausgetauscht werden, ist bezüglich Entsorgung zu beachten, dass das Lösungsmittel fachgerecht entsorgt werden muss. Das Aluminium von Gehäuse und Elektronik, das etwa 25 bis 30 % der Zelle ausmacht, kann recycelt werden.

5 Zukünftige Entwicklungen

Entwicklungsrichtung für neue Superkondensatoren ist vor allem hin zu einer höheren Energiedichte. Um die Energie $E = \frac{1}{2}C \cdot U^2$ zu erhöhen, kann entweder die Kapazität oder die Spannung erhöht werden. Zur Erhöhung der Kapazität wird unter anderem an der Vergrößerung der aktiven Elektrodenoberfläche, z. B. durch Verwendung von Nanoröhrchen, gearbeitet. Eine größere Spannung kann mit

einem spannungsstabileren Elektrolyt erreicht werden, hier stehen vor allem ionische Flüssigkeiten im Fokus.

Andere Entwicklungen zielen auf eine Verbesserung der Leistungsdichte, was vor allem durch einen geringeren Innenwiderstand erreicht werden kann. Auch Kostenreduktion ist ein wichtiges Thema für zukünftige Entwicklungen. Leider schließen sich höhere Energie, höhere Leistung und geringere Kosten in den meisten Fällen gegeneinander aus, sodass oft nur ein Ziel, das für die gegebene Anwendung besonders wichtig ist, realisiert werden kann.

Literatur

- [1] Burke, A.: „Ultracapacitors: why, how and where is the technology“, J. Power Sources 91 (2000), 37–50.
- [2] Kötz, R.: „Doppelschichtkondensatoren – Technik, Kosten, Perspektiven“, Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, 2002.
- [3] Kötz, R.; Carlen, M.: „Principles and applications of electrochemical capacitors“, Electrochim. Acta 45 (2000), 2483–2498.
- [4] Conway, B. E.; Birss, V.; Wojtowicz, J.: „The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors“, J. Power Sources 66 (1997), 1–14.
- [5] Chang, J.-K.; Huang, C.-H.; Lee, M.-T.; Tsai, W.-T.; Deng, M.-J.; Sun, I.W.: „Physicochemical factors that affect the pseudocapacitance and cyclic stability of Mn oxide electrodes“, Electrochim. Acta, 54 (2009), 3278–3284.
- [6] DIN EN 62391 „Elektrische Doppelschichtkondensatoren zur Verwendung in Geräten der Elektronik – (IEC 62391); Deutsche Fassung EN 62391.
- [7] DIN EN 62576 (VDE 0122-576):2010-09 „Elektrische Doppelschichtkondensatoren für die Verwendung in Hybridelektrofahrzeugen – Prüfverfahren für die elektrischen Kennwerte“ (IEC 62576:2009); Deutsche Fassung EN 62576:2010.
- [8] Conway, B. E.; Pell, W. G.; Liu, T.-C.: „Diagnostic analyses for mechanisms of self-discharge of electrochemical capacitors and batteries“, J. Power Sources 65 (1997) 53–59.
- [9] Ricketts, B. W.; Ton-That, C.: „Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes“, J. Power Sources 89 (2000) 64–69.
- [10] Niu, J.; Conway, B. E.; Pell, W. G.: „Comparative studies of self-discharge by potential decay and float-current measurements at C double-layer capacitor and battery electrodes“, J. Power Sources 135 (2004) 332–343.
- [11] Kowal, J.; Avaroglu, E.; Chamekh, F.; Senfelds, A.; Thien, T.; Wijaya, D.; Sauer, D. U.: „Detailed analysis of the self-discharge of supercapacitors“, J. Power Sources 196 (2011) 573–579.
- [12] Kaus, M.; Kowal, J.; Sauer, D. U.: „Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors“, Electrochim. Acta 55 (2010) 7516–7523.
- [13] Buller, S.; Karden, E.; Kok, D.; De Doncker, R. W.: Modeling the dynamic behavior of supercapacitors using impedance spectroscopy, IEEE Trans. on Ind. Appl., 38 (2002), 1622–1626.
- [14] Buller, S.: „Impedance-Based simulation models for energy storage devices in advanced automotive applications“, Ph.D. Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, Germany, 2003.
- [15] De Levie, R.: Electrochemical response of porous and rough electrodes, advances in electrochemistry and electrochemical engineering, vol. 6, Wiley Interscience, 1967, pp. 329-397.
- [16] Macdonald, J. R. (ed.): Impedance spectroscopy, emphasizing solid materials and systems, John Wiley and Sons, 1987. ■