

Scotty, wir brauchen mehr Energie! Teil 2

Der Doppelschicht-Kondensator

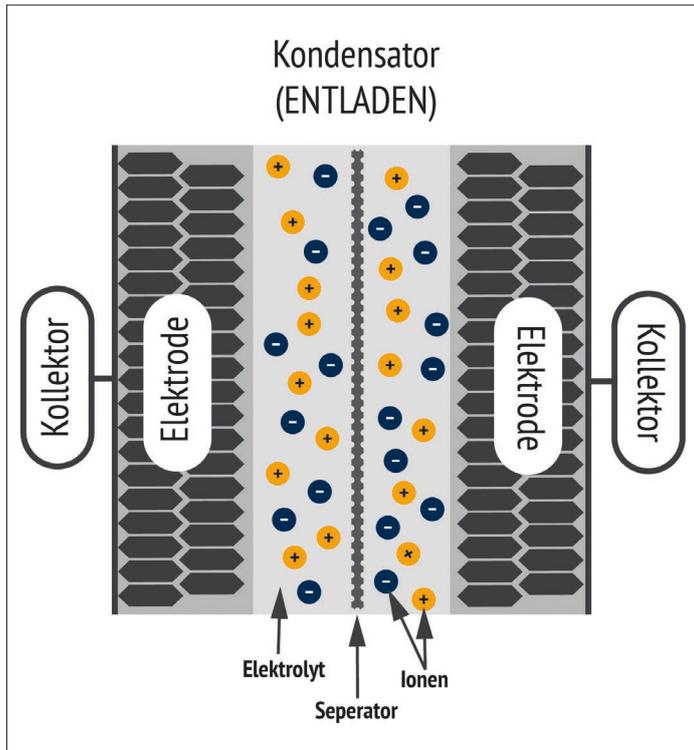


Bild 1: Schematische Darstellung eines ungeladenen EDLC

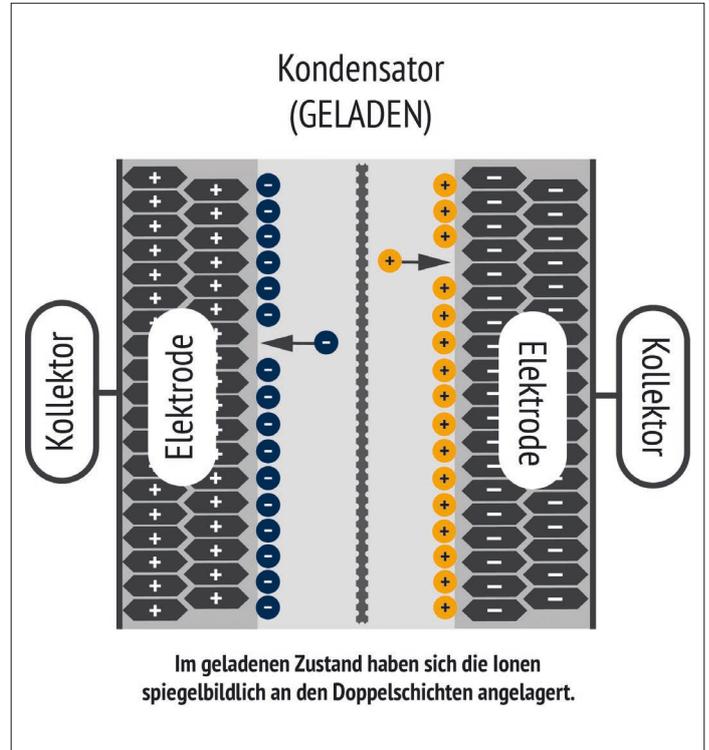


Bild 2: Schematische Darstellung eines geladenen EDLC

Nachhaltigkeit, saubere Energie und Energieeinsparung sind Zielsetzungen, die mit dem wachsenden Umweltbewusstsein unserer Gesellschaft an Bedeutung gewonnen haben. Dieses Umweltbewusstsein fließt in viele Entwicklungen der Elektronik ein, die oftmals an den heute zur Verfügung stehenden Energiespeichern scheitern oder nicht optimal umgesetzt werden können. Der richtige Energiespeicher wird zunehmend der Schlüssel für viele notwendige Entwicklungen insbesondere bei der Speicherung überschüssiger Energien, welche bei der Energieerzeugung oder der Rückgewinnung produziert werden. Sie helfen Fahrzeugen, sauberer zu werden, und Windkraftanlagen zielgerichtet den Wind nutzen und dem Wetter trotzen zu können. Von kleinen Applikationen im Alltag bis hin zu Kraftwerkstechniken: überall werden Energiespeicher in der Leistungselektronik benötigt. Wie können Energiespeicher diese vielseitigen Herausforderungen erfüllen und wie ist es um ihre eigene Nachhaltigkeit bestellt?

Ist die Doppelschicht die Lösung?

Dem Doppelschichtkondensator haftet der Ruf einer Low-Tech-Komponente an. Erst seit kurzer Zeit rückt diese Technik wieder in den Fokus, denn sie hat Eigenschaften, welche vorteilhaft gegenüber anderen Energiespeichern zu sehen sind. Die Technologie des Doppelschichtkondensators basiert auf der Ladungsspeicherung in der namensgebenden Doppelschicht. Der Grundstein hierzu wurde aber schon 1853 von Hermann von Helmholtz gelegt, aber erst über ein Jahrhundert später wurden die ersten Doppelschichtkondensatoren massentauglich produziert und vermarktet. Heute kennt man sie unter verschiedenen Namen: Superkondensatoren oder Ultrakondensatoren, doch ihre physikalische Basis ist die gleiche.

Der Aufbau eines EDLC (eng. Electric Double-Layer Capacitor) ist simpel, aber effektiv. Er wurde bereits im vorangegangenen Artikel „Scotty, wir brauchen mehr Energie TEIL 1“ vom Autor beschrieben.

Zwei Elektroden bilden die Basis der Konstruktion. Das Elektrodenmaterial (meist Aktivkohle, Graphenstrukturen oder Kohlenstoffnanomaterialien) wird auf einen elektrisch kontaktierbaren Kollektor aufgebracht und bildet beide Elektroden der Kondensatoren. Eine Membran, der sogenannte Separator, trennt jene voneinander und schützt sie dadurch vor Kurzschlüssen. Der Separator ist durchlässig für die Ionen des (meist flüssigen) Elektrolyten. Der Elektrolyt fungiert als Ionenlieferant, welche die Träger des elektrischen Stroms im EDLC (Bild 1) darstellen.

Doppelschicht

Wird eine Spannung angelegt, wandern die positiv und negativ geladenen Ionen jeweils spiegelbildlich zu den Elektroden. Dort sammeln sie sich an den Phasengrenzen zwischen der festen Elektrode und dem flüssigen Elektrolyten und bilden die sogenannte Doppelschicht. Es stehen sich ergo Ionen aus dem Elektrolyten und die Ionen der Elektrode gegenüber, auch Gegenionen

Autor:
Alexander Schedlock,
Technical Sales Manager und
Ansprechpartner für den Bereich
Energy-Capacitors.

Jianghai Europe Electronic
Components GmbH
info@jianghai-europe.com
www.jianghai-europe.com

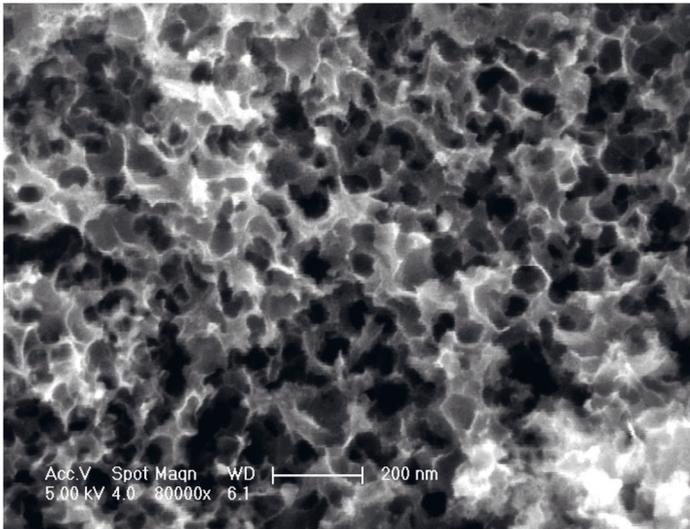


Bild 3: Porenstruktur von Aktivkohle

genannt. Die Lösungsmittelmoleküle, die die Ladungen voneinander trennen, werden durch das wirkende elektrische Feld polarisiert. Die Doppelschicht fungiert wie ein Plattenkondensator; in der Gesamtheit wirken daher zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren (Bild 2).

Weil das Dielektrikum nur aus einer Schicht von Lösungsmittelmolekülen gebildet wird, ist der „Plattenabstand“ des Kondensators sehr gering. Zusammen mit der großen Oberfläche der Elektroden erreicht der EDLC gemäß der Formel für die Kapazität eines Plattenkondensators (1)

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (1)$$

seine bekanntermaßen große Gesamtkapazität.

Die Elektrode macht den Unterschied

Eine Voraussetzung zur Bildung einer Doppelschicht ist ein geeignetes Elektrodenmaterial. Vor etwa 60 Jahren wurden die ersten Untersuchungen zu neueren Speichermetoden und Materialien durchgeführt, und schon zu Beginn kam Aktivkohle als Elektrodenmaterial zum Einsatz. Im zeitlichen Verlauf untersuchten die Forscher weitere Materialien auf ihre Eignung für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren und entwickelten diese auch weiter. Das heute gebräuchlichste Elektrodenmaterial ist Aktivkohle, die als eher mäßig elektrisch leitfähiges Material jedoch eine hohe Porosität

aufweist, die zu einer großen Oberfläche relativ zum Volumen führt.

Bild 3 zeigt die „schwammartige“ Struktur der Aktivkohle in 80.000-facher Vergrößerung. Mit einer Dichte von bis zu 0,5 g/cm³ und einer theoretischen Oberfläche zwischen 1000 m²/g und 2000 m²/g kann eine große Oberfläche in einem geringen Volumen erreicht werden. Zusammen mit ihren günstigen Herstellungskosten ist Aktivkohle daher weiterhin das gebräuchlichste Material für Doppelschichtkondensatoren. Die größte Stärke des Materials ist zugleich ihre größte Schwäche: die Poren der Aktivkohle liegen in unterschiedlichen Größen vor und begrenzen abhängig ihrer Größe die zur Verfügung stehende Fläche zur Ausbildung einer Doppelschicht. Die an der Bildung der Doppelschicht beteiligten Ionen sind „solvatiert“, d. h. umhüllt von Lösungsmittelmolekülen aus dem Elektrolyten. Mit dieser Hülle können sie nur langsam in kleinere Poren eindringen, die Folge ist ein erhöhter ESR. Gleichzeitig reduzieren die sogenannten Mikroporen die für die Doppelschicht zur Verfügung stehende Oberfläche, was wiederum zu einer reduzierten Kapazität führt (Bild 4).

Leitfähigkeit durch leitfähige Polymere erhöhen

Die Kohlenstoffstrukturen sind entlang der Kristallstrukturen der wabenförmig angeordneten Kohlenstoffatome elektrisch leitfähig, während die Leitfähigkeit zwischen

den Gitterstrukturen relativ schlecht ist. Durch die ungeordnete makroskopische Struktur der Aktivkohle ist auch ihre Leitfähigkeit begrenzt, was sich in einem ebenfalls erhöhten ESR widerspiegelt.

Abhilfe versprechen moderne, elektrisch hoch leitfähige Polymere. Diese können als sog. Binder in die Aktivkohle eingebracht werden und erhöhen ihre Leitfähigkeit durch Elektronenleitung signifikant. Hier liegt auch ein Schwerpunkt der aktuellen Forschung: über verbesserte Polymere als Binder soll nicht nur die Stabilität gewährleistet, sondern auch die Leitfähigkeit weiter gesteigert werden. Eine geeignete Prozessführung bei der Herstellung der Aktivkohlelektroden ermöglicht es, gezielt bestimmte Porengrößen zu erzeugen. Dies führt zu einer optimalen Ausnutzung der Oberfläche in der Aktivkohle.

Ein weiterer Faktor, der vom Hersteller kontrolliert werden muss, ist die Schichtdicke der Aktivkohle: Während eine zu dicke Aktivkohleschicht zu einer Abnahme der Leistungsdichte führt, sorgt eine zu dünne Schicht zur Abnahme der Energiedichte.

Viele Hersteller für EDLCs versuchen die Leitfähigkeit über den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen, ein- oder mehrwandig, weiter zu erhöhen was aber mit Blick auf immer steigende Energiebedarfe weniger marktorientiert scheint.

Langes Leben und Zyklusfestigkeit

Wenn die Rede von Doppelschichtkondensatoren ist, dann wird oft von einer hohen Anzahl der Lade- und Entladezyklen sowie einer langen Betriebszeit gesprochen. Grundsätzlich hat der EDLC auch die Voraussetzung dazu, denn bei der Bildung der Doppelschicht werden keine chemischen Verbindungen eingegangen, anders als es zum Beispiel in einer Lithium-Ionen-Batterie der Fall ist. Im EDLC findet lediglich eine Adsorption von Ionen statt, welche auf der

Oberfläche der Elektrode haften. Trotz dieses theoretisch unbegrenzt wiederholbaren Prozesses, sollten einige Parameter bei dem Betrieb von Doppelschichtkondensatoren beachtet werden.

Spannung ist Freund und Feind zugleich

Eine höhere Spannung bewirkt zwar auch eine höhere Ladung und Kapazität, resultiert aber in hohen elektrischen Feldstärken innerhalb des Bauteils. Ab einer gewissen Spannung zersetzt sich der Elektrolyt beim Laden teilweise. Die zersetzten Bestandteile lagern sich in den Poren der Bauteile an und verstopfen diese regelrecht. Die wirksame Oberfläche wird reduziert, wodurch die Kapazität sinkt. Der Zersetzungsprozess führt zu einer endlichen Lebensdauer, die durch die Anzahl der möglichen Lade- und Entladezyklen definiert wird. Elektrolyte mit einer höheren Zersetzungsspannung können die Zyklenzahl erhöhen, führen aber zu einer geringeren Kapazität und höheren ESRs.

Von entscheidender Bedeutung ist auch die Umgebungstemperatur während des Betriebes, denn höhere Temperaturen beschleunigen nicht nur die Zersetzungsprozesse sondern auch den Verlust von Elektrolyt durch Austrocknung. Welcher als zeitlich begrenzender Faktor die Lebensdauer des Kondensators begrenzt.

Lebensdauer

Grundsätzlich spielt der eingesetzte Elektrolyt eine entscheidende Rolle für die Zyklusfestigkeit

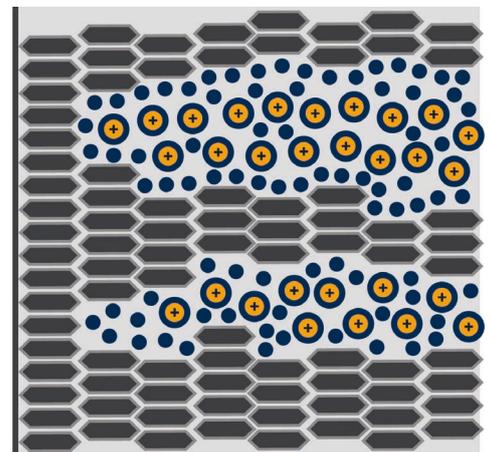


Bild 4: Unterschiedliche Porengrößen

	EDLC	LiC	LiB
Anode	Aktivkohle	Aktivkohle	LiCoO ₂ / LiMnO ₄
Kathode	Aktivkohle	Graphit/Li-ion dotiert	Graphit
Elektrolyt	Organisches Lösungsmittel	Organisches Lösungsmittel	Organisches Lösungsmittel
Temperaturbereich	-40 ~ 85 °C	-25 ~ 70 °C	-25 ~ 45 °C
Max. Betriebsspannung	2,3 ~ 2,7 V	3,8 ~ 4,0 V	3,7 ~ 4,2 V
Max. Laderate	~1.000 C	~100 C	0,5 - 1 C (normal)
Baugröße/Gewicht	gering	gering	groß
Lade-/Entlade-Zyklen	Mehr als 500.000	500.000	1000
Selbstentladung	>70 % nach 2.000 h	<5% nach 2.500 h	<5 % nach 2.500 h
Sicherheit	sehr sicher	sehr sicher	je nach Aufbau und Material „Gefahren minimiert“
Energiedichte	5 ~ 7 Wh/kg	30 ~ 50 Wh/kg	~ 250 Wh/kg

keit, die Kapazität, den ESR und letztlich für die mögliche Lebensdauer des Kondensators. Der Elektrolyt muss chemisch inert sein, darf also nicht mit dem Elektrodenmaterial reagieren. Er sollte eine hohe Zersetzungsspannung haben und ein guter Ionenlieferant für die Doppelschicht sein. Die Wahl des passenden Elektrolyten ist somit ebenso wichtig wie die Auswahl des Elektrodenmaterials. Eine korrekte Verwendung und das Einhalten der vom Hersteller festgelegten Grenzen für die Betriebsparameter sind unerlässlich für eine lange Lebensdauer der Kondensatoren.

Superkondensator, mehr als nur der Vorgänger des Lithium-Ionen Kondensators

Der Doppelschichtkondensator blickt auf eine lange Vergangenheit in der Forschung und Entwicklung zurück, während die kommerzielle Serienfertigung erst seit wenigen Jahrzehnten existiert. Erst im letzten Jahrzehnt wurde das hohe Potenzial der Technologie erkannt und hat die weitere Entwicklung von Superkondensatoren in Fahrt gebracht.

Auf den ersten Blick lassen die aus ihm entstandenen Lithium-Ionen Kondensatoren den Doppelschichtkondensator überflüssig erscheinen. Jedoch verfolgen die Entwicklungen beider Technologien unterschiedliche Zielsetzungen: während die Entwicklung der Lithium-Ionen-Kondensatoren den Fokus auf hohe Energiedichten legt, zielt die der EDLC auf

große Leistungsdichten. Dadurch unterscheiden sich auch die Zielapplikationen der beiden Technologien, so dass sie nicht in einem unmittelbaren Wettbewerb stehen, sondern sich komplementär ergänzen.

Hohe Leistungsdichte

Die EDLC-Technologie besticht durch ihre besonders hohe Leistungsdichte. Der hohe Anteil an Doppelschichtkapazität ermöglicht es, den Kondensator sehr schnell auf- und wieder zu entladen. Hierbei ist er dem Elektronentransfer des Lithium-Ionen Kondensators überlegen. In der Konsequenz kann ein EDLC, höhere Ströme aufzunehmen und wieder abzugeben. In der Tabelle sieht man die spezifischen Parameter des EDLC im Vergleich zum Lithium-Ionen Kondensator (LiC) und der Lithium-Ionen Batterie (LiB).

Deutlich höhere Laderate

Deutlich höher ist die Laderate der EDLCs im Vergleich zu den anderen Technologien. Mit dieser Eigenschaft eignet sich ein EDLC zur Aufnahme großer Ladeströme, zum Beispiel von Bremsströmen. Er kommt daher häufig zum Einsatz, um die Rekuperation von Energie bei Elektrofahrzeugen zu realisieren. Dies schont zudem das Leben der Batterien und führt gleichzeitig zu einer Energieersparnis. In Windkraftanlagen sorgen EDLCs für die Speisung des Notfall-Neigungssteuerungssystem, das bei einem Netzausfall oder überhöhten Windge-

schwindigkeiten die Anlage sicher abschaltet. Dies schützt die Turbine vor mechanischer Beschädigung. Zuvor wurden hier viele Jahre lang Bleibatterien verwendet, welche eine geringere Lebensdauer als EDLCs haben und dadurch den Wartungsaufwand erhöhten. Doppelschichtkondensatoren helfen durch ihre Langlebigkeit und hohe Zyklenfestigkeit, den Wartungsaufwand zu minimieren und somit die Betriebskosten zu reduzieren.

Nachteile des Doppelschichtkondensators

Auch wenn der Doppelschichtkondensator derzeit schon in vielen Applikationen Einzug gehalten hat, ist er nicht immer die optimale Wahl. Ein Beispiel dafür ist eine mobile EDLC-Applikation, die On Board Units des Toll Collect Systems. Hier stellen EDLC die Energie für den kurzen, aber intensiven Sendeimpuls bereit. Nachteilig für dieses Einsatzgebiet ist der große Leckstrom der Doppelschichtkondensatoren, denn oft ist dieser größer als der Ladestrom. Einen deutlich geringeren Leckstrom weisen jedoch die Lithium-C Kondensatoren auf. In Kombination mit Batterien oder einem Photovoltaikpanel lässt sich der Kondensator Laden ohne die Ladung wieder zu verlieren. Dieselbe Thematik spiegelt sich im Bereich Energy-Harvesting wieder, weshalb Lithium-Ionen auch hier die überlegenere Technologie gegenüber EDLC ist.

Zusammenfassung

Als technischer Exot fristete der Doppelschichtkondensator lange Zeit ein Nischendasein als Low-Tech Bauelement. Im letzten Jahrzehnt sorgten zahlreiche Verbesserungen bei den Materialien und der Prozessführung dafür, dass die Technologie sich weiterentwickelte und größere Verbreitung in verschiedenen Anwendungen fand. Nun ist der Doppelschichtkondensator inzwischen ein High-Tech Produkt geworden. Präzise Prozessführung, die ein gezieltes Schichten von Kohlenstoffatomen ermöglicht, sowie chemisch ausgefeilte Elektrolyte haben ein in der Anfangsphase noch recht schlichtes Bauelement aus der Nische zu einem technologisch anspruchsvollen Massenprodukt heranreifen lassen. Technologisch stößt der Doppelschichtkondensator jedoch an die physikalischen Grenzen. Wodurch Weiterentwicklungen wie der Lithium-Ionen Kondensator immer wichtiger werden. Denn als neuer Zweig der Superkondensator-Familie, welcher sich zum größten Konkurrenten traditioneller Batteriesysteme entwickeln könnte, weisen Hybridkondensatoren ein größeres Potential auf als die Doppelschicht.

Literatur

- [1] Albertsen, A. Björn, O., Schedlock, A., Innovationen aus dem Reich der Mitte, Elektronik September 2018 (2018)
- [2] Simon P., Bruke A., Nanostructured Carbons: Double-Layer Capacitance and More, The Electrochemical Society Interface • Spring 2008
- [3] Schindall, J., The Charge of the Ultra-Capacitors, IEEE Spectrum 1 Nov 2007
- [4] Hector D. Abruna, Yasuyuki Kiya, Jay C. Henderson, Batteries and electrochemical capacitors, Physics Today, Dez 2008
- [5] Richner R.P., Doktorarbeit zu Entwicklung neuartig gebundener Kohlenstoffmaterialien für elektrische Doppelschichtkondensatorelektroden (2001)
- [6] Oertel D., Energiespeicher – Stand und Perspektiven, Februar 2008 Arbeitsbericht Nr. 123
- [7] Schedlock, A., Scotty, wir brauchen mehr Energie TEIL 1 (2019) ◀