



**CAPACITOR
COMPETENCE**

since 1958

Scotty, wir brauchen mehr Energie! - Teil 1 -

DER LITHIUM-IONEN KONDENSATOR

Fachartikel von Alexander Schedlock



ENGINEERED SOLUTIONS

JIANGHAI EUROPE

Electronic Components GmbH

Scotty, wir brauchen mehr Energie! Teil 1

Der Lithium-Ionen Kondensator

Alexander Schedlock

Jianghai Europe Electronic Components GmbH

Einleitung

Batterien gelten dank großer Energiedichte und geringer Selbstentladung als mögliche Energiespeicher der Zukunft. Jedoch haben Batterien auch Nachteile, wie z.B. eine geringe Leistungsdichte und eine begrenzte Lebensdauer. Eine falsche Verwendung von Batterien kann im Wortsinn brandgefährlich werden. Ihre Konstruktion verlangt zudem nach Metalloxiden, deren Vorkommen begrenzt ist und die zum Teil aus umstrittenen Quellen stammen.

Viele Applikationen benötigen Energiespeicher, die eine mobile Nutzung von Geräten überhaupt erst ermöglichen. Eine weitere Lösung bietet ein Bauteil, welches schon immer fester Bestandteil der Elektrotechnik war: der Kondensator. Ein Bauteil, welches Energie speichert, der Batterie bisher jedoch unterlegen war. Entwicklungen wie die Super- oder Doppelschichtkondensatoren (EDLC) erreichen zwar weitaus höhere Leistungsdichten als Batterien, konnten aber als alleinige Stromversorgung nur in Ausnahmefällen genutzt werden. Superkondensatoren sind jedoch mit ihrer ausgezeichneten Zyklfestigkeit den Batteriesystemen weitüberlegen und dazu noch in der Anwendung sicherer.

Eine noch junge Technologie vereint die Vorteile von Superkondensatoren und Batterien. Sie trägt den Namen „Lithium-Ionen Kondensator“ (engl. „Lithium-Ion Capacitor“, kurz „LiC“), und schließt die Lücke zwischen Kondensator und Batterie. Das Unternehmen Jianghai bietet diese Technologie unter dem Konzept Energy-Capacitors, kurz Energy-C in Europa an. Der Autor ist dort als Fachmann für Energy-Cs tätig.

Lithium-Ionen Kondensator – der Energiespeicher der Zukunft

Das Speichervermögen für elektrische Ladungen sowohl im Lithium-Ionen Kondensator als auch im Doppelschichtkondensator beruht auf der Existenz von zwei Kapazitäten: der elektrostatischen Doppelschichtkapazität und der elektrochemischen Pseudokapazität. Beide zusammen ergeben die Gesamtkapazität der jeweiligen Kondensatortechnologie. Obwohl die Kapazitäten gekoppelt sind, kann zwischen ihren Ladungen unterscheiden werden. Die spezifischen Eigenschaften der Bauteile lassen sich optimieren. Ein kleiner Exkurs in die Physik soll den Unterschied und den Zusammenhang beider Kapazitäten verdeutlichen.

Doppelschichtkapazität „Helmholtz-Doppelschicht“

Im Laufe des letzten Jahrhunderts wurden mehrere Modelle entwickelt, welche die Doppelschichtkapazität beschreiben. Hermann von Helmholtz war jedoch der erste, welcher das Prinzip der Doppelschicht untersucht und in einem Modell der sogenannten „Helmholtz-Doppelschicht“ dargestellt hat. Mithilfe dieses Modells wird beschrieben, wie in der namensgebenden Doppelschicht elektrische Energie gespeichert wird.

In heutigen EDLCs (engl. Electric Double-Layer Capacitor) wird diese Ladungsspeicherung optimal ausgenutzt. Die konstruktive Basis der Kondensatoren besteht aus zwei Aktivkohle-Elektroden, welche auf einer Aluminium Folie, dem Kollektor, aufgebracht wurden. Die Elektroden sind gegen Kurzschluss voneinander durch eine Membran (dem sogenannten Separator) getrennt, welche durchlässig für Ionen

ist. Gleichzeitig dient er als Speicher für den flüssigen Elektrolyten. Der flüssige Elektrolyt liefert Ionen als Träger der elektrischen Stromleitung im Kondensator. Wird eine Spannung angelegt, wandern die Ionen im Elektrolyten zur jeweils gegenpoligen Elektrode. Die Ionen sammeln sich an der Phasengrenze (Grenze zwischen flüssigem Elektrolyten und fester Elektrode) und bilden eine Doppelschicht (Abb. 1).

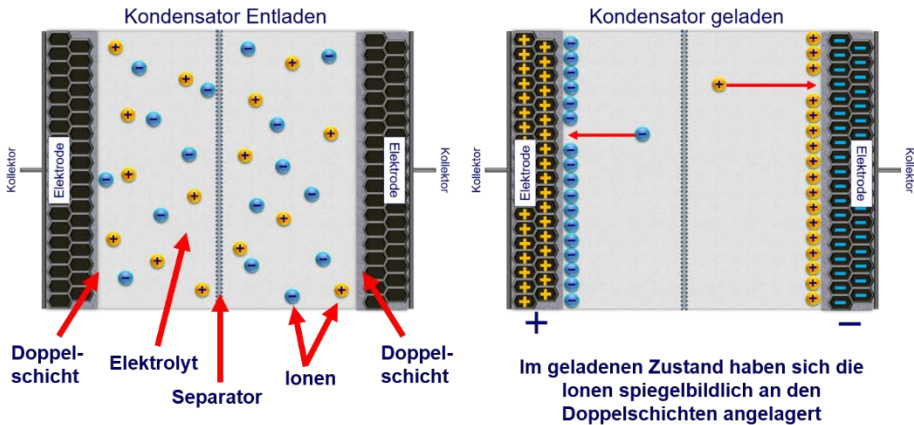


Abbildung 1: Prinzipschema eines Doppelschichtkondensators

Die Doppelschicht besteht aus den Ionen im Elektrolyten und einer Schicht aus Gegenionen in der Elektrode. Zwischen den beiden Ladungsträgern bildet sich ein elektrisches Feld aus, welches die Molekülschicht dazwischen polarisiert und voneinander isoliert. Sie weist eine „Ladungstrennende Wirkung“ auf und trennt die beiden Schichten wie das Dielektrikum eines Plattenkondensators. Diese Schicht wird auch „Innere Helmholtz-Schicht“ genannt. Zusammen mit der Ionenschicht im Elektrolyten („Äußere Helmholtz-Schicht“) werden diese Schichten Doppelschicht genannt (Abb.2). Vereinfacht ausgedrückt entstehen zwei Platten, welche von einem Dielektrikum getrennt werden. Das Ausbilden der Doppelschicht geschieht sehr schnell, da die Ionen nur adsorbiert werden und keine chemische Bindung eingehen. Das ermöglicht ein besonders schnelles Auf- und Abbauen der Doppelschicht bzw. Laden und Entladen des Kondensators.

Doppelschichtkapazität

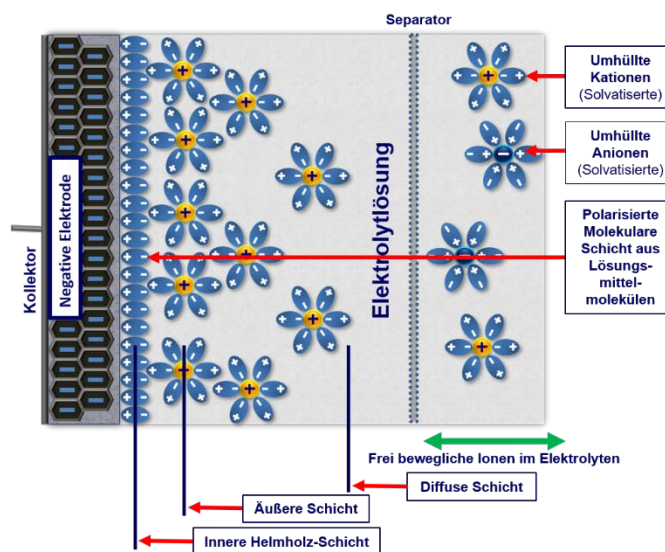


Abbildung 2 Prinzipdarstellung der Doppelschichtkapazität

Die insgesamt gespeicherte Ladungsmenge der Doppelschicht ist abhängig von den Ionen im Elektrolyten und den Ionen im Oberflächenbereich der Elektrode und steigt linear mit der angelegten Spannung bis zu einem Grenzwert an. Dieser Grenzwert wird auch Zersetzungsspannung des Elektrolyten genannt.

Weil beim Anlegen einer Spannung jeweils eine Doppelschicht an beiden Elektroden entsteht, entspricht dies einer Reihenschaltung aus zwei Plattenkondensatoren. Entsprechend kommen hier die Formeln zum Berechnen des elektrischen Feldes und der Kapazität zum Einsatz. Die Kapazität bei symmetrisch ausgelegten Elektroden entspricht der Kapazität einer einzelnen Elektrode.

$$E = \frac{U}{d} \qquad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

An der Formel zur Berechnung der Kapazität erkennt man, dass die Kapazität proportional zur Fläche der Platten und umgekehrt proportional zum Abstand zwischen den Platten abhängt. Aktivkohle als Elektrodenmaterial bietet hier den Vorteil einer sehr großen Oberfläche durch ihre hoch poröse Struktur. Der Abstand zwischen den Ionenschichten ist aufgrund der dünnen Trennschicht aus Molekülen sehr gering. Der Abstand beträgt (abhängig vom eingesetzten Elektrolyten) zwischen 0,1 nm bis zu 10 nm. Dadurch besitzen Doppelschichtkondensatoren in der Regel eine sehr hohe Kapazität. Aus dem geringen Abstand folgt jedoch auch eine Begrenzung der zulässigen Betriebsspannung. Zu hohe elektrische Feldstärken können zu Durchbrüchen im Dielektrikum führen. Der begrenzende Faktor ist die Stabilität der molekularen Bindung des trennenden Lösungsmittelmoleküls. Doch diese Stabilität ist begrenzt und lässt die Trennschicht nur in einem Spannungsbereich zwischen 1,2 V und 3 V entstehen. Darüber hinaus bricht die trennende Wirkung der Doppelschicht und es kommt zu Kurzschlüssen und die Elektrolyse beginnt, die zu einer irreversiblen Schädigung des Elektrolyten führt.

Elektrochemische Pseudokapazität

Frühe Untersuchungen an Doppelschichten zeigten abweichende Ergebnisse zwischen der gemessenen Kapazität und der theoretisch berechneten Kapazität der Bauteile. Die Messergebnisse waren deutlich höher als erwartet und damit nicht erklärbar. Erstmals erwähnt wurde das Phänomen von Grahame in seinem modifizierten Stern-Modell, in dem er eine „spezifische Adsorption“ vorschlug. Doch erst einige Jahre später wurde die Grundlage für die sogenannten Pseudokapazität gelegt.

Die Pseudokapazität oder faradaysche Ladung ist fester Bestandteil der Doppelschicht. Sie entsteht, indem Ionen ihre Molekülhülle abstreifen, die trennende Schicht durchdringen und die Elektrodenoberfläche berühren. Über schwache Van-der-Waals Kräfte bleiben sie auf der Oberfläche haften, dabei findet ein sogenannter Faradayscher Ladungsaustausch statt, bei dem das adsorbierte Ion Ladung an die Oberflächenionen in der Elektrode abgibt. Dabei werden jedoch keine chemischen Verbindungen mit der Elektrode eingegangen; es findet lediglich ein Elektronentransfer statt. Dieser Vorgang ist zudem reversibel und er wird beim Entladen wieder rückgängig gemacht, wodurch er sich im Grunde unbegrenzt wiederholen ließe. Die mehrstufigen Redoxreaktionen in Akkumulatoren folgen einem ähnlichen Prinzip, unterscheiden sich aber deutlich von dem Ladungsaustausch bei der Pseudokapazität. Mit dem Verlauf von Redoxreaktionen gehen „echte“, d.h. chemische, Bindungen einher. Die Reaktionen sind zwar im Prinzip reversibel, jedoch entstehen im Laufe von vielen Lade- und Entladevorgängen auch chemische Verbindungen, die nicht weiter reagieren können. Dies führt zum Verlust von Kapazität.

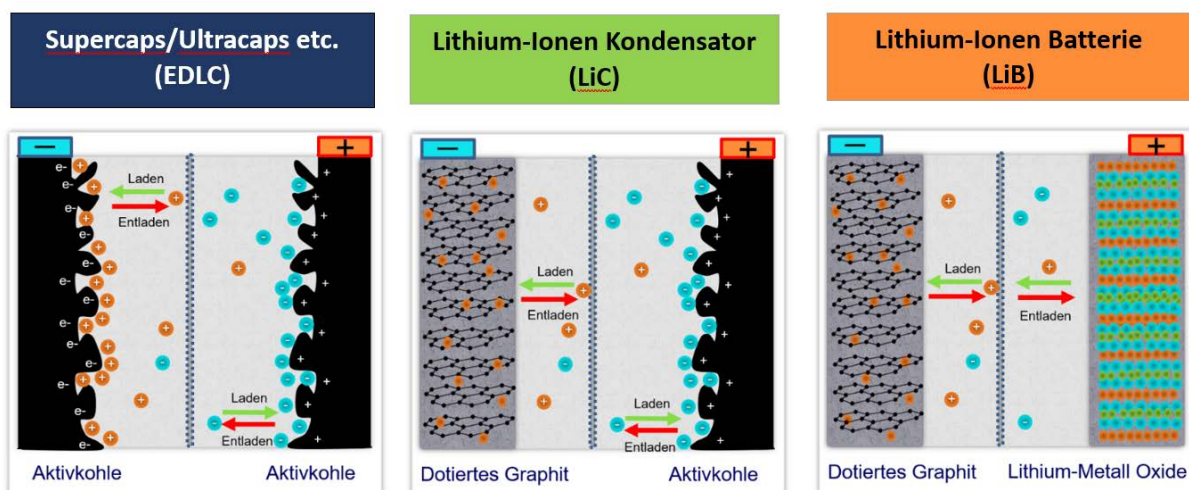
Das beim Elektronentransfer abgegebene Elektron wandert über den externen Stromkreis zur gegenüberliegenden Elektrode. Gleichzeitig wandern gleich viele entgegengesetzt geladene Ionen durch den Elektrolyten zur Elektrode welche die Ionen aufnehmen. Beim Entladen wird das Elektron

wieder freigegeben. Dieser Elektronenaustausch verläuft sehr schnell – sehr viel schneller, als die chemischen Prozesse im Akkumulator. Dies ermöglicht ebenfalls eine hohe Leistungsdichte.

Beim Speichervermögen zeichnet sich ein deutlicher Unterschied zur Doppelschicht ab. Zwar ergibt sich das Speichervermögen der Pseudokapazität wie auch bei der Doppelschicht aus dem potentialabhängigen Bedeckungsgrad der Elektrodenoberfläche mit adsorbierten Ionen. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass bei allen pseudokapazitiven Reaktionen die Ionen desolvatisiert sind, d.h. dass sie keine Hülle aus Lösungsmittelmolekülen umgibt. Sie sind dadurch deutlich kleiner als die umhüllten Ionen der Doppelschicht. Theoretisch kann die Pseudokapazität bei gleicher Elektrodenoberfläche um den Faktor 100 größer sein als die Doppelschichtkapazität. Die Eigenschaft, besonders viel Pseudokapazität zu bilden, ist abhängig vom eingesetzten Elektrodenmaterial. Zum Einsatz gelangen zum Beispiel Metalloxide von Übergangsmetallen, die zum Teil durch Dotierung in das Elektrodenmaterial eingebracht werden. Leitfähige Polymere, die auf die Strukturen von Kohlenstoffelektroden aufgebracht sind, eignen sich ebenfalls für Pseudokondensatoren. Jedoch gibt es keine Pseudokondensatoren, welche eine Kapazität ausschließlich aus Pseudokapazität bilden. In real ausgeführten Pseudokondensatoren verbleibt immer noch ein Kapazitätsanteil der Doppelschicht zwischen 5-10%.

Das Beste beider Welten: der Lithium-Ionen Kondensator

Lithium-Ionen Kondensatoren vereinen die Vorzüge von EDLC und Batterien: die hohe Leistungsdichte der EDLC vereint mit der hohen Energiedichte von Batterien. Die Konstruktion eines Lithium-Ionen Kondensators ähnelt dem eines EDLC. Eine der eingesetzten Aktivkohle-Elektroden ist baugleich wie beim Doppelschichtkondensator. Die zweite Elektrode wurde gegen eine stark pseudokapazitive Elektrode ausgetauscht, welche aus einem mit Lithium-Ionen dotierten Graphit besteht.



Graphit besteht aus geschichtetem Graphen. Graphen besitzt eine Kohlenstoffstruktur, bei der jedes Kohlenstoffatom an drei andere Kohlenstoffatome gebunden ist, so dass sich ein zweidimensionales Gitter aus sechseckigen Kohlenstoffverbindungen bildet. Jedes dieser Kohlenstoffatome ist mit einem Kohlenstoffatom der benachbarten Schicht verbunden. Durch Dotierung werden gezielt positiv geladene Lithium-Ionen zwischen die Graphitschichten eingefügt, um die elektrische Leitfähigkeit und die Pseudokapazitätsbildung zu erhöhen. Denn nun nehmen bei einem Elektronentransfer nicht die herübergewanderten Ionen des Elektrolyten die Elektronen auf, sondern die "Elektronen-hungrigen" Lithium-Ionen. Die Dotierung von Lithium-Ionen in das kohlenstoffhaltige Material an der negativen Elektrode senkt ihr Potential ab und bewirkt eine Spannung von mindestens 2,2 V an den Klemmen des

ungeladenen Kondensators. Um den Kondensator zu laden, bedarf es einer Spannungsquelle mit einer höheren Spannung als der Klemmenspannung des Kondensators. Beim Ladevorgang wird das Potenzial der negativen Elektrode um 0,5 V abgesenkt und die positive Doppelschichtelektrode mit einer Spannung von bis zu 1,3 V beaufschlagt. Es ergeben sich Ausgangsspannungen von bis zu 4 V. Da die im Kondensator gespeicherte Energiemenge quadratisch mit der Spannung ansteigt, ist die Ladungsträgerdichte von Lithium-Ionen Kondensatoren mit etwa 4 V mehr als doppelt so hoch als die von Doppelschichtkondensatoren mit 2,7 V.

Scotty, wir brauchen mehr Energie!

Applikationen benötigen immer mehr Energie für ihren langfristigen Betrieb. Dies stellt die Anforderungen an Energiespeicher vor neue Herausforderungen. Der Lithium-Ionen Kondensator als Bindeglied zwischen Kondensatoren und Batterien bietet hier einen neue Lösungsansatz. Er ermöglicht es, die Anforderungen zu erfüllen und neue Applikationen zu ermöglichen, die zuvor nicht realisierbar waren.

Der chinesische Hersteller Jianghai fertigt Lithium-Ionen Kondensatoren bereits in verschiedenen Bauformen in Serie. Ob klassisch als radialen oder Snap-In Kondensator oder auch als Pouch Bag bis hin zu großen Modulen. Letztere lassen sich individuell auf verschiedenste Applikationen zuschneiden und vielfach optimieren.

Ein klassisches Beispiel ist die Energierückgewinnung beim Abbremsen einer Last. Dies kann bei einem Gabelstapler im Lager, der Aufzug im Haus, das Auto auf der Straße oder der Zug auf den Schienen sein. Bei jedem Abbremsen wird Bremsenergie erzeugt, welche heute zumeist über einen Bremswiderstand verheizt wird. Die hier entstehenden Ströme sind oft zu hoch für ein konventionelles Batteriesystem und würden seine ohnehin schon begrenzte Lebensdauer weiter reduzieren. Auch die geringe Zyklenfestigkeit spricht gegen den Einsatz von Batteriesystemen zur Energierückgewinnung.

Mit einer hohen Leistungsdichte von bis zu 8,5 kW/kg kann der LiC diese Energie speichern und wieder zur Verfügung stellen. Sicherheit und Zuverlässigkeit sprechen für den Einsatz von LiC auch als Hauptenergiespeicher für Applikationen wie fahrerlose Transportfahrzeuge oder in E-Mobility Anwendungen. In China fahren bereits komplette Busflotten mit diesem innovativen Energiespeicher. Die Busse werden mit einem Modul ausgestattet, welches die bestehende Batterie ersetzt. Der Austausch reduziert das Volumen und das Gewicht des gesamten Busses. Die reduzierte Reichweite fällt dank der geringen Ladezeit des neuen Moduls kaum ins Gewicht. Die Ladung erfolgt an den Haltepunkten der Buslinie nach dem Prinzip „Charge-and-go“. Der Ladevorgang erfolgt in der Zeit, in der die Passagiere den Bus verlassen bzw. hinzusteigen. So können Passagiere ohne längere Ladepausen kontinuierlich transportiert werden.

Zusammenfassung

Der Lithium-Ionen Kondensator als leistungsstarke Variante des Doppelschichtkondensators punktet mit Energiedichten, die zuvor nur Batterien bieten konnten. Der innovative Charakter dieser jungen Technologie besteht darin, Applikationen mit Energie zu versorgen, für die es zuvor keine Lösung gab.

Während die erste Generation des Lithium-Ionen Kondensators schon ein ausgereiftes Serienprodukt ist, arbeitet Jianghai bereits an der nächsten Generation. Das Ziel der Entwicklung in den kommenden Jahren sind Energiedichten von mehr als 50 Wh/kg und Leistungsdichten im Bereich von 30 kW/kg. Damit qualifiziert sich der Lithium-Ionen Kondensator als Energiespeicher der Zukunft.

Weiterführende Informationen

Jianghai bietet verschiedene Lösungen je nach Anwendungsprofil und Bedarf unter dem Energy-C-Konzept an. Bitte wenden Sie sich gerne an den Autor unter ccc@jianghai-europe.com im Capacitor Competence Center bei weiteren Fragen.

Literatur

- [1] Albertsen, A. Björn, O., Schedlock, A., Innovationen aus dem Reich der Mitte, Elektronik September 2018 (2018)
- [2] B. E. Conway: *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Springer, Berlin 1999, ISBN 0-306-45736-9, S. 1–8
<https://web.archive.org/web/20120430080052/http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>
- [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, Physicstoday, Dez 2008
- [5] Inamuddin, M. Faraz Ahmer, A. M. Asiri, S. Zaidi, Electrochemical Capacitors: Theory, Materials and Applications (2018)
- [6] Oertel D., Energiespeicher –Stand und Perspektiven, Februar 2008 Arbeitsbericht Nr. 123

Unternehmen

Die Jianghai Europe Electronic Components GmbH mit Sitz und Warenlager in Krefeld und Kempen unterstützt die europäischen Kunden der Nantong Jianghai Capacitor Co., Ltd. (Jianghai) in Nantong, China. Jianghai wurde im Jahre 1958 gegründet. Während Jianghai am Anfang vor allem spezielle chemische Produkte (wie z.B. Elektrolytsysteme) entwickelte und produzierte, kamen ab 1970 Aluminium-Elektrolytkondensatoren und geätzte und formierte Anodenfolien hinzu. Folien-, Polymer-, Doppelschicht und Lithium-Ionen Kondensatoren komplementieren das Produktportfolio. Jianghai ist der größte chinesische Elko-Hersteller und zählt im weltweiten Vergleich zu den drei führenden Herstellern von Snap-in und Schraubanschlusselkos.

Autor



Alexander Schedlock beendete an der Fachschule für Technik Heinrich-Hertz-Berufskollege in Düsseldorf sein Examen als Staat. Gepr. Techniker in Fachrichtung Elektrotechnik. Nach der erfolgreichen Ausbildung zum IT-Systemelektroniker (2010) arbeitete er als Servicetechniker im Außendienst und konnte so Erfahrung mit Endgeräten verschiedener Applikationen erlangen. Nebenberuflich studierte er vier Jahre an der Fachschule für Elektrotechnik und schloss 2017 erfolgreich sein staatliches Fachschulexamen ab. Seit 2018 arbeitet er im Vertriebsteam von Jianghai Europe Electronic Components GmbH als Technical Sales Manager und betreut europaweit Kunden bei technischen Designs. Herr Schedlock ist Ansprechpartner für den Bereich Energy-Capacitors.

www.jianghai-europe.com

info@jianghai-europe.com