

Leitfähige Polymere in passiven Bauelementen und der Energiespeicherung

Schwerpunkt: "Supercaps"



Fedor Seidler
Steven Hoheisel

PTI505
WHZ
24.05.2011

Gliederung

2

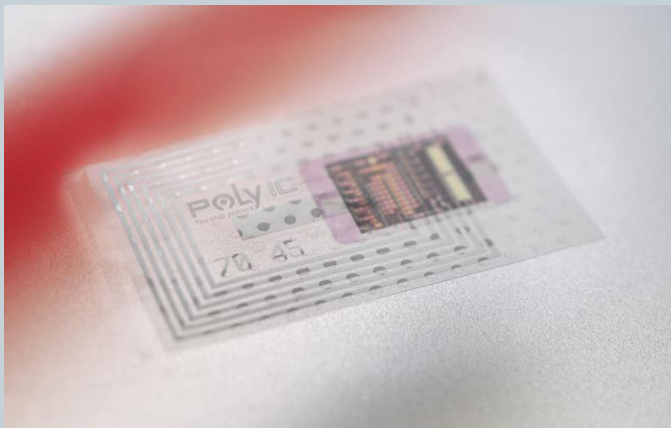
1. Motivation
2. SuperCaps
3. Carbon-Aerogelee
4. Forschungsgebiete

1. Motivation

Passive Bauelemente

3

- passive elektrische Bauelemente:
- aus leitfähigen Polymeren durch:
 - Siebdruck (dick- / dünn)
 - Inkjetdruck (2D / 3D)
 - Roll-to-Roll-Prozess
- preiswerte org. "Wegwerfelektronik"



org. RFID-Chip (l.),
Roll-to-Roll Druck (r.),
Hersteller Poly IC



1. Motivation

Energiespeicherung

4

- steigender Speicherbedarf el. Energie in:
 - Verkehr
 - Unterhaltungselektronik
 - erneuerbaren Energien
 - Industrie
- Schwerpunkt:
 - **Kondensatoren C als Energiespeicher**
 - besonders interessant: **SuperCaps**

2. SuperCaps

Beschreibung

5

- Supercap, Ultracap, Goldcap, ... = Markennamen für elektrochemischer Doppelschichtkondensator (EDLC)
- Sehr hohe Kapazitäten $< 5000\text{F}$ bei $\sim 2,7\text{V}$ erreichbar
 - vgl. Keramikkondensator $\text{pF} \dots \mu\text{F}$ bei $< 100\text{kV}$
 - vgl. Elektrolytkondensator $\mu\text{F} \dots \text{F}$ bei $< 500\text{V}$
- breites Anwendungsgebiet, zahlreiche Bauformen



Mini-Supercap von Cap-XX
(0,425F @ 5,5V)

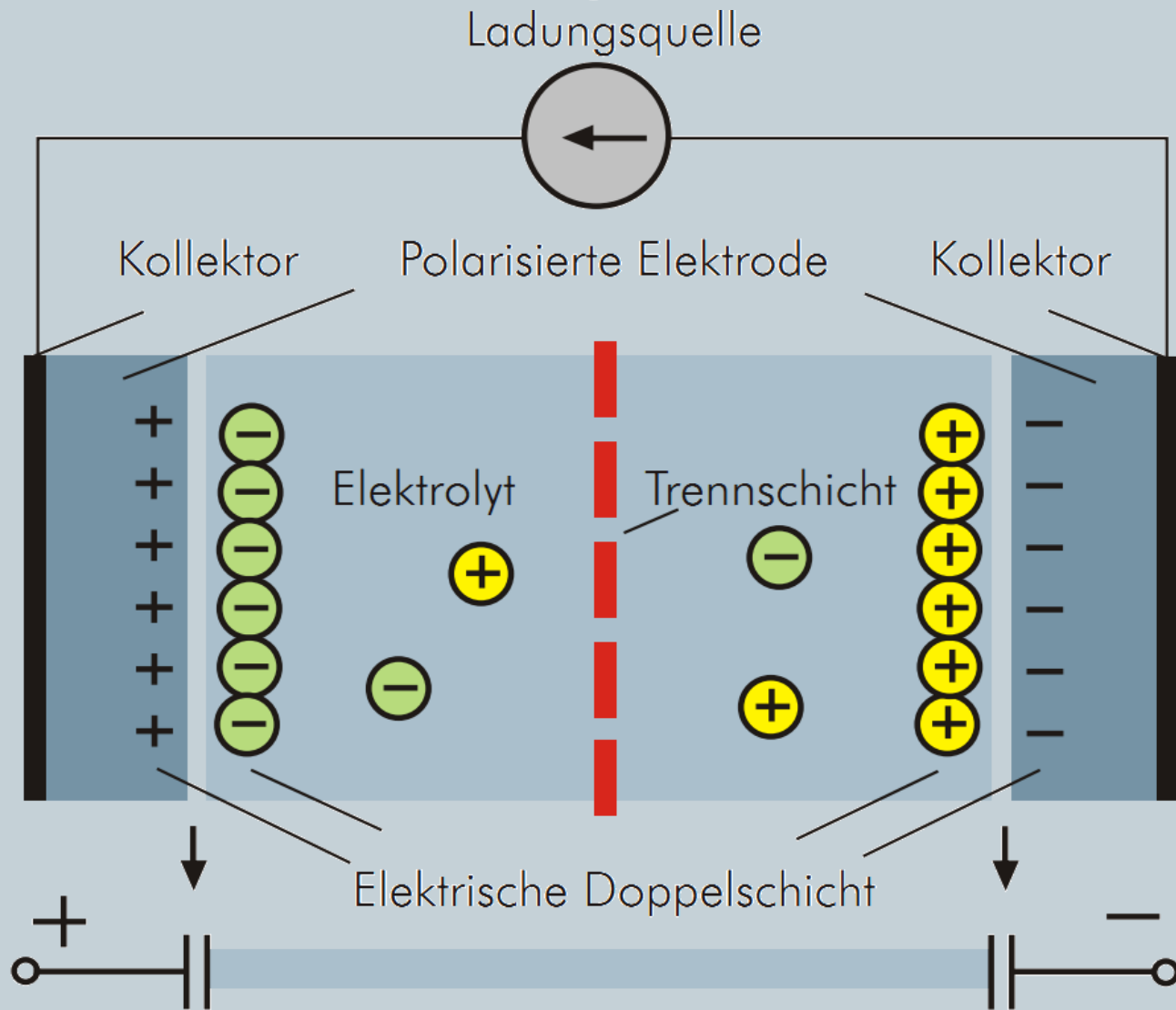


Boostcaps[®] von Maxwell Technologies (5F...3000F @ 2,7V)



2. SuperCaps Aufbau

6



2. SuperCaps

Grundlagen

7

- Energiespeicherung durch Ladungstrennung an elektrochemischer Doppelschicht:
 - Kapazität C nach Modell von Helmholtz:

$$C = \epsilon / (4\pi) * A / \delta$$

(ϵ ...Dielektrizitätskonstante, A ...Elektrodenfläche, δ ...Abstand Elektrode-Ion)

- Erhöhung C durch:
 - Elektrodenoberfläche A ↗
 - Abstand Elektrode-Ionenschicht δ ↘
- auch Beiträge von Redoxreaktionen / Ionensorptionen möglich (Pseudokapazität, z.B. bei RuO_2 -Typ)

2. SuperCaps

Arbeitsprinzip

8

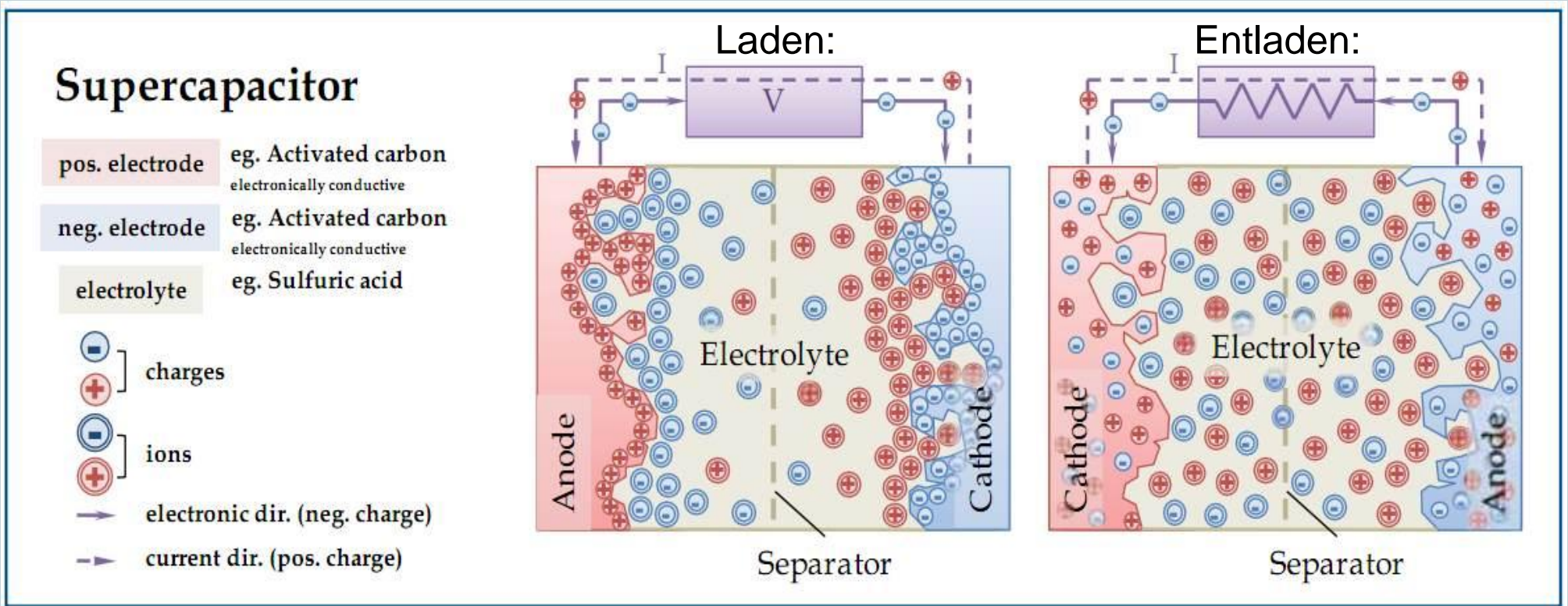


FIG. 1. Schematic diagrams of an electrochemical double layer type capacitor showing the charged (left) and discharged (right) states.

The Electrochemical Society *Interface* • Fall 2010

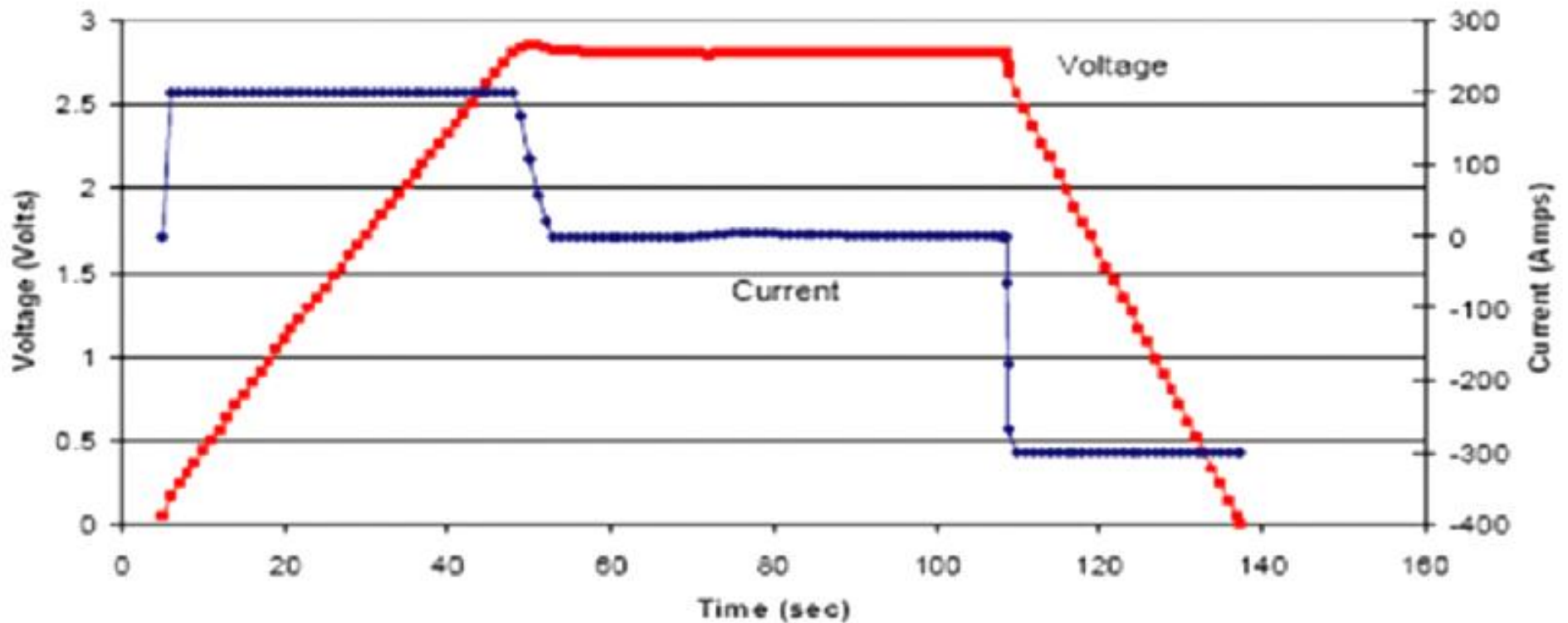
57

2. SuperCaps

Arbeitsprinzip

9

LS Cable 300 A Constant Current



2. SuperCaps

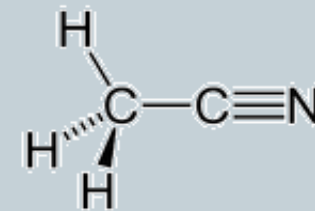
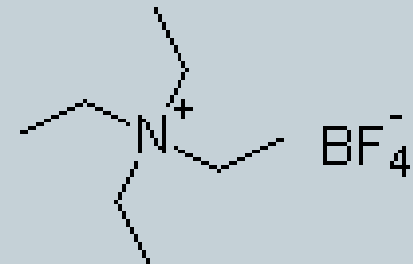
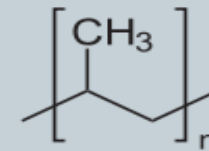
Materialien in kommerziellen EDLC

10

"...BOOSTCAP® ultracapacitors are composed of the following major components:



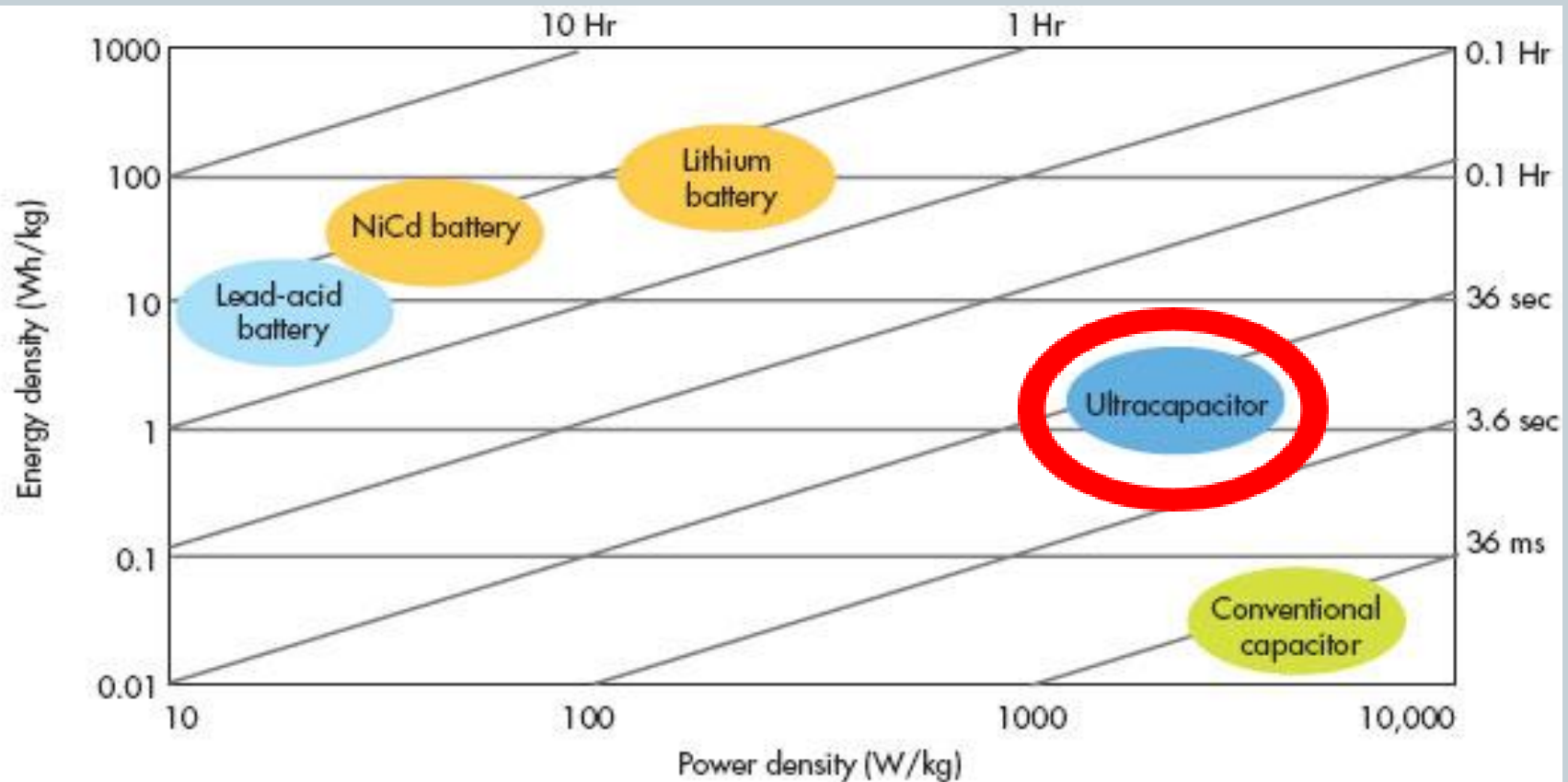
- Electrodes: Activated Carbon
- Separator: Polypropylene or Cellulose
- Electrolyte: Quaternary salt (tetraethylammonium tetrafluoroborate)
- Organic solvent (acetonitrile)
- Other: Aluminum, steel..." [Maxwell]



2. SuperCaps

Vergleich elektrischer Energiespeicher

11



2. A Ragone chart plots storage device energy density versus power density on a log-log coordinate system, with discharge times represented as diagonals. Among other things, it's handy for comparing batteries and ultracapacitors.

2. SuperCaps

Vorteile / Nachteile

12

Vorteile	<ul style="list-style-type: none">• sehr hohe Anzahl an reversiblen Lade-/Entladezyklen (~1.000.000)• hohe Leistungsdichte <10kW/kg• sehr niedriger Innenwiderstand (ESR) ~mΩ, Effizienz <95%• schnelles Laden/Entladen; keine Ladeabschaltung nötig• Sicher; kein Auslaufen / Ausgasen bei falscher Anwendung• Laden / Entladen bei niedrigen Temperaturen möglich
Nachteile	<ul style="list-style-type: none">• relativ niedrige Energiedichte ~5 Wh/kg (Li-Ion: 100-300Wh/kg)• lineare Entladekurve (I=const.) verhindert die vollständige Energienutzung• höhere Selbstentladung ~50% /Monat (Li-Ion: 5% /Monat)• niedrige Zellspannung; Reihenschaltung mit Loadbalancing• höhere Kosten pro Wh

2. SuperCaps

Vergleich zu Li-Ion-Akkus

13

Function	Supercapacitor	Lithium-ion (general)
Charge time	1–10 seconds	10–60 minutes
Cycle life	1 million or 30,000h	500 and higher
Cell voltage	2.3 to 2.75V	3.6 to 3.7V
Specific energy (Wh/kg)	5 (typical)	100–200
Specific power (W/kg)	Up to 10,000	1,000 to 3,000
Cost per Wh	\$20(typical)	\$2 (typical)
Service life (in vehicle)	10 to 15 years	5 to 10 years
Charge temperature	–40 to 65°C (–40 to 149°F)	0 to 45°C (32°to 113°F)
Discharge temperature	–40 to 65°C (–40 to 149°F)	–20 to 60°C (–4 to 140°F)

[6]

- EDLC und Akkus ergänzen sich
- Anwendungen danach auslegen

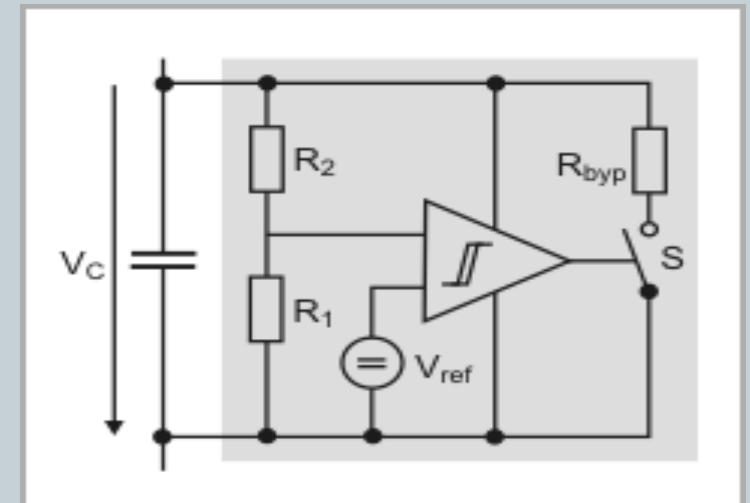
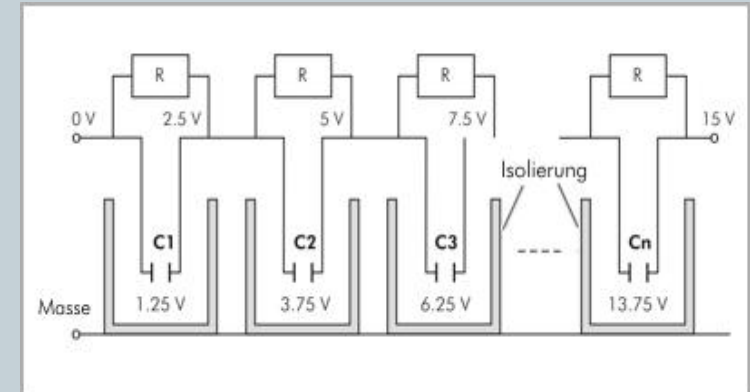
2. SuperCaps Anwendungen

14

- niedrige Spannungsfestigkeit $\sim 2,7\text{ V}$
-> Reihenschaltung zu Modulen
- Probleme:
 - Wärmemanagement
 - Loadbalancing



125V Heavy Transportation Module von Maxwell Technologies
(65F @ 125V, 143Wh, 228kW (!))



Passive (o.), aktive (u.)
Symmetrierung / Balancing;
Hersteller WIMA

2. SuperCaps

Anwendungen

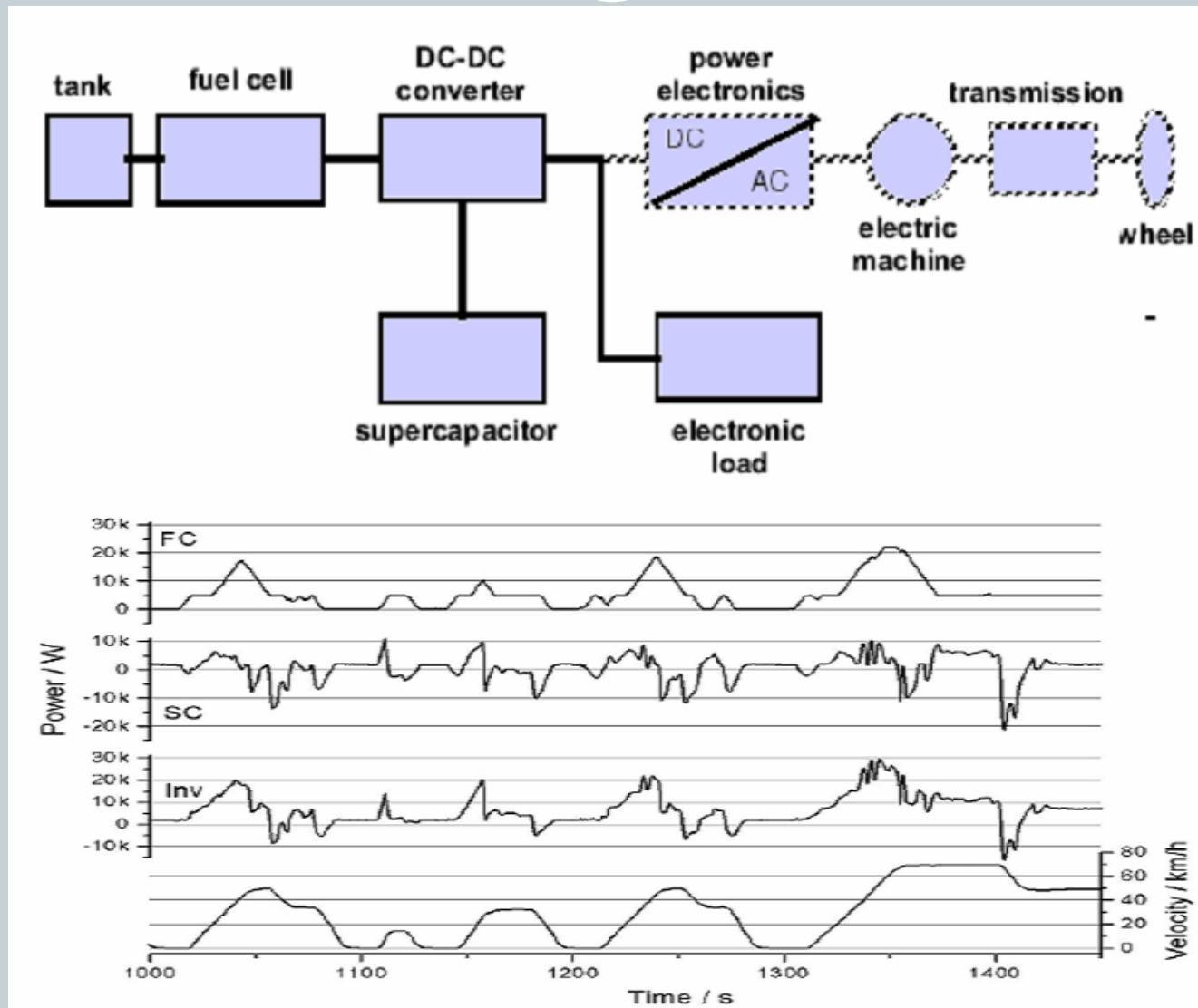
15

- " ...
- **Automotive** – 42 V vehicle supply networks, power steering, electromagnetic valve controls, starter generators, electrical door opening, regenerative braking, hybrid electric drive, active seat belt restraints.
 - **Transportation** – Diesel engine starting, train tilting, security door opening, tram power supply, voltage drop compensation, regenerative braking, hybrid electric drive.
 - **Industrial** – uninterrupted power supply (UPS), wind turbine pitch systems, power transient buffering, automated meter reading (AMR), elevator micro-controller power backup, security doors, forklifts, cranes, and telecommunications.
 - **Consumer** – digital cameras, lap top computers, PDA's, GPS, hand held devices, toys, flashlights, solar accent lighting, and restaurant paging devices. ..." **[Maxwell]**

2.SuperCaps

Anwendungen: Elektro-/Hybridautomobil

16

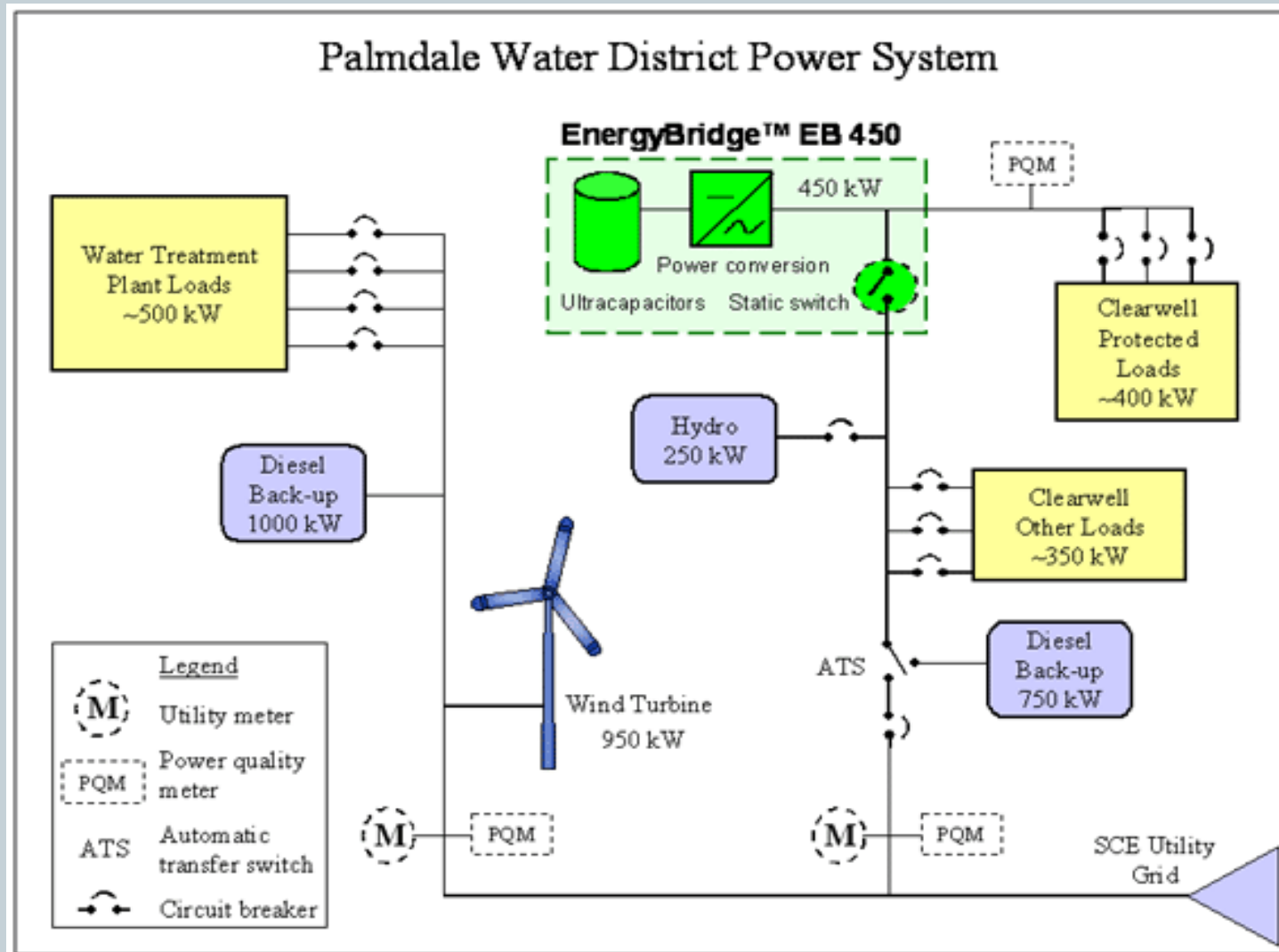


[8]

2. SuperCaps

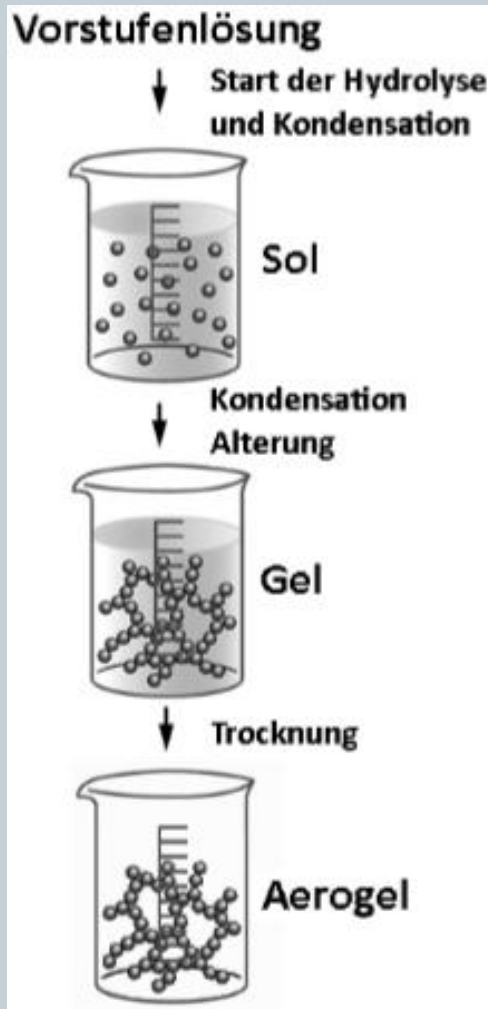
Anwendungen: Notstrom und Netzqualität

17



[9]

3. Aerogele



- Ideal in SuperCaps
- In Lösung **vernetzte Strukturen**, die unter Erhalt der Struktur getrocknet werden
- **Funktionsmaterial** mit Einstellbarkeit von: Porigkeit, Leitfähigkeit, Dichte, Stabilität...
- Funktion und Funktionsträger (Einbettung)

Eigenschaft	Wertebereich
Bulkdichte /g cm ⁻³	0,003-0,500
Porosität /%	80-99,8
mittlere Porengröße /nm	20-150
spezifische innere Oberfläche /m ² g ⁻¹	100-1600
Brechungsindex	1,007-1,24
Wärmeleitfähigkeit /W m ⁻¹ K ⁻¹	0,012-0,021

3. Carbon-Aerogele

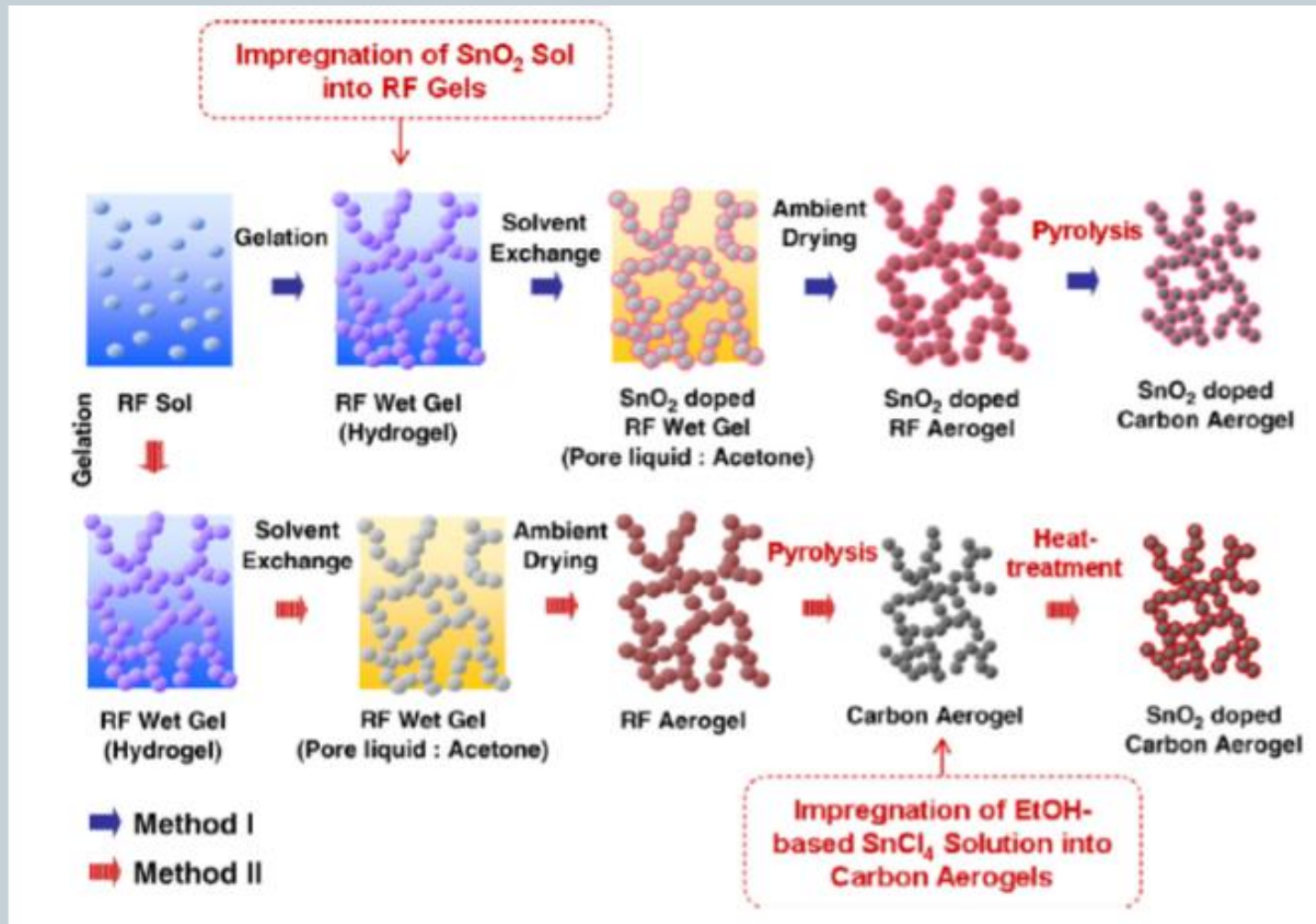


- verkoktes organisches Aerogel (PA)
- hohe Oberfläche: 800-2500m²/g (CA-Aktivierung d. KOH □ ACA)
- gute Elektrode
 - eigene Leitfähigkeit
 - Porengröße(Skale) anpassbar
 - guter Träger von Funktionsschichten (z.B VTMOS, Vinyltrimethoxysilan)
- Regenerative Quellen (Resorcin-Furaldehyd-Harz) verfügbar



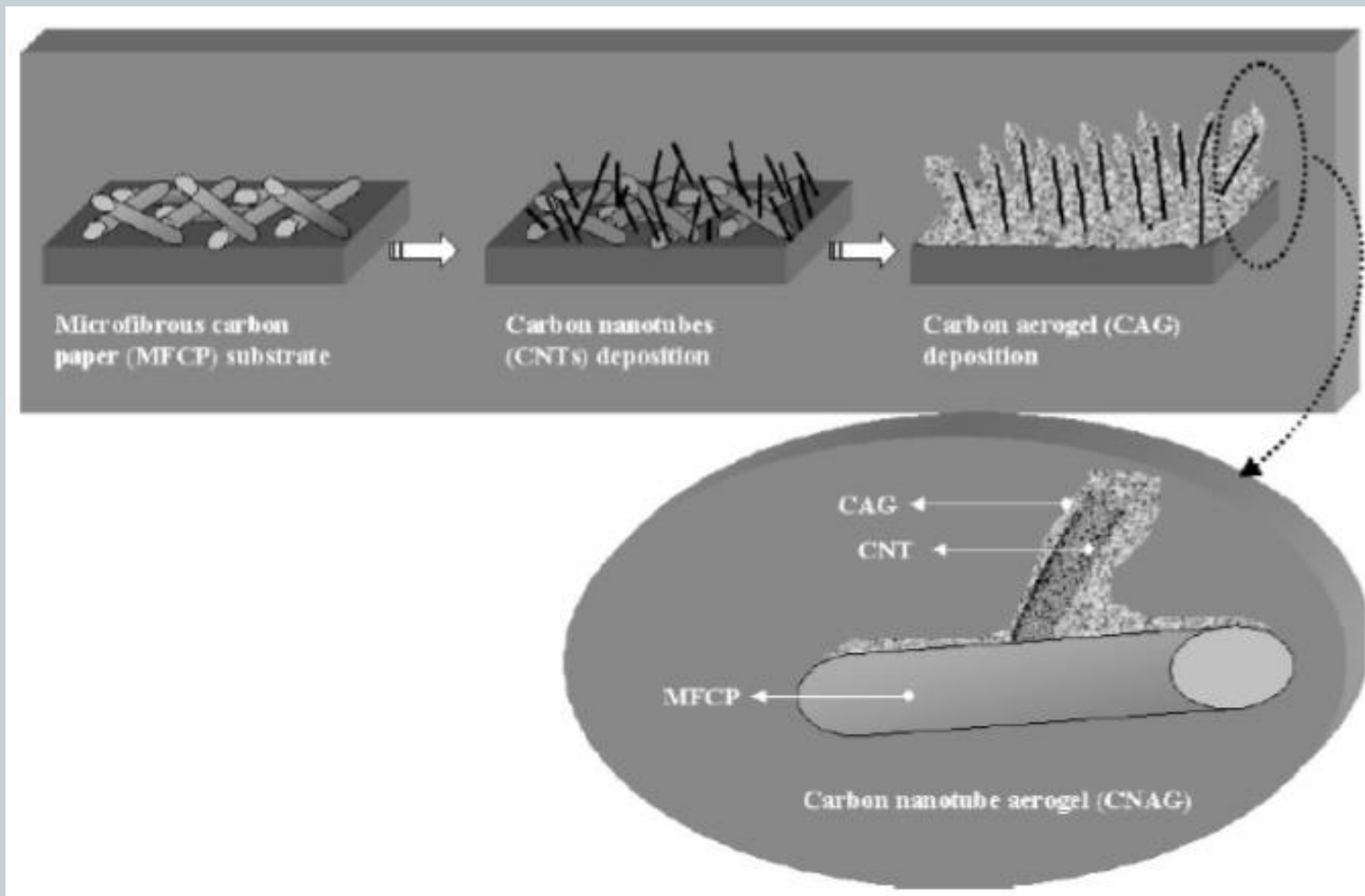
3. Carbon-Aerogele

- CA-Funktionalisierung vor und nach Pyrolyse



3. Carbon-Aerogele

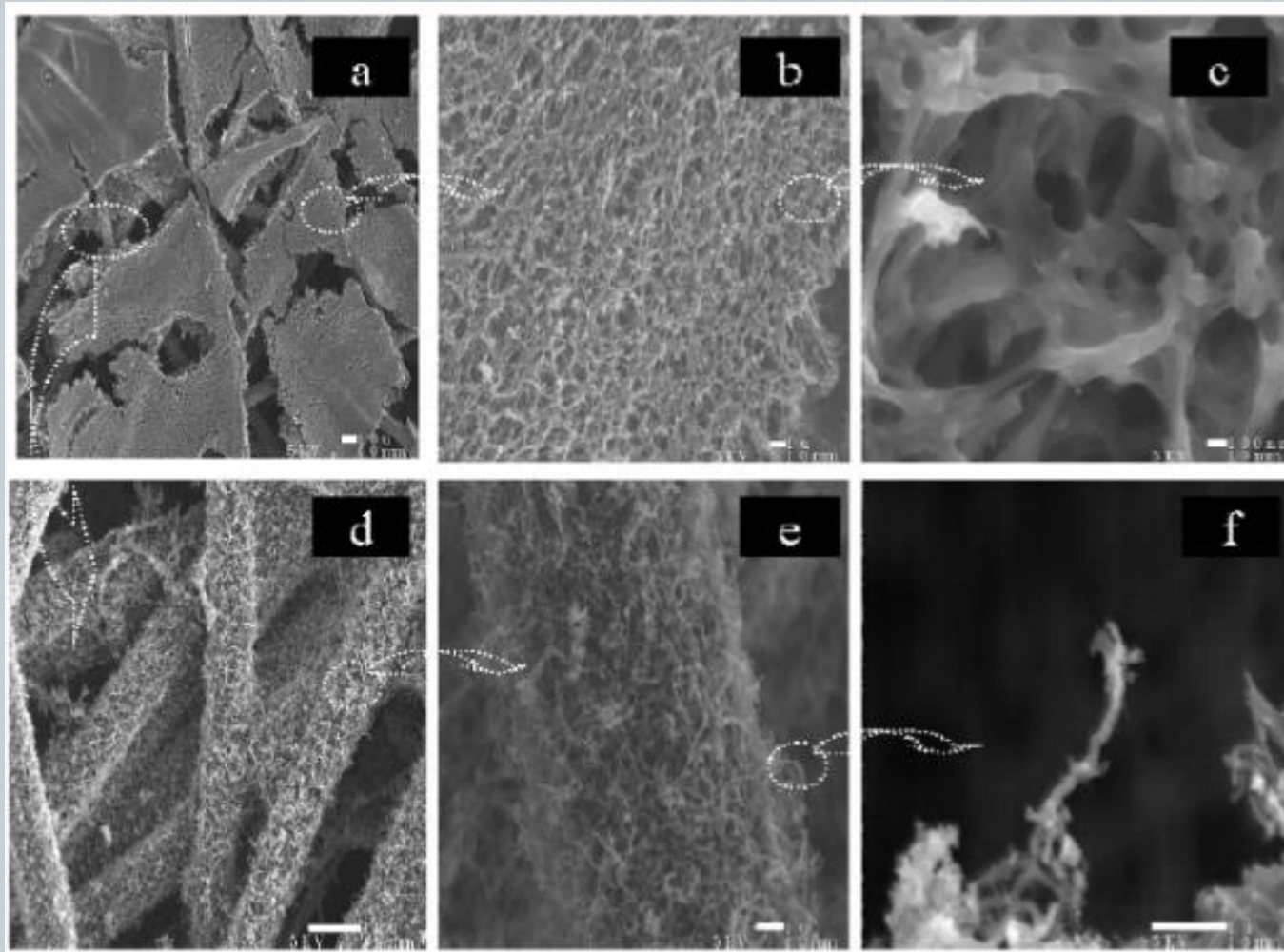
- Nanoröhrchen mit CA-Funktionalisierung



3. Carbon-Aerogele



- Nanoröhrchen mit CA-Funktionalisierung



4. Forschungsgebiete

Ansätze für Verbesserung

23

- **Anforderungen:**
höhere spez. Kapazität, Zellspannung ($>3V$) und
Zyklenzahl
- Elektrode: größere spez. Oberfläche, dünner, internes
"stacken", Kompositelektroden / Hybridkondensatoren
- Elektrolyt und Lösungsmittel
(wasserlöslich / organisch)
- Design und Fertigung der SuperCaps -> Preis

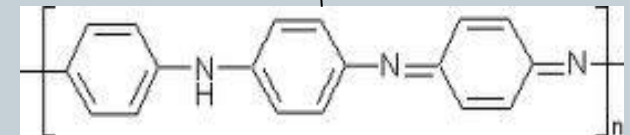
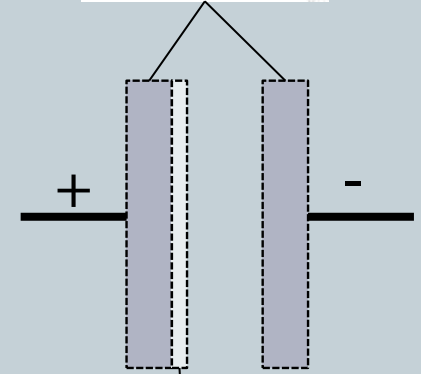
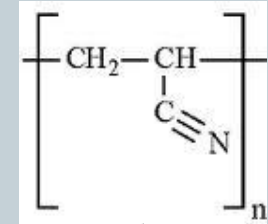
4. Forschungsgebiete

Kompositelektroden mit Pseudokapazität

24

- **Talbi, Just, Dao; University of Quebec (2003):**

- Polyanilin PANI (elchem. polymerisiert) auf Polyacrylonitril PAN Aerogel
- Beitrag zur Ladungsspeicherung durch:
 - Ladungstrennung in Doppelschicht C_1
 - Redoxreaktion PANI (p-Dotierung) $C_2 = f(U)$
- Ergebnisse:
 - 230 F/g , 4,25 Wh/kg , 1,2 kW/kg für 13s - Zyklen @ 0,6V
 - undot. PANI behindert Leitfähigkeit
 - Zukunft: Kompositelektroden mit p-/n-dotierbaren LP



4. Forschungsgebiete

Kompositelektroden mit Pseudokapazität

25

- **Hongfang An et. al. ;Xiangtan University (2009)**
 - PANI (chem. polymerisiert) auf CarbonAerogel (resorcinol–formaldehyd RF)

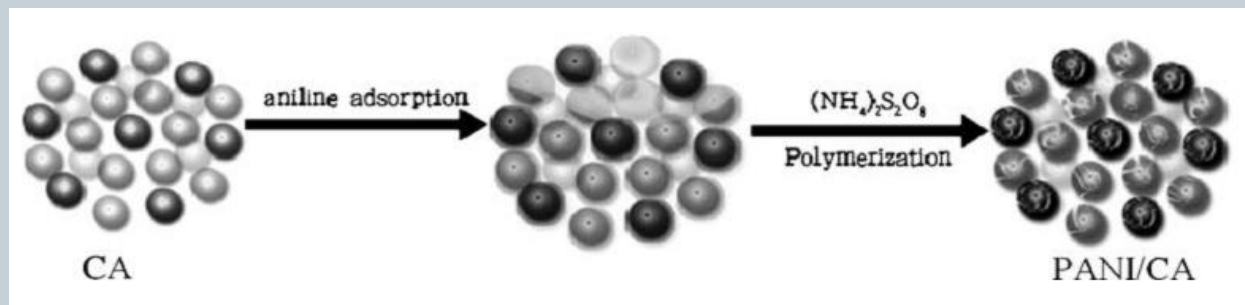
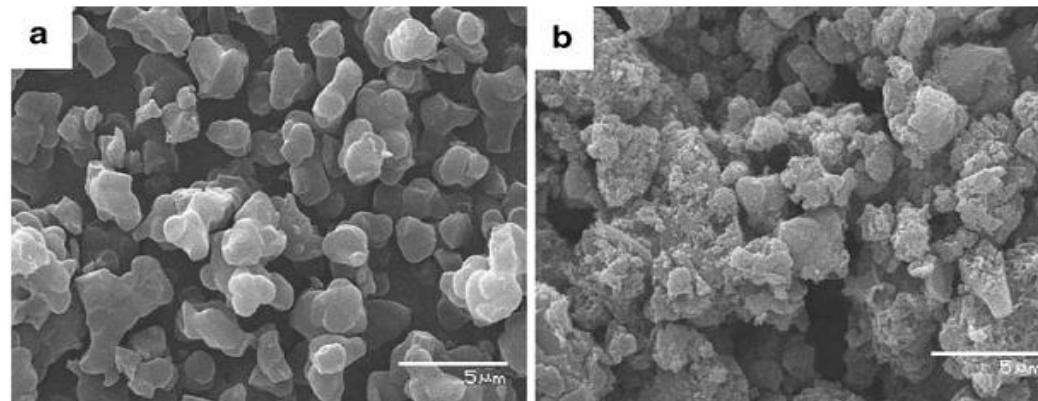


Fig. 2 SEM photographs of CA (a) and PANI/CA (b)



4. Forschungsgebiete

Kompositelektroden mit Pseudokapazität

26

- Ergebnisse: spez. Kapazität (PANI/CA:710 F/g, CA:144 F/g)

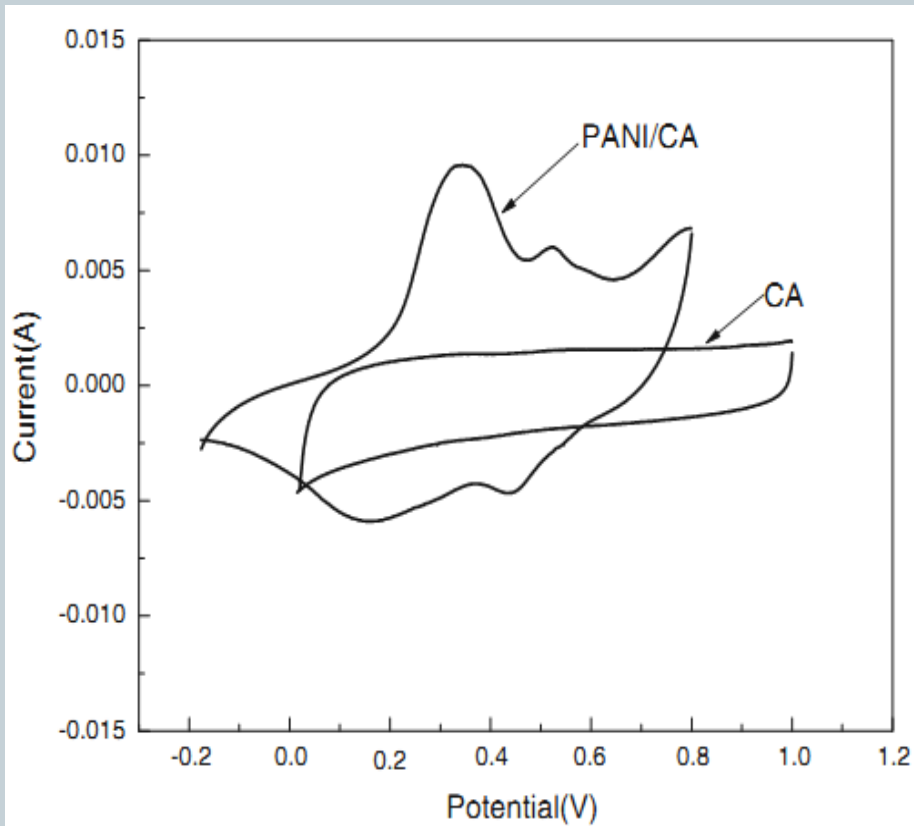


Fig. 4 Cyclic voltammograms for CA and PANI/CA electrodes

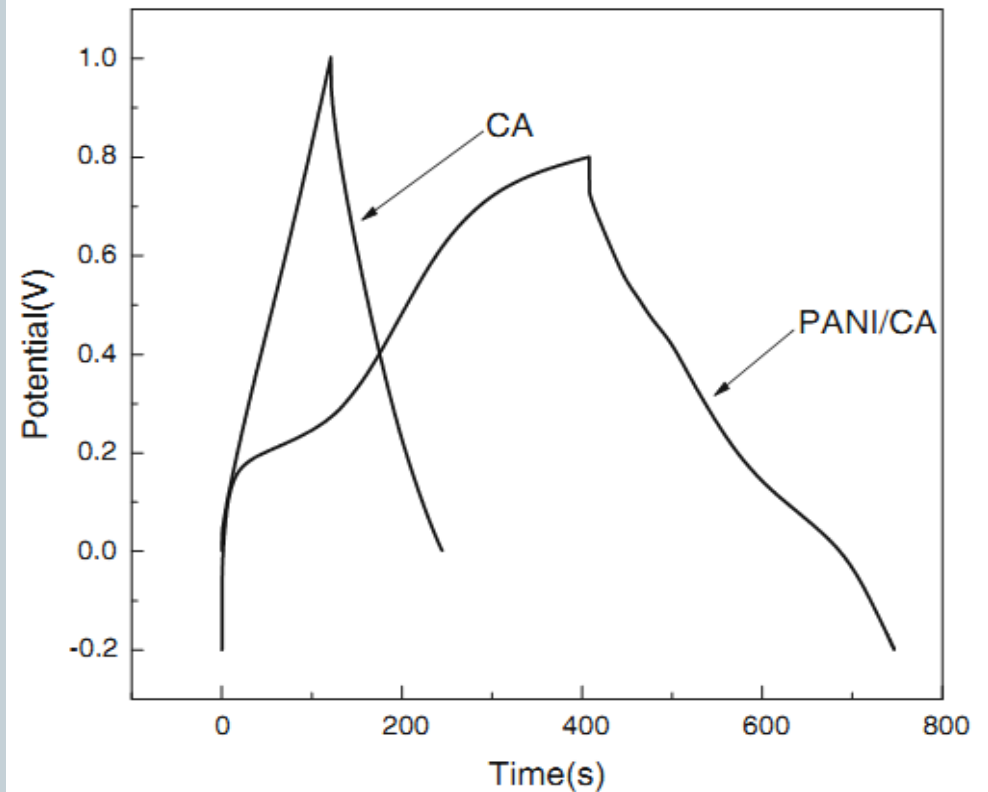
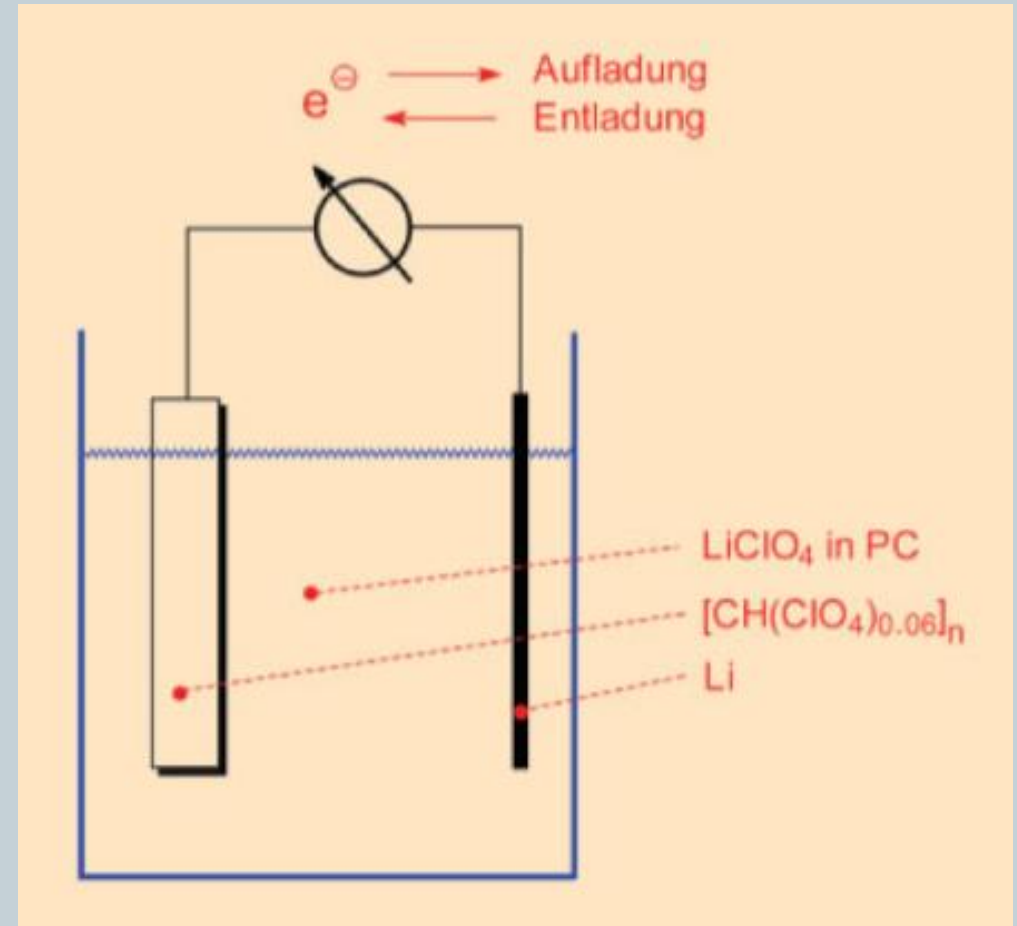


Fig. 6 The charge/discharge curves of PANI/CA electrodes and CA at 1 A g^{-1}

4. Forschungsgebiete

Ausflug: Polymerbatterien

- Polyacetylen (PAC) oder Polypyrol (PPy) als Elektrode
- geringes Gewicht, geringe Giftigkeit, mögliches Recycling, große Formfreiheit, einfache Verarbeitung, mechanische Stabilität und Flexibilität ...**günstiger Preis**
- **aber**: niedrige Kapazität, wenig Zyklen, Peripherie nötig





**Vielen Dank für die
Aufmerksamkeit.
Fragen???**

Quellen

- [1] Inzelt, G.: *Conducting Polymers*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008.
- [2] http://archive.electronicdesign.com/files/29/17465/figure_02.jpg (Stand 01.05.2011)
- [3] <http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors/>
- [4] <http://www.cap-xx.com/products/products.php>
- [5] http://www.wima.com/DE/WIMA_Doppelschicht_Kondensatoren.pdf
- [6] http://batteryuniversity.com/learn/article/whats_the_role_of_the_supercapacitor (Stand 05.05.2011)
- [7] Wan, Meixiang: *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*. Berlin : Springer-Verlag, 2008.
- [8] http://services.eng.uts.edu.au/cempe/subjects_JGZ/eet/SuperCap_1_11_05.pdf
- [9] <http://www.ultracapacitors.org/images/energystorage/palmdale-water-power-system.gif>
- [10] <http://www.polyic.de/>
- [11] Fang, Binder: A modified activated carbon aerogel for high-energy storage in electric double layer capacitors J of Power Sources 164, 2006
- [12] SW Hwang, SH Hyun Synthesis and characterization of tin oxide - carbon aerogel composite electrodes for electrochemical supercapacitors, J. of Power Sources 127, 2007
- [13] Bordjiba, Mohamedi, Dao: New class of carbon-nanotube aerogel electrodes for electrochemical power sources, Advanced Materials 20, 2008