

Zuverlässigkeitsaspekte bei der Anwendung von Supercaps

Dipl.-Ing. Mirko Bodach, Dipl.-Ing. Heiko Mehlich



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Fakultät für ETIT - Professur für Leistungselektronik und EMV
IEEE Chapter Meeting Chemnitz, 11.-12.Mai 2006

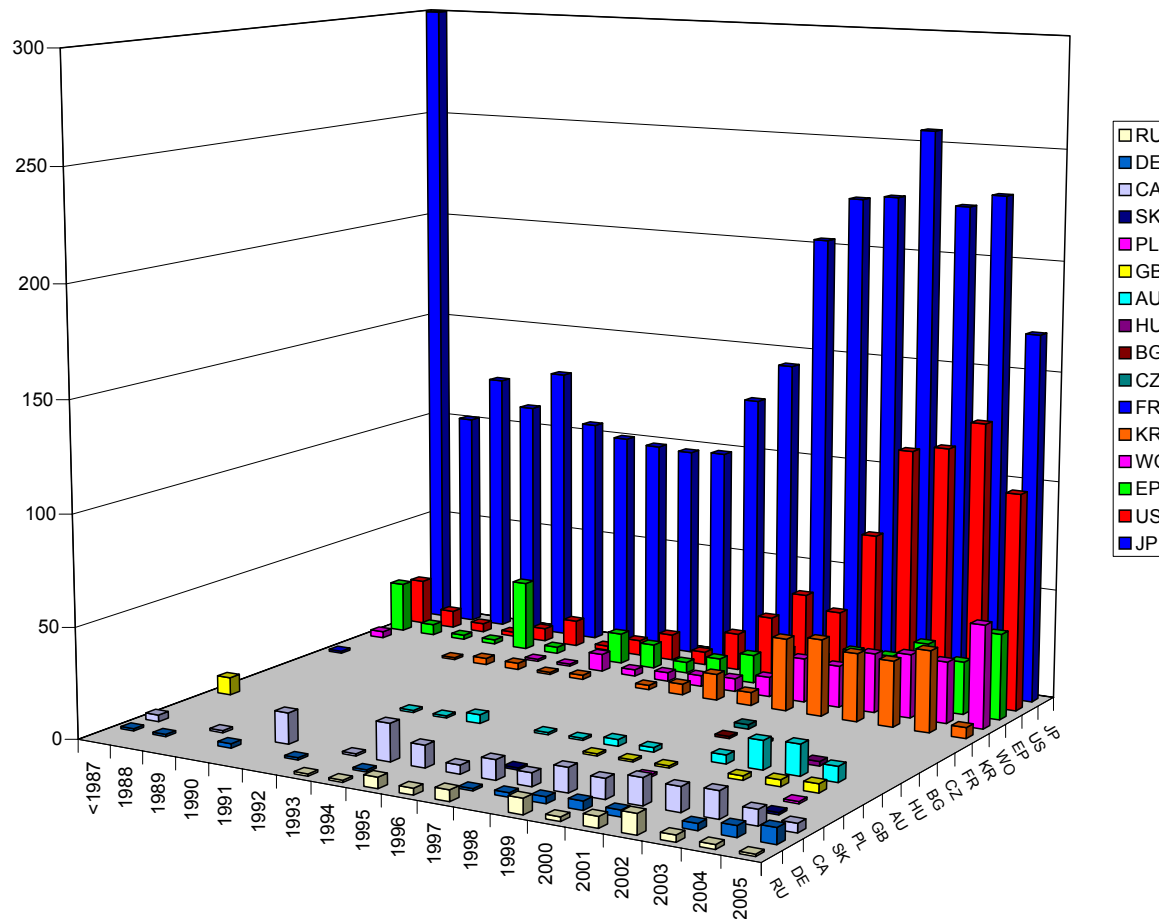


Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Technologische Grundlagen von Supercaps
- 3 Charakterisierung
- 4 Lebensdauerbegrenzende Parameter
- 5 Erste experimentelle Ergebnisse
- 6 Modellierung



Brisanz des Themas – Weltpatentsituation zu Supercaps



>3000 Treffer
(aktuelle
Diskussion
Trivialpatente!)

!!! Korea / Japan !!!

Zunahme bei Patentanmeldungen zur Supercap - Technologie als auch bei Anwendungsmöglichkeiten

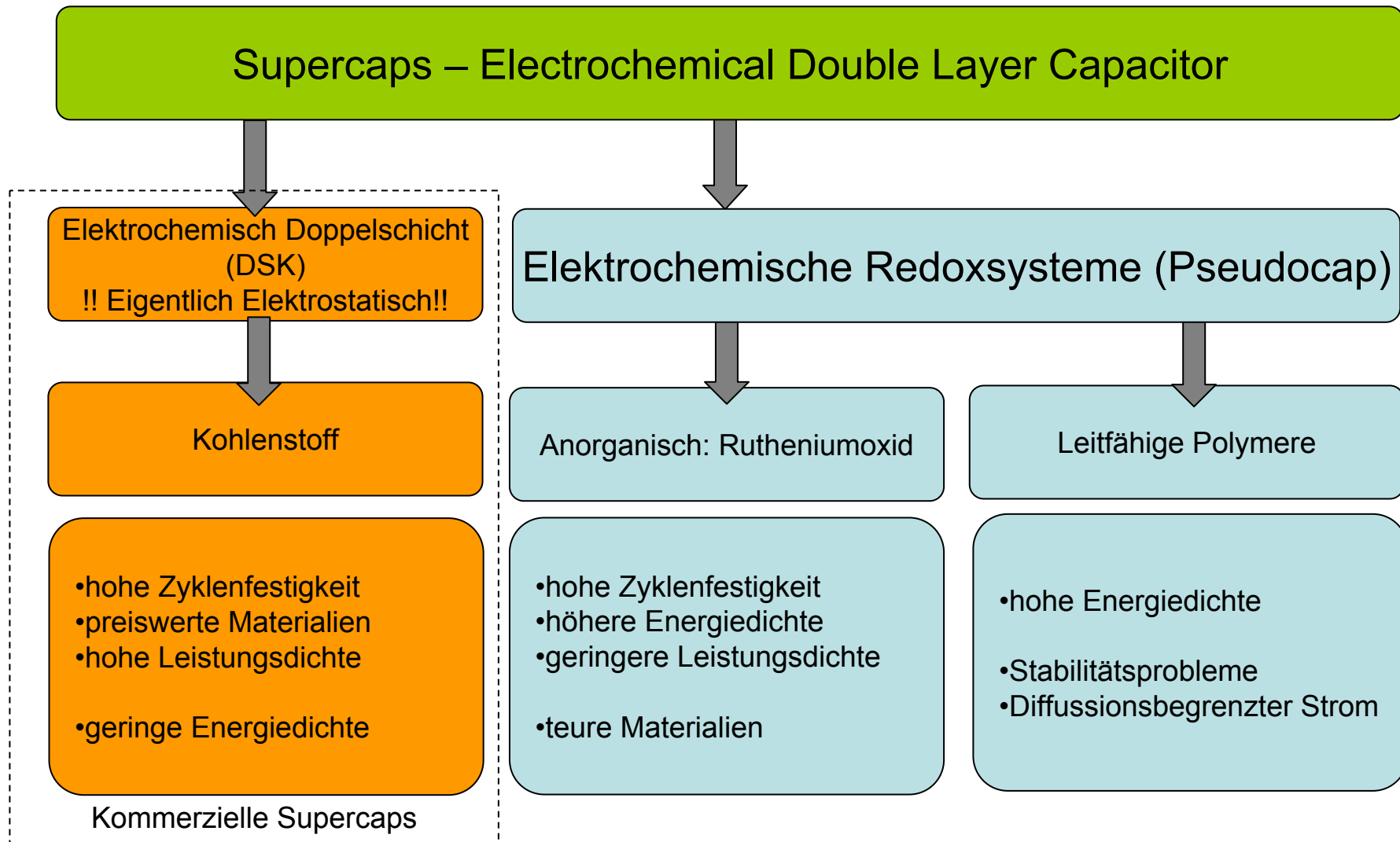


Definition

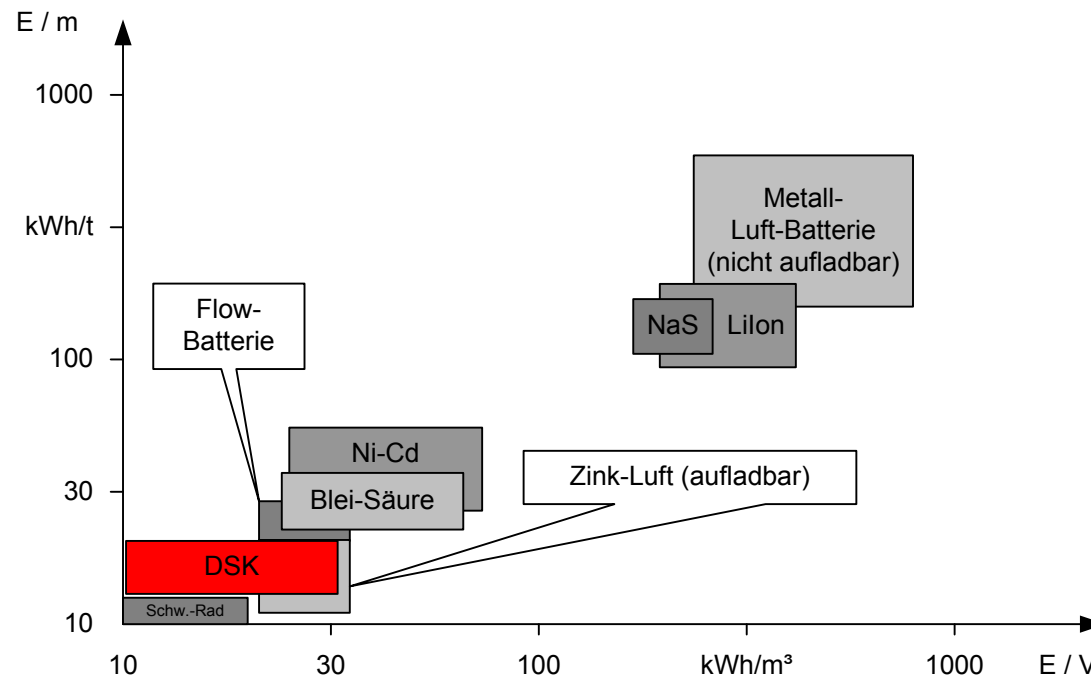
- Doppelschichtkondensatoren (DSK) speichern elektrische Energie in der elektrochemischen Doppelschicht (Helmholtz-Schicht)
- zusätzliche Pseudokapazitäten durch Redoxreaktion an der Elektrode (Elektrochemische Reaktionen verbunden mit Ionenaustauschvorgängen)
- Namen: Supercap, Supercapacitor, Ultracap, Ultracapacitor, Powercap, GoldCap, Boostcap, PowerCage,... = Electrochemical Double-Layer –Capacitor (EDLC)



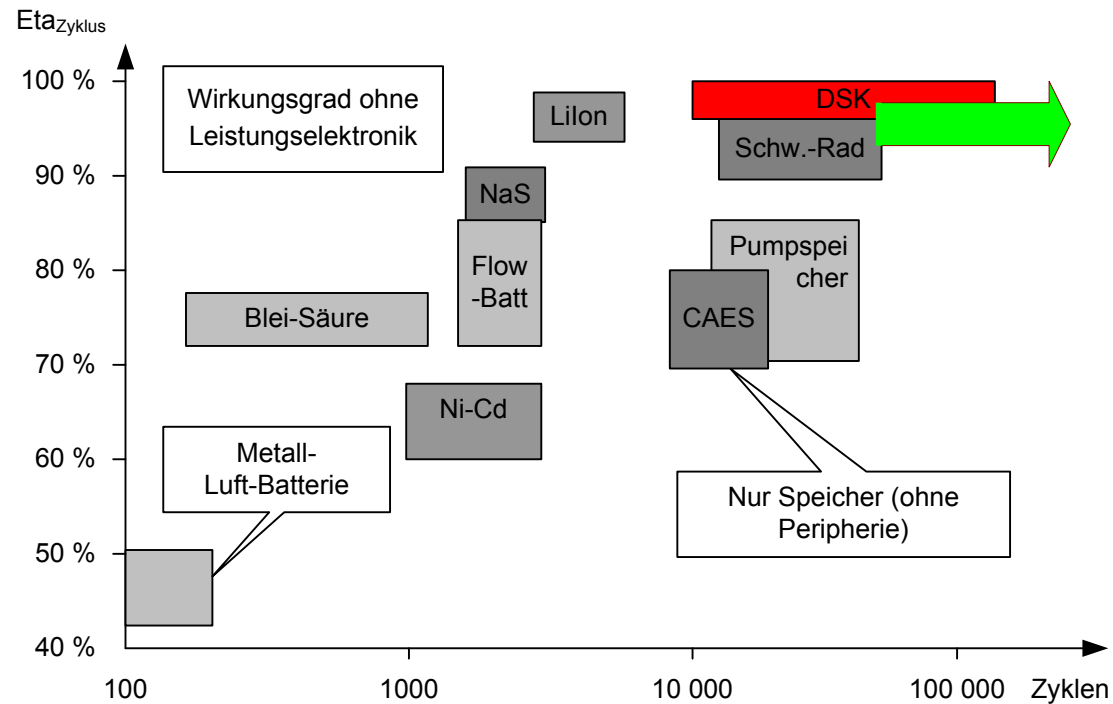
Überblick



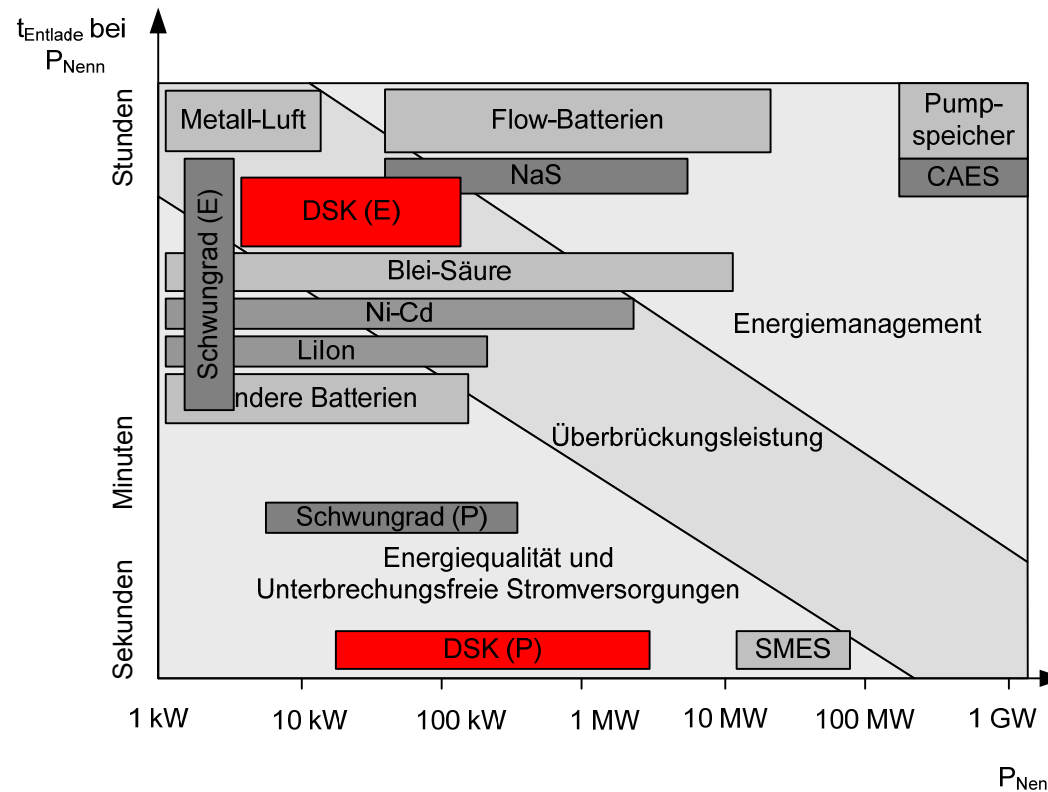
Speichervergleich: Wichte in Abhängigkeit der Dichte



Wirkungsgrad in Abhängigkeit von Speicherzyklen



Speichervergleich

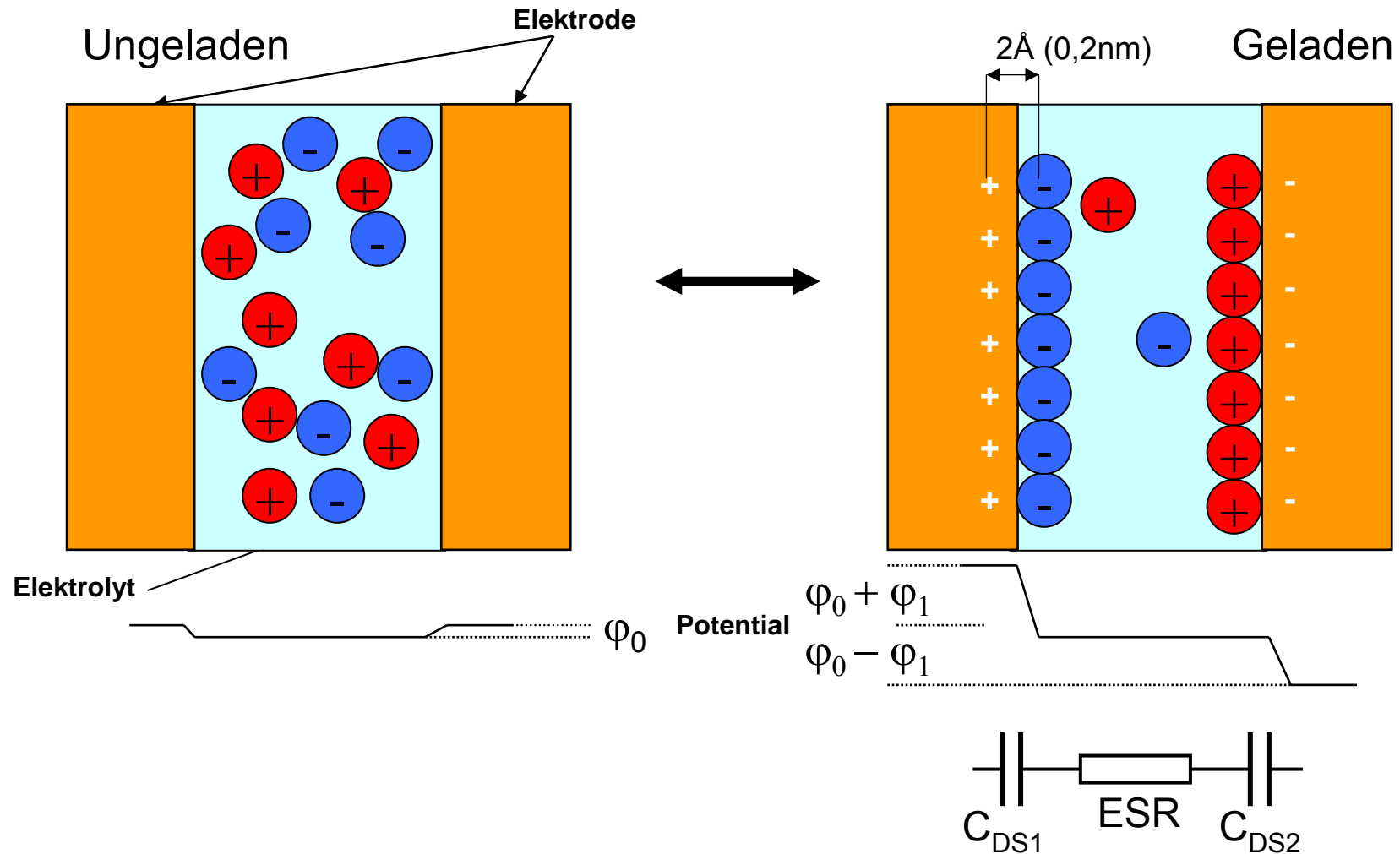


Gliederung

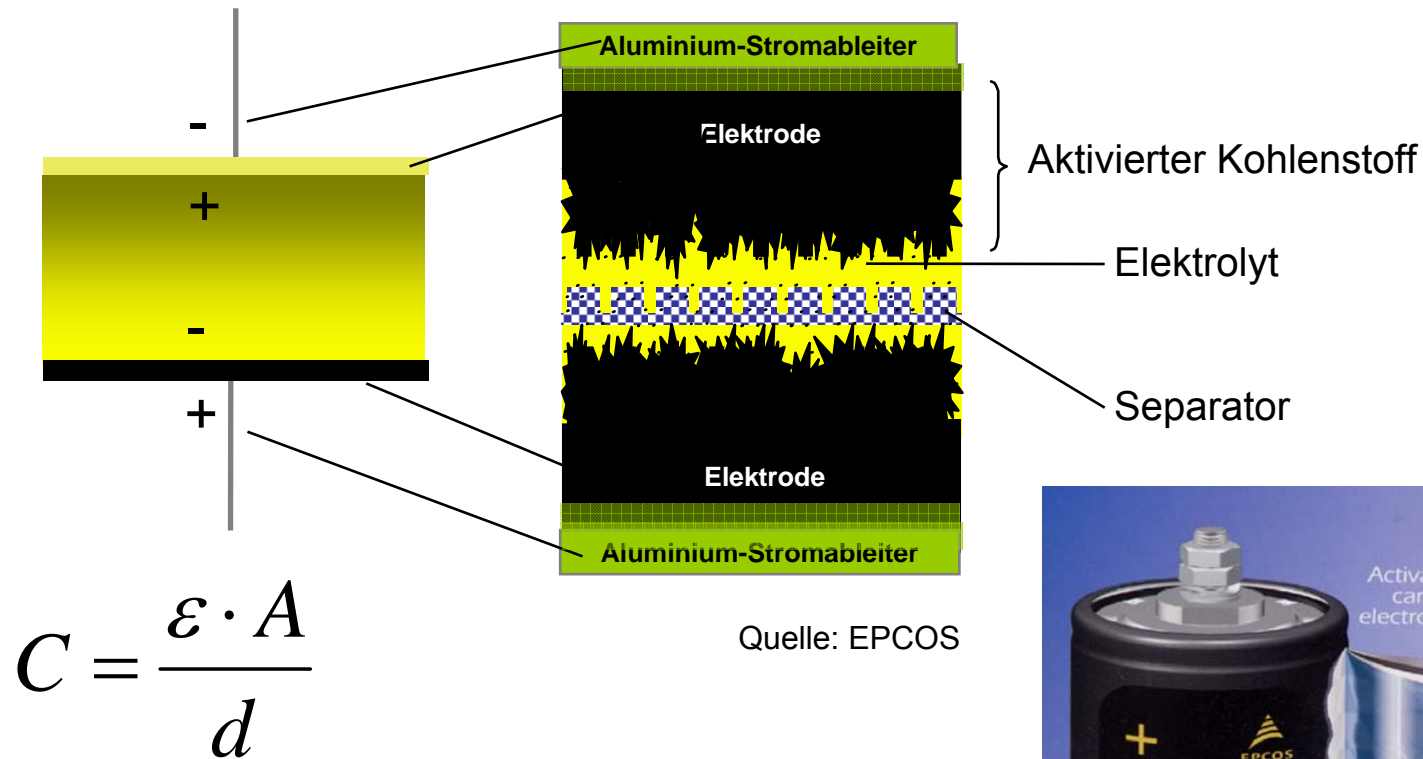
- 1 Einleitung
- 2 Technologische Grundlagen von Supercaps**
- 3 Charakterisierung
- 4 Lebensdauerbegrenzende Parameter
- 5 Erste experimentelle Ergebnisse
- 6 Modellierung



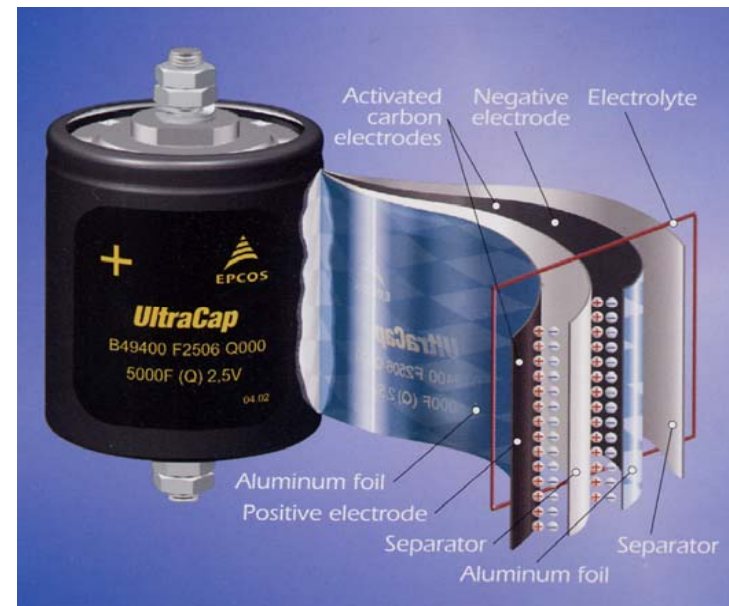
Technologie von Supercaps



Schematischer Aufbau



Quelle: EPCOS



Materialien für Doppelschichtkondensatoren I

Elektroden: Kohle: aktivierter Kohlenstoff
bis 2000 m²/g / Kohlefasern /
Nanotubes

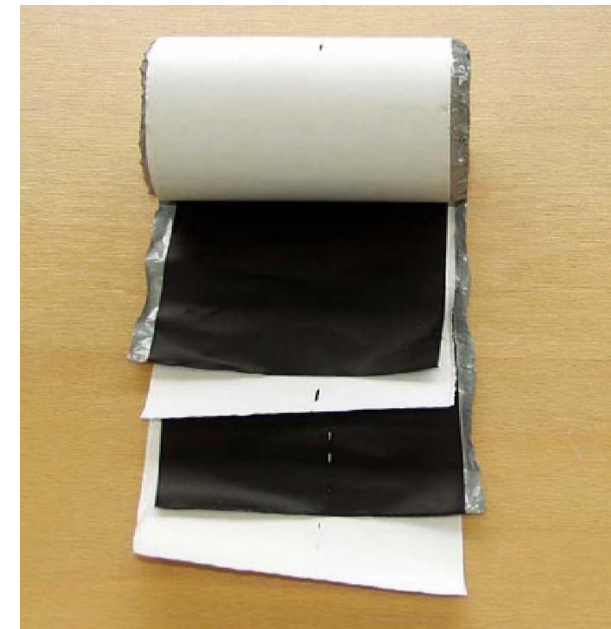
Metalloxide: z.B. RuO₂, RuTaO_x

Leitende Polymere

Kollektoren: z.B. Ti, Ta, monolithische Kohle
für wässrige Elektrolyten

z.B. Aluminiumfolie für
organische Systeme

Seperator: dünnes Papier (Cellulose) bzw. Gewebe, Glasfiber,
Polymerfilm gute Elektrolytaufnahme, geringer Widerstand,
geringe Selbstentladung (konventionell aus Batterie- und
Kondensatorindustrie)



Quelle: EPCOS

Materialien für Doppelschichtkondensatoren II

Elektrolyte:

Organisch

-Lösungsmittel: **Acetonitril**, Propylenkarbonat

-Leitsalze: EtNBF_4 , LiPF_6 , LiBF_4

-Leitfähigkeit: 20-60 mS/cm

-Spannungsfenster: ca. **2,5 V** (2,7 V)

Wässrig

- H_2SO_4 , KOH,...

-Leitfähigkeit: 100-1000 mS/cm

-Spannungsfenster: **1,2 V**



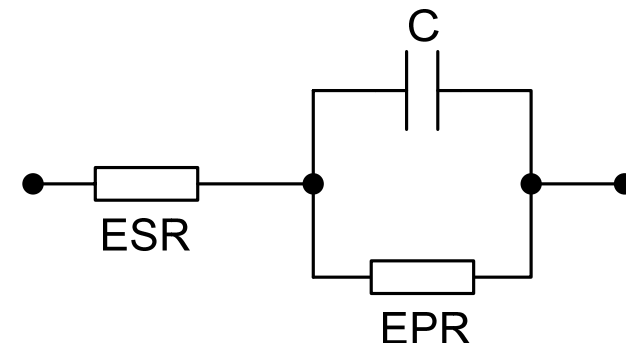
Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Technologische Grundlagen von Supercaps
- 3 Charakterisierung**
- 4 Lebensdauerbegrenzende Parameter
- 5 Erste experimentelle Ergebnisse
- 6 Modellierung



Technische Kenngrößen – einfaches Ersatzschaltbild

- Kapazität C (5 – 5000 F)
- Innenserienwiderstand ESR ($m\Omega$)
- Zeitkonstante $\tau = ESR * C$
- Parallelwiderstand EPR ($k\Omega$)



Parameter

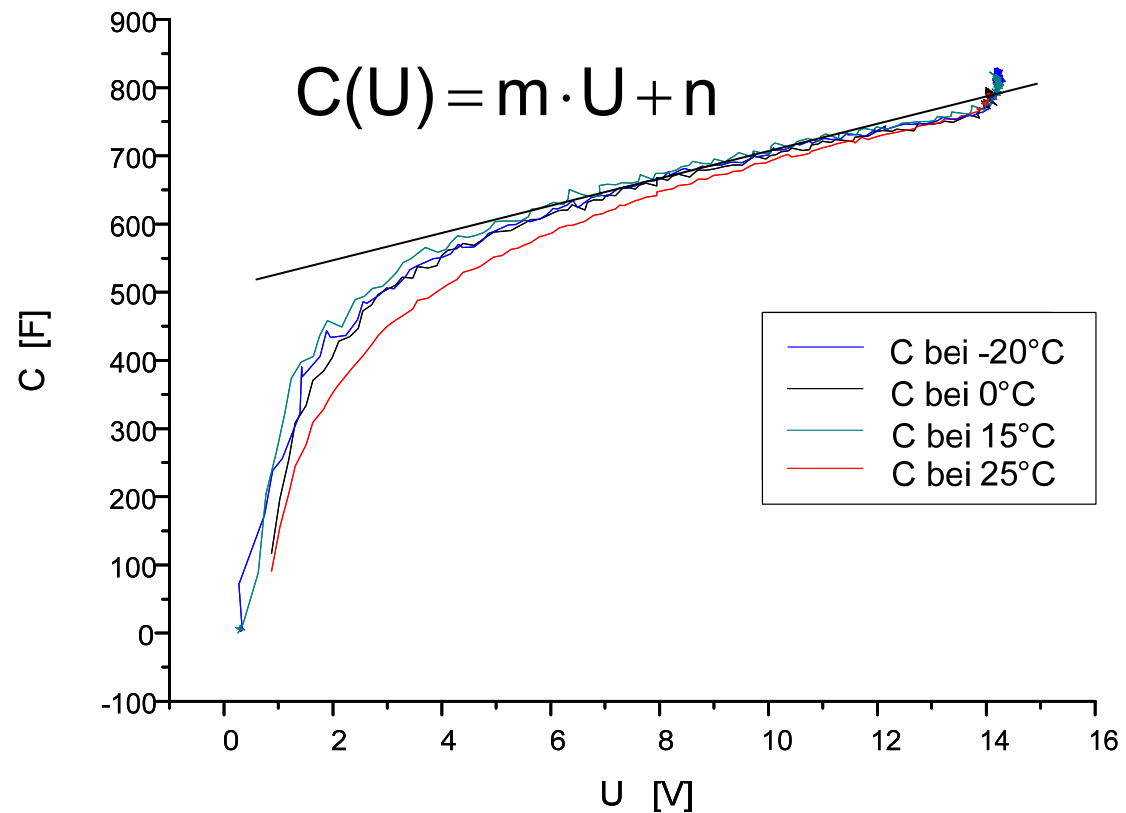
- Energie
 $\frac{1}{2} CU^2$ (Kapazität; Nennspannung)
- Leistung
 $U^2/4R$ (Innenwiderstand, Nennspannung)
- ESR, C und U sind weitgehend temperaturunabhängig



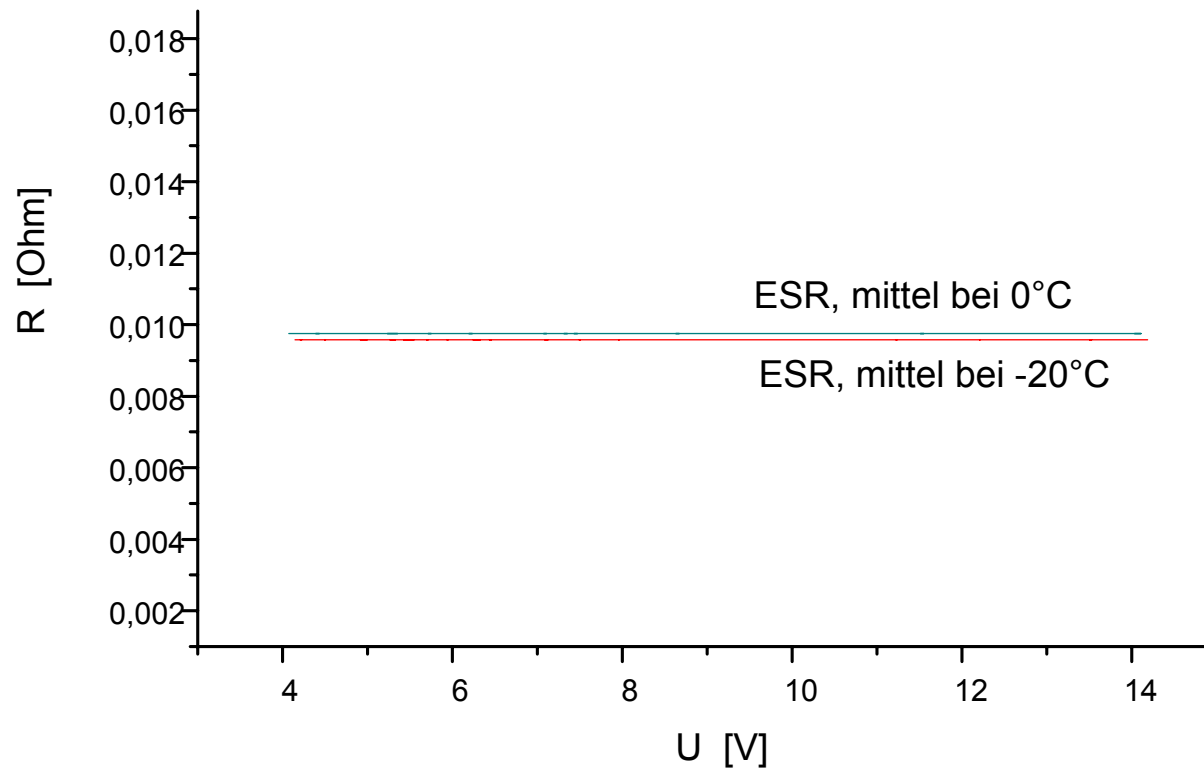
Kapazität C

- $C = f(U)$
- $C \neq f(\text{Temp})$

Modul 14 V, 800 F



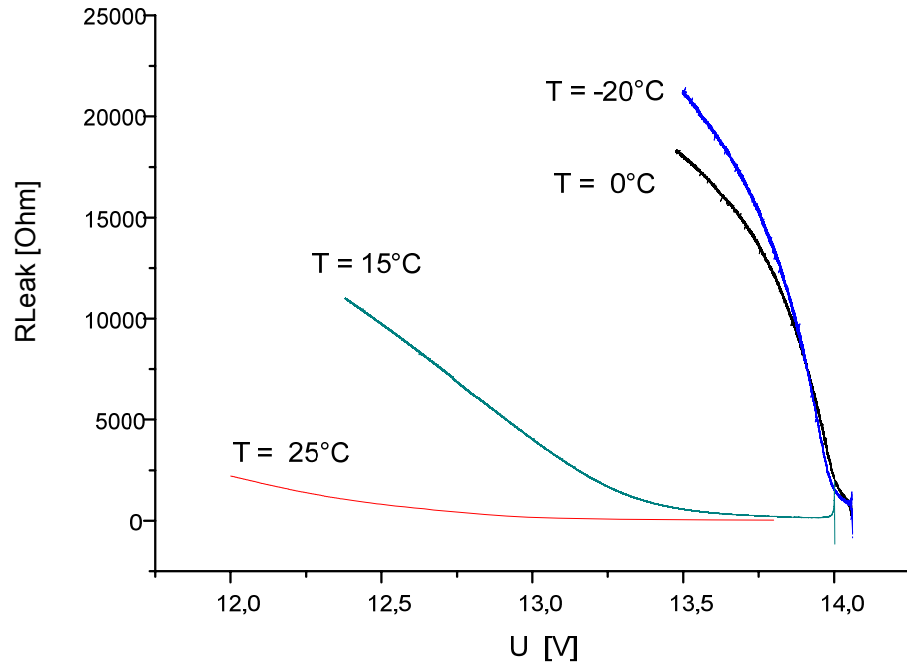
Innenwiderstand ESR



Modul 14 V, 800 F

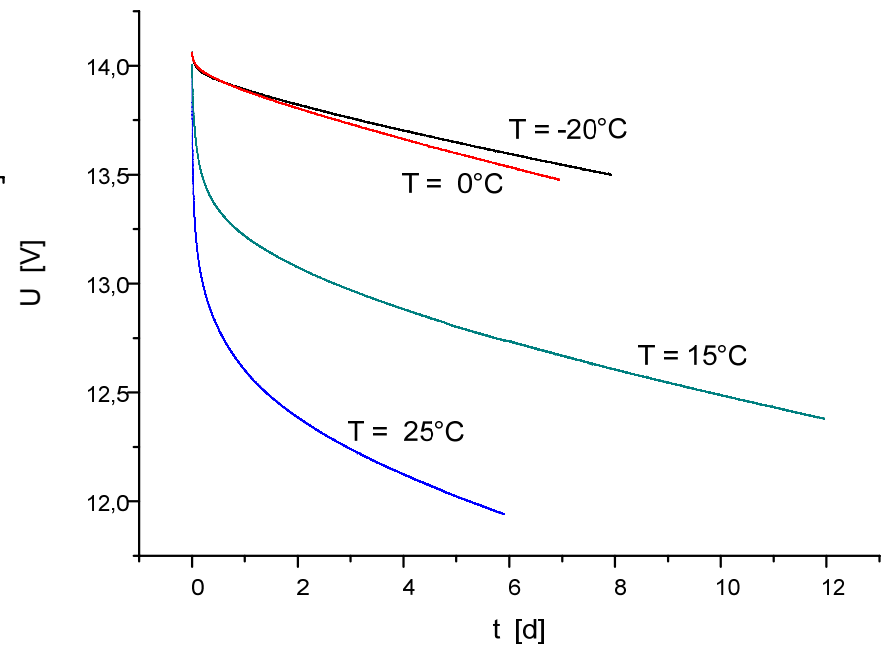


Leckwiderstand (Parallelwiderstand)

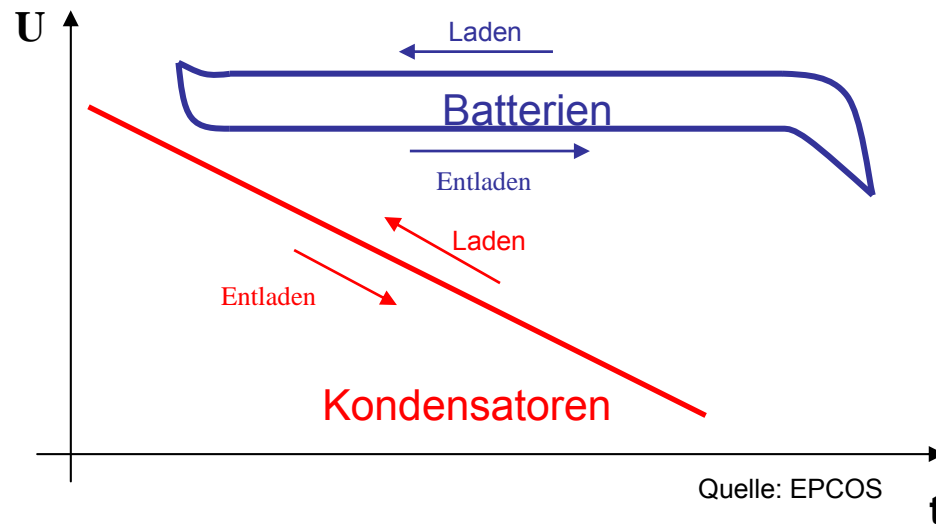


Modul 14 V, 800 F

Selbstentladung bei 0°C
0,5%/day bezogen auf U
1 %/day bezogen auf E



Ladecharakteristik



$$i_c = C \cdot \frac{dU_c}{dt} \quad U_c = \frac{1}{C} \cdot \int_0^t i_c(t) \cdot dt \quad W = \frac{1}{2C} \cdot \left[\int_0^t i_c(t) \cdot dt \right]^2 \quad W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U_c^2$$

☞ DC-DC-Converter notwendig, um Supercaps besser zu nutzen

Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Technologische Grundlagen von Supercaps
- 3 Charakterisierung
- 4 Lebensdauerbegrenzende Parameter**
- 5 Erste experimentelle Ergebnisse
- 6 Modellierung



Vorteile von Doppelschichtkondensatoren aus dem Werbeblatt

- kleiner Innenwiderstand (für Kondensatoren)
- hohe Kapazität (z.Z. bis 5000F)
- hohe Energiedichte (für Kondensatoren)
- hohe Leistungsdichte
- vollständige Entladung unkritisch
- wartungsfrei
- schnellladefähig
- **Zyklenfest (>1.000.000)**
- hoher Wirkungsgrad (>90%)



Forderungen an Superkondensatoren

Stand am Beispiel Zelle von EPCOS

Ziel / Forderung

Electrical specifications

Rated capacitance	($T_A = 25\text{ °C}$; DCC) ¹⁾	C_R	5000	F
Tolerance of C_R			-10/+30	%
Rated voltage	($T_A = 25\text{ °C}$)	V_R	2.5	V
Capacity			3500	mAh
Specific power	(IEC 62391-2)		2.0	kW/kg
Specific power	(IEC 62391-2)		2.3	kW/l
Stored energy	($V = V_R$)	E	15625	J
Specific energy	($V = V_R$)		4.1	Wh/kg
Specific energy	($V = V_R$)		4.7	Wh/l
Surge voltage		V_{surge}	2.8	V
Maximum series resistance	($T_A = 25\text{ °C}$; 1 kHz)	ESR	180	$\mu\Omega$
Maximum series resistance	($T_A = 25\text{ °C}$; 50 mHz)	ESR_{DC}	350	$\mu\Omega$
Weight			1050	g
Volume	(without terminals)		0.93	l
Operating temperature range		T_{op}	-30/+70	$^{\circ}\text{C}$
Storage temperature	($V = 0\text{ V}$)	T_{st}	-40/+70	$^{\circ}\text{C}$
Lifetime (hours) ²⁾	($T_A = 25\text{ °C}$; $V = V_R$)		90000	h
Lifetime (cycles) ³⁾	($T_A = 25\text{ °C}$; $I = 100\text{ A}$)		500000	cycles

Temperaturbereich !!!

-40°... +120°C

Leistungsdichte >>3 kW/Kg

Energiedichte > 10Wh/Kg

Selbstentladung < 50% / Woche

Zykluslebensdauer > 500000

Aber bei welchen Parametern!?

Kosten << 1 Cent/F

1) DCC: discharging with constant current.

2) Requirements: $|\Delta C/C_R| \leq 30\%$, $ESR \leq 2$ times of specified limit, $I_{\text{leak}} \leq 2$ times of initial value.

3) Requirements: $|\Delta C/C_R| \leq 30\%$, $ESR \leq 2$ times of specified limit, $I_{\text{leak}} \leq 2$ times of initial value (1 cycle: charging to V_R , 30 s rest, discharging to $V_R/2$, 30 s rest).



Degradation von Supercaps

- ➔ Abhängig von der Klemmenspannung und der Temperatur des Caps
- ➔ Zersetzung des Separators -> verringert den Leckwiderstand (EPR)
- ➔ Irreversible Zersetzung des Elektrolyten und der Elektrode erhöht den ESR und verringert die Kapazität

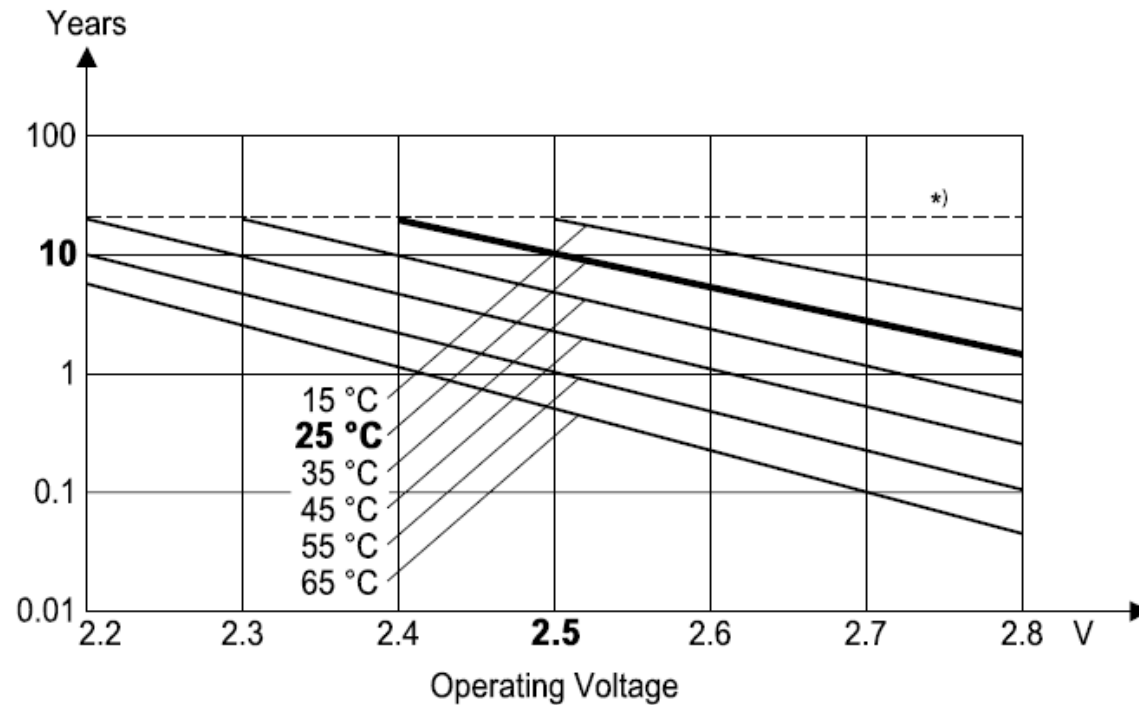
Lebensdauerende erreicht wenn:

$$\Delta C = 20\% C_{\text{nenn}}$$

$$\Delta \text{ESR} = \text{ESR}_{\text{nenn}}$$



Lebensdauer



Quelle: EPCOS

10°C bzw. 100mV weniger verdoppeln die Lebensdauer



Temperatur

Einsatz der Caps derzeit auf -30 bis 70°C
begrenzt !

Außentemperatur

Temperatur der peripheren Systeme (Motorraum in Fahrzeugen)

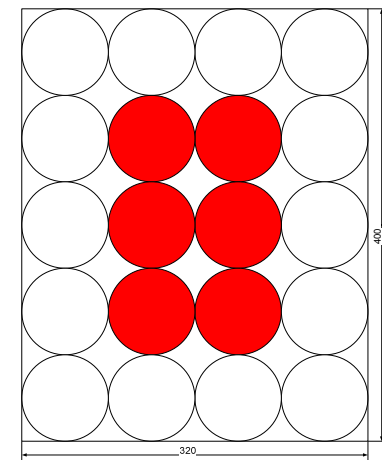
Bei Nutzung des Supercaps entsteht durch Lade und Entladevorgänge Wärme!

Im Falle der Leistungsanpassung wird im Cap die gleiche Leistung umgesetzt wie in der Last !!!



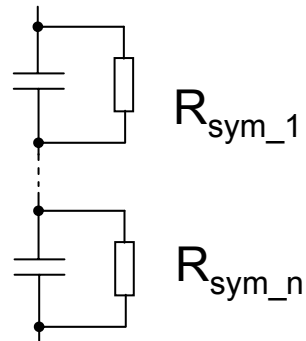
Symmetrierung – Warum ?

- Caps zu Modulen zusammengefasst (Serienschaltung)
- Herstellungsbedingte Abweichungen in den Charchen
- Temperaturverteilung



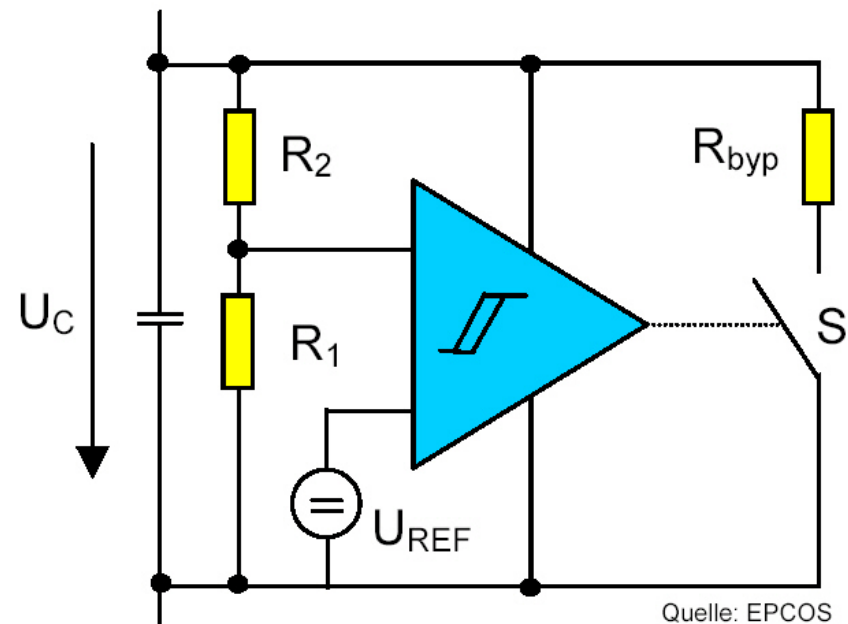
Symmetrierung

passiv



$$R_{\text{sym}_1} = R_{\text{sym}_2} = \dots = R_{\text{sym}_n}$$

aktiv



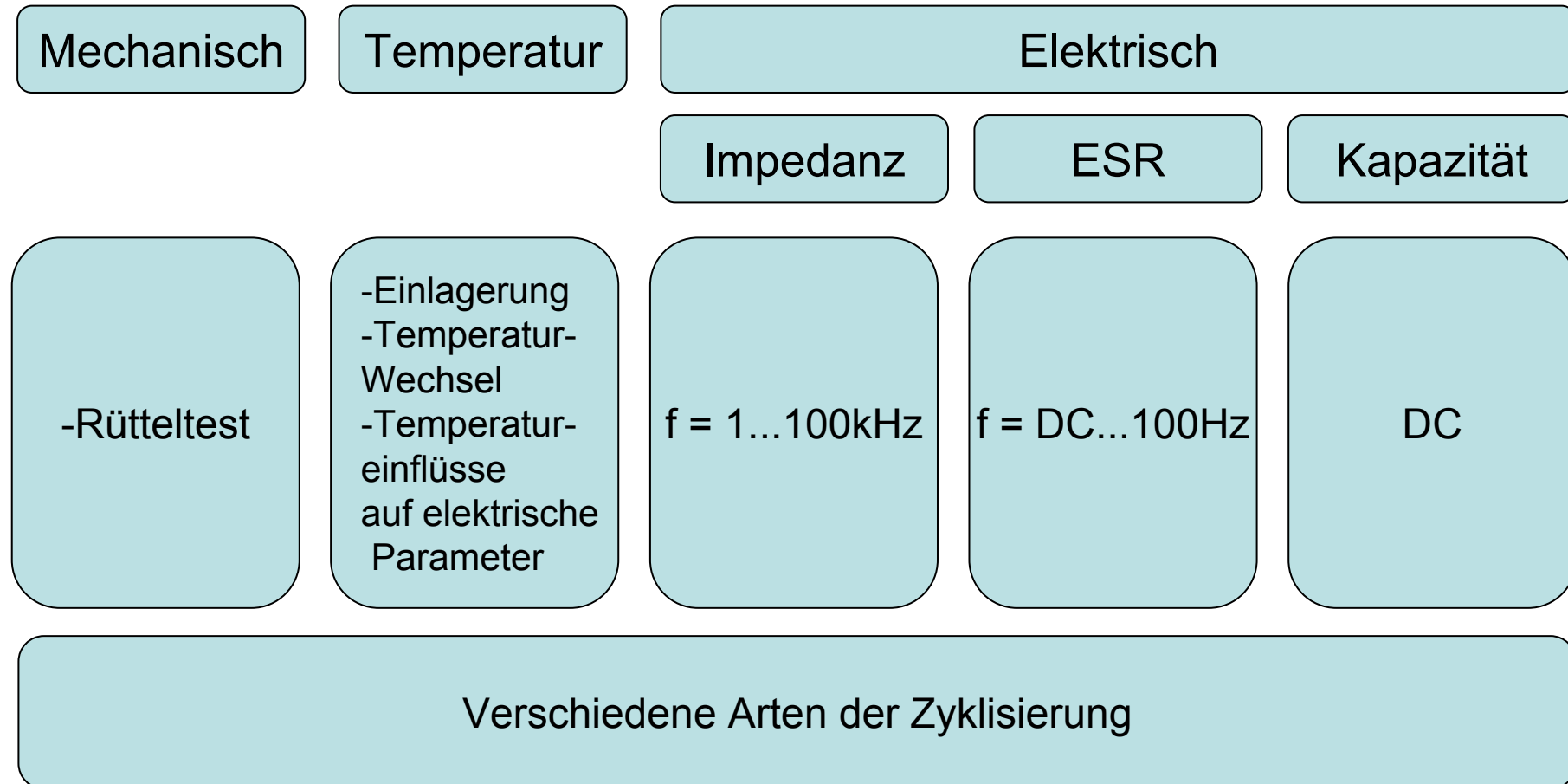
Quelle: EPCOS

Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Technologische Grundlagen von Supercaps
- 3 Charakterisierung
- 4 Lebensdauerbegrenzende Parameter
- 5 Erste experimentelle Ergebnisse**
- 6 Modellierung



Supercap - Testdesign

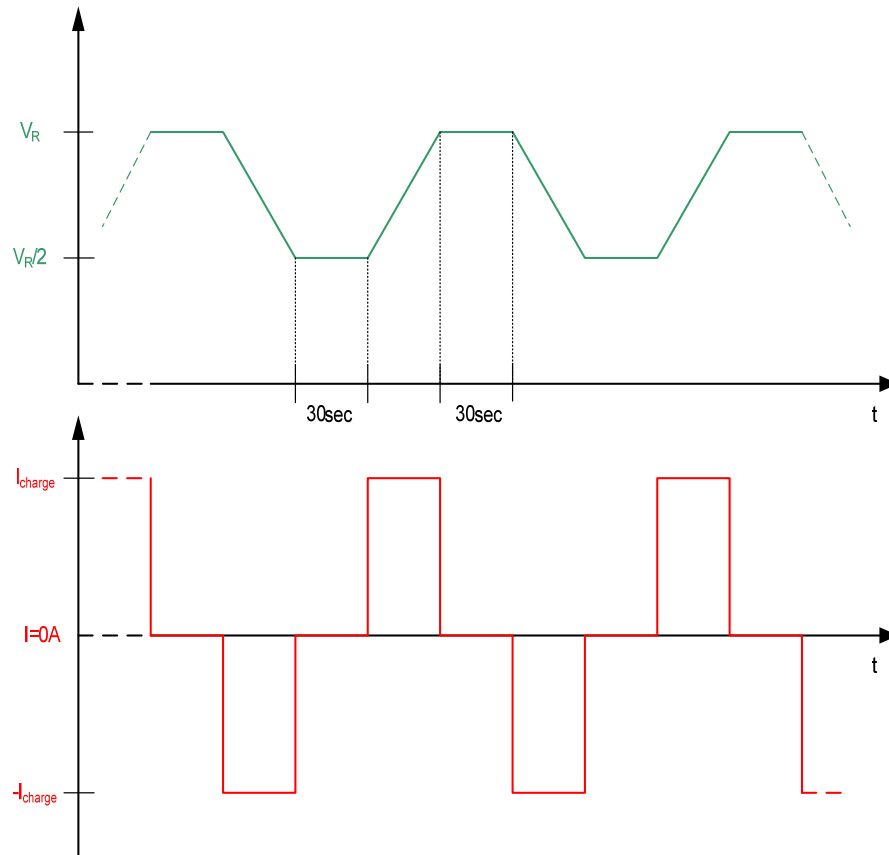


Tests an der TUC

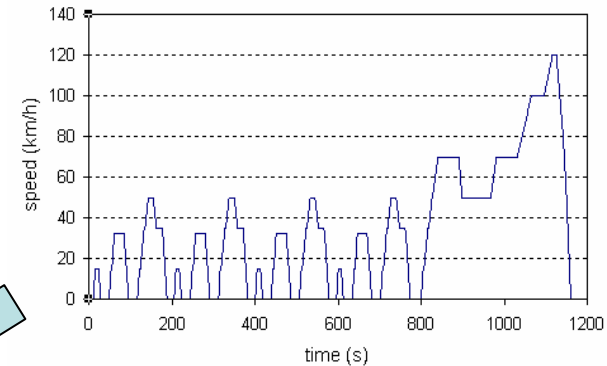
- DC –Test (Kurzzzeitest) mit elektr. Last und Quelle bis $I_{max}=600A$ (8 / 24V)
- Max. 2 Klimakammern (-40 ... 200 °C)
- Derzeit Aufbau von Zyklusversuchsstand für Caps
- Mechanische Stresstests (Fakultät Maschinenbau)



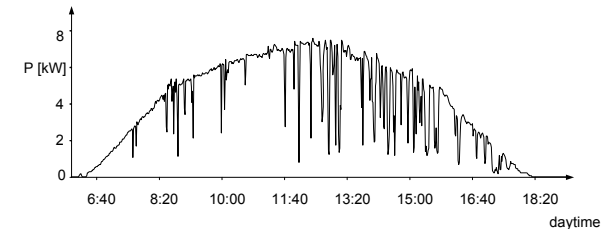
Zyklus Hersteller vs. Anforderung



?



Fahrzyklus Automobil

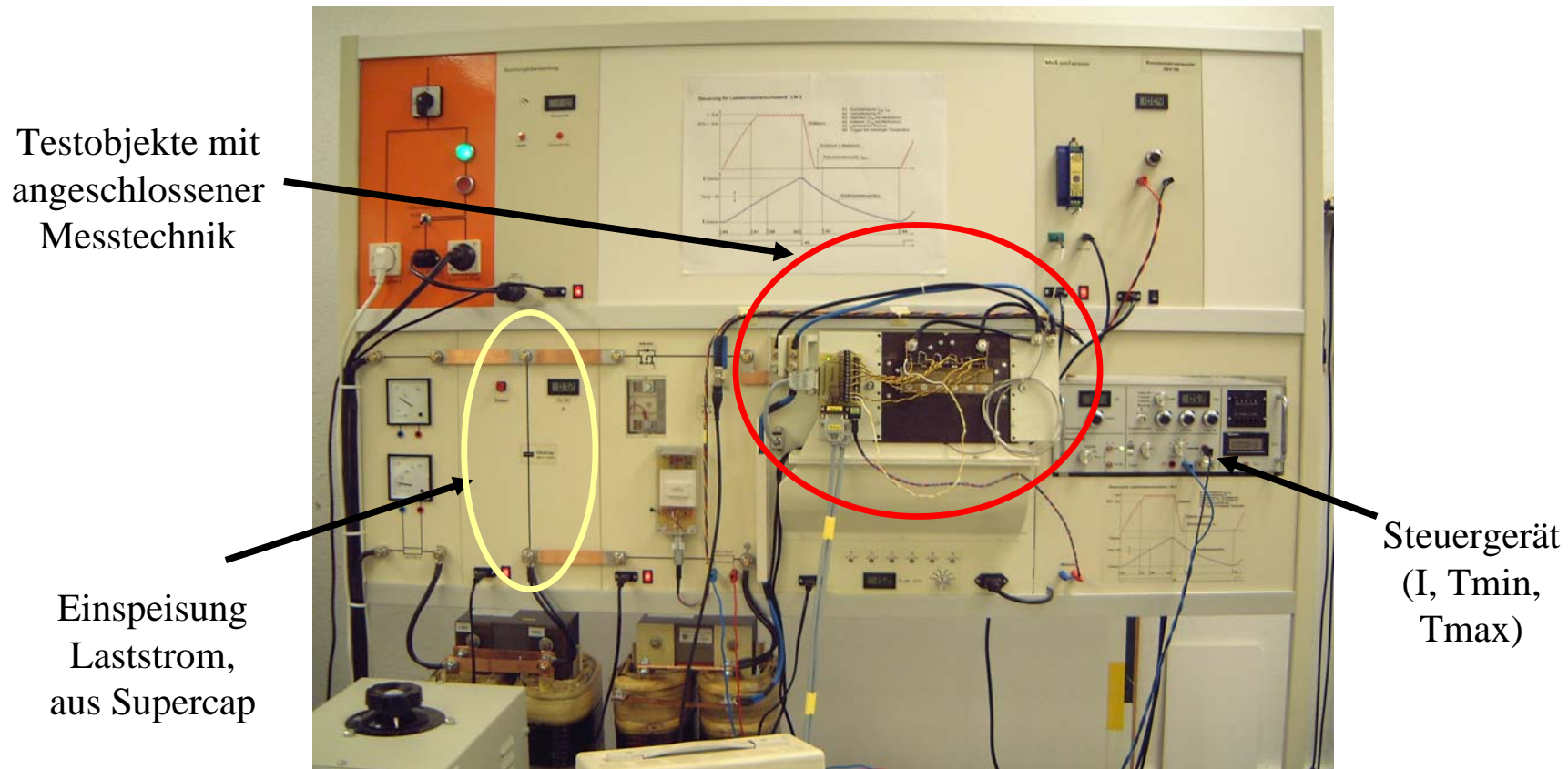


Solare Einstrahlung Energieangebot von Photovoltaikanlagen

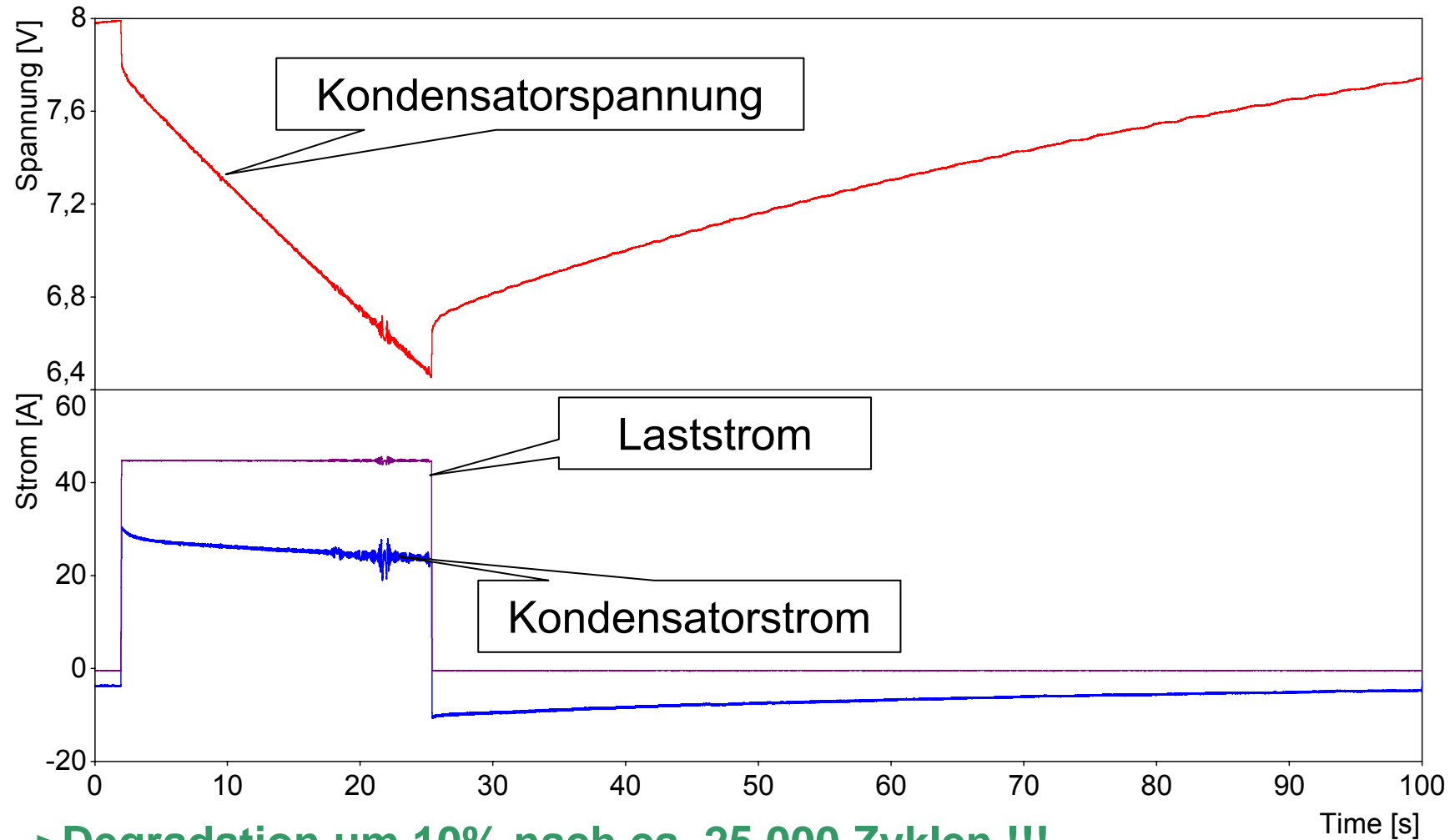
Zyklenbelastung > Temperaturanstig > Ausdehnung
> mechanische Belastung !



Lastwechselstand 250A DC für aktive Bauelemente mit Supercap



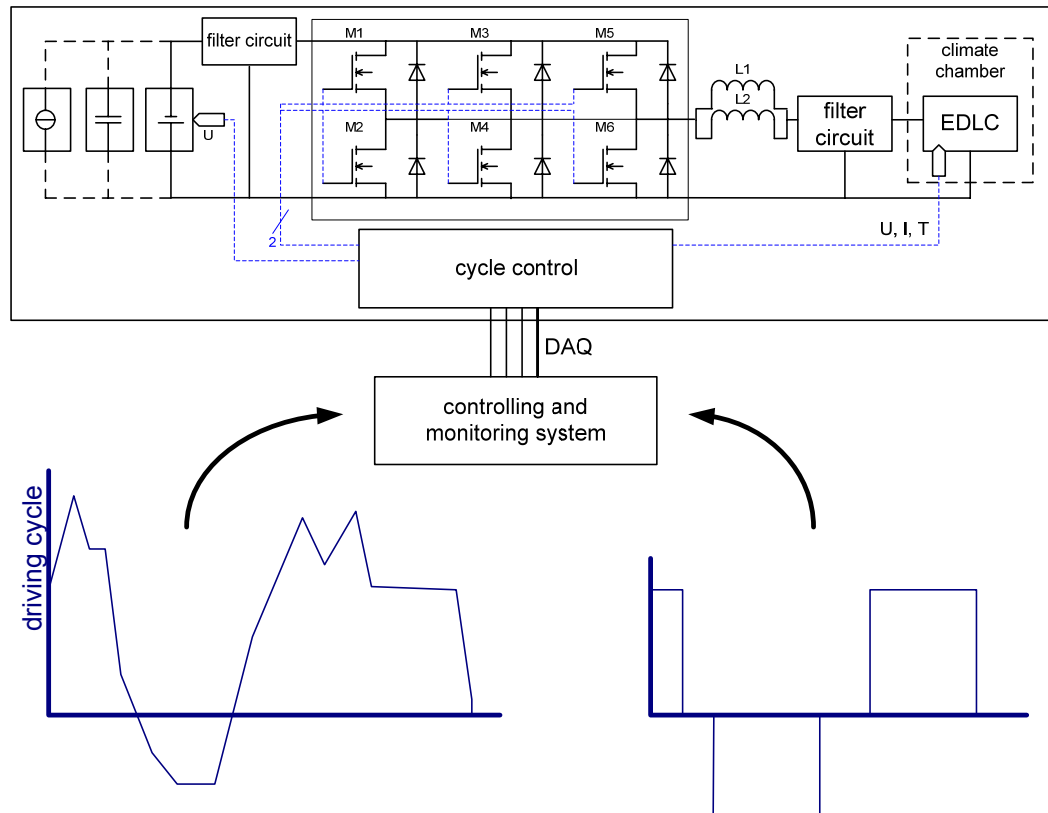
Supercapnutzung im Lastwechsel - Versuchsstand



-> Degradation um 10% nach ca. 25.000 Zyklen !!!



Versuchsstand Langzeittest „Zyklisierung“



1. Aufbau für Einzelzelle
(in Realisierung, Ziel mehrere

Kanäle (ca. 10))

$U = 1 \dots 4 \text{ V}$

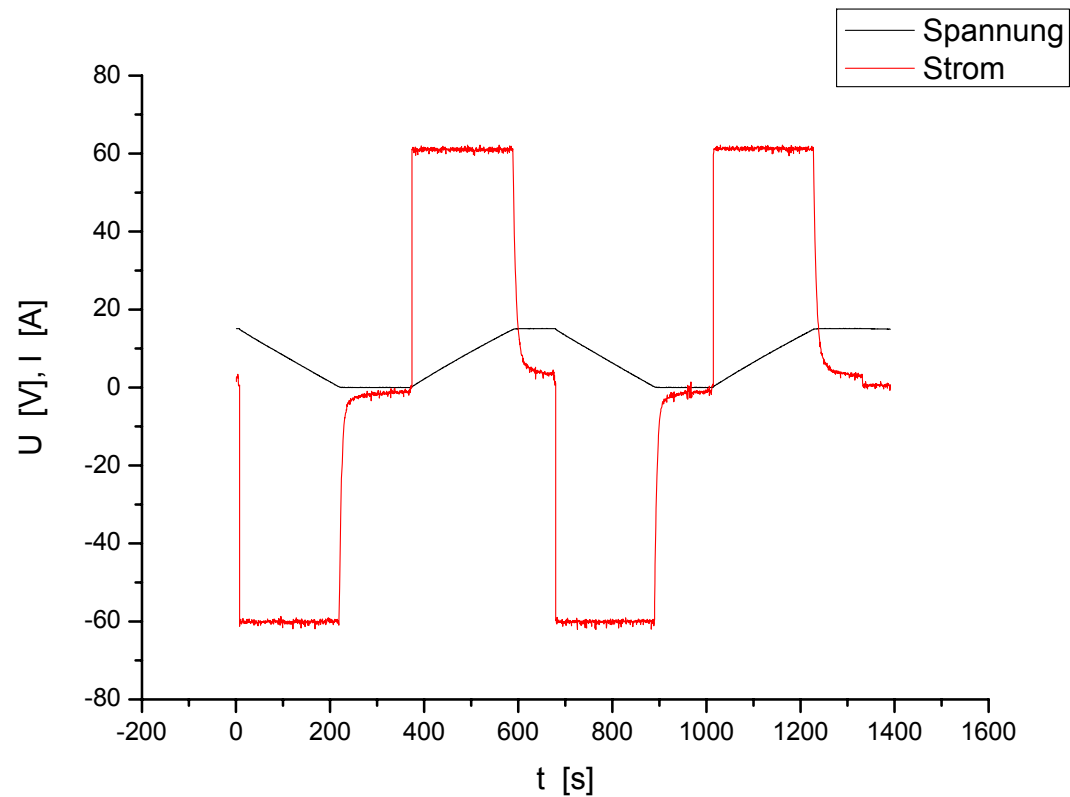
$I_{\max} = 150 \text{ A}$

2. Aufbau für Stacks (2007)

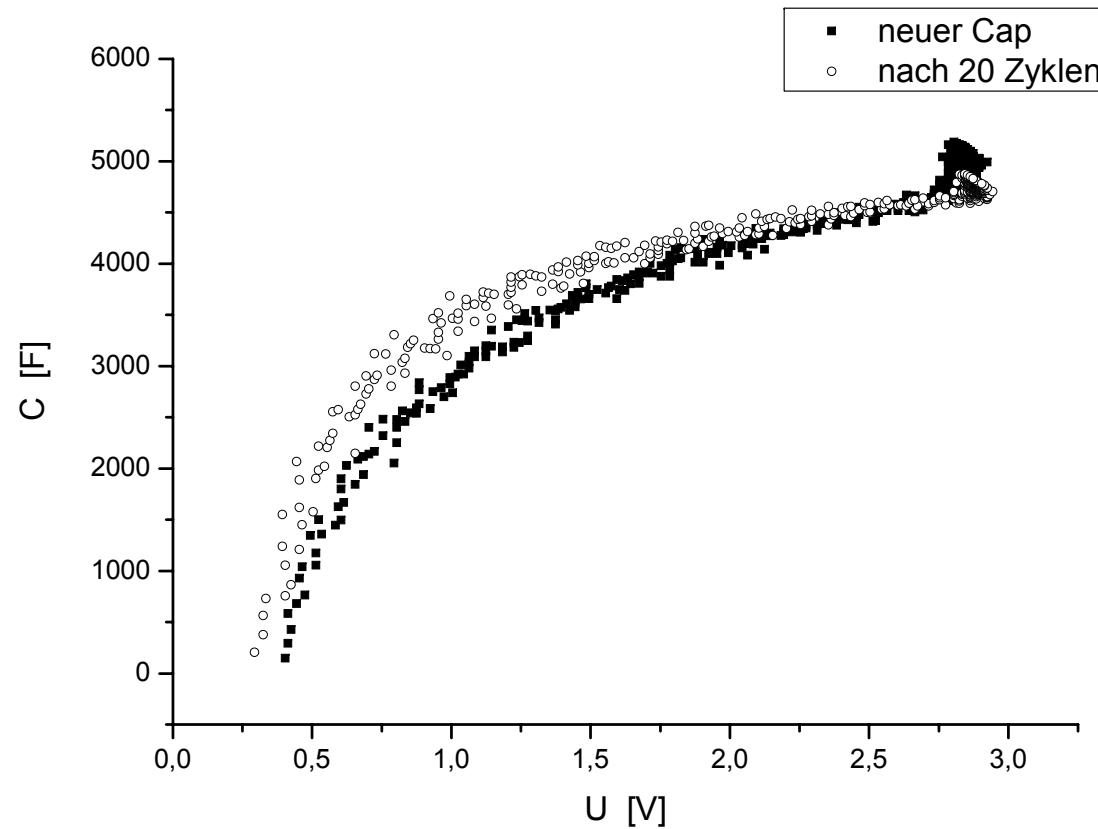
$U = 5 \dots 15 \text{ V}$

$I_{\max} = 200 \text{ A}$

Zyklus Cap 5000 F; 2,7 V



Spannungsabhängige Kapazität nach 20 Zyklen

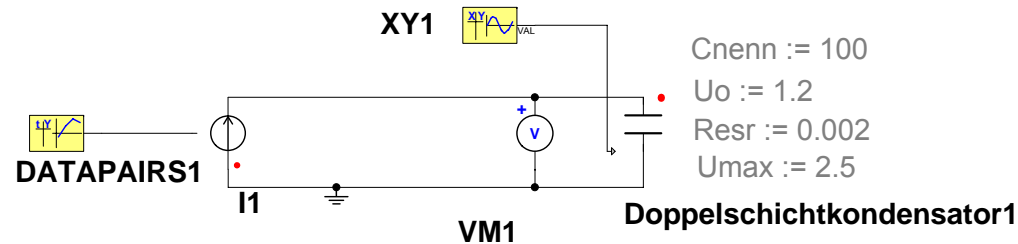
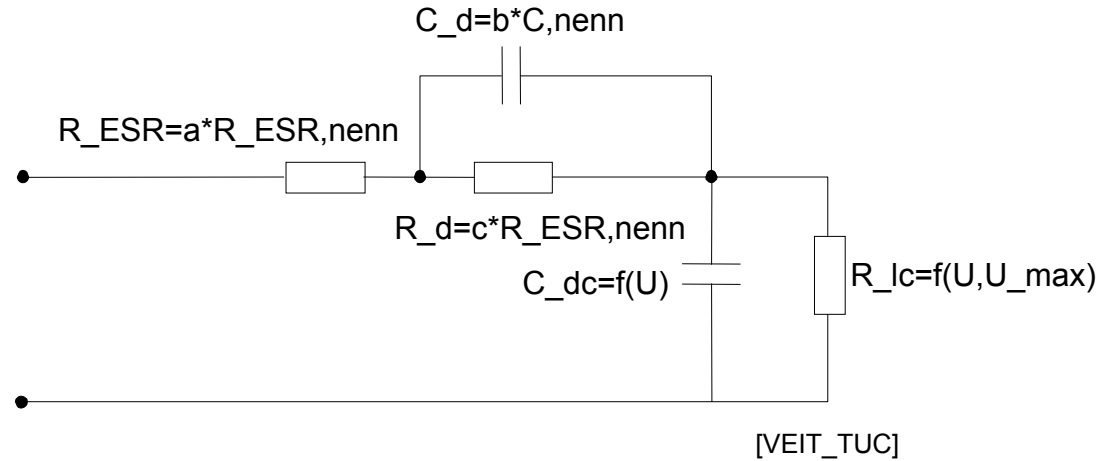
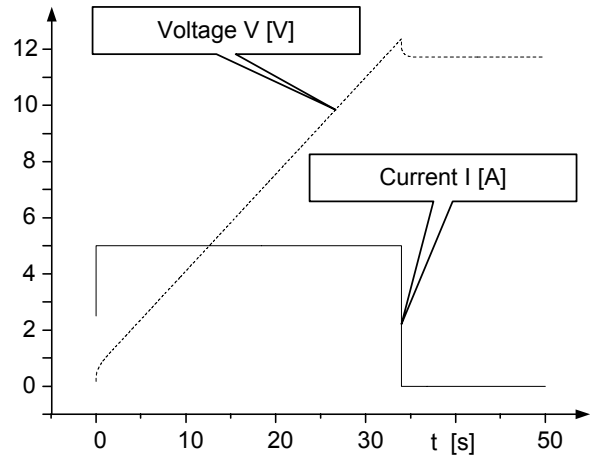


Gliederung

- 1 Einleitung
- 2 Technologische Grundlagen von Supercaps
- 3 Charakterisierung
- 4 Lebensdauerbegrenzende Parameter
- 5 Erste experimentelle Ergebnisse
- 6 Modellierung**

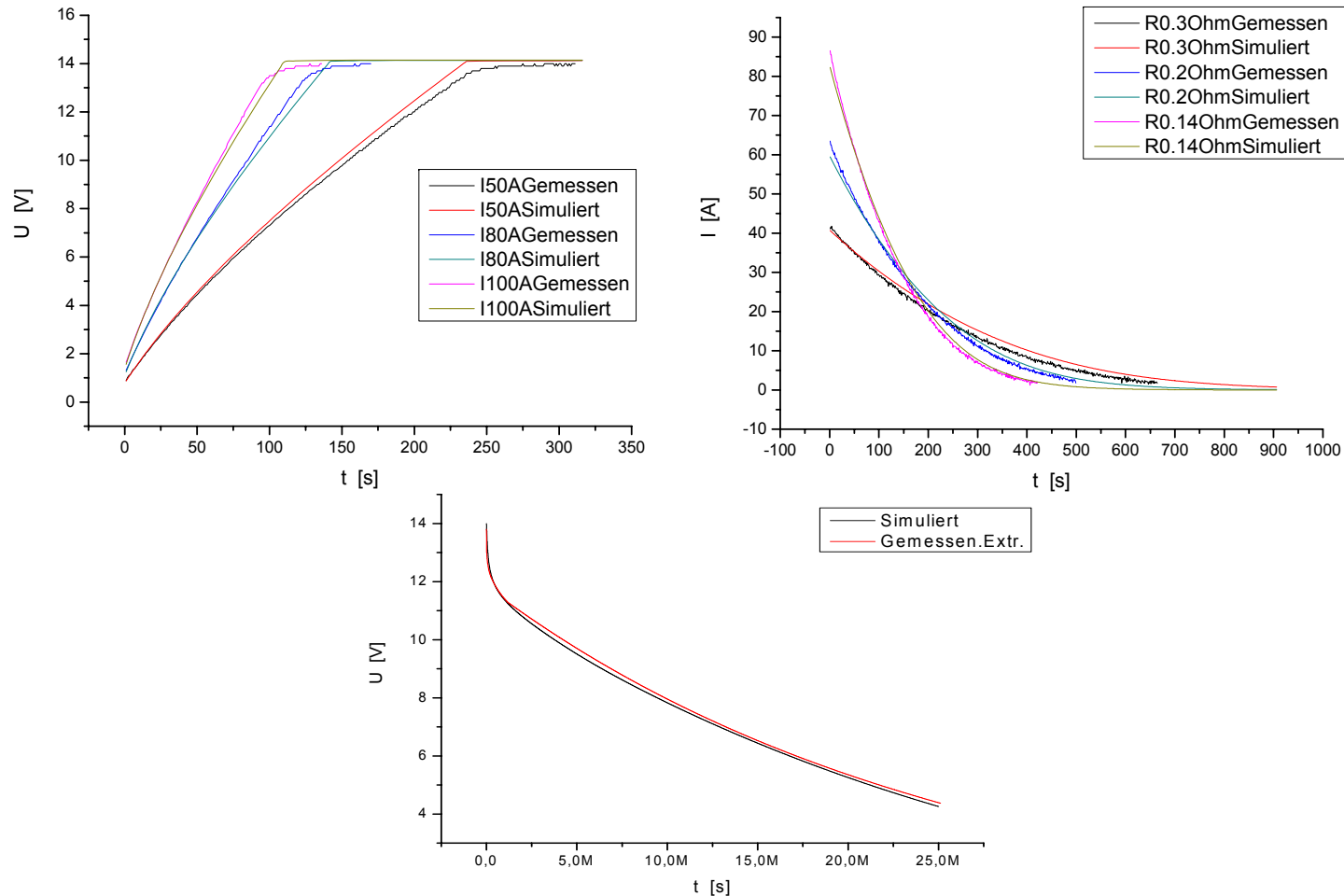


Simulation DLC-Modell TUC



Weiteres Ziel: Temperaturverhalten integrieren

Modell - Verifikation



Zuverlässigkeitsaspekte bei der Anwendung von Supercaps

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit !





HAUS DER TECHNIK e.V.

Außeninstitut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Tagung

Supercaps

Energiespeicher mit hoher Leistungsdichte



Leitung

Dipl.-Ing. Mirko Bodach, Technische Universität Chemnitz

Termin

21. – 22. Juni 2006

Veranstaltungsort

Technische Universität Chemnitz,
„Altes Heizhaus“ im Innenhof des Universitätsgebäudes,
Straße der Nationen 62, 09111 Chemnitz

