



Berner Fachhochschule



Hochschule für
Technik und Architektur Burgdorf
Abteilung Elektrotechnik

Semesterarbeit in Technologie und Deutsch

Supercap

Grundlagen - Eigenschaften - Anwendungen

Erarbeitet von Daniel Gräser und Christoph Schmid

Im Auftrag von Dr. Hans Köppel und Fausi Marti

Burgdorf, Sommersemester 2000



Zusammenfassung

Dieser Bericht behandelt die Supercaps. Dies sind Kondensatoren mit sehr grossen Kapazitäten. Die Energiespeicherung beruht auf einem anderen Prinzip als bei normalen Kondensatoren.

Das vorliegende Dokument ist das Resultat einer Semesterarbeit in den Fächern Technologie und Deutsch. Die Grundlagen des Inhalts fanden wir in der Fachliteratur und in Herstellerangaben. Die Arbeit entstand im zweiten Semester des Elektrotechnikstudiums an der HTA Burgdorf.

Zu Beginn des Berichts sind Arten der Energiespeicherung beschrieben, die ein Supercap ausnützt. Das Schwergewicht liegt in der Erörterung der elementaren Wirkungsweise von Supercaps. Dazu gehört auch eine Auseinandersetzung mit den verwendeten Materialien. Anschliessend folgt eine Darstellung des elektrischen Verhaltens der Supercaps. Der Vergleich mit normalen Kondensatoren und Akkumulatoren zeigt die Einsatzmöglichkeiten und denkbare Anwendungsgebiete dieses vielversprechenden Bauteils.

Abstract

This report deals with supercaps. These are capacitors with extremely large capacity. The energy storage is based on a different principle than the one found in regular capacitors.

The present document is the result of a term paper in the subjects technology and German. The content is based on specialist literature and information from manufacturers. This work was completed in the second semester of electronics at the University of Applied Sciences at Burgdorf.

The first part of the report describes the type of energy storage used by supercaps. Emphasis is mainly put on the fundamental function of supercaps. Included is also an examination of the utilized materials. The comparison with regular capacitors and accumulators shows the possibilities and thinkable field of application of this promising component.

Burgdorf, im Juni 2000



Übersicht

1. Einleitung.....	1
2. Arten der Energiespeicherung	2
3. Funktionsweise	3
4. Materialien	8
5. Elektrisches Verhalten.....	13
6. Anwendungen	17
7. Schlussbemerkung	19
Literaturverzeichnis	20
Anhang A (Tabelle).....	A-1
Anhang B (Datenblätter)	B-1



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Arten der Energiespeicherung	2
3. Funktionsweise	3
3.1. Doppelschicht	3
3.2. Pseudokapazität	5
3.2.1. Entstehung	5
3.2.2. Formelle Grundlagen	6
4. Materialien	8
4.1. Elektrolyt	8
4.1.1. Kriterien zur Wahl des Elektrolyten	8
4.1.2. Wässrige Lösung	9
4.1.3. Nichtwässrige Lösung	9
4.2. Elektrodenmaterial	10
4.2.1. Anforderungen	10
4.2.2. Kohlenstoff	10
4.2.3. Ruthenium-Dioxid (RuO_2)	11
5. Elektrisches Verhalten	13
5.1. Seriewiderstand	13
5.1.1. Leistung	13
5.1.2. Frequenzverhalten	14
5.2. Weitere Ersatzschaltbilder	15
6. Anwendungen	17
6.1. Vergleich mit Akkumulatoren und Kondensatoren	17
6.2. Supercap in der Unterhaltungselektronik	18
6.3. Supercap in der Leistungselektronik	18
7. Schlussbemerkung	19
Literaturverzeichnis	20
Anhang A (Tabelle)	A-1
Anhang B (Datenblätter)	B-1

1. Einleitung

Supercaps sind heute noch kaum bekannt. Die Entdeckung der wissenschaftlichen Grundlagen begann aber bereits 1853. Erst in den letzten Jahren erlebten diese Kondensatoren einen Aufschwung dank den nötigen Herstellungstechnologien. Die Supercaps sind unter verschiedenen Namen bekannt: EDLC (electrical double layer capacitor), Ultracap¹, Goldcap², Dynacap³. Die Bezeichnungen stammen zum Teil von Produktnamen der Herstellerfirmen; so wurde der Goldcap von Panasonic zu einem festen Begriff für Supercaps. Andere Namen deuten auf die grosse Kapazität dieser Kondensatoren. Es gibt aber auch Bezeichnungen, die auf die Art der Energiespeicherung schliessen lassen. In Anhang B sind Datenblätter von drei namhaften Herstellern beigelegt.

In der nächsten Zeit ist eine Erweiterung des Angebots an Supercaps zu erwarten, denn der Einsatz dieser Bauelemente hat erst begonnen, und es sind noch vielversprechende Anwendungsgebiete offen!.

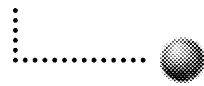
Da Supercaps noch weitgehend unbekannt sind, versuchen wir einen Einblick in ihre Funktionsweise zu schaffen. Dabei stehen die Grundlagen des Systems im Vordergrund. Das Zentrum bildet die Betrachtung des Ursprungs der grossen Kapazität, wobei wir bewusst auf die Beschreibung der Herstellungsverfahren und der Bauformen verzichten. Um das Verstehen der Grundlagen zu erleichtern, sind einige Vorgänge und Zusammenhänge nicht bis ins letzte Detail beschrieben. Die meisten Abläufe im Supercap lassen sich zwar berechnen, doch da diese rasch sehr komplex werden und diesen Bericht eher belasten als aufwerten würde, wird darauf verzichtet.

Die Funktionsweise von Supercaps ist in Fachkreisen bekannt. Die Fachliteratur zu diesem Thema ist aber sehr knapp. Am Ausführlichsten behandelt B. E. Conway die Grundlagen in seinem Buch *Electrochemical Supercapacitors* [1]. Die Hersteller informieren nur über die Kenndaten ihrer Kondensatoren. Dieser Bericht stützt sich also auf das erwähnte Buch, einige Internetbeiträge und die begrenzten Herstellerangaben.

¹ Produktname von Epcos

² Produktname von Panasonic-Matsushita

³ Produktname von Elna



2. Arten der Energiespeicherung

Elektrische Energie lässt sich durch zwei grundsätzlich verschiedene Systeme speichern. Der Faraday'sche Vorgang wird bei den Akkumulatoren eingesetzt. Dieser Vorgang beruht auf Ladungstransport mittels Ionen zwischen Anode und Kathode (Redox). Die Elektroden geben bei der Ladung und Entladung Material in den Elektrolyten ab, das in Ionenform zur anderen Elektrode wandert und sich dort ablagert. Dieser Vorgang ist aber nicht unendlich oft wiederholbar, weil dadurch die Lebensdauer eines solchen Systems eingeschränkt wird.

Das andere bekannte System ist die Speicherung von elektrischer Energie mittels Elektrostatik. Dabei werden Ladungsträger ausgerichtet. Der Kondensator verwendet dieses System. Dabei gilt: Je grösser die Fläche und je kleiner der Abstand zwischen den Ladungen ist, um so grösser wird die Kapazität. Das verwendete Dielektrikum erhöht die Kapazität zusätzlich. Da keine chemischen Vorgänge ablaufen, lässt sich dieser Vorgang oftmals wiederholen. Jeder Filmkondensator besitzt nach der Art der Beanspruchung eine Lebensdauerkurve.

Die herkömmlichen Kondensatoren weisen leider eine kleine Energiedichte auf, so dass sie zur Energiespeicherung nur bedingt brauchbar sind. Der Supercap kann bedeutend mehr Energie speichern, doch nicht so viel wie ein Akkumulator.

Der Supercap kann auf verschiedene Arten aufgebaut sein. In unserem Bericht beschränken wir uns jedoch auf den Aufbau mit einer Doppelschicht und auf das Redox-Oxid-Film-System. Weitere Systeme sind das Redox-Polymerfilm-System, das lösliche Redox-System und das Colloidal-Elektrolyt-System [4, S. 3f.].

Ein Supercap mit einer Doppelschicht speichert die Energie elektrostatisch, das Redox-Oxid-Film-System verwendet jedoch den Faraday'schen Vorgang.

3. Funktionsweise

Ein Supercap hat kein Dielektrikum im eigentlichen Sinn, wie es bei einem normalen Kondensator verwendet wird. Zwischen den beiden Platten befindet sich ein Elektrolyt. Wie in einer Batterie hat es auch hier noch einen Separator, der für die Ionen undurchlässig ist.

3.1. Doppelschicht

Eine Grundlage für die grosse Kapazität der Supercaps ist die sogenannte Doppelschicht. Diese Doppelschicht entsteht an der Grenze zwischen der Elektrode (s. Abschnitt 4.2) und dem Elektrolyten (s. Abschnitt 4.1).

Wenn zur Aufladung des Supercaps eine Spannung angelegt wird, verschieben sich die Ladungsträger des Elektrolyten entsprechend ihrer Polarität. Die äusserste Zone enthält dann vorwiegend nur eine Ladungsträgerart (Anionen oder Kationen). Diese Zone nennt sich Helmholtz-Schicht⁴. Auch im Metall des Anschlusses verändert sich die Elektronendichte, und so entstehen zwei unterschiedlich polarisierte Schichten. Abbildung 3-1 zeigt drei Modelle der Doppelschicht:

- a) Hier ist nur gerade die Helmholtz-Schicht dargestellt.
- b) Dieses Modell zeigt, wie die Dichte der einen Ladungsträgerart (hier der Kationen) mit dem Abstand von der Grenzschicht abnimmt.
- c) Dies ist das genaueste Modell, weil es beide vorhergehenden kombiniert.

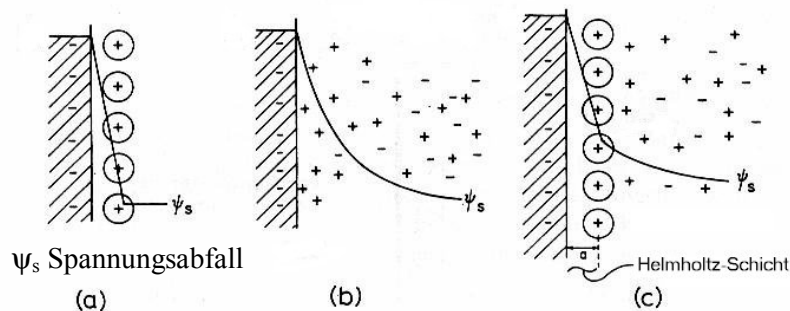


Abbildung 3-1 : Modelle der Doppelschicht nach [1, S. 109]

Ein Supercap muss zwangsläufig immer zwei Doppelschichten enthalten, die jeweils gegensätzlich gepolt sind. Abbildung 3-2 stellt den Aufbau eines Supercaps dar, wobei man die unterschiedliche Polarisierung der beiden Doppelschichten erkennen kann.

⁴ Benannt nach dem deutschen Physiker H. von Helmholtz (1821-1894).

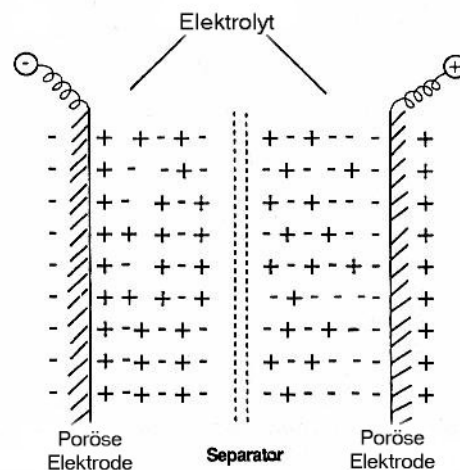


Abbildung 3-2 : Schematischer Aufbau eines Supercaps nach [1, S. 107]

Zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode findet kein Ladungsaustausch statt, solange die Potenzialdifferenz nicht zu gross wird. Steigt die Potenzialdifferenz über den kritischen Wert, welcher in erster Linie vom Elektrolyten abhängt, dann können chemische Reaktionen zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode stattfinden. Diese Reaktionen sind zum Teil irreversibel, und der Kondensator wird dadurch beschädigt oder zerstört.

Diese unterschiedlich polarisierten Schichten verhalten sich wie eine Kapazität. Der Radius der Ladungsträger im Elektrolyten bestimmt den Abstand der beiden Schichten. Deshalb ist dieser sehr klein (0.3 bis 0.5nm). Als Folge wird die Kapazität der Doppelschicht sehr gross (Formel 3-1).

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{d} \quad \text{Formel 3-1}$$

ε , ε_0 =Dielektrizitätskonstanten; A=Aktive Elektrodenfläche; d=Abstand der Schichten

Im Bereich der Doppelschicht entstehen grosse elektrische Felder. Bei einer Potenzialdifferenz von beispielsweise 1V und einem Abstand von 0.4nm ist die in Formel 3-2 berechnete Feldstärke bereits sehr gross.

$$E = \frac{1V}{0.4nm} = 2,5 \cdot 10^3 \frac{kV}{mm} \quad \text{Formel 3-2}$$

Solche Feldstärken sind in einem normalen Kondensator nicht realisierbar. Ein Kondensator mit Dielektrikum ist nicht mit einer Doppelschicht vergleichbar. Bei dieser wird der Durchbruch der Ladungsträger vom Elektrolyten zur Elektrode nicht durch ein Dielektrikum, sondern durch die chemische Stabilität der Bindungen selber verhindert.



In Abbildung 3-3 ist der Verlauf des elektrischen Potentials während einer Entladung dargestellt. Markant ist dabei, dass die Potentialdifferenz im Elektrolyten einen Knick macht, obwohl das Material sich nicht ändert. Im Bereich der Helmholtz-Schicht fällt eine hohe Spannung ab, während die Spannung im übrigen Elektrolyten nur von dessen Leitfähigkeit und dem fließenden Strom abhängt (Formel 3-3) und relativ niedrig ist.

$$U_{IRdrop} = I \cdot R$$

Formel 3-3

wobei I = Entladestrom und R = Widerstand des Elektrolyten

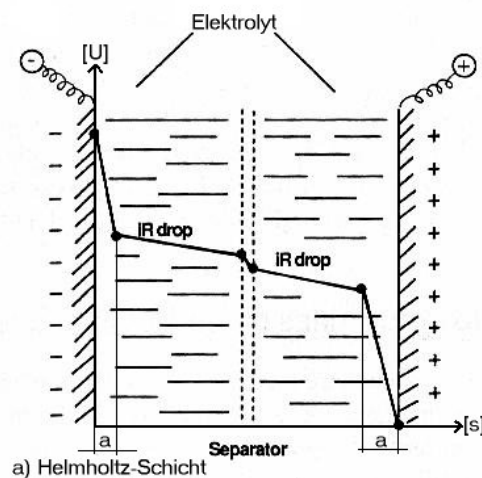


Abbildung 3-3 : Potentialverlauf im Supercap während Entladung nach [1, S. 107]

3.2. Pseudokapazität

3.2.1. Entstehung

Die Pseudokapazität entsteht durch Adsorption⁵ an den Elektroden oder durch Redox-Reaktionen an den Elektroden-Oberflächen von Metall-Oxid-Filmen in einem wässrigen Elektrolyten. Elektrochemische Reaktionen beruhen auf dem Faraday'schen Vorgang (wie in Batterien und Akkumulatoren), Adsorptionen beschreiben einen elektrostatischen Vorgang.

In der Doppelschicht entsteht ebenfalls eine Pseudokapazität. Sie bildet ca. 5 bis 10% der Gesamtkapazität bei einer Kohlenstoffelektrode. Die Pseudokapa-

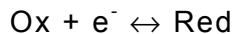
⁵ Adsorption beschreibt die Aufnahme von Atomen, Ionen oder Molekülen einer Flüssigkeit durch die Oberfläche eines Feststoffes.



azität kann bis 100 mal grössere Kapazitäten bilden als eine Doppelschicht mit gleichem Volumen oder gleichem Gewicht. Supercaps mit Redox-Kapazitäten als Hauptenergiespeicher werden von B. E. Conway entwickelt und sind vorerst nur auf militärische Interessen gestossen.

3.2.2. Formelle Grundlagen

Redox Vorgang:



Formel 3-4

Ox: Oxidiertes Material; Red: Reduziertes Material

Nernst-Gleichung (Einzelpotenzial in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration des beteiligten Redox-Paares):

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\frac{c[\text{Ox}]}{c[\text{Red}]}\right)$$

Formel 3-5

R = Universelle Gaskonstante: 8.314J/(mol K)

F = Faraday-Konstante: 96500 As

E = Abhängiges Potenzial in [V]

E° = Standardpotenzial in [V]

T = Temperatur in [K]

c[Ox],c[Red] = Konzentration der beteiligten Materialien

Die Gesamtkonzentration des Systems lautet:

$$Q = c[\text{Ox}] + c[\text{Red}]$$

Formel 3-6

daraus folgt:

$$E = E^\circ + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln\left(\frac{c[\text{Ox}/Q]}{1 - c[\text{Ox}/Q]}\right)$$

Formel 3-7

logarithmiert:

$$\frac{c[\text{Ox}/Q]}{1 - c[\text{Ox}/Q]} = \exp\left(\frac{(E - E^\circ) \cdot F}{R \cdot T}\right)$$

Formel 3-8

differenziert nach ΔE ergibt:

$$\frac{C}{Q} = \frac{d(c[\text{Ox}/Q])}{dE} = \frac{F/RT \cdot \exp(\Delta x \cdot F/RT)}{(1 + \exp(\Delta x \cdot F/RT))^2}$$

Formel 3-9

Alle Formeln nach [3, S. 22]

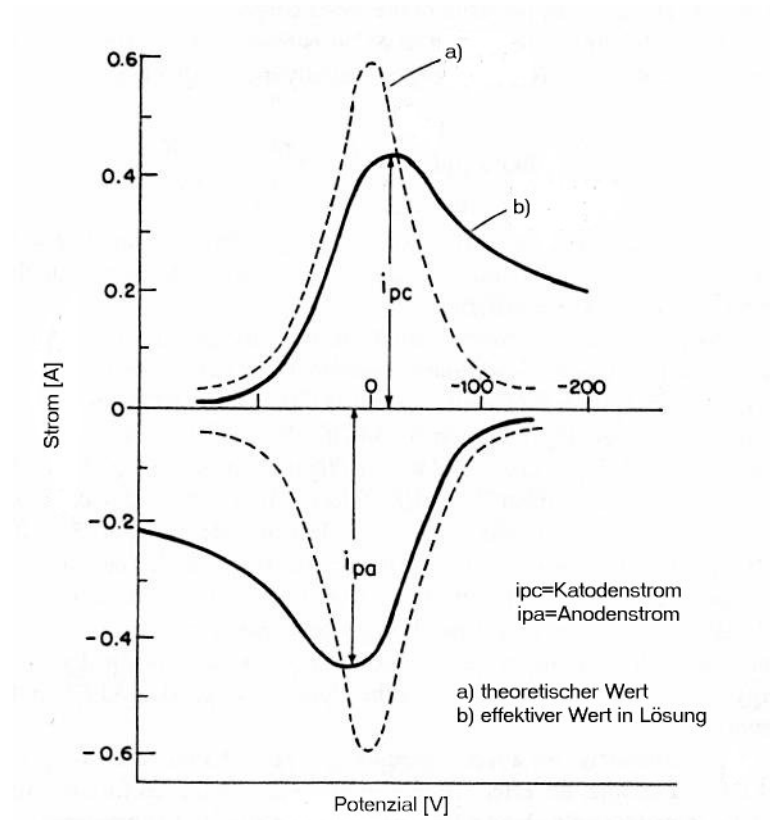


Abbildung 3-4 I/U -Diagramm nach [1, S. 250]

Abbildung 3-4 zeigt das Verhalten des Stromes in Abhängigkeit der Spannung. Der Strom ist proportional zur entstehenden Pseudokapazität. Formel 3-8 beschreibt diese Kapazität im Verhältnis zu den beteiligten Ladungen Q . Im Bereich von 0V wird der Strom am grössten und das dE klein, somit entsteht in diesem Bereich die maximale Kapazität. Das Spiegelbild der Kurve zeigt, dass das System reversibel ist.

Die berechnete Kapazität stimmt bei den meisten Redox-Paaren nur in einem kleinen Spannungsbereich mit dem wirklichen Wert überein. Zudem hängt die Umkehrbarkeit von weiteren Faktoren ab. Gesucht ist also ein Material, das über einen grossen Spannungsbereich oxidiert resp. reduziert und bei dem der Vorgang reversibel ist.

Gefunden wurden Edelmetalle mit einer Oxidschicht wie RuO_2 und IrO_2 .



4. Materialien

4.1. Elektrolyt

In Supercaps werden zwei verschiedene Arten von Elektrolyten eingesetzt. An Kondensatoren mit wässrigen Lösungen als Elektrolyt können Spannungen bis ca. 1V angelegt werden, an solche mit nichtwässrigen Lösungen bis zu ca. 4V.

4.1.1. Kriterien zur Wahl des Elektrolyten

Der Elektrolyt übt auf mehrere Eigenschaften des Kondensators einen Einfluss aus. Ein wichtiger Aspekt ist sicher die Leitfähigkeit des Elektrolyten, welche schlussendlich den Seriewiderstand (s. Abschnitt 5.1) des Supercaps beeinflusst. Die Dielektrizitätskonstante ist ebenfalls ein entscheidender Faktor, weil die Kapazität direkt von ihr abhängt (Formel 3-1).

Der Leitwert eines Elektrolyten hängt von der Anzahl und dem Dissoziationsgrad⁶ seiner Ladungsträger ab. Aber auch deren Beweglichkeit und dadurch die Viskosität der Flüssigkeit spielt eine Rolle. Zudem hat die Temperatur noch einen erheblichen Einfluss, weshalb die Supercaps bei tiefen Temperaturen schlechtere Eigenschaften aufweisen.

In Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2 sind einige verwendete Elektrolyten und ihre Leitwerte sowie die entstehende Kapazität aufgelistet. Anhang A enthält eine Tabelle mit Dielektrizitätskonstanten wässriger Lösungen.

Tabelle 4-1 : Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyten nach [1, S.342]

Elektrolyt	Leitfähigkeit [$S \cdot m \cdot cm^{-1}$]
EMI $AlCl_4$	15.0
EMI Im	7.0
EMI Me	1.3
DMPI $AlCl_4$	7.1
DMPI Im	2.5
DMPI Me	0.5

EMI = Ethyl, Methyl Imidazolium
DMPI = Dimethyl, n-Propyl Imidazolium

⁶ Der Dissoziationsgrad gibt die Anzahl der zerfallenen Teilchen (Anionen und Kationen) als Anteil der Gesamtzahl an.



Tabelle 4-2 : Doppelschichtkapazitäten einiger Elektrolyten nach [1, S.342]

Elektrolyt	Doppelschichtkapazität [$\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$]
0.1 M KCl	15
3.0 M H_2SO_4	10
DMPI AlCl_4	5
EMI Im	12
EMI Im: C_6H_6	12

EMI = Ethyl, Methyl Imidazolium
DMPI = Dimethyl, n-Propyl Imidazolium

4.1.2. Wässrige Lösung

Säuren oder Basen, die H_2O enthalten sind meistens gute elektrische Leiter, da die H Ionen ein Protonenhüpfen ermöglichen. Meistens kommen aber Basen zum Einsatz, da ähnlich starke Säuren oft sehr korrosiv sind. Am Häufigsten wird KOH verwendet. Die Spannung, welche ein Supercap mit KOH als Elektrolyten aushält ist theoretisch 1.25 V, praktisch liegt sie aber etwas höher, da noch andere Spannungsabfälle entstehen.

4.1.3. Nichtwässrige Lösung

Der einzige Vorteil nichtwässriger Elektrolyten liegt darin, dass deren maximale Spannung höher ist als bei wässrigen Lösungen. Dies spielt eine grosse Rolle, da die gespeicherte Energie mit dem Quadrat der Spannung zunimmt (*Formel 4-1*).

$$W = \frac{C \cdot U^2}{2}$$

Formel 4-1

W=Energie; C=Kapazität; U=Spannung

Die Nachteile dieser Elektrolyten sind ihre geringere Leitfähigkeit sowie die teure und aufwändige Herstellung. Als Beispiele sind in der Tabelle 4-3 einige häufig eingesetzte Lösungen und ihre Spannungswerte aufgelistet.

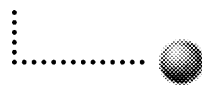


Tabelle 4-3 : Spannungsbereiche zweier Elektrolyten aus [1, S. 350]

Solvent electrode	Electrolyte	Anodic limit	Cathodic limit	Working electrode	Reference
AN	LiClO ₄	2.6 V	-3.5 V	Pt	Ag-AgClO ₄
PC	LiClO ₄	2.3 V	-2.2 V	Pt	Ag-Ag ⁺
PN	Bu ₄ NPF ₆	3.7 V	-3.0	Pt	Ag-AgCl
PN/EtCl, 1/2 (-160°C)	Bu ₄ NPF ₆	3 V	-3 V	Pt	Ag-AgCl
EC/SL, (1/1)	Et ₄ NPF ₆	-2.8	2.4 V	Glassy carbon	SCE

Source: From Barthel and Gores.¹³

Notes: PN = propionitrile; Sl = sulfolane; Et = ethyl; Bu = *n*-butyl.

4.2. Elektrodenmaterial

4.2.1. Anforderungen

Das Material für die Elektroden eines Supercaps muss verschiedene Kriterien erfüllen:

- Die aktive Oberfläche soll möglichst gross sein. Als aktive Oberfläche wird der Teil der Oberfläche verstanden, der effektiv zur Bildung einer Doppelschicht oder Pseudokapazität genutzt wird.
- Die Leitfähigkeit muss möglichst gut sein, damit der Seriewiderstand (s. Abschnitt 5.1) tief bleibt.
- Das Material muss die notwendigen mechanischen Eigenschaften besitzen, um daraus eine Elektrode herstellen zu können.
- Eine chemische Reaktion mit dem Elektrolyten darf das Material nicht zerstören. Finden aber reversible Reaktionen statt, welche zu einer Pseudokapazität führen (s. Abschnitt 3.2), sind solche erwünscht.

4.2.2. Kohlenstoff

„Ein substantieller Teil der Entwicklung von Supercaps hängt davon ab, die Eigenschaften des Kohlenstoffs zu verstehen.“

Diese Aussage von B. E. Conway [1, S. 183] verdeutlicht die Wichtigkeit von Kohlenstoff als Elektrodenmaterial für Supercaps.

4.2.2.1. Aktivierung

Es gibt zwei Varianten Kohlenstoff einzusetzen: Als Pulver oder als Faser. Der Unterschied ist dabei vor allem bei der mechanischen Verarbeitung offensicht-



lich. In beiden Fällen ist es nötig den Kohlenstoff vorher zu aktivieren. Damit ist ein Erhitzen in bestimmten Gasen oder Flüssigkeiten gemeint. Häufig geschieht dies in einer N₂- oder O₂-Atmosphäre. Als Flüssigkeit kommt oft NH₄OH zum Einsatz. Erst durch diese Behandlung wird die grosse Oberfläche für den Elektrolyten überhaupt zugänglich, weil dadurch feine Poren geöffnet werden. Zusätzlich steigt die Reinheit des Materials. Der genaue Ablauf des Aktivierens bleibt Geheimnis des Herstellers.

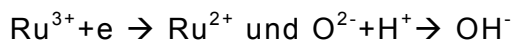
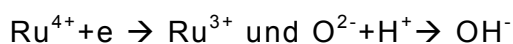
4.2.2.2. Oberflächenreaktion

An der Oberfläche der Kohlenstoffelektrode finden Redox-Reaktionen statt. Dadurch entsteht eine Pseudokapazität. Je nach Art des Kohlenstoffs kann diese Pseudokapazität etwa 5 bis 10% der gesamten Kapazität ausmachen [1, S. 188]. Es ist aber recht schwierig den genauen Anteil der Pseudokapazität abzuschätzen, besonders dann, wenn die Grenzschicht zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten porös ist.

4.2.3. Ruthenium-Dioxid (RuO₂)

Ruthenium ist ein Edelmetall. Es besitzt mehrere Oxidationszustände. Diese sind Ru^{+II}, Ru^{+III}, Ru^{+IV} und Ru^{+VI}. Eine Reduktion zum elementaren Ru geschieht nicht, dies wäre auch unpraktisch, da so keine weiteren Redox-Reaktionen stattfinden könnten. Die Redoxpotenziale liegen im Bereich von 0.05 bis 1.4 V gemessen gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode. Aufgrund dieser Tatsache ist RuO₂ interessanter als IrO₂ oder andere Metall-Oxid-Filme, da es über den grössten Spannungsbereich verfügt. Die entstehenden Spitzenwerte der Redoxpotenziale von RuO₂ liegen so nahe beieinander, dass die Pseudokapazität dazwischen nur wenig schwankt.

Redox-Reaktionen:



RuO₂-Filme werden auf zwei verschiedene Arten hergestellt. Eine Art basiert auf einem thermochemischen Prozess. RuCl₃ wird auf Ti-Substrate gebracht. Bei Temperaturen zwischen 350 und 550°C bildet sich dann die Oxidschicht. Bei der anderen Möglichkeit befindet sich ein Ru-Substrat in einem Elektrolyten. Die Oxidschicht entsteht dabei elektrochemisch, durch zyklisches ändern der ange-

legten Spannung. Nach 20 bis 30 Zyklen ist die gewünschte Dicke gewachsen.
 Es entsteht ein rechteckiges I/U-Diagramm. Abbildung 4-1 zeigt die Entstehung
 der Oxidschicht durch das elektrochemische Verfahren.

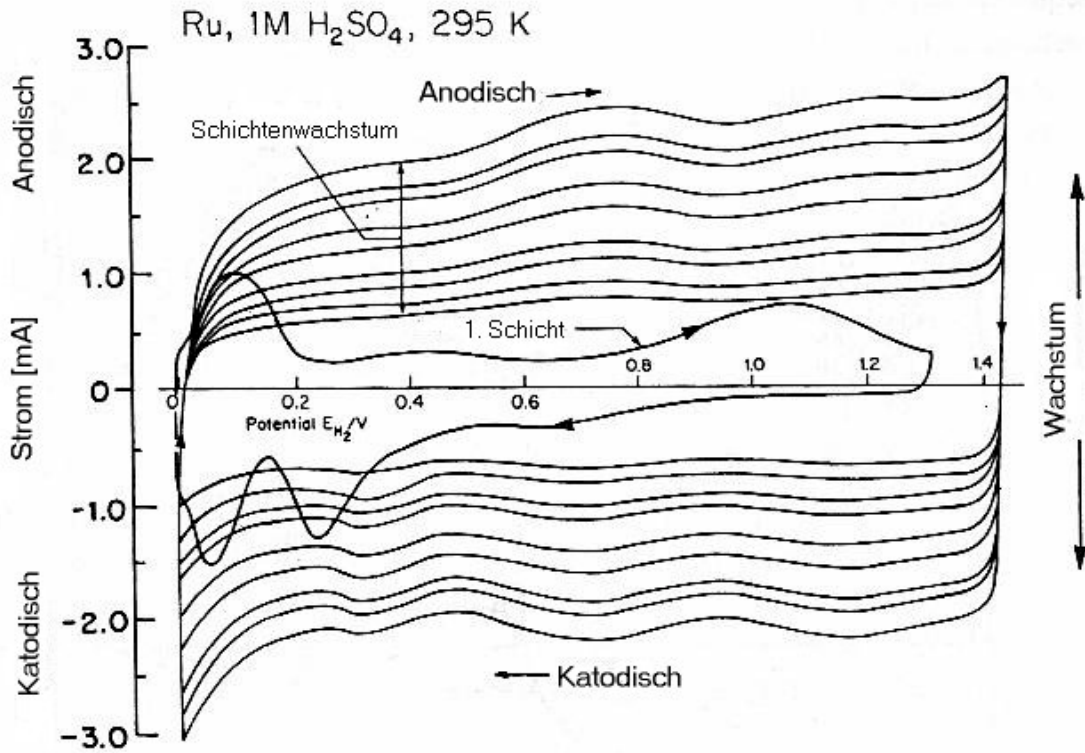


Abbildung 4-1 Das I/U-Diagramm zeigt die wachsende Oxidschicht
 nach [1, S. 262]

Bei der thermischen Bildung von RuO₂-Filmen findet jedoch nur ein kleiner
 Bruchteil der Redox-Reaktionen statt. Zudem ist der Vorgang stark von der
 Temperatur abhängig.



5. Elektrisches Verhalten

Das Verhalten eines Supercaps entspricht leider nicht dem einer idealen Kapazität. Es kann aber mit geeigneten Ersatzschaltbildern angenähert werden. Je realer die Darstellung des Verhaltens sein soll, desto komplizierter ist das entsprechende Ersatzschaltbild.

5.1. Seriewiderstand

Alle Supercaps haben einen Seriewiderstand, der durch die begrenzte Leitfähigkeit des Elektrolyten und mehrere Übergangswiderstände bedingt ist. Das Ersatzschaltbild mit Seriewiderstand ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

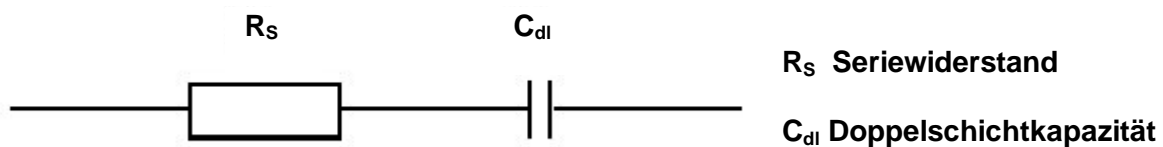


Abbildung 5-1 Ersatzschaltbild mit Seriewiderstand

Der Seriewiderstand hat einen ziemlich grossen Einfluss auf die Leistung und das Frequenzverhalten eines Supercaps.

5.1.1. Leistung

Je grösser der Seriewiderstand, desto kleiner ist die entnehmbare Leistung. Die maximale Leistung gibt der Kondensator bei Leistungsanpassung ab, also wenn der Lastwiderstand gleich dem Seriewiderstand ist. Abbildung 5-2 zeigt die Ersatzschaltung bei der Entladung.

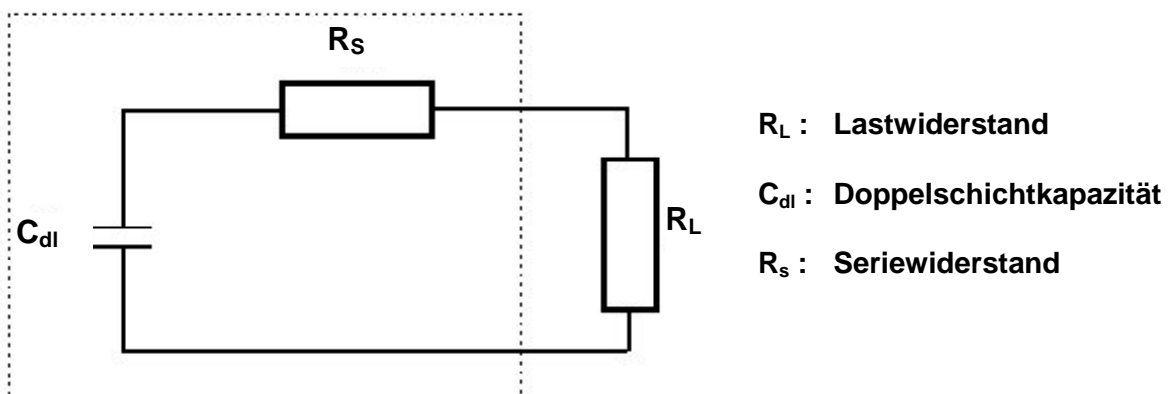
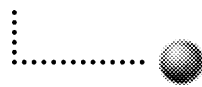


Abbildung 5-2 Ersatzschaltbild bei der Entladung



Die maximale Leistung berechnet sich nach Formel 5-1.

$$P_{MAX} = \frac{U_C^2}{4 \cdot R_S} \quad \text{Formel 5-1}$$

wobei U_C : maximale Kondensatorspannung und R_S : Seriewiderstand

Leider ist die Leistung im unerwünschten Seriewiderstand gleich gross wie diejenige im Lastwiderstand!

5.1.2. Frequenzverhalten

Ein Widerstand in Serie zur idealen Kapazität bewirkt, dass der Phasenwinkel zwischen der Spannung und dem Strom nicht mehr konstant 90° ist, sondern frequenzabhängig wird. Auch die Impedanz Z wird dadurch abhängig von der angelegten Frequenz.

Die Scheinwiderstände einer idealen Kapazität und einer mit Seriewiderstand lassen sich mit *Formel 5-2* und *Formel 5-3* berechnen.

$$Z_{ideal} = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad \text{Formel 5-2}$$

$$Z_{serie} = R_S + \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad \text{Formel 5-3}$$

wobei ω : Kreisfrequenz

Der Scheinwiderstand einer idealen Kapazität ist rein imaginär. Derjenige mit Seriewiderstand ist in Abbildung 5-3 dargestellt.

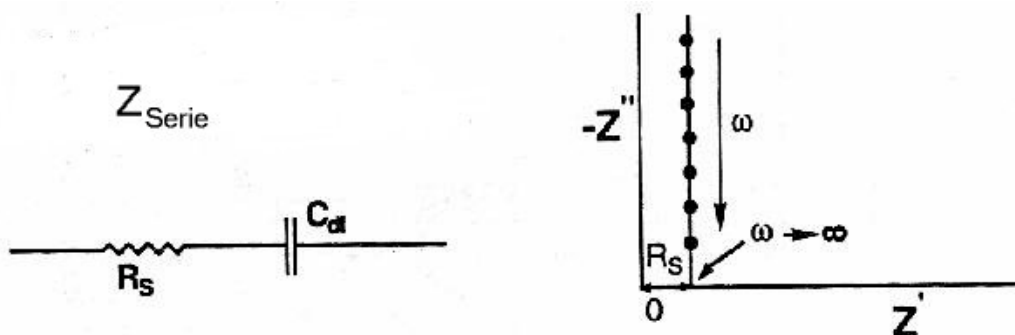


Abbildung 5-3 : Scheinwiderstand in der komplexen Ebene nach [1, S. 554]



Supercap

Elektrisches Verhalten

5.2. Weitere Ersatzschaltbilder

Die folgenden Abbildungen enthalten weitere Schaltungen und die Darstellung ihrer Impedanzen in der komplexen Ebene.

Abbildung 5-4 hat zusätzlich zum Seriewiderstand noch einen ohmschen Leckwiderstand parallel zur Kapazität.

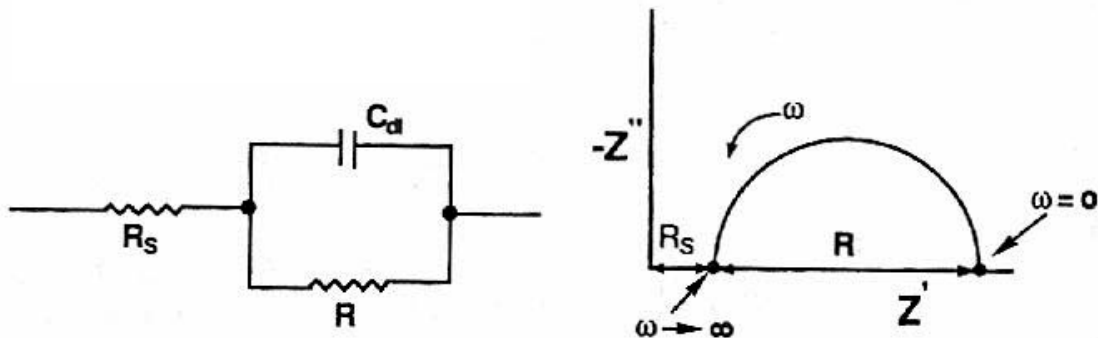


Abbildung 5-4 : Impedanz mit Leckwiderstand nach [1, S. 554]

In Abbildung 5-5 ist eine Pseudokapazität parallel zur Doppelschichtkapazität geschaltet. In Serie zu dieser Pseudokapazität liegt ein Faraday'scher Leckwiderstand. Dieser ist von der angelegten Spannung abhängig.

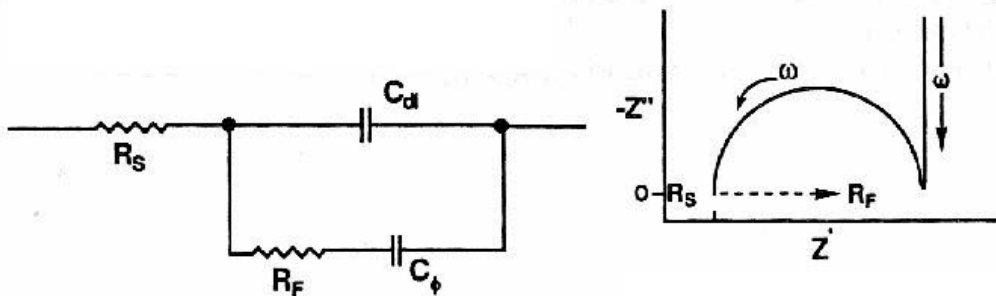


Abbildung 5-5 : Impedanz der Ersatzschaltung in der komplexen Ebene nach [1, S. 555]



In Abbildung 5-6 ist auch der Faraday'sche Leckwiderstand der Pseudokapazität berücksichtigt. Die Abhängigkeit der Impedanz von der Frequenz ist dadurch noch komplizierter.

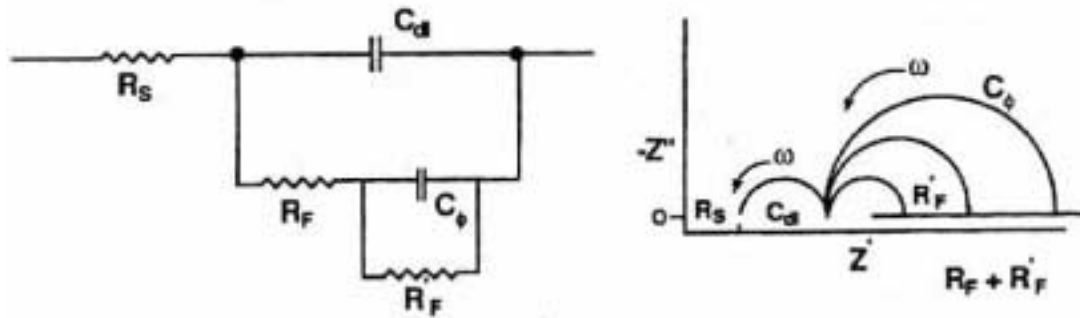


Abbildung 5-6 : Impedanz eines detaillierten Ersatzschaltbildes in der komplexen Ebene nach [1, S. 555]

Die Ersatzschaltbilder können also recht kompliziert werden. In vielen Fällen reicht die Berücksichtigung des Seriewiderstandes oder eines zusätzlichen ohmschen Leckwiderstandes.

6. Anwendungen

6.1. Vergleich mit Akkumulatoren und Kondensatoren

Supercaps finden überall dort Verwendung, wo in kurzer Zeit eine grosse Leistung verlangt wird. Im Vergleich mit Kondensatoren besitzen sie zwar eine kleinere Leistungsdichte (W/kg), können dafür aber mehr Energie abgeben. Diese Energie ist immer noch kleiner als in einem Akkumulator, dafür ist der Supercap in kurzer Zeit aufgeladen und entladen.

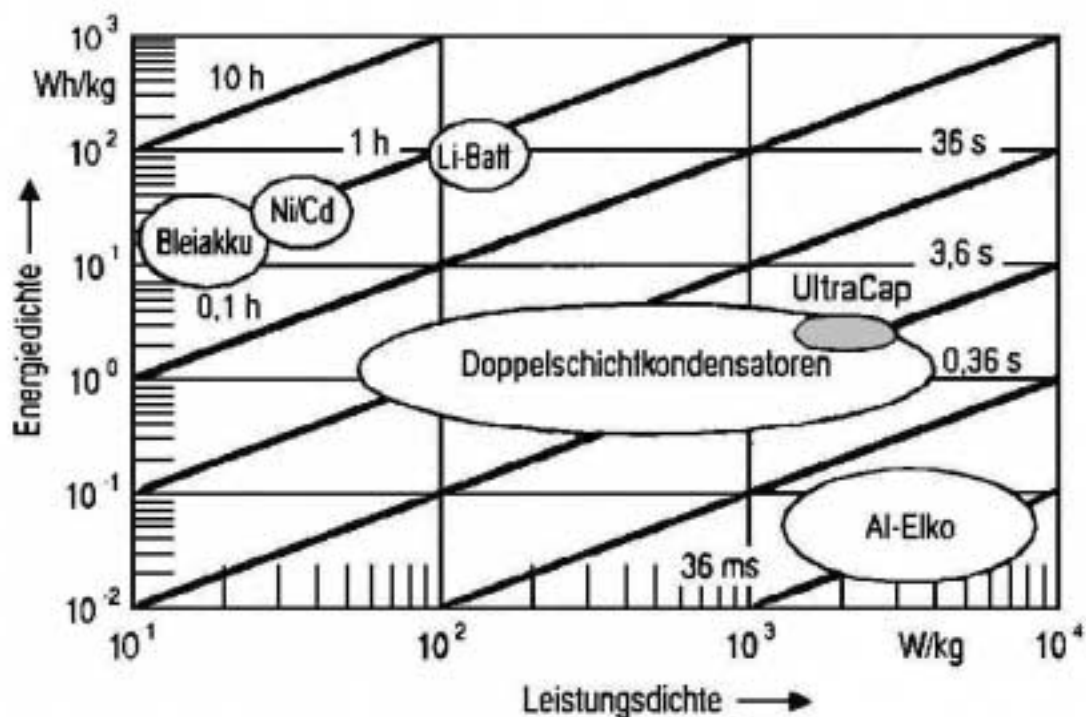


Abbildung 6-1 : Ragone-Diagramm aus [2, S. 2]

Abbildung 6-1 stellt die spezifische Energiedichte gegenüber der spezifischen Leistungsdichte dar. Die Diagonalen sind ein Mass für die mittleren Zugriffszeiten bei vollständiger Ladung bzw. Entladung.



Tabelle 6-1 Vergleich mit Akkus, Supercaps und Kondensatoren nach [2, S. 2]

	Blei-Akku	Supercap	konv. Kondensator
Ladezeit	1.5h	0.3 bis 30s	10^{-3} bis 10^{-6} s
Entladezeit	0.3 bis 3h	0.3 bis 30s	10^{-3} bis 10^{-6} s
Energie [Wh/kg]	10 bis 100	1 bis 10	<0.1
Leistung [W/kg]	<1'000	<10'000	<100'000
Lebensdauer Zyklen	<1'000	>500'000	>500'000
Entlade-/Ladewirkungsgrad	0.7 bis 0.85	0.85 bis 0.98	>0.95

Aus Tabelle 6-1 ist ersichtlich, dass sich Supercaps zwischen kleineren Bleiakkus und konventionellen Aluminium-Elektrolyt-Kondensatoren einstufen lassen. Insbesondere kann ein Supercap wesentlich öfter entladen resp. aufgeladen werden - und dies erst noch mit einem besseren Wirkungsgrad als ein Bleiakku.

6.2. Supercap in der Unterhaltungselektronik

In der Unterhaltungselektronik verwendet man Supercaps mit geringen Kapazitäten zur Überbrückung von kurzen Netzspannungsausfällen. So verwirklicht zum Beispiel in Videogeräten, wo Dank eines Supercaps die Sender- und Zeiteinstellungen über mehrere Stunden erhalten bleiben. Dabei ersetzt der Supercap eine Batterie oder einen Akkumulator. Ein grosser Vorteil in dieser Anwendung ist, dass der Supercap im Gegensatz zu Batterie oder Akkumulator kaum altert und auch keinen Memory-Effekt hat.

6.3. Supercap in der Leistungselektronik

Der Supercap eröffnet in der Leistungselektronik neue Anwendungsmöglichkeiten. So könnte er kombiniert mit Akkumulatoren bei Hybridautos zum Einsatz kommen.

Ein Elektrofahrzeug braucht beim Anfahren mehr Energie als beim Geradeausfahren und erzeugt beim Bremsen Energie. Der Supercap kann zum Anfahren kurzzeitig eine grosse Leistung abgeben und beim Bremsen die Bremsenergie speichern um diese später wieder zu verwenden.



7. Schlussbemerkung

Das Ziel dieser Arbeit war, die Grundlagen eines Supercaps zu erklären. Da wir vorher noch keine Ahnung hatten, wie ein Supercap funktioniert, war dies eine Herausforderung.

Das Prinzip der Energiespeicherung ist möglichst einfach beschrieben. Eigentlich wäre es schön, wenn wir die Funktionsweise noch etwas detaillierter hätten erklären können. Doch ist dieses Thema so kompliziert, dass der Kern des Berichts ein Kompromiss zwischen der Tiefe der Beschreibung und der Verständlichkeit ist.

Der Blick in die Richtung der Anwendungsgebiete ist zugleich ein Blick in die Zukunft. Die Möglichkeit, Energie in Supercaps zu speichern, kommt immer häufiger zum Einsatz.

Mit unserem Bericht versuchten wir einen aktuellen Beitrag zu bieten über ein interessantes Bauteil - den **Supercap**.



Literaturverzeichnis

- [1] Conway, B. E.: Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York 1999
- [2] Raible, C.; Michel, H.: Doppelschicht eröffnet neue Dimensionen, Epcos Deutschland, http://www.epcos.com/inf/20/35/articles/energy_d.htm
- [3] The Electrochemical Society (Hrsg.): New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors, 93-23, The Electrochemical Society, Pennington 1993
- [4] Le Goff, P.: Les Supercondensateurs, September 1999, Version 2.0, <http://pl.legoff.free.fr/supcap.htm>
- [5] Elna : Dynacap – Double Layer Capacitor – DZ Series, USA 1998, www.elna-america.com/PDF/DZ.PDF
- [6] Epcos : Ultracap – B49100, Oktober 1999, www.epcos.com/inf/20/35/data/b49100.pdf
- [7] Panasonic : Electric Double Layer Capacitors – NA Series, Japan, www.panasonic.com/industrial_oem/electronic_components/pdf/eec_a.pdf



Anhang A (Tabelle)



Dielektrizitätskonstanten von Elektrolyten aus [1, S. 346]

Solvent	DN	ϵ
1,2-Dichloroethane (ref. solvent)	—	10.1
Sulfuryl chloride	0.1	10.0
Thionyl chloride	0.4	9.2
Acetyl chloride	0.7	15.8
Tetrachloroethylene carbonate	0.8	9.2
Benzyl chloride	2.3	23.0
Nitromethane (NM)	2.7	35.9
Dichloroethylene carbonate (DEC)	3.2	31.6
Nitrobenzene (NB)	4.4	34.8
Aceticanhydride (AA)	10.5	20.7
Phosphorus oxychloride	11.7	14.0
Benzonitrile (BN)	11.9	25.2
Selenium oxychloride	12.2	46.0
Acetonitrile (AN)	14.1	38.0
Sulfolane (TMS)	14.8	42.0
Propanediol-1,2-carbonate (PDC or PC)	15.1	69.0
Benzylcyanide (nitrile)	15.1	18.4
Ethylene sulfite (ES)	15.3	41.0
<i>iso</i> -Butyronitrile	15.4	20.4
Propionitrile	16.1	27.7
Ethylene carbonate (EC)	16.4	89.1
Phenylphosphonic difluoride	16.4	27.9
Methylacetate	16.5	6.7
γ -Butyronitrile	16.6	20.3
Acetone	17.0	20.7
Ethyl acetate (ETAC)	17.1	6.0
Water	18.0	81.0
Phenylphosphonic dichloride	18.5	26.0
Diethyl ether	19.2	4.3
Tetrahydrofuran (THF)	20.0	7.6
Diphenylphosphonic chloride	22.4	—
Trimethylphosphate (TMP)	23.0	20.6
Tributylphosphate (TMP)	23.7	6.8
Dimethylformamide (DMF)	26.6	36.1
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide (DMA)	27.8	38.9
Dimethylsulfoxide (DMSO)	29.8	45.0
<i>N,N</i> -Diethylformamide	30.9	—
<i>N,N</i> -Diethylacetamide	32.2	—
Pyridine (PY)	33.1	12.3
Hexamethylphosphoramide (HMPA)	38.8	30.0
Hydrazine	44	—
Ethylenediamine	55	—
Ethylamine	55.5	—
<i>t</i> -Butylamine	57.0	—
Ammonia	59.0	—
Triethylamine	61.0	—

Source: From Gutmann.¹⁰ Most ϵ data are for 298 K.



Anhang B (Datenblätter)

B-1 : Ultracap von Epcos [6]

B-2 : Dynacap von Elna [5]

B-3 : Golcap von Panasonic [7]

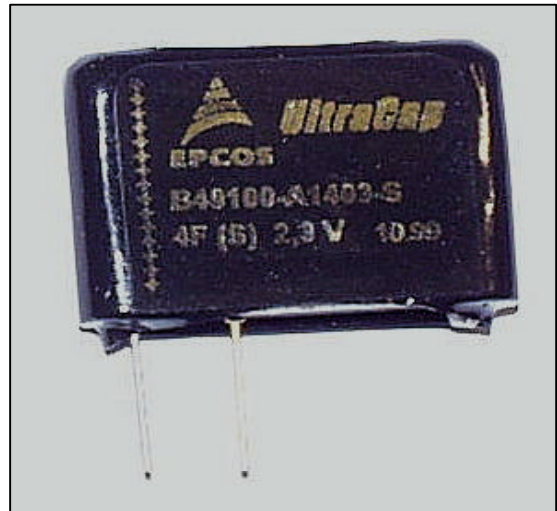
B49100

Prismatic cell

Solder pin

4F/2.3V	23x4.5x15mm
S+M Part No.: B49100-A1403-S000	

Case	D: 4.5 ±0.2mm
	W: 23.0 ±0.3mm
	L: 14.5 ±0.3mm



PRELIMINARY TECHNICAL DATA

Rated Capacitance C_R (DCC ⁽¹⁾ , 25°C)	4 F	
Capacitance Tolerance	-20...+50 %	
Rated Voltage U_R	2.3 V	
Specific Power ⁽²⁾	698 W/kg	1860 W/l
Max. Charge/Discharge Current I_C (25°C)	2 A	
Stored Energy (at U_R)	10.58 J	
Specific Energy (at U_R)	0.73 Wh/kg	1.96 Wh/l
Surge Voltage	2.7 V	
Max. Leakage Current I_{LC} (72h, 25°C)	20 µA	
Max. Series Resistance ESR_{DC} (DCC, 25°C)	330 mW	
Max. Series Resistance ESR_{HF} (0.1kHz, 25°C)	200 mW	
Weight	4 g	
Volume	0.0015 l	
Operating Temperature	-30...+70 °C	
Storage Temperature	-35...+70 °C	
Life time (25°C, U_R)	90000 h	Criteria: $ \Delta C > 20\%$ of initial value or ESR >200% of initial value or ILC > specified value
Life time, cycles ⁽³⁾ (25°C, $I_C=0.5A$)	500000	Criteria: $ \Delta C > 20\%$ of initial value or ESR >200% of initial value or ILC > specified value

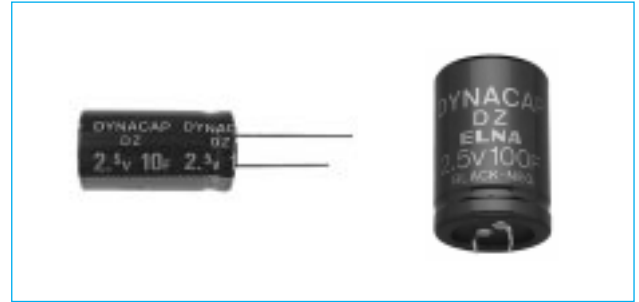
Remarks:

- (1) DCC: Discharging with constant current
- (2) discharging from U_R to $U_R/2$ with $I_C=2A$
- (3) 1 cycle: charging to U_R , 30s rest, discharging to 0V, 30s rest

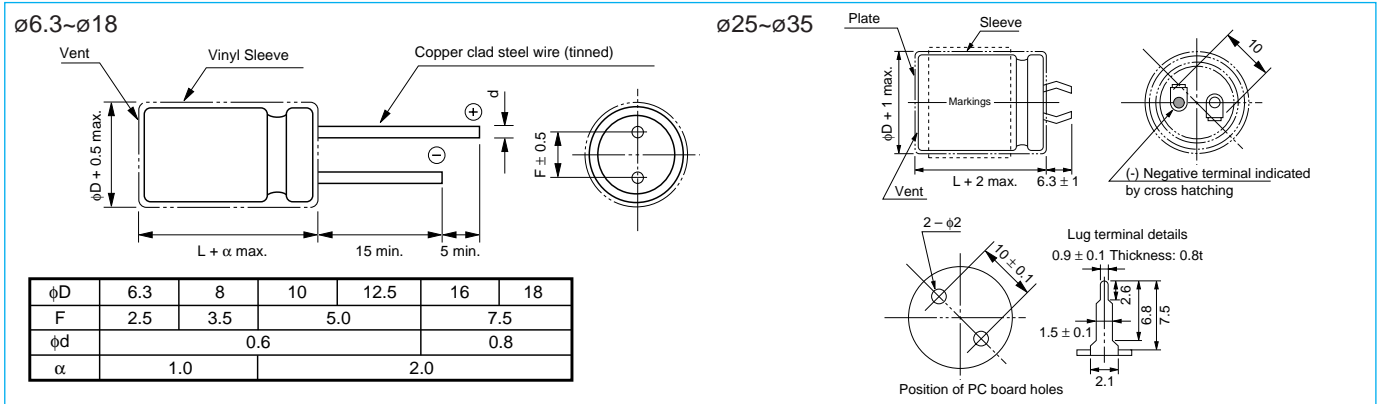
DYNACAP – Double Layer Capacitor

DZ Series

The DZ Series is an entirely new type of high current capacitor that has extremely low internal resistance (only 10% of standard double layer caps), capable of undergoing virtually unlimited charge/discharge cycles with no deterioration. With capacitance ranging from 0.33 to 100F and internal resistance from ≤ 0.08 to 1.60 ohms, they are ideal for CMOS backup, or they can function as a simple power supply.



Construction and Dimensions



Specifications	Performance																
Temperature range (°C)	-40 to +70																
Capacitance tolerance (%)	-20 to +80																
Internal resistance	<table border="1"> <tr> <td>Capacitance (F)</td> <td>0.33</td> <td>1.0</td> <td>3.3</td> <td>4.7</td> <td>10</td> <td>50</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>Internal resistance (Ω)</td> <td>1.6</td> <td>1.0</td> <td>0.3</td> <td>0.2</td> <td>0.1</td> <td>0.08</td> <td>0.08</td> </tr> </table>	Capacitance (F)	0.33	1.0	3.3	4.7	10	50	100	Internal resistance (Ω)	1.6	1.0	0.3	0.2	0.1	0.08	0.08
	Capacitance (F)	0.33	1.0	3.3	4.7	10	50	100									
Internal resistance (Ω)	1.6	1.0	0.3	0.2	0.1	0.08	0.08										
Stability at low & high temperature	<table border="1"> <tr> <td>Change in capacitance (-25 to 70°C)</td> <td>Within ±30% of value at 20°C</td> </tr> <tr> <td>Internal resistance (-40 to 70°C)</td> <td>Less than five times of the value at 20°C</td> </tr> </table>	Change in capacitance (-25 to 70°C)	Within ±30% of value at 20°C	Internal resistance (-40 to 70°C)	Less than five times of the value at 20°C												
	Change in capacitance (-25 to 70°C)	Within ±30% of value at 20°C															
Internal resistance (-40 to 70°C)	Less than five times of the value at 20°C																
Endurance (70°C)	<table border="1"> <tr> <td>Test time</td> <td>1000 hrs</td> </tr> <tr> <td>Change in capacitance</td> <td>Within ±30% of the initial measured value</td> </tr> <tr> <td>Internal resistance</td> <td>Within four times the initial specified value</td> </tr> </table>	Test time	1000 hrs	Change in capacitance	Within ±30% of the initial measured value	Internal resistance	Within four times the initial specified value										
	Test time	1000 hrs															
	Change in capacitance	Within ±30% of the initial measured value															
Internal resistance	Within four times the initial specified value																
Max. storage temp. (70°C)	Test time 1000hrs. Same as Endurance																

Standard Ratings

ELNA Parts No.	Rated Volt (V)	Capacitance (F)	Internal Resistance (Ω)	øD x L (mm)
DZ-2R5D334	2.5	0.33	≤1.60	ø6.3 x 21.0
DZ-2R5D105	2.5	1.0	≤1.00	ø8.0 x 22.0
DZ-2R5D335	2.5	3.3	≤0.30	ø12.5 x 23.0
DZ-2R5D475	2.5	4.7	≤0.20	ø12.5 x 31.5
DZ-2R5D106	2.5	10	≤0.10	ø18.0 x 35.0
DZ-2R5D506	2.5	50	≤0.08	ø25.0 x 40.0
DZ-2R5D107	2.5	100	≤0.08	ø35.0 x 50.0

Dynacap

DZ

Electric Double Layer Capacitors (Gold Capacitor)

Japan

Series: **NA**

■ Features

- Back-up for milliampere level

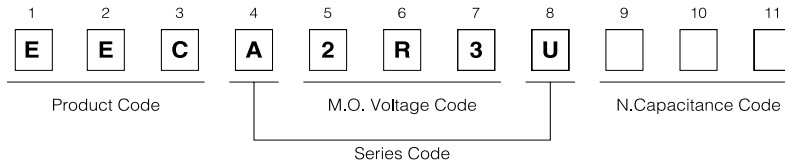
■ Recommended Applications

- Computer (memory back-up of HDD or FDD motor drive computer)
- For ignition of gas equipment (gas motor heaters, oven, range gas cooker)
- Solarpower driven devices (watch, clock, radio, door phone, traffic signals)

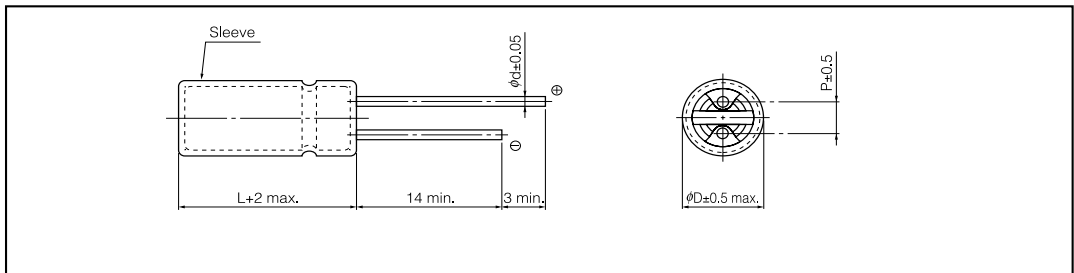
■ Specifications

Operating Temp. Range	-10 to +70 °C	
Maximum Operating Voltage	2.3 V.DC	
Nominal Cap. Range	4.7 to 22 F	
Characteristics at Low Temperature	Capacitance change	±30 % of initial measured value at +20 °C (-25 °C to +70 °C)
	Internal resistance	≤ 4 times of initial measured value at +20 °C (at -25 °C)
Endurance	After 1000 hours application of rated DC working voltage at +70 °C, the capacitor shall meet the following limits.	
	Capacitance change	±40 % of initial measured value
	Internal resistance	≤ 2 times of initial specified value
Shelf Life	After 1000 hours storage at +70 °C without load, the capacitor shall meet the specified limits for "Endurance".	
Moisture Resistance	After 500 hours storage at +55 °C, 90 to 95% R.H., the capacitor shall meet the specified limits for "Endurance".	

■ Explanation of Part Numbers



■ Dimensions in mm (not to scale)



■ Standard products

Maximum Operating Voltage (V. DC)	Capacitance (F)	Part number	Capacitance range (F)	Internal resistance (Ω) at 1 kHz	Size			
					ϕD	L	ϕd	P
2.3	4.7	EECA2R3U475	3.76 to 6.58	≤ 1.7	12.5	23	0.8	5.0
	10	EECA2R3U106	8.0 to 14.0	≤ 1.1	12.5	35	0.8	5.0
	22	EECA2R3U226	17.6 to 30.8	≤ 1.0	18.0	35	0.8	7.5