

Nach dem historischen Exkurs geht es weiter mit der Beschreibung elektrischer Energiespeicher: vom Lithium-Ionen-Akku bis zum Super-Cap.

Der Li-Ionen-Akkumulator

Einen weiteren Sprung in Bezug auf die Energiedichte (Energieinhalt pro Raumeinheit: volumetrische Energiedichte, Energieinhalt pro Masseneinheit: gravimetrische Volumendichte) ermöglicht die Technologie von Akkumulatoren auf der Grundlage von Lithium-Elektroden. Dem stehen aber auch eine Reihe von Nachteilen gegenüber, insbesondere die Empfindlichkeit gegen ungeeignete Lade- und Entladevorgänge und ein starker Leistungsrückgang bei niedrigen Temperaturen. Lithium ist das leichteste alkalische Metall mit einer Dichte von $0,53 \text{ g/cm}^3$ und in reiner Form äußerst reaktionsfreudig. Zu-

gleich hat es das größte Standardpotential ($-3,05 \text{ V}$) unter den Metallen auf der elektrochemischen Spannungsreihe, was bei den heute gebräuchlichen Bauformen und Elektrodenmaterialpaarungen zu einer typischen Zellenspannung von $3,2 \text{ V}$ führt. Wegen des geringen Gewichts und der hohen Energiedichte von über 100 Wh/kg wird dieser Akku-Typ zunehmend bei mobilen Anwendungen eingesetzt.

Der grundsätzliche Aufbau eines Li-Ionen-Akkus gleicht dem des NiCd- und NiMH-Akkus. Ein Schichtenstapel aus durch Separatorfolien getrennten Dünnschichtelektroden wird zu einem Zylinder aufgerollt. Die Elektroden bestehen aus Verbundmaterialien. Für die negative Elektrode sind dies Graphitverbindungen (enthalten Kohlenstoff, C), für die positive Lithiumverbindungen (enthalten Lithium, Li, z. B. LiMO_2).

Das Wirkungsprinzip beruht auf der reversiblen Einlagerung von positiven Lithiumionen (Li^+) in die Elektroden (Insertions-elektroden, Intercalationselektroden), die ihre Gitterstruktur als Wirt zur Verfügung stellen (Wirtsgitter). Beim Laden (Abbildung 9) und Entladen (Abbildung 10) werden die Ionen zwischen den Elektroden ausgetauscht. Sie „schwingsen“ gewissermaßen zwischen den Elektroden hin und her, was die ebenfalls gebräuchliche Bezeichnung „Swing-Akkumulator“ begründet. Die Aufnahme und Abgabe der Li^+ -Ionen sind mit Volumenveränderungen (ca. 9 %) der Wirtselektroden verbunden, jedoch nicht mit chemischen Reaktionen im Elektrolyten. Dieser besteht meist aus einem organischen Lösungsmittel (1:1-Mischung EC/DMC [Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat]) mit einem Leitsalz (z. B. LiPF_6 [Lithiumhexafluorophosphat]). Die Reaktionen an den Elektroden und in Gesamtheit bei Ladung und Entladung zeigt Gleichung (2).

Bei allen Reaktionen gemäß Gleichung (2) tritt Lithium nur in Verbindungen auf und niemals metallisch rein (atomar). Das

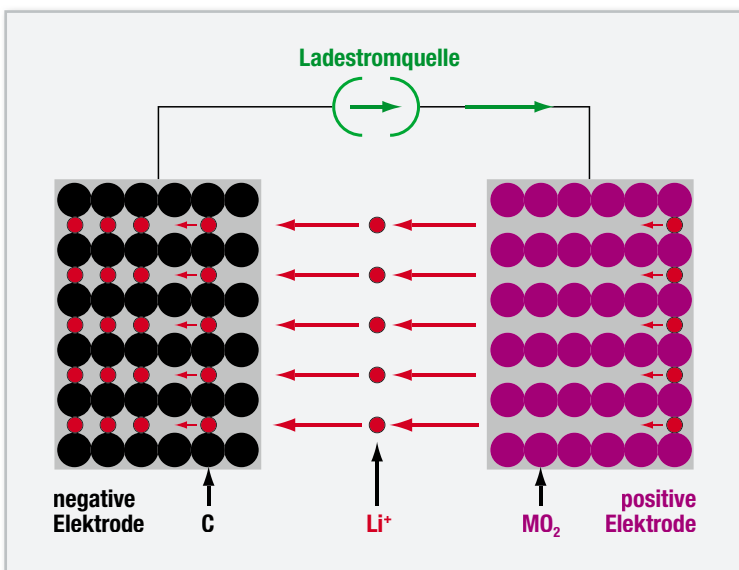


Bild 9: Beim Laden eines Li-Ionen-Akkus werden positive Lithiumionen im Wirtsgitter der negativen Elektrode eingelagert.

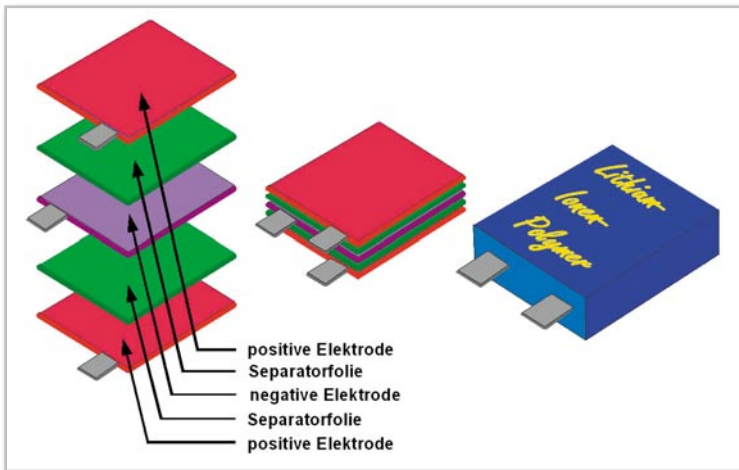


Bild 11: Typischer planarer Schichtenaufbau eines LiPo-Akkus

mulator) auf. Sie sind unter der Bezeichnung RAM-Akkus (Rechargeable Alkaline Manganese) im Handel und können als Alternative zu Primärbatterien eingesetzt werden. In ihren Eigenschaften unterscheidet sich die RAM-Zelle von einem herkömmlichen Akku, z. B. einem Nickel-Metall-Hydrid-Akku. Vorteilhaft ist die Klemmenspannung von 1,5 V anstelle von typ. 1,2 V bei NiMH-Akkus und die geringe Selbstentladungsrate von weniger als 0,5 %/Monat. Negativ zu werten ist die relativ geringe Anzahl von Ladezyklen (typ. 25, max. 100) und eine mit jedem Ladezyklus abnehmende Kapazität. Die Zellspannung sollte nicht unter 1,2 V abfallen, weil sich sonst die Lebensdauer verkürzt. Für hohe Lastströme ist der RAM-Akku nicht geeignet. Versucht man, ihm diese abzufordern, kann er dabei Schaden nehmen. Mit herkömmlichen Ladegeräten können RAM-Zellen nicht geladen werden (der „Lade“-Vorgang müsste eigentlich „Regeneration“ heißen). Zum Laden einer RAM-Zelle mit Konstantstrom muss dieser regelmäßig unterbrochen werden, um die Zellenspannung im Leerlauf zu messen. Übersteigt das Messergebnis 1,73 V, wird mit der Ladung so lange ausgesetzt, bis die Zellenspannung wieder auf 1,69 V abgefallen ist.

Übrigens kann man alle Alkali-Batterien mehrmals (je nach Anwendung 3- bis 10-mal) regenerieren. Auch mit einem ge-

eigneten „Ladegerät“ nimmt dabei aber die Gefahr des Undichtwerdens oder Auslaufens zu, ein Explodieren ist nicht möglich. Im einfachsten Fall kann ein NiCD-NiMH-Langsam-lader (>14 h) verwendet und die Regeneration nach 6 bis 12 Stunden abgebrochen werden (http://www2.ife.ee.ethz.ch/~zinniker/batak/alkali_regeneration/index.html).

Doppelschicht-Kondensatoren (DLC)

Schon seit dem Physikunterricht wissen wir, dass in einem Kondensator elektrische Energie gespeichert werden kann. Für das elektrostatische Speichervolumen spielt die Kapazität des Kondensators und damit die Fläche A der leitfähigen Kondensatorflächen, ihr Abstand d und die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r des isolierenden Materials zwischen den Kondensatorflächen eine Rolle. In Gleichung (3) und Abbildung 13 werden die Zusammenhänge verdeutlicht.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad \text{Kapazität in Farad} \quad \left[F = \frac{As}{V} \right] \quad (3)$$

mit $\epsilon_0 = 8,8541878 \dots \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$ elektrische Feldkonstante
(alte Bezeichnung: Dielektrizitätskonstante des Vakuums)

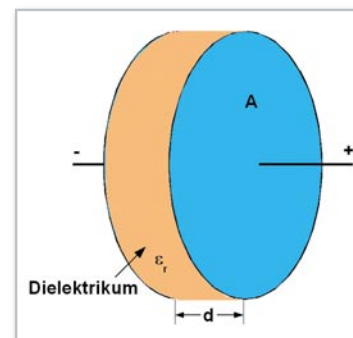


Bild 13: Prinzipdarstellung eines Kondensators

Es ist also ganz offensichtlich, wo man ansetzen muss, um Kondensatoren mit großer Kapazität (Superkondensatoren) herzustellen – an der Fläche (möglichst groß) und am Abstand (möglichst klein). Bei den sogenannten Doppelschicht-Kondensatoren (auch DLC: Double Layer Capacitor, Super-Cap, GoldCap ... genannt) schafft die Elektrochemie an der Grenzfläche zwischen flüssigem Elektrolyten und festen metallischen Elektroden beides. Ein isolierendes Dielektrikum ist also nicht erforderlich.

Der Physiker Hermann von Helmholtz (1821–1894) hatte bereits 1853 festgestellt, dass an der Phasengrenze zwischen fest und flüssig eine Ladungstrennung mit Isolierwirkung auftritt (Abbildung 14, Quelle: M. Waidas, Siemens AG). Dieser Bereich wurde von Helmholtz als Doppelschicht bezeichnet und gibt den Doppelschicht-Kondensatoren ihren Namen. Aus den atomaren Dimensionen der Schichtdicke (typ. 1 nm) folgen gemäß Gleichung (3) sehr große Kapazitäten. Durch die Verwendung von Aktivkohle mit ihrer enorm hohen aktiven Oberfläche von bis zu 3000 m²/g als Elektrodenmaterial kann die Kapazität nochmals drastisch gesteigert werden. Bauformen, die bei herkömmlichen Elektrolyt-Kondensatoren Kapazitäten von typ. 100 µF ermöglichen, lassen bei Doppelschicht-Kondensatoren ohne weiteres 10 F (!) zu, also das 100.000fache.

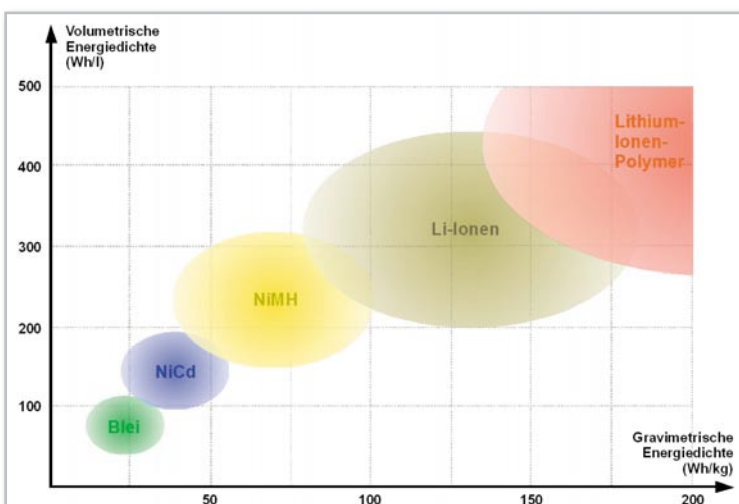


Bild 12: Für die Akkus der Zukunft wird man das Diagramm nach rechts oben erweitern müssen, denn dort sind die Technologien angesiedelt, die kleine, leichte und energiereiche Akkus ermöglichen.

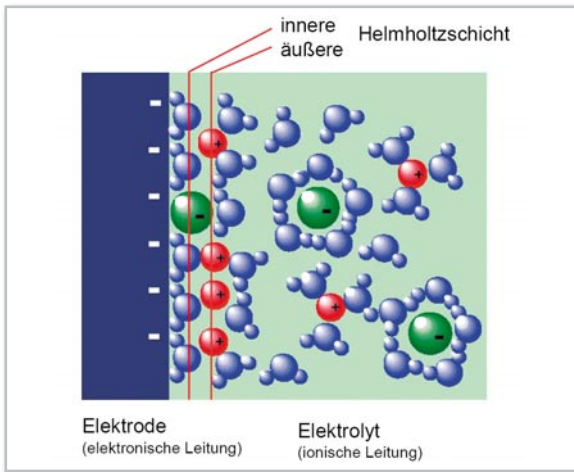


Bild 14: An der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode bildet sich eine Helmholtz'sche Doppelschicht als äußerst dünnes Dielektrikum.

In der Praxis wird ein DLC als aufgewickelter Sandwich aus Aluminiumfolie, Aktivkohle, Separatorschicht mit Elektrolyt, Aktivkohle und Aluminiumfolie ausgeführt (Abbildung 15). Mit organischen Elektrolyten sind Kondensatorspannungen bis knapp 2,8 V möglich. Damit ergibt sich ein möglicher Energieinhalt gemäß Gleichung (4).

Ein konstanter Strom I kann dem DLC während einer Zeit t gemäß Gleichung (5) entnommen werden.

$$t = C \cdot \frac{U_{Lade} - U_{min}}{I} \quad (5)$$

Moderne Entwicklungen zeigen, dass durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT: Carbon Nanotube) die Energiedichte von DLCs auf 100 Wh/kg gesteigert werden kann und damit bereits an die von Li-Ionen-Zellen mit typ. 120 Wh/kg heranreichen würde (<http://lees-web.mit.edu/lees/ultracapacitors.htm>).

Vorteile des DLC

Der DLC hat einige herausragende Vorteile gegenüber herkömmlichen Primär- und Sekundärzellen. Wegen des kleinen Innenwiderstandes kann er sehr schnell (<1 Sek.) mit hohen Strömen ge- und entladen werden und das bei einer enorm hohen Zyklenanzahl (bis zu einer Million Zyklen!). Die da-



Bild 16: Diverse Bauformen von Super-Kondensatoren (Quelle: Maxwell)

$$E = \frac{1}{2} C \cdot U_{Lade}^2 \quad \text{Energieinhalt eines Kondensators} \quad (4)$$

Zahlenbeispiel: $C = 1000 F, U_{Lade} = 2,5 V \Rightarrow E = 3125 Wh = 0,8681 Wh$

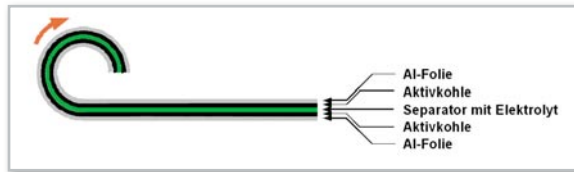


Bild 15: Der Schichtenstapel eines DLC wird aufgewickelt.

aus resultierende hohe Leistungsdichte eröffnet viele Anwendungen mit hohem Marktpotential. Abbildung 16 zeigt einige DLC-Bauformen.

Ein interessantes Einsatzfeld liegt in emissionsarmen Fahrzeugen bei der Rückgewinnung und kurzfristigen Speicherung der Bremsenergie bis zum nächsten Beschleunigungsvorgang. Die Robustheit und ein weiter Betriebstemperaturbereich (-30 °C bis +70 °C) erleichtern die Integration in das Antriebssystem. Allgemein darf man annehmen, dass der DLC in hybriden Systemen, z. B. in Kombination von Batterie oder Brennstoffzelle mit Doppelschicht-Kondensator, eine glänzende Zukunft hat. Aus der Kombination eines Energiespeichers mit hoher Leistungsdichte (DLC) mit einem Energiespeicher mit hoher Energiedichte (Akku, Brennstoffzelle) ergibt sich eine längere Akkulebensdauer, ein geringerer Bedarf an Akku-Kapazität (Gewichtseinsparung) und bei Bedarf dank des DLCs eine schnellere Energierückgewinnung. Abbildung 17 zeigt die Überlegenheit des Doppelschicht-Kondensators gegenüber Primär- und Sekundärelementen im Hinblick auf die Leistungsdichte (Quelle: M. Waidas, Siemens AG). Für die Umwelt ist besonders erfreulich: Es werden keinerlei Schwermetalle oder andere umweltkritische Materialien eingesetzt. Im nächsten Teil beschäftigen wir uns mit der Brennstoffzelle. **ELV**

Internet:

<http://www.basytec.de/batallg/batallg.htm>
<http://www.aktuelle-wochenschau.de/2006/woche44b/wochenschau44b.html>

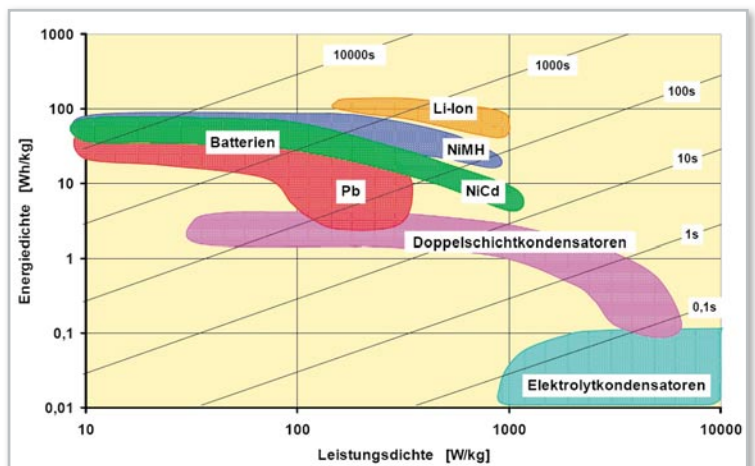


Bild 17: Klar erkennbar ist der Vorteil des DLCs gegenüber Primär- und Sekundärelementen in Bezug auf die Leistungsdichte und damit das Hochstromverhalten.