
Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren zur Stabilisierung fluktuierender photovoltaischer Leistung

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

KATRIN ANNESER

AUS BAMBERG

WÜRZBURG 2019

Eingereicht am: 27.05.2019
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
2. Gutachter: Dr. Volker Behr
3. Gutachter:
der Dissertation

Vorsitzender

1. Prüfer: Prof. Dr. Vladimir Dyakonov
 2. Prüfer: Dr. Volker Behr
 3. Prüfer: Prof. Dr. Gerhard Sextl
- im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 20.12.2019

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Wende dein Gesicht der Sonne zu, dann fallen die Schatten hinter dich.
(Spruch aus Afrika)

Zusammenfassung

Der Ausbau der regenerativen Energiequellen führt vermehrt zu unvorhersehbaren Schwankungen der erzeugten Leistung, da Windkraft und Photovoltaik von natürlichen Bedingungen abhängen. Gerade Kurzzeitfluktuationen im Sekunden- bis Minutenbereich, die bei Solarzellen durch die Verschattung von vorüberziehenden Wolken zustande kommen, wird bislang wenig Beachtung geschenkt. Kurzzeitspeicher müssen eine hohe Zyklenstabilität aufweisen, um zur Glättung dieser Leistungsfluktuationen in Frage zu kommen. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden elektrochemische Doppelschichtkondensatoren für die Kopplung mit Siliziumsolarzellen und organischen Solarmodulen mit Hilfe von Simulationen und Messungen untersucht. Zusätzlich wurden grundlegende Fragestellungen zur Prozessierung und Alterung von Doppelschichtkondensatoren im Hinblick auf ein in der Literatur bereits diskutiertes System betrachtet, das beide Komponenten in einem Bauteil integriert – den sogenannten *photocapacitor*.

Um die Druckbarkeit des gesamten elektrochemischen Doppelschichtkondensators zu ermöglichen, wurde der konventionell verwendete Flüssigelektrolyt durch einen Polymer-Gel-Elektrolyten auf Basis von Polyvinylalkohol und einer Säure ersetzt. Durch eine Verbesserung der Prozessierung konnte ein größerer Anteil der spezifischen Fläche der porösen Kohlenstoffelektroden vom Elektrolyten benetzt und somit zur Speicherung genutzt werden. Die Untersuchungen zeigen, dass mit Polymer-Gel-Elektrolyten ähnliche Kapazitäten erreicht werden wie mit Flüssigelektrolyten. Im Hinblick auf die Anwendung im gekoppelten System muss der elektrochemische Doppelschichtkondensator den gleichen Umweltbedingungen hinsichtlich Temperatur und Luftfeuchte standhalten wie die Solarzelle. Hierzu wurden umfangreiche Alterungstests durchgeführt und festgestellt, dass die Kapazität zwar bei Austrocknung des wasserhaltigen Polymer-Gel-Elektrolyten sinkt, bei einer Wiederbefeuchtung aber auch eine Regeneration des Speichers erfolgt.

Zur passenden Auslegung des elektrochemischen Doppelschichtkondensators wurde eine detaillierte Analyse der Leistungsfluktuationen durchgeführt, die mit einem eigens entwickelten MPP-Messgerät an organischen Solarmodulen gemessen wurden. Anhand der Daten wurde analysiert, welche Energiemengen für welche Zeit im Kurzzeitspeicher zwischengespeichert werden müssen, um eine effiziente Glättung der ins Netz einzuspeisenden Leistung zu erreichen. Aus der Statistik der Fluktuationen wurde eine Kapazität berechnet, die als Richtwert in die Simulationen einging und dann mit anderen Kapazitäten verglichen wurde. Neben einem idealen MPP-Tracking für verschiedene Arten von Solarzellen und Beleuchtungsprofilen konnte die Simulation auch die Kopplung aus Solarzelle und elektrochemischem Doppelschichtkondensator mit zwei verschiedenen Betriebsstrategien nachbilden. Zum einen wurde ein fester Lastwiderstand genutzt, zum anderen eine Zielspannung für den Kurzzeitspeicher und somit auch die Solarzelle vorgegeben und der Lastwiderstand variabel so angepasst, dass die Zielspannung gehalten wird. Beide Betriebsmethoden haben einen Energieverlust gegenüber der MPP-getrackten Solarzelle zu verzeichnen, führen aber zu einer Glättung der Leistung des gekoppelten Systems. Die Simulation konnte für Siliziumsolarzellen

mit einem Demonstratorversuch im Labor und für organische Solarzellen unter realen Bedingungen validiert werden. Insgesamt ergibt sich eine vielversprechende Glättung der Leistungsfluktuationen von Solarzellen durch den Einsatz von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren.

Abstract

The increased usage of regenerative energy sources leads to more unpredictable fluctuations in power output, as wind power and photovoltaics depend on natural conditions. Especially short-term fluctuations in the range of seconds to minutes, which occur in solar cells due to the shading by passing clouds, have received little attention so far. Corresponding short-term storage units that can be used to smooth these power fluctuations must have a high cycle stability. In the scope of this thesis the suitability of electrochemical double layer capacitors for coupling with silicon solar cells and organic solar modules was investigated with simulations and measurements. Processing methods and aging of electrochemical double layer capacitors in respect to an integrated system consisting of both components – already discussed in the literature as the so-called *photocapacitor* – were considered.

As the liquid electrolyte was replaced by a polymer gel electrolyte based on polyvinyl alcohol and an acid in order to enable printability of the entire electrochemical double-layer capacitor. An increase of the capacitance to the level of the capacitance for electrodes with liquid electrolytes was achieved by improved processing in which a larger proportion of the specific area of the porous carbon electrodes could be wetted by the electrolyte and thus used for storage.

In the application as coupled system the electrochemical double-layer capacitor must withstand the same environmental conditions with regard to temperature and humidity as the solar cell. Extensive aging tests were carried out and it was found that, although the capacitance decreases when the water-containing polymer gel electrolyte dries out, remoistening also regenerates the storage capacitance.

A detailed analysis of the power fluctuations, which were measured under real conditions with small organic solar modules using a specially developed MPP measuring device, was carried out to determine the appropriate characteristics of the electrochemical double layer capacitor. Using a mathematically smoothed mean curve, it was determined which amounts of energy have to be stored in the short-term storage device for which time in order to achieve the smoothed curve. From the statistics of the fluctuations a capacitance could be calculated which was used as a guide value in the simulations and could then be compared to the impact of other capacities. In addition to ideal MPP tracking for different types of solar cells and lighting profiles, the simulation was also able to model the coupling of solar cell and electrochemical double layer capacitor with two different operating strategies. On the one hand a fixed load resistance was used, on the other hand a target voltage for the short-term storage device and thus also for the solar cell was specified. The load resistance was variably adapted so that the target voltage was reached. Both operating methods show an

energy loss compared to the MPP tracked solar cell without storage component, but lead to smoothing of the power output of the coupled system. The simulation could be validated for silicon solar cells with a demonstrator test in the laboratory and for organic solar cells on the external test setup under real conditions. Overall, the use of electrochemical double layer capacitors results in a promising smoothing of the power fluctuations of solar cells.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitende Bemerkungen	1
1.1	Motivation	1
1.2	Stand der Forschung und Technik	6
1.2.1	Kopplung von Solarzelle und elektrochemischem Doppelschichtkondensator	6
1.2.2	Druckbare organische Photovoltaik	12
1.3	Zielsetzung und Vorgehensweise	12
2	Grundlagen	14
2.1	Solarzellen	14
2.2	Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren	17
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Herstellung elektrochemischer Doppelschichtkondensatoren	25
3.2	Materialcharakterisierung	28
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie	28
3.2.2	Stickstoffadsorption	29
3.3	Elektrochemische Charakterisierung mittels Zyklischer Voltammetrie	31
3.4	Messungen an Solarzellen	32
3.4.1	MPP-Messung unter realer Beleuchtung	32
3.4.2	Analyse der Leistungsfluktuationen	33
3.5	Charakterisierung des gekoppelten Systems	36
3.5.1	Messung des gekoppelten Systems	37
3.5.2	Simulation des gekoppelten Systems	38
4	Druckbarkeit der Komponenten	42
4.1	Druckbarkeit von Doppelschichtkondensatoren	42
4.1.1	Prozessiermethoden von Polymer-Gel-Elektrolyt basierten Doppelschichtkondensatoren	43
4.1.2	Vollständig gedruckte Bauteile	44
4.2	Diskussion	46
5	Alterung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren durch Wettereinflüsse	54
5.1	Alterungsversuche	54
5.2	Einfluss der Temperatur	58
5.3	Einfluss der relativen Feuchtigkeit der Umgebung	58

5.4	Diskussion und Fazit	62
6	Fluktuationsanalyse und Anforderungen an den Speicher	67
6.1	Messung der Leistungsfluktuationen	67
6.2	Analyse der Leistungsfluktuationen	70
7	Kopplung von Solarzelle und elektrochemischem Doppelschichtkondensator	75
7.1	Bestimmung der Simulationsparameter	76
7.1.1	Simulationsparameter der Solarzelle	76
7.1.2	Beleuchtungsprofile als Eingabe für die Simulation	76
7.1.3	Simulationsparameter des elektrochemischen Doppelschichtkondensators	77
7.2	Regelmäßige Beleuchtungsschwankungen – Siliziumsolarzelle	79
7.3	Exemplarisches Tagesprofil – Siliziumsolarzelle	83
7.4	Validierung anhand von Labormessungen	91
7.5	Simulation verschiedener Szenarien mit einem organischen Photovoltaikmodul	94
7.6	Validierung anhand von Messungen unter Realbedingungen	98
7.7	Diskussion und Fazit zum gekoppelten System	101
7.7.1	Unterschiede der verschiedenen Solarzelltechnologien	102
7.7.2	Betriebsstrategie	104
7.7.3	Kompromiss zwischen Glättung und Energieverlust	105
7.7.4	Empfehlungen zur Kopplung von Solarzellen und elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren	107
8	Zusammenfassung und Ausblick	110
8.1	Doppelschichtkondensatoren zur Glättung von Leistungsfluktuationen	110
8.2	Nächste Schritte	113
	Appendix	115
	Literaturverzeichnis	125

1 Einleitende Bemerkungen

1.1 Motivation

Im Rahmen der in Deutschland angestrebten Energiewende von fossilen hin zu regenerativen Energien lautet das Ziel bis zum Jahr 2050 80 % des Bruttostromverbrauchs aus erneuerbaren Energien zu erzeugen [1]. Um dies zu erreichen muss allerdings im Vergleich zu 2017 (siehe Abb. 1.1) noch ein deutlicher Zubau an regenerativen Energiequellen erfolgen.

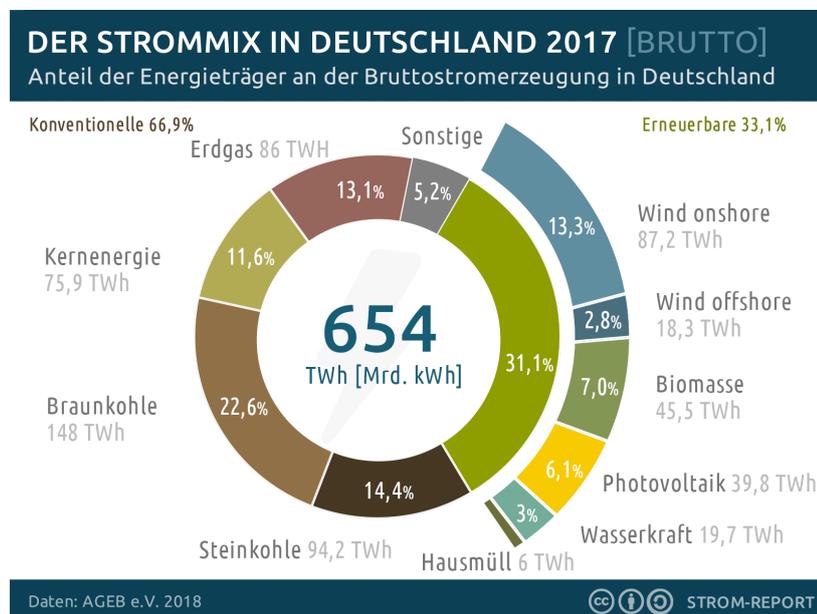


Abbildung 1.1: Darstellung der Anteile nach Energieträger an der Bruttostromerzeugung 2017. Der Anteil der regenerativen Energieträger liegt bei 33,1 %. Photovoltaik kommt dabei auf einen Anteil von 6,1 % [2].

Die auf die Erde einfallende Sonnenenergie in Form von elektromagnetischer Strahlung beträgt pro Jahr 3.850.000 EJ ($EJ=10^{18} J$). Bei einem Wirkungsgrad von Solarzellen von 15 % kann bei geeigneter Zwischenspeicherung der gesamte Jahresweltenergiebedarf von etwa 500 EJ durch Sonnenenergie gedeckt werden [3]. Die Erhöhung des Anteils regenerativer Energieträger erfordert jedoch ein Umdenken in der Energieversorgung. Bislang stand Energie bedarfsgerecht zur Verfügung, da ganze konventionel-

le Kraftwerke schnell an- oder ausgeschaltet werden können. Somit war eine stabile und bedarfsgerechte Stromversorgung sicher gestellt. Die regenerativen Energiequellen Windkraft und Photovoltaik hingegen sind abhängig von Umwelt- bzw. Wettereinflüssen und somit ist deren erzeugte Leistung wenig planbar. Es ist nun entweder möglich, intensives Lastmanagement zu betreiben und so nur die aktuell verfügbare Energie zu nutzen, oder vermehrt Speicher sowohl thermischer als auch elektrischer Art einzusetzen. Insbesondere Stromspeicher verschiedener Zeitskalen sind dafür von wesentlicher Bedeutung. Im Bereich von Monaten müssen saisonale Schwankungen in der Stromproduktion durch Photovoltaik und Windkraft ausgeglichen werden. Von Relevanz sind auch Verschiebungen über Stunden hinweg, beispielsweise die am Tag produzierte Solarenergie, die zum Teil in die Abend- und Nachtstunden verschoben werden soll. Auf der Sekunden- und Minutenskala treten sehr schnelle Leistungsfluktuationen auf, die beispielsweise bei Solarzellen von Wolkenbewegungen verursacht werden. Beim Ausbau der regenerativen Energien erfolgt eine deutliche Zunahme von kurzzeitigen Leistungsfluktuationen, die das Stromnetz bewältigen muss. Insofern jedoch eine netzdienliche Stabilisierung dieser schnellen Fluktuationen gelingt, wäre dies ein wichtiger Schritt im Rahmen einer deutlichen Erhöhung des Photovoltaikanteils am Strommix.

Im Folgenden sind die wichtigsten Herausforderungen bei der Nutzung von Energie aus Photovoltaik detailliert dargestellt.

Angebot und Nachfrage

In das Stromnetz muss jederzeit genauso viel Leistung eingespeist werden, wie von Verbrauchern entnommen wird – inklusive der Verlustleistung durch den Stromtransport. Sind Angebot und Nachfrage nicht gleich, führt dies zu Netzfrequenzänderungen: bei einem Leistungsüberangebot wird die Nennfrequenz von 50 Hz überstiegen, bei einem Mangel an Leistung sinkt die Frequenz. Der Stromverbrauch unterliegt großen Schwankungen, die durch das Nutzerverhalten verursacht werden. Zur Mittagszeit gibt es gewöhnlich Lastspitzen, während nachts tendenziell weniger Strom verbraucht wird. Beispielhaft ist dies für fünf Tage im April 2016 in Abb. 1.2 gezeigt. Bislang wurde durch konventionelle Stromerzeugung mit Kohle-, Gas- und Kernkraftwerken die erzeugte Energie so geregelt, dass sie der Lastkurve folgt. Regenerative Energien wie Windkraft und Photovoltaik hängen jedoch von nicht beeinflussbaren und schwer prognostizierbaren Umweltbedingungen wie Windstärke und Bewölkung ab, sodass kaum auf Nachfragefluktuationen reagiert werden kann. Es ist somit ohne zusätzliche Energiespeicher nicht möglich, sie nach Bedarf zu nutzen.

Leistungsfluktuationen

Zusätzlich zu den schwer vorhersagbaren Mengen an regenerativ erzeugter Energie bringen die beiden Energiequellen Sonne und Wind ein zusätzliches Problem mit sich. Windstärke sowie Bestrahlungsintensität können sich sehr kurzfristig ändern. Dies führt zu Leistungsfluktuationen im Sekunden- und Minutenbereich, die das Stromnetz

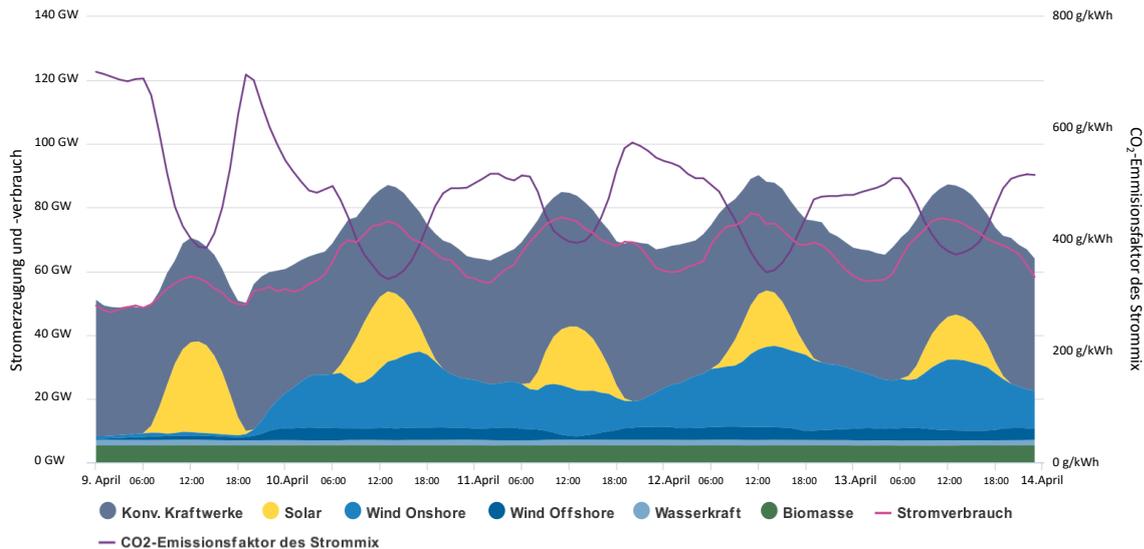


Abbildung 1.2: Darstellung der erzeugten und verbrauchten Energie an einigen exemplarischen Tagen im April 2016. Abgeändert entnommen aus [4].

belasten. Während sich Windgeschwindigkeiten eher langsam ändern und das Windrad durch die träge Masse des Rotors eine zusätzliche Pufferwirkung hat, geben Photovoltaikanlagen schnelle Leistungsschwankungen ungefiltert weiter, da der von Solarzellen erzeugte Strom direkt proportional zur einfallenden Beleuchtung ist [5]. In Abb. 1.3 sind die genannten Fluktuationen der Solarleistung im Tagesverlauf dargestellt.

Wolkenbewegungen und daraus resultierende Verschattungen sind somit der bedeutendste Faktor für die genannten schnellen Leistungsfluktuationen von Photovoltaikanlagen. Da die zunehmende Menge an Strom aus Photovoltaik durch diese Leistungsschwankungen die Netzstabilität gefährden kann, werden die vorgestellten Leistungsfluktuationen zunehmend zum Fokus wissenschaftlicher Analyse. Diese setzen bereits bei der solaren Einstrahlung an, also noch vor der Umwandlung von Licht in Strom in der Solarzelle. Als Bemessungsgröße wird der sogenannte *clear sky index* $Z = G(t)/G_{clear}$ eingeführt. Dieser spiegelt das Verhältnis der gemessenen Bestrahlung $G(t)$ zur theoretischen Bestrahlung G_{clear} bei klarem Himmel am entsprechenden geographischen Ort (Längen- und Breitengrad) [5] [6] [7] wider.

Wolkenbewegungen sind zufällige Prozesse, deren Auswirkungen sich bei größeren Photovoltaikanlagen durch Mittelung in der Gesamtleistung aufheben könnten – zumindest nach intuitivem Befinden. In einer umfassenden Studie wurde von Anvari et al. [5] gezeigt, dass durch eine Vergrößerung der Photovoltaikfläche zwar das sprunghafte Verhalten gedämpft wird, die Auswirkungen der Fluktuationen aber auch in landesweiten Installationen noch deutlich zu erkennen sind. Eine Studie von Wiemken et al. [8] hat die Leistung von 100 Photovoltaikanlagen, die sich über ganz Deutschland

verteilen, mit einer Zeitaufösung von fünf Minuten untersucht. Hier war zwar eine Glättung ersichtlich, die in der Praxis jedoch einen deutlichen Ausbau der Stromnetze erfordert. Nur dann können Leistungen über diese weite Entfernung gemittelt werden. Dieser Netzausbau ist teuer und sowohl politisch als auch gesellschaftlich umstritten.

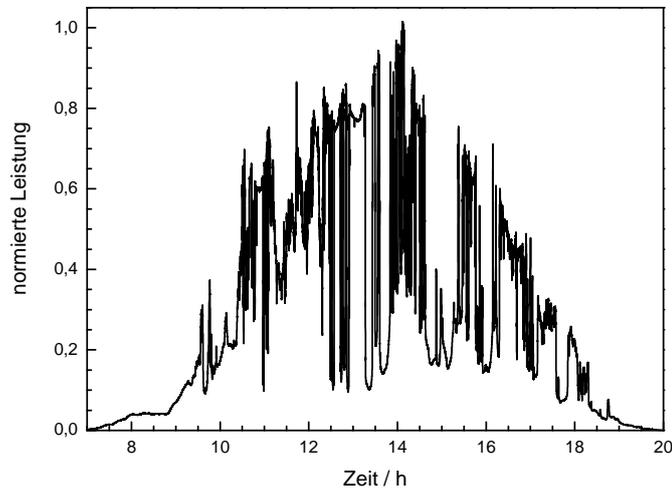


Abbildung 1.3: Leistungsfluktuationen einer Solarzelle, die durch Wolkenbewegung hervorgerufen wurden.

Einstrahlungsüberhöhungen

Die auf die Erde auftreffende Strahlungsleistung der Sonne beträgt 1367 W/m^2 und wird Solarkonstante genannt. Nach Durchlaufen der Erdatmosphäre erreichen davon noch ca. 850 W/m^2 die Erdoberfläche [9]. Dennoch kann der *clear sky index* Werte über 1 erreichen [6]. Die Einstrahlung von circa 1000 W/m^2 an völlig klaren Tagen kann an leicht bewölkten Tagen durch Lichtreflexion an Wolken auf bis zu 1300 W/m^2 ansteigen. Man spricht von Einstrahlungsüberhöhung (oder englisch *irradiance enhancement*) [10]. Diese Strahlungsüberhöhungen, die viel Energie enthalten, können oft nicht genutzt werden, da die Elektronik, insbesondere der Wechselrichter, einer Photovoltaikanlage nicht darauf ausgelegt ist, Leistungen über der Leistungskennzahl zu verarbeiten. Bei einer effizienten Speicherung dieser kurzen Überhöhungsfrequenzen durch einen elektrischen Kurzzeitspeicher könnten die Leistungsspitzen geglättet und zusätzlich genutzt werden.

Teilverschattung

Zusätzlich wird das Fluktuationsproblem verstärkt durch die Teilverschattung von Photovoltaikanlagen, d.h. durch die Verschattung einzelner Solarzellen oder Module. Diese erzeugen dann weniger Leistung als die mit ihnen in Reihe oder parallel verschal-

teten Module. Aufgrund der Verschaltung bricht die Gesamtstromdichte (bei Reihenschaltung) bzw. die Spannung (bei Parallelschaltung) zusammen. Man verliert somit nicht nur die Leistung einer einzelnen Solarzelle, sondern im Extremfall die Leistung der gesamten Anlage, solange eine Wolke mindestens eine der Solarzellen verschattet. Wenn der Anteil regenerativer Energien am Strommix erhöht wird, fallen die Probleme der fluktuierenden Energiequellen stärker ins Gewicht und können zu einer Destabilisierung des Stromnetzes führen [11]. Um die Stabilität eines Netzes mit 80 % erneuerbaren Energiequellen und somit eine zuverlässige Energieversorgung gewährleisten zu können, müssen Leistungsschwankungen geglättet werden. Während die zeitliche Verschiebung von Solarenergie mit Langzeitspeichern (Lithium-Ionen- oder Blei-Batterien) von Zeiten solarer Einstrahlung hin zu bewölkten Zeiten bzw. in die Nacht bereits kommerziell etabliert ist, werden Kurzzeitfluktuationen im Sekunden- bis Minutenbereich, die durch Wolkenbewegung am Himmel und die damit verbundene Verschattung der Solarzelle bedingt sind, noch nicht ausreichend beachtet.

Mögliche Lösungsansätze

Für die Glättung der schnellen Fluktuationen der Photovoltaikleistung wird in der Literatur der Einsatz von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLC von *electrical double layer capacitor*) diskutiert [12, 13], die tatsächlich die genannten Probleme mindern bzw. beheben können. Der auch Superkondensator genannte Speicher, der in seinem Aufbau einem klassischen Kondensator ähnelt, zeichnet sich durch eine hohe Leistungsdichte aus, bleibt aber in seiner Energiedichte hinter Batterien zurück. Bedingt durch hohe Zuverlässigkeit wird er in Notfallsystemen genutzt: Zum Öffnen von Flugzeugnottüren oder zum Schutz der Rotorblätter von Windkraftanlagen, die bei Sturm mit der Energie aus EDLCs aus dem Wind gedreht werden. Zusätzlich wird der EDLC in Hochleistungsanwendungen genutzt, beispielweise zur Gewinnung von rekuperativer Bremsenergie in Autos und Elektrobussen [14]. Zudem sind bereits erste große zentrale Speichereinheiten basierend auf EDLCs im Einsatz, um die Problemstellungen der schnellen Leistungsschwankungen regenerativer Energiequellen anzugehen [15]. Auch über eine direkte Integration von EDLCs in Solarzellen in Form eines integrierten Bauteils wird in der wissenschaftlichen Literatur berichtet [16–18]. Obwohl Energiespeichersysteme auf Basis von EDLCs bereits mit unterschiedlichen technischen Kenngrößen und Bauformen kommerziell erhältlich sind, verhindert der bisher im Vergleich zu Batterien hohe Preis (4500 EUR/kWh vs. 1000 EUR/kWh) einen breiteren Einsatz von EDLCs.

Neben der Einspeisung der stabilisierten solaren elektrischen Leistung in das Stromnetz, ist auch die Kombination eines EDLCs mit einem Langzeitspeicher für die Lastverschiebung vom Tag in die Nacht möglich. Der Langzeitspeicher wird hierbei aufgrund der nahezu konstanten elektrischen Leistung schonend ge- und entladen. Dadurch lässt sich der Langzeitspeicher bei gleichzeitiger Erhöhung der Lebensdauer kleiner dimensionieren. Dies verbessert sowohl die Wirtschaftlichkeit als auch die Umweltbilanz des Gesamtsystems.

In Japan wurde der Einsatz von EDLCs bereits in einem Nahverkehrssystem getes-

tet. Hierbei waren Straßenbahnen und Haltestellen mit EDLCs ausgestattet, die ausschließlich mit regenerativen Energiequellen wie Photovoltaik und Windkraft geladen wurden. Während des Halts wird der transportable EDLC von dem fest installierten geladen, was durch die hohe Leistungsdichte gewährleistet werden kann. In der entsprechenden Veröffentlichung von Kameya 2014 wurde ein *railcar* nur durch Solarenergie über die elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren an einem bewölkten Januartag neun Stunden lang betrieben [19].

Ingas und Admassie beschrieben 2014 die Anwendung von organischer Photovoltaik und biopolymerbasierten EDLCs für die Energieversorgung in Ländern Afrikas, in denen kein ausgebautes Stromnetz existiert [20]. Um den Menschen eine elektrische Versorgung zu eröffnen und langfristig zu gewährleisten, könnte man nach der Vision dieser Veröffentlichung mit Fabriken vor Ort druckbare organische Photovoltaikmodule und auf Holz basierende elektrochemische Doppelschichtkondensatoren herstellen, um eine dezentrale Stromversorgung aufzubauen. Zur unterbrechungsfreien Versorgung mit Energie müssen diese EDLCs allerdings bedeutend größer dimensioniert werden als zum Ausgleich von wolkenbedingten Leistungsfluktuationen notwendig ist. Dennoch benötigen auch diese mögliche Nischenanwendungen eine nähere Betrachtung der Kopplung von Solarzelle und EDLC.

1.2 Stand der Forschung und Technik

Zur Einordnung der vorliegenden Arbeit in den bereits vorhandenen Stand der Wissenschaft und Technik sowie zur Identifizierung der Forschungslücke wird im Folgenden ein Überblick über die existierende wissenschaftliche Literatur gegeben.

1.2.1 Kopplung von Solarzelle und elektrochemischem Doppelschichtkondensator

Die erwähnten Leistungsfluktuationen von Solarzellen und ihre Auswirkungen wurden bereits in einigen wissenschaftlichen Veröffentlichungen thematisiert [5, 6, 11]. Da – wie in Abb. 1.3 zu sehen – bei Solarzellen aufgrund von Wolkenbewegungen sehr viele Leistungsschwankungen auftreten, sollte ein Energiespeicher für ihre Glättung eine hohe Zyklenstabilität aufweisen. Aufgrund dessen bietet sich ein elektrochemischer Doppelschichtkondensator zur Stabilisierung der Leistung aus Solaranlagen an. Dies wurde sowohl mit Simulationen als auch in Modellversuchen bereits mehrfach untersucht [12, 13, 21–23]. Die vorgestellten Studien gehen davon aus, dass konventionelle Batterien diese schnellen Leistungsschwankungen nicht ohne erhebliche Einbußen ihrer Lebenszeit auffangen können. EDLCs hingegen könnten einen wichtigen Beitrag dazu leisten, regenerative Solarenergie in netzdienlicher Qualität zur Verfügung zu stellen. Bei der überwiegenden Mehrzahl der Studien handelt es sich um theoretische Betrachtungen und Simulationen, teilweise auch unter Einbezug von Windenergieanlagen. Zahedi [21] begründet zunächst, dass Solarzellen aufgrund fluktuierender Energieerzeugung in Kombination mit variablem Energiebedarf der Nutzer mit Speichern

gekoppelt werden sollten und schlägt eine Kopplung von Solarzelle, Batterie und EDLC vor, um die Einspeisung von Leistungsspitzen ins Stromnetz zu reduzieren. In dieser Veröffentlichung werden jedoch keine konkrete Zahlen oder Berechnungen angestellt. In den Publikationen von Lazarov [12] und van Voorden [22] werden Eigenschaften von kommerziell erhältlichen Solarzellen und EDLCs als separate Komponenten für Simulationen bzw. Berechnungen verwendet und so die Vorteile einer Kopplung von beiden Bauelementen aufgezeigt. Lazarov [12] konnte in der Simulation die Leistung von Solarmodulen für eine Zeit von wenigen 100s mit einem EDLC glätten. Für längere Fluktuationen würde laut seiner Veröffentlichung eine Batterie benötigt werden. Van Voorden [22] schlägt vor, die Energie- und Leistungsanforderungen von regenerativen Energiequellen mit verschiedenen Speichern zu bedienen. So koppelt er eine Batterie, um ausreichend Energie speichern zu können, mit einem EDLC, der für die Leistungsschwankungen der zu speichernden Solarleistung genutzt wird.

Anand [24] untersucht beide Bauteile in Simulation und Experiment. Der EDLC soll hier auf ein einzelnes Solarmodul angepasst werden und kann an dessen Rückseite installiert werden. Die benötigte Kapazität C des EDLCs wird berechnet über die Dauer der Beleuchtungsfluktuation t_d , die zwischen Millisekunden und wenigen Minuten variiert. Damit ergibt sich die Kapazität

$$C = \frac{t_d I}{\Delta V - (I R_{ESR})}, \quad (1.1)$$

mit dem gewünschten Strom I , dem Innenwiderstand R_{ESR} des EDLCs und ΔV als tolerierbarem Spannungsabfall beim Entladen des EDLCs. Im Experiment wird ein 80 W PV-Modul (18 V, 4,5 A) mit mehreren EDLCs von Maxwell (2,7 V, 350 F) stabilisiert, die zu einer EDLC-Bank von 18,5 V und 100 F verschaltet wurden. Laut Anand reagieren Inverter, MPP-Tracker¹ und Mikroinverter bei starken Leistungsfluktuationen nicht schnell genug und wählen deshalb den falschen Arbeitspunkt. Außerdem gibt es eine Spannung, unterhalb derer der MPP nicht mehr nachgeführt werden kann. Um sowohl die schnellen Leistungsänderungen als auch das Problem der Spannungsunterschreitung zu lösen, schlägt Anand zwei verschiedene Strategien unter Einbezug eines EDLCs vor. Im ersten Fall wird komplett auf die Versorgung durch den EDLC umgeschaltet, wenn der Strom der Photovoltaik einen selbstgewählten Schwellwert unterschreitet. Da die weiterhin erzeugte PV-Leistung so jedoch nicht genutzt werden kann, wird ein zweites, weiterentwickeltes Konzept vorgestellt. In diesem wird Leistung aus dem EDLC zusätzlich genutzt, wenn die PV-Leistung zu niedrig ist.

Eine wissenschaftlich interessante und herausfordernde Idee ist die integrierte Kopplung von Solarzelle und EDLC in einem gemeinsamen Bauteil. Der EDLC wird hier beispielsweise flächig unter der Solarzelle angebracht, wie in Abb. 1.4 schematisch aufgezeigt ist. Eine gemeinsame Kopplung von Solarzelle und EDLC in einem Bauteil wurde erstmals 2004 von der japanischen Gruppe um T. Miyasaka vorgestellt. Der sogenannte *photocapacitor* (von griech. *phōs* = Licht und engl. *capacitor* = Kondensator)

¹MPP: Punkt der maximalen Leistungsentnahme von Solarzellen, vgl. Kapitel 2.1

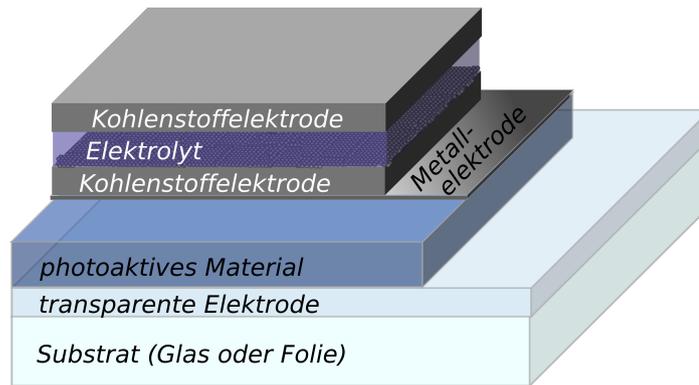


Abbildung 1.4: Schema einer möglichen integrierten Kopplung einer organischen Solarzelle und eines EDLCs zu einem *photocapacitor*. Der Lichteinfall in die Solarzelle erfolgt in diesem Bild von unten durch das transparent, aber leitfähig beschichtete Glas.

besteht aus einer Farbstoffsolarzelle (DSSC von *Dye-sensitized solar cell*), die auf zwei Schichten aus aktiviertem Kohlenstoff, getrennt durch einen Separator, aufgebracht ist [16]. Die Aktivkohle, welche die Elektrode des EDLCs darstellt, wurde mit einer Rakel direkt auf die mesoporöse, den Farbstoff enthaltende TiO_2 -Schicht aufgebracht. Mit dieser Kopplung aus DSSC und EDLC wurde nach der Ladung durch Bestrahlung mit 1000 W/m^2 eine Spannung von $0,45 \text{ V}$ erreicht. Das Bauteil hat eine spezifische Kapazität von $0,69 \text{ F/cm}^2$. Um den hohen inneren Widerstand zu verkleinern, wurde in einer Weiterentwicklung eine dritte Elektrode zwischen Photoelektrode und Gegenelektrode des *photocapacitors* genutzt, um den schnelleren Transfer von Ladungen zu ermöglichen [25]. Nach Murakami [25] wird der Spannungsabfall beim Entladen durch die zusätzliche Elektrode und den somit niedrigeren inneren Widerstand deutlich reduziert, was zu geringeren Verlusten führt. Dies spiegelt sich in einer höheren Spannung von $0,82 \text{ V}$ wider. Zudem konnte die Ladung von 211 mC/cm^2 auf 470 mC/cm^2 mehr als verdoppelt werden.

2010 stellte G. Wee einen *photocapacitor*, bestehend aus einer organischen Solarzelle (klassische P3HT:PC₆₀BM-Zelle mit der Effizienz $\eta=3,39\%$) und einem EDLC aus Kohlenstoffnanoröhren (CNT von engl. carbon nanotubes) und Polymer-Gel-Elektrolyt (PVA:H₃PO₄) vor [17].

Ein großer Vorteil dieser Kombination ist es, dass alle verwendeten Materialien aus entsprechenden Lösungen prozessiert und somit gedruckt werden können. Die Aluminiumelektrode der organischen Solarzelle beschichtete Wee mit einer CNT-Lösung, gefolgt von einer freistehenden Schicht Polymer-Gel-Elektrolyt und einer freistehenden CNT-Schicht. Der resultierende EDLC hatte eine Kapazität von $84,5 \text{ F/g}$ (gemessen mit Zyklischer Voltammetrie – siehe Kapitel 2.2 – bei einer Scanrate von 20 mV/s). Nach 70 s Beleuchtungszeit mit 1000 W/m^2 wurde der *photocapacitor* über einen $1 \text{ k}\Omega$ -Widerstand entladen, was zu einem maximalen Entladestrom von $0,6 \text{ mA}$ führte. Die Kapazität war im Vergleich zum separat vermessenen EDLC mit 28 F/g deutlich gerin-

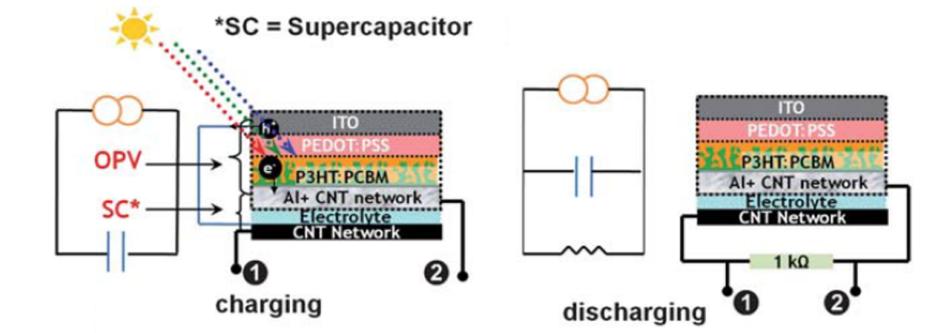


Abbildung 1.5: Schaltungen zum Laden und Entladen eines gekoppelten Bauteils aus Solarzelle und EDLC (hier bezeichnet als *supercapacitor*). Entnommen aus [17].

ger. Dies wurde damit begründet, dass die Solarzelle den EDLC nur bis zur Leerlaufspannung von ca. 0,6 V laden kann und somit die maximale Kapazität nicht erreicht wird. Zum Laden und Entladen wurden zwei unterschiedliche Schaltungen genutzt. Zum Laden über Lichteinfall wurden die beiden Bauteile in Serie geschaltet, zum Entladen über Lastwiderstand jedoch parallel (siehe Abb. 1.5). Eine Verbesserung der Ausnutzung des Spannungsfensters des EDLC wurde über eine Reihenschaltung von zwei Solarzellen realisiert.

2011 wurde von Skunik et al. [26] eine weitere Kopplung von DSSC (TiO_2 , Farbstoff N719) und elektrochemischem Doppelschichtkondensator mit PEDOT/CNT-Elektroden untersucht. Als Auftakt mehrerer Veröffentlichungen wurde hier nur der Ladeprozess des gekoppelten Systems betrachtet, in dem der *photocapacitor* für 2000 s bei einer Beleuchtung von 100 mW/cm^2 auf 0,2 V geladen wurde. In einer Studie von 2013 haben Skunik et al. [27] die bereits von Miyasaka vorgeschlagenen Konfigurationen mit zwei bzw. drei Elektroden verglichen. Die Solarzelle und der EDLC wurden von einer Schicht Silber als dritter Elektrode getrennt, die dazu dient, dass im Entlademodus nur der EDLC entladen wird und kein Strom rückwärts durch die Solarzelle fließt. Diese Konfiguration führt zu einer deutlich höheren erreichten Spannung im Lademodus (1,0 V vs. 0,2 V) und somit kann auch beim Entladen viel länger Energie aus dem EDLC entnommen werden (1800 s vs. 65 s). Der direkte Vergleich der beiden Konfigurationen wird dadurch erschwert, dass die DSSCs auf unterschiedlichen Farbstoffen basieren und dass die beiden EDLCs sich in Elektroden und Elektrolyt unterscheiden. Ein weiterer experimenteller Ansatz, Solarzelle und EDLC in einem Bauteil zu vereinen, wurde 2014 von A. S. Westover et al. [18] vorgestellt. Hierzu wurde von einer Solarzelle das Aluminium an der Rückseitenelektrode in einem Bad aus Kalilauge entfernt und durch elektrochemisches Ätzen mit Flußsäure eine poröse Siliziumphase erzeugt, damit diese als eine Elektrode eines EDLCs dienen kann. Ein Polymer-Gel-Elektrolyt auf PEO-Basis wurde aufgetragen und eine zweite identisch prozessierte poröse Silizium-Elektrode aufgebracht. Der EDLC hatte separat gemessen eine Kapazität von $0,14 \text{ F/m}^2$ bei einem Lade-/Entladestrom von $0,4 \mu\text{A/cm}^2$. Der Wechsel

zwischen voller Beleuchtung und Ausschalten des Lichtes zeigte eine Abflachung des Abfalls der Spannung bei einem konstanten Laststrom im Vergleich zur Referenzmessung ohne EDLC (siehe Abb. 1.6). In einer weiteren Veröffentlichung der gleichen Gruppe von 2015 [28] wird eine auf beiden Seiten poröse Siliziumelektrode gleichzeitig als Elektrode einer DSSC und eines EDLCs, der auf dem Polymer-Elektrolyten PEO-EMIBF₄ basiert, verwendet. Ein Separator sowie die zweite Elektrode wurden darauf aufgebracht. Die Veröffentlichung versteht sich als proof-of-concept für einen siliziumbasierten *photocapacitor*. Eine Übersicht der photo-wiederaufladbaren Energiespeicher, also Solarzellen mit verschiedenen Arten von Energiespeichern, wird sowohl von Chen [29] als auch von Schmidt gegeben [30].

Zusammenfassende Einschätzung

Alle dargestellten Untersuchungen stimmen darin überein, dass sich die von der Solarzelle erzeugte Leistung bei fluktuierender Beleuchtung durch den Einsatz von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren glätten lässt. In den Veröffentlichungen, in denen die Kopplung von Solarzelle und EDLC modular erfolgt, wird der EDLC so groß dimensioniert, dass er für mehrere Module genutzt werden kann. Der EDLC wird hier erst hinter den Inverter integriert, sodass der Inverter durch die Glättung der Leistung nicht kleiner dimensioniert werden kann. Dies wäre aber einer der wichtigen Vorteile des EDLCs, der die Leistungsspitzen durch Glättung reduzieren kann. Anand [24] schlägt daher eine Kopplung auf Solarmodulebene vor. Die Veröffentlichungen zum *photocapacitor* integrieren den EDLC sogar auf Zellebene ohne Elektronik zwischen den Bauteilen. In keiner dieser Veröffentlichungen wird die Solarzelle jedoch an dem Punkt maximaler Leistungsentnahme (vgl. Kapitel 2.1) betrieben. Es wird lediglich die Spannung ohne Verbraucher mit bzw. ohne Licht betrachtet. Bei der Kopplung mit einem Doppelschichtkondensator fällt die Spannung bei Verdunkelung der Solarzelle langsam ab, da Kapazität C und Widerstand R des EDLCs ein RC-Glied mit der Zeitkonstante $\tau = RC$ bilden [31]. Dieses bestimmt die Entladekurve eines Kondensators und sorgt somit für den langsamen Spannungsabfall bei der Kopplung von Solarzelle und EDLC. Zusätzlich wird auch in keiner der genannten Veröffentlichungen erwähnt, dass ein EDLC, der mit einer Solarzelle in einem integrierten Bauteil gekoppelt wird, einen veränderlichen Widerstand darstellt, der verhindert oder zumindest erschwert, dass die Solarzelle im Punkt ihrer maximalen Leistungsentnahme betrieben werden kann. In den Studien über integrierte Bauteile wurde auf diese übliche Betriebsweise einer Solarzelle überhaupt nicht eingegangen. Meistens wurde zudem zwischen der Lade- und Entladeverschaltung gewechselt – Laden in Reihenschaltung, Entladen über Widerstand in Parallelschaltung –, was unter realen Betriebsbedingungen nicht möglich ist.

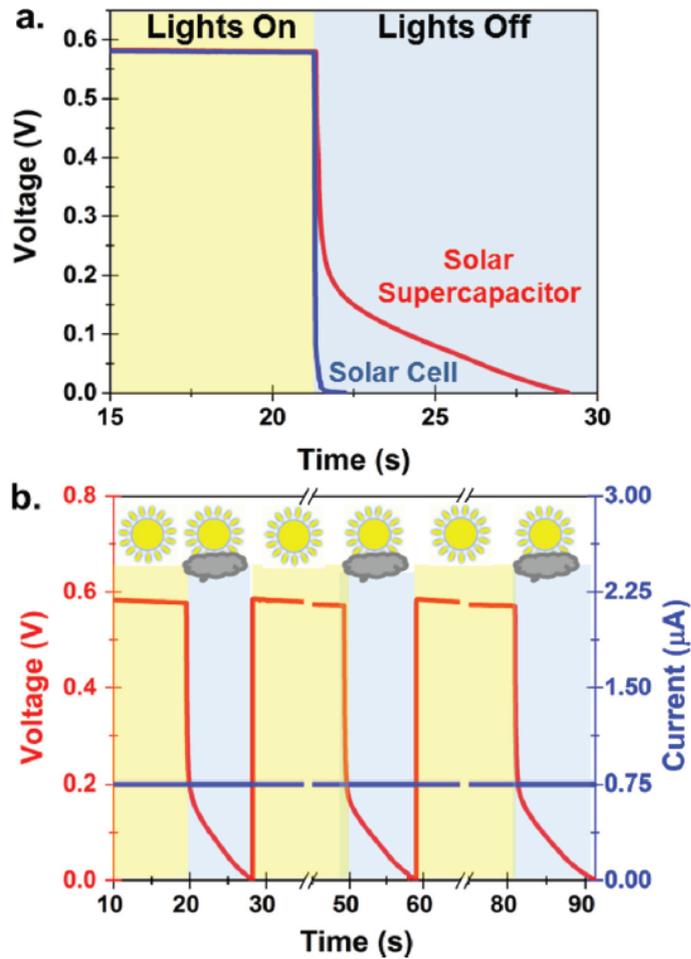


Abbildung 1.6: Messung einer Solarzelle und eines gekoppelten Systems aus Solarzelle und EDLC (hier bezeichnet als *solar supercapacitor*) bei wechselnder Beleuchtung. Der EDLC verzögert den Spannungsabfall sichtlich auf der vergrößerten Zeitskala in a). In b) ist für einen längeren Zeitausschnitt zusätzlich auch der Strom gezeigt. Entnommen aus [18].

1.2.2 Druckbare organische Photovoltaik

Im Hinblick auf die integrierte Kopplung in Form eines *photocapacitors* haben organische Solarzellen gegenüber Siliziumsolarzellen den Vorteil, dass sie flüssig prozessierbar und somit auch druckbar sind. Da sie auf einer Dünnschichttechnologie basieren, wird wenig Material benötigt, was eine kosteneffiziente Herstellung ermöglicht. In ihrer Effizienz und Lebensdauer bleiben sie hinter Siliziumsolarzellen jedoch zurück. Eine Prozessierung bei moderaten Temperaturen ist möglich, was zudem die Energieeffizienz erhöht. Organische Solarzellen können semitransparent hergestellt und auf Folie gedruckt werden, sodass sich ganz neue, auch mobile oder gebäudeintegrierte Anwendungsgebiete ergeben. Um zu einer kostengünstigen Produktion zu gelangen, müssen die Flüssigprozessiermethoden aus dem Labor (meist Rotationsbeschichtung oder Rakeln) auf einen massentauglichen Prozess wie Drucken mittels Rolle-zu-Rolle-Verfahren (R2R) überführt werden. Einen Überblick über die relevanten Produktionsverfahren von Ink-Jet-Druck über Tiefdruckbeschichtung bis hin zu Schlitzdüsenbeschichtung findet sich in einer Zusammenstellung von Frederik Krebs [32]. Vom selben Autor liegt auch eine Untersuchung organischer Photovoltaik unter realen Bedingungen vor [33]. Krebs bezeichnet die Polymer-Fulleren-Solarzellen [34–36] als die erfolgreichsten organischen Solarzellen. Die wichtigste Maßnahme zur Erhöhung der Effizienz ist laut Krebs das Koppeln von zwei Solarzellen mit unterschiedlichen Bandlücken zur Tandemsolarzelle. Die höchste hiermit erreichte Effizienz lag 2007 bei 6,5 % [37] und konnte 2018 auf 17,3 % gesteigert werden [38]. Nach Ameri et. al. [39] bietet sich bei organischen Solarzellen ein Tandem aus zwei Gründen besonders an. Zum einen werden aufgrund der geringen Ladungsträgermobilität sehr dünne aktive Schichten verwendet, wodurch nicht das gesamte einfallende Licht absorbiert werden kann. Zudem absorbieren organische Materialien anders als anorganische oft nur in einem schmalen Wellenlängenbereich, sodass die Kopplung zweier verschiedener Materialien einen Effizienzvorteil bietet. Das erste Beispiel großtechnischer Produktion von R2R-gedruckten organischen Solarzellen waren die Solarbäume [40] (siehe Abb. 1.7) auf der EXPO-Ausstellung 2015 in Mailand. Durch die Zusammenarbeit der Firma Merck Chemicals als Polymerhersteller und BELECTRIC OPV GmbH als Hersteller gedruckter organischer Solarzellen entstanden so mehr als 250 m² gedruckte, in Folie verkapselte Module mit einem Durchschnittswirkungsgrad von 4 %. Die Module bestehen aus jeweils 54 Solarzellen, gruppiert in jeweils neun in Serie geschalteten Zellen. Da somit gedruckte Photovoltaik bereits kommerziell erhältlich ist, wird im Rahmen dieser Arbeit experimentell nur die Druckbarkeit von EDLCs untersucht.

1.3 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein System aus einer Solarzelle als Energieerzeuger und einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator als Kurzzeitspeicher zu erforschen und die damit erzielbare Glättung natürlicher Leistungsschwankungen im Bereich von Sekunden und Minuten zu evaluieren. Gegenstand der Arbeit ist hierbei



Abbildung 1.7: Fotos der Solarbäume aus gedruckter organischer Photovoltaik auf der EXPO 2015 in Mailand. Entnommen aus [41] aufgerufen am 22.02.2019. (links) und [40] (rechts).

ein integriertes System, das sich dadurch auszeichnet, dass keine Elektronik in Form eines Wechselrichters zwischen Solarzelle und EDLC vorhanden ist.

Diese integrierte Kopplung von Solarzelle und EDLC wurde in der Literatur schon mehrfach gezeigt. Es bestehen jedoch einige offene Fragen. So ist eine grundlegende Untersuchung des Betriebs im realen Anwendungsfall nötig, da auch das gekoppelte System im Punkt der maximalen Leistungsentnahme betrieben werden sollte, um Energieverluste zu vermeiden. Dieser Ansatz betrifft alle Formen der Kopplung, die auf einen Wechselrichter verzichten, auch wenn beide Bauteile hierbei modular gekoppelt sind. Einen Schritt weiter geht die Kopplung der beiden Komponenten in einem Bauteil, beispielsweise in einem Schichtaufbau, bei dem unter die Solarzelle die Schichten des EDLCs beispielsweise durch einen Druckprozess aufgebracht werden. Die Machbarkeit dieser Integrationsart hängt stark von der Prozessierbarkeit und Stabilität der Komponenten ab. Auch diese beiden Fragestellungen wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht. Die vier Ergebniskapitel 4 - 7 dieser Arbeit widmen sich den genannten wichtigen Kriterien für die integrierte Kopplung, um mit EDLCs die fluktuierende Leistung aus Solarzellen zu stabilisieren.

Hierzu wurden wichtige Randbedingungen der Kopplung dieser beiden Bauteile zum einen separat, zum anderen auch in einem integrierten Bauteil untersucht. Für druckbare Polymer-Gel-Elektrolyte wurde einerseits die geeignete Prozessierung zu elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren, andererseits ihre Stabilität gegenüber den beiden Umwelteinflüssen Temperatur und Feuchtigkeit untersucht. Detaillierte Informationen über die naturbedingten Leistungsfluktuationen von Solarzellen konnten durch eine zeitlich hoch aufgelöste Messung der Leistung mehrerer organischer Solarzellen über einen Zeitraum von zwei Jahren gewonnen und analysiert werden. Sowohl in Simulationen als auch in Messungen wurden Betriebsstrategien für das gekoppelte System getestet und hinsichtlich Glättung der Leistung und Menge der erzeugten Energie verglichen.

2 Grundlagen

2.1 Solarzellen

Solarzellen wandeln Licht in Strom um und sind somit eine Möglichkeit, Energie aus regenerativen Quellen zu erzeugen. Inzwischen gibt es eine Vielzahl von verschiedenen Technologien und Materialien. Allen gemeinsam ist jedoch der zugrundeliegende physikalische Prozess, nämlich der sogenannte photovoltaische Effekt [42], der im Grunde dem inneren photoelektrischen Effekt entspricht. Hierbei werden von den im Halbleitermaterial absorbierten Photonen Elektron-Loch-Paare erzeugt, die dann als getrennte Ladungsträger zu den Elektroden abgeführt werden und den sogenannten Photostrom bilden.

Die Effizienz einer Solarzelle gibt an, welcher Anteil der eingestrahnten Lichtleistung in elektrische Leistung umgewandelt wird. Von fundamentaler Bedeutung ist hierfür die Bandlücke des Halbleitermaterials. Von Photonen angeregte Elektronen nehmen beim Übergang ins Leitungsband die Energie der Bandlücke auf. Bei kleiner Bandlücke geht deshalb viel Energie der Photonen verloren, bei großer Bandlücke können viele Photonen nicht zur Stromerzeugung beitragen, da ihre Energie, die sie an das Elektron abgeben können, nicht ausreicht, um das Elektron über die Bandlücke in das Leitungsband zu heben. Shockley und Queisser [43] berechneten als optimale Bandlücke 1,34 eV, mit der sich die maximale Effizienz von 33,2% erreichen lässt. Man spricht vom Shockley-Queisser-Limit für die Effizienz von Solarzellen. Eine Erhöhung der Effizienz ist beispielsweise möglich, indem zwei Solarzellen mit unterschiedlichen Absorptionsspekten im Schichtaufbau als Tandemsolarzelle genutzt werden [37–39]. Auch die Rückseitenverspiegelung, durch die Licht zurück in das aktive Material geworfen wird, sowie die Nanostrukturierung der Oberfläche [44] steigern die Effizienz. Abbildung 2.1 zeigt einen zeitlichen Überblick über die höchsten erreichten Effizienzen aller bekannten Fertigungstechnologien und Materialklassen im Labormaßstab.

Simulation von Solarzellen

Eine Solarzelle kann als Diode mit einem Serienwiderstand R_s und einem Parallelwiderstand R_p parallel zu einer Stromquelle, deren sogenannter Photostrom I_{PV} direkt proportional zum einfallenden Licht ist, betrachtet werden. Das Ersatzschaltbild ist in Abb. 2.2 gezeigt [46]. Die Simulation von Solarzellen beruht im Wesentlichen auf der Shockleygleichung. Wieviel Strom eine Solarzelle liefert, hängt neben Materialpa-

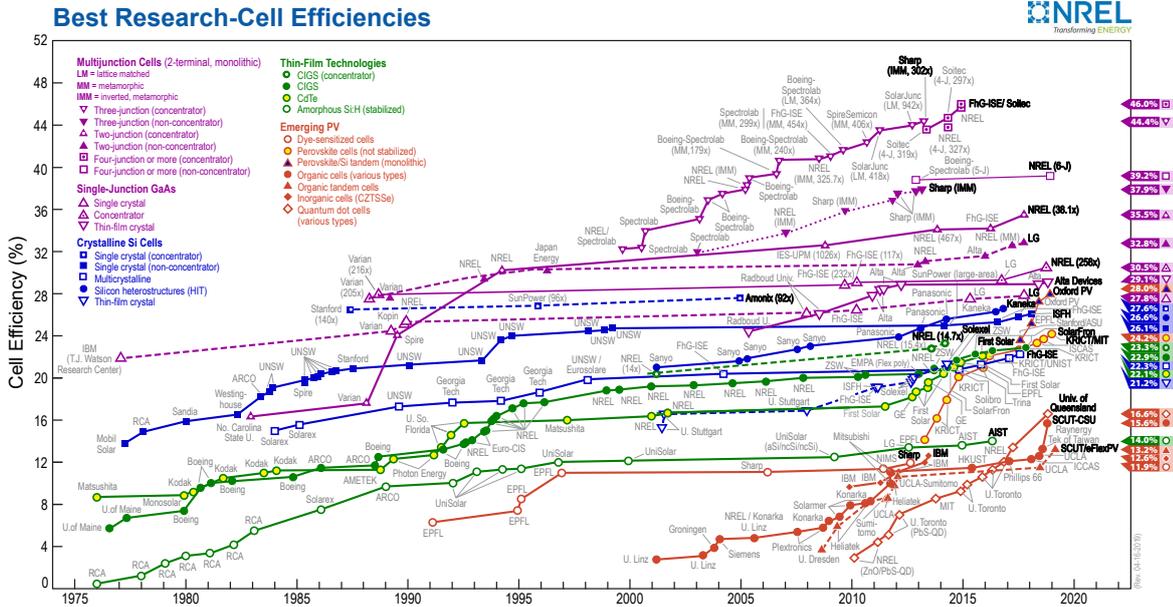


Abb. 2.1: Rekorderffizienzen aller Zelltechnologien im zeitlichen Verlauf, zusammengestellt vom National Renewable Energy Laboratory [45].

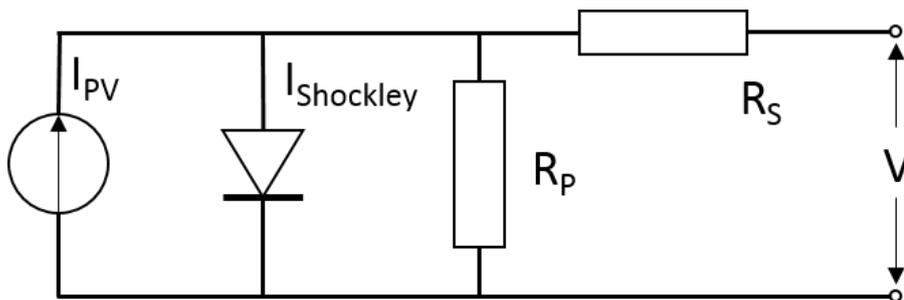


Abb. 2.2: Ersatzschaltbild einer Solarzelle. Gezeigt sind der beleuchtungsabhängige Photostrom I_{PV} , der Shockleystrom $I_{Shockley}$ durch die Diode, sowie Serien- und Parallelwiderstand R_s bzw. R_p der Solarzelle.

rametern auch von der Temperatur T und der angelegter Spannung V ab [46, 47]:

$$I = I_{PV} - I_{Shockley} = I_{PV} - I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{\alpha kT}\right) - 1 \right], \quad (2.1)$$

$$I = I_{PV} - I_{Shockley} = I_{PV} - I_0 \left[\exp\left(\frac{V + R_s \cdot I}{\alpha V_t}\right) - 1 \right] - \frac{V + R_s \cdot I}{R_p} \quad (2.2)$$

mit dem Strom I_{PV} , der von der Beleuchtung bzw. der Anzahl einfallender Photonen abhängt und von der Temperatur beeinflusst wird, dem Strom $I_{Shockley}$ aus der Shockley-Dioden-Gleichung und dem Leckstrom I_0 der Solarzelle. In der Gleichung bezeichnet q die Elektronenladung, k die Boltzmannkonstante und α den Idealitätsfaktor der Solarzelle. Gleichung (2.1), die idealisierte Shockleygleichung, wird in Gleichung (2.2) durch den zusätzlichen Einfluss des Serienwiderstands R_s und des Parallelwiderstands R_p ergänzt, die in Abb. 2.2 abgebildet sind. V_t steht hierbei für die thermische Spannung. Bei der Temperatur von 25 °C, die in allen Simulationen konstant gehalten wurde, gilt

$$I_0 = \frac{I_{sc}}{\exp\left(\frac{V_{oc}}{V_t \alpha}\right) - 1}. \quad (2.3)$$

Die Leerlaufspannung der Solarzelle ist hier mit V_{oc} (für *open circuit*) und der Kurzschlussstrom mit I_{sc} (für *short circuit*) benannt. Der Einfluss der Temperatur kann über Temperaturkoeffizienten in die Simulation eingebracht werden, was in Alsadi et al. [46] dargestellt ist. Der Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der angelegten Spannung V ist ohne Beleuchtung in Abb. 2.3 und mit Beleuchtung in Abb. 2.4 gezeigt. Durch Wahl des Serien- und des Parallelwiderstands R_s bzw. R_p können verschiedene Solarzellentypen simuliert werden.

Charakterisierung durch Strom-Spannungs-Kennlinien

Zur grundlegenden experimentellen Charakterisierung von Solarzelle bieten sich die sogenannten Strom-Spannungs-Kennlinien an. Hierbei wird bei einer linearen Spannungsrampe der resultierende Strom gemessen. Abbildung 2.3 zeigt eine solche Kennlinie ohne Beleuchtung. Die Bereiche, die durch die Widerstände R_s bzw. R_p dominiert werden und somit vom idealen Diodenverhalten abweichen sind gekennzeichnet. Unter der Beleuchtung von 1000 W/m² können anhand der Kennlinie (siehe Abb. 2.4) die grundlegenden Parameter zur Charakterisierung der Solarzelle bestimmt werden. Kurzschlussstromdichte I_{sc} und Leerlaufspannung V_{oc} entsprechen den beiden Achsenabschnitten der Strom-Spannungs-Charakteristik. Des Weiteren kann über Multiplikation von Strom und Spannung die Leistung der Solarzelle berechnet werden. Es ergibt sich ein Leistungsmaximum, der sogenannte MPP (vom englischen *maximum power point*). Eine Solarzelle sollte nach Möglichkeit immer im MPP betrieben werden, da durch Verschiebung des Arbeitspunktes Energie verloren geht. Der Betrieb im MPP wird in der Anwendung durch sogenannte MPP-Tracker gewährleistet. Aus der Span-

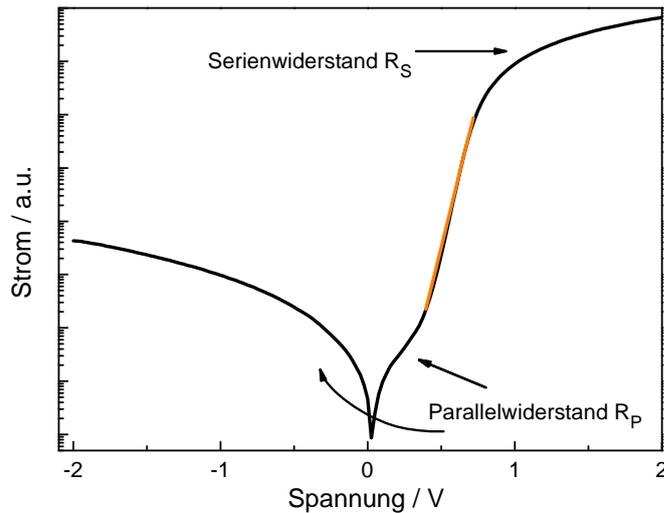


Abb. 2.3: Strom-Spannungs-Kennlinie ohne Beleuchtung in halblogarithmischer Darstellung. Das orange dargestellte Diodenverhalten der Solarzelle wird vom Serien- und Parallelwiderstand beeinflusst (siehe Ersatzschaltbild Abb. 2.2).

nung V_{MPP} und dem Strom I_{MPP} am MPP kann für die eingestrahelte Lichtleistung P_L die Effizienz η der Solarzelle berechnet werden:

$$\eta = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{P_L}. \quad (2.4)$$

Das ohmsche Gesetz

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.5)$$

macht deutlich, dass eine Verschiebung des Arbeitspunktes auf der Strom-Spannungs-Kennlinie durch Variation des angelegten Lastwiderstandes erfolgen kann. Dieser Zusammenhang wird bei der Kopplung von Solarzellen mit elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren eine wichtige Rolle spielen.

2.2 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren

Der elektrochemische Doppelschichtkondensator (EDLC von engl. *electrical double layer capacitor*) besteht im Wesentlichen aus zwei durch einen Separator elektrisch getrennten Elektroden und einem Elektrolyten. Im Gegensatz dazu haben herkömmliche Kondensatoren zwischen den Elektrodenplatten ein Dielektrikum an Stelle des Elektrolyten.

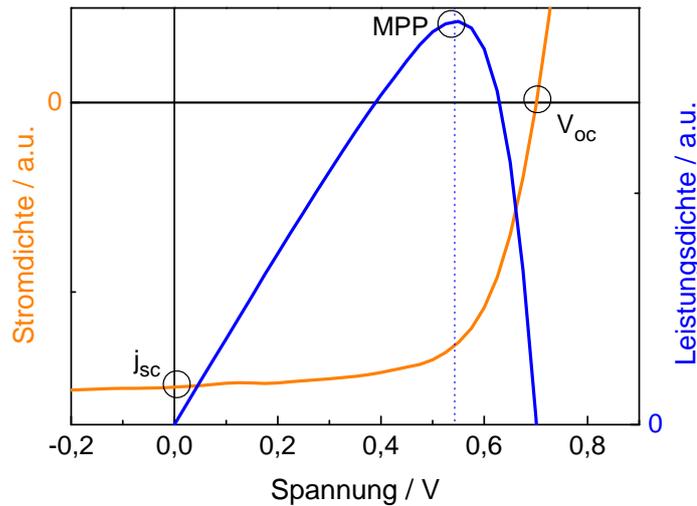


Abb. 2.4: Strom-Spannungs-Kennlinie (orange) und entsprechende Leistung (blau) einer Solarzelle. Gekennzeichnet sind Leerlaufspannung V_{oc} , Kurzschlussstromdichte I_{sc} und der *Maximum Power Point* (MPP).

Ladungsspeicherung in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren

Eine wichtige Kenngröße zur Charakterisierung von Energiespeichern ist die Kapazität C . Diese gibt an, wieviel Ladung Q bei einer angelegten Spannung V gespeichert werden kann:

$$C = \frac{Q}{V}. \quad (2.6)$$

Im idealen Kondensator ist die Kapazität spannungsunabhängig und somit konstant. Betrachtet man die Gleichung für die Kapazität C eines Plattenkondensators

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

mit der relativen Permittivität ϵ_r , der Permittivität des Vakuums ϵ_0 , der Fläche A der Kondensatorplatten und ihrem Abstand d zueinander, so ist offensichtlich, dass die Kapazität für kleineren Plattenabstand und/oder größere Plattenfläche ansteigt. Im EDLC ist für die Kapazität jedoch nicht der Abstand der beiden Elektroden verantwortlich, sondern der Abstand zur sogenannten Doppelschicht, die aus an der Elektrode angelagerten Ionen besteht.

Modelle der Doppelschicht

Geladene Teilchen in einem polaren Lösungsmittel bewirken eine elektrische Kraft

auf die Dipole im Lösungsmittel. Diese lagern sich in geordneter Struktur an die Ionen an. Man spricht von einer Solvathülle, im Falle von Wasser von einer Hydrathülle. Beim Anlegen einer Spannung an die Elektroden werden die solvatisierten Ionen im Elektrolyten durch elektrostatische Kräfte zur entgegengesetzt geladenen Elektrode hinbewegt. Der Abstand zwischen Elektrode und Doppelschicht, welcher hier als Plattenabstand betrachtet werden kann, entspricht dem halben Radius des solvatisierten Ions und liegt für wässrige Elektrolyte dementsprechend in der Größenordnung von 0,1 nm [48]. Eine ausführliche Darstellung der verschiedenen Modelle der Doppelschicht in historischer Reihenfolge wurde von Conway [49] zusammengestellt. In der ersten Beschreibung 1879 ließ von Helmholtz [50] die thermische Fluktuation noch unbeachtet, so dass die angelagerten Ionen als starre Schicht betrachtet wurden. Sein Modell wurde deshalb unabhängig voneinander von Gouy [51] und Chapman [52] weiterentwickelt und theoretisch durch Debye und Hückel [53] in der nach beiden Wissenschaftlern benannten Debye-Hückel-Theorie beschrieben. Die in der Gouy-Chapmann-Doppelschicht als Punktladungen betrachteten Ionen können sich beliebig nahe an die Elektrode anlagern, was zu deutlich überschätzten Kapazitäten führt. Deshalb fügte Stern [54] in einer weiteren Überarbeitung die Modelle von von Helmholtz und Gouy-Chapman zusammen. Den Ionen weist er eine endliche Größe zu, nämlich die Größe der Solvathülle, sodass leicht zu definieren ist, wie groß der Bereich angelagerter Ionen ist. Dieser entspricht der starren Helmholtzschicht aus dem gleichnamigen Modell. Grahame [55] führte zusätzlich zu der äußeren Helmholtzschicht C_a , die aus solvatisierten Ionen besteht und der diffusen Schicht C_{diff} noch die innere Helmholtzschicht C_i ein, die aus Molekülen des Lösemittels besteht. In Abb. 2.5 sind die verschiedenen Bereiche der Doppelschicht schematisch dargestellt. Jeder einzelne Bereich hat eine Kapazität, sodass sich die Gesamtkapazität der Doppelschicht aus der inversen Addition der Einzelkapazitäten errechnet.

Ersatzschaltbild

Zur Simulation von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren wurde im Rahmen dieser Arbeit das vereinfachte Ersatzschaltbild nach Randles [57] herangezogen. Zusätzlich zur Kapazität finden sich hier ein Serienwiderstand R_s , der sich aus den Kontaktwiderständen zwischen Elektrode und Elektrolyt bzw. Stromabnehmer sowie dem Widerstand des Elektrolyten zusammensetzt, sowie ein Parallelwiderstand R_p , der z.B. bei punktuellen Kurzschlüssen zwischen den Elektroden zu einem Leckstrom führt. Das Randles-Ersatzschaltbild ist in Abb. 2.6 abgebildet. Der Einfluss der Widerstände auf den spannungsunabhängigen Strom einer idealen Kapazität bei ansteigender Spannung ist hier ebenfalls dargestellt.

Aktivmaterialien für Elektroden

Um zur Ausbildung der Doppelschicht eine möglichst große Oberfläche zur Verfügung zu stellen, werden Elektroden aus porösen Materialien mit gut zugänglichen Oberflächen von bis zu 3000 m²/g genutzt [31]. Schon eine Oberfläche von 1000 m²/g liefert

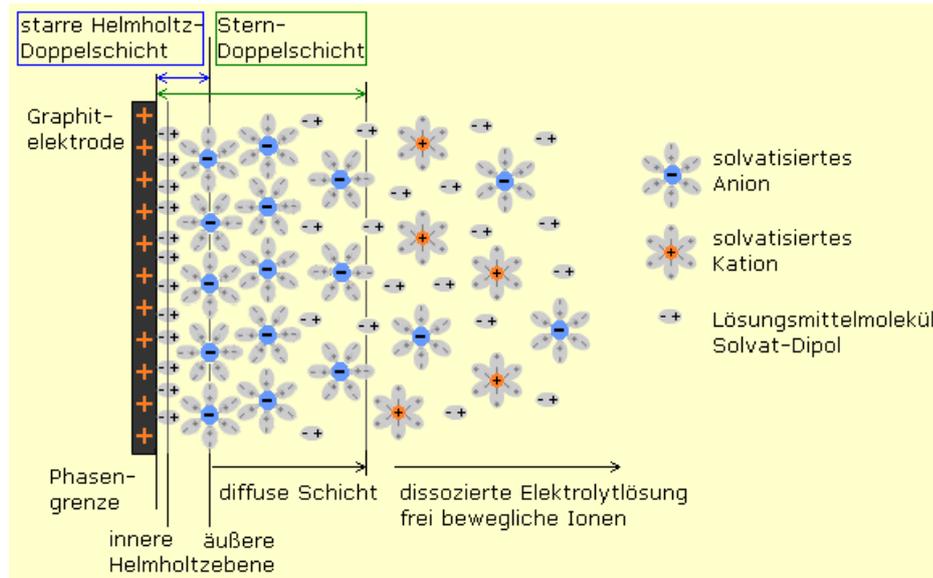


Abb. 2.5: Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht: Dargestellt ist zum einen die Helmholtzdoppelschicht, zum anderen das Sternmodell, das zusätzlich die diffuse Doppelschicht enthält. Auch die innere und äußere Helmholtzschicht nach Grahame ist eingezeichnet. Entnommen aus [56].

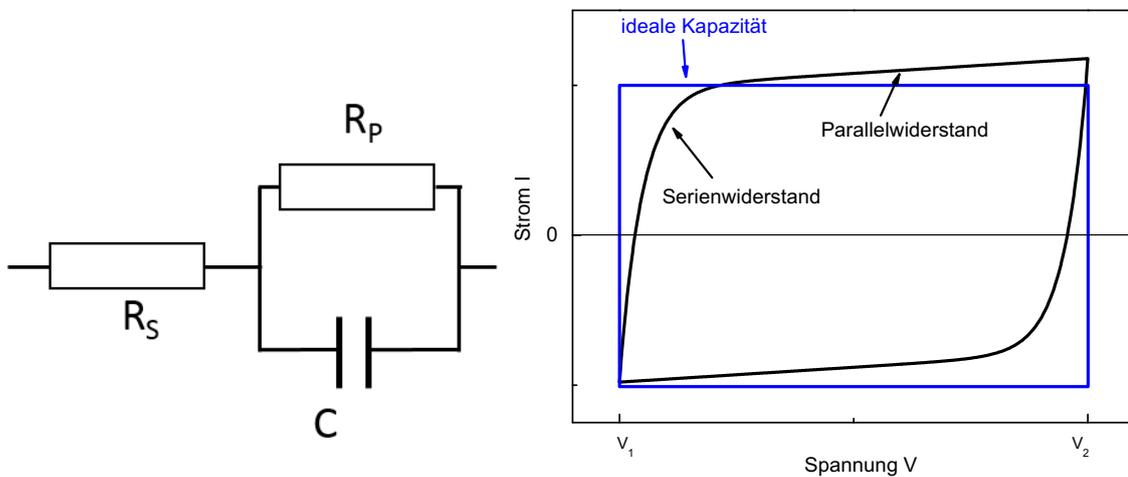


Abb. 2.6: Links: Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators bestehend aus einer idealen Kapazität C sowie je einem Serien- bzw. Parallelwiderstand R_s bzw. R_p , rechts: Einfluss der Widerstände auf den Strom bei ansteigender Spannung im Vergleich zu einer reinen Kapazität ($R_s = 0$ und $R_p = \infty$).

mit einer Kapazität von $25 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ eine theoretisch erreichbare Kapazität von 250 F/g [49]. Als Elektrodenmaterial werden aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberflächen oft Kohlenstoffe eingesetzt [58–60], wie beispielsweise aktivierter Kohlenstoff [61], Kohlenstoffaerogele [62, 63], Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes CNT*) [17, 64, 65], *carbide derived carbon (CDC)* [66], Graphen [67] oder auch Graphenoxid [68]. Metalloxide wie Rutheniumoxid RuO_2 oder Manganoxid MnO_2 [69] auf der Elektrodenoberfläche führen zu hohen Kapazitäten, sogenannten Pseudokapazitäten, die auf elektrochemischen Reaktionen, nämlich Reduktions-Oxidations-Prozessen beruhen. Da sie aber eine geringe Leitfähigkeit aufweisen, werden die Metalloxide beispielsweise als Beschichtung auf Kohlenstoffe aufgetragen, um leistungsfähige Elektroden herzustellen [70]. Die Zyklenstabilität von Pseudokapazitäten ist durch die Reversibilität von chemischen Reaktionen im Vergleich zu der von EDLCs geringer.

Elektrolytmaterialien

Die Wahl des Elektrolyten beeinflusst das Verhalten des EDLCs auf verschiedene Arten: einerseits wird die Leistungsdichte des EDLCs wesentlich dadurch bestimmt, wie schnell die Ionen des Elektrolyten zur Elektrode transportiert werden können, was maßgeblich durch die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten bedingt ist. Andererseits wird die massenspezifische Kapazität durch die Nutzung eines möglichst großen Anteils der zur Verfügung stehenden Elektrodenoberfläche bedingt, was u.a. auf Zugänglichkeit der Elektrodenporen für den Elektrolyten sowie dessen Benetzungsverhalten zurückzuführen ist. Es steht eine Vielzahl möglicher Elektrolyte zur Auswahl: Wässrige Elektrolyte zeichnen sich durch ihre hohe ionische Leitfähigkeit bis zu 1 S/cm [31], niedrige Kosten, kleine Durchmesser der solvatisierten Ionen und hohe Dielektrizitätskonstanten aus. Die Zersetzungsspannung von Wasser bei $1,23 \text{ V}$ beschränkt jedoch ihre Spannungsfenster und somit ihre Energiedichte (vgl. Gleichung 2.8). Größere Spannungsfenster erhöhen die Energiedichte des EDLCs und werden z.B. von organischen Elektrolyten erreicht (ca. $2,7 \text{ V}$ - $2,8 \text{ V}$ [31]), diese sind aber teuer und haben eine geringe ionische Leitfähigkeit (z.B. zwischen 15 und 56 mS/cm in [73]). Zudem zählen Flammbarkeit und Giftigkeit zu ihren Eigenschaften. Ionische Flüssigkeiten als weitere kostenintensive Variante erreichen Spannungsfenster bis $3,5 \text{ V}$, ihre ionische Leitfähigkeit von 2 bis 10 mS/cm [73] ist allerdings gering.

Inzwischen werden aus Sicherheitsaspekten Polymer-Gel-Elektrolyte in verschiedenen Energiespeichern wie in Lithium-Ionen-Batterien, Brennstoffzellen und eben auch in EDLCs genutzt. Diese bestehen aus einer Polymermatrix, in die eine ionenleitfähige Phase, wie zum Beispiel eine wässrige Lösung eingebunden wird. Die Leitfähigkeit eines Polymer-Gel-Elektrolyten ist im Vergleich zu einem Flüssigelektrolyten niedriger und sinkt mit steigender Zugabe von Polymer [74, 75]. Als ionische Leitfähigkeit wurde für die in dieser Arbeit verwendeten Polymer-Gel-Elektrolyte Polyvinylalkohol/Phosphorsäure $4,1 \text{ mS/cm}$ und für Polyvinylalkohol/Schwefelsäure $5,2 \text{ mS/cm}$ mit je $0,02 \text{ mol}$ Säure pro 1 g PVA gemessen, während reiner Polyvinylalkohol eine ionische Leitfähigkeit von $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mS/cm}$ aufweist [76]. PVA und KOH erreichen in geeignetem Massenverhältnis bis zu $0,85 \text{ mS/cm}$ [75]. Die Transportprozesse sind noch nicht

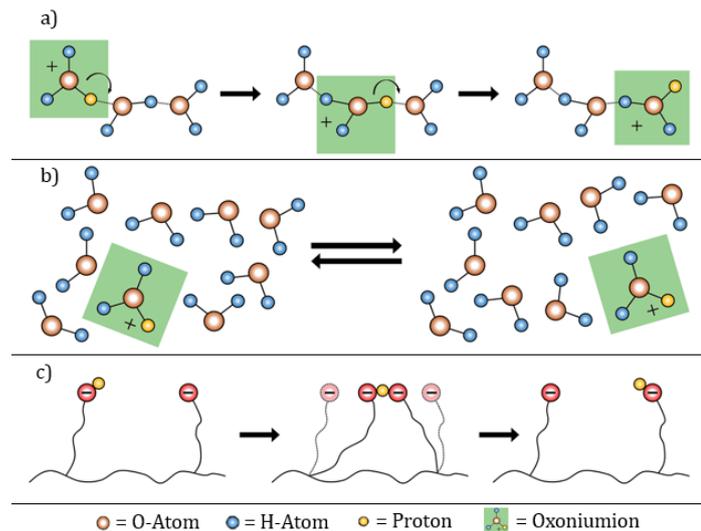


Abb. 2.7: Darstellung der verschiedenen Leitungsmechanismen in Polymer-Gel-Elektrolyten: a) Grotthuss-Mechanismus, b) Diffusion, c) Transport über Seitenketten. Geänderte Version entnommen aus [71], Originalabbildung aus [72].

eindeutig geklärt. Golodnitsky [77] behandelte in einem Review den Lithium-Transport in Polyethylenoxid (PEO), insbesondere im Hinblick auf die Glasübergangstemperatur. Für protonenleitende Polymer-Gel-Elektrolyte, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, schlugen Gao und Lian [72] in ihrem Review mehrere mögliche Transportmechanismen vor, die schematisch in Abb. 2.7 gezeigt sind und im Folgenden beschrieben werden. Die Protonenleitung in Polymer-Gel-Elektrolyten setzt die Anwesenheit von Wasser voraus, weshalb die Bauteile unterhalb der Siedetemperatur von Wasser $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden sollten, und beruht im Wesentlichen auf drei Mechanismen. Der Grotthuss-Mechanismus [78] gibt Protonen oder Hydroxidionen sehr schnell weiter, indem Wasserstoffbrückenbindungen getrennt und neu verknüpft werden. Die Protonen hüpfen also von einem hydrolysierten ionischen Platz zum nächsten. Aufgrund der geringen Aktivierungsenergie dieser Hüpfprozesse von wenigen kJmol^{-1} und der hohen Protonenbeweglichkeit findet der Protonenhüpftransport hauptsächlich in Systemen mit starken Wasserstoffbrückenbindungen statt. Beim Diffusionsprozess bindet sich das Proton an Lösungsmittelmoleküle (hier: Wasser) und diffundiert (hier: als H_3O^+ -Ion) getrieben durch den Gradienten der Protonenkonzentration. Dies funktioniert deutlich langsamer als der Grotthuss-Mechanismus und kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Wassermolekülen gehemmt werden. Oberhalb der Glasübergangstemperatur können sich in der amorphen Phase auch Polymerseitenketten bewegen und so den Abstand zum Protonentransport untereinander verringern. Eine möglichst niedrige Glasübergangstemperatur wird deshalb in der Literatur als Kriterium für die Auswahl eines Polymers für Polymer-Gel-Elektrolyten mit höherer Leitfähigkeit genannt [79]. Dieser Mechanismus liegt bei Raumtemperatur für die in dieser Arbeit verwendeten Polymer-Gel-Elektrolyte nicht vor, da die

Glasübergangstemperatur für PVA bei ungefähr 90 °C liegt [80]. Die Leitfähigkeit von PVA-basierten protonenleitenden Elektrolyten ist deutlich temperaturabhängig [80, 81]. Die Protonenleitfähigkeit nimmt sowohl mit der Temperatur als auch mit der relativen Feuchtigkeit der Umgebung zu. Bei konstanter Temperatur werden Protonen bei hohen relativen Feuchten über den Grotthuss-Mechanismus transportiert, bei niedrigen relativen Feuchten mittels Diffusion. Bei steigenden Temperaturen überwiegt immer mehr die Diffusion den Protonentransport, da Wasserstoffbrückenbindungen zerstört werden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Polymer-Gel-Elektrolyten dient das Polymer als Matrix für einen anorganischen Protonenleiter [72], nämlich Phosphor- und Schwefelsäure. Polymere wie Polyvinylalkohol [82], die viel Wasser absorbieren können, werden auch Hydrogele genannt [83].

Abgrenzung zu anderen Energiespeichern

Die Speicherung von Ladung im EDLC erfolgt, im Gegensatz zu Batterien, bei denen ein Ladungstransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode stattfindet, durch einen rein elektrostatischen Prozess. Chemische Reaktionen, wie beispielsweise Redoxreaktionen, sind langsamer als elektrostatische Prozesse. Deshalb erzielen Doppelschichtkondensatoren im Vergleich zu Batterien deutlich höhere massen- oder auch flächenspezifische Leistungen bzw. Leistungsdichten. Leistungs- und Energiedichten von elektrischen Speichern werden im sogenannten Ragone-Plot (siehe Abb. 2.8) verglichen. EDLCs zeichnen sich durch eine höhere Energiedichte als Elektrolytkondensatoren aus, die jedoch hinter der von Batterien zurückbleibt. Die diagonalen Linien im Ragone-Plot deuten an, wie schnell jeweils vollständig ge- bzw. entladen werden kann. EDLCs liegen hier im Sekunden- bis Minutenbereich. Die Energie E und die Leistung P eines Kondensators hängen beide quadratisch von der maximalen Spannung V ab:

$$E = \frac{1}{2}CV^2, \quad (2.7)$$

$$P = \frac{V^2}{4R_{ESR}} \quad (2.8)$$

mit dem inneren Widerstand R_{ESR} und der Kapazität C [66]. Eine Erhöhung des Spannungsfensters, beispielsweise durch Wahl eines geeigneten Elektrolyten, wird deshalb angestrebt. Die Zeitkonstante $\tau = R_{ESR}C$ als Produkt aus innerem Widerstand und Kapazität bestimmt die Lade-/Entladegeschwindigkeit und somit die Leistung des EDLCs. Hier kann eine Verbesserung erreicht werden, wenn der innere Widerstand R_{ESR} reduziert werden kann, indem Kontaktwiderstände zwischen Elektroden und Elektrolyt bzw. Elektroden und Stromabnehmern verringert werden.

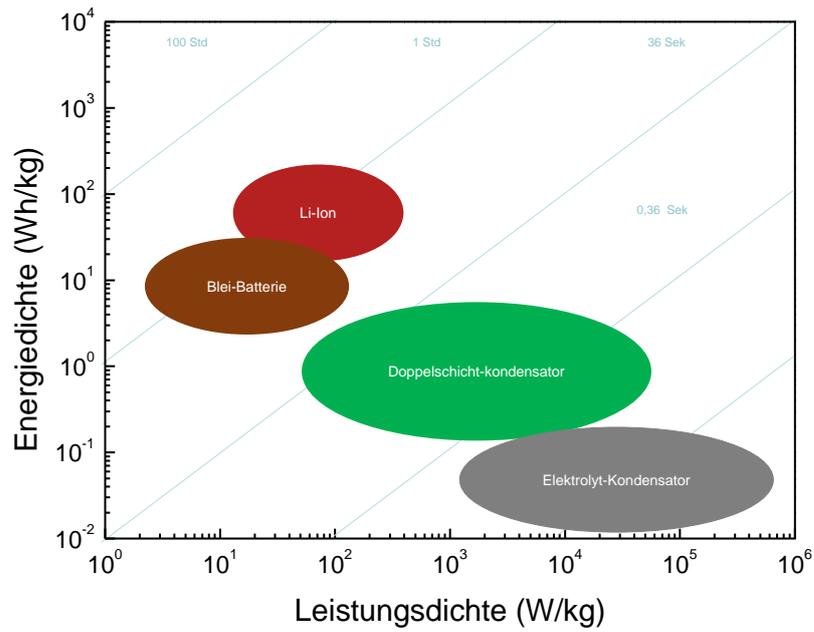


Abb. 2.8: Ragone-Plot: Massenspezifische Leistungs- und Energiedichte verschiedener Energiespeicher im Vergleich. Im EDLC kann mehr Energie gespeichert werden als im Elektrolytkondensator. Diese Energie steht schneller zur Verfügung als dies bei einer Batterie der Fall ist. Die diagonalen Linien geben die jeweils typischen Lade- und Entladezeiten an. Angelehnt an [84].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung elektrochemischer Doppelschichtkondensatoren

Die beiden wichtigsten Bestandteile eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators sind die Elektroden und der Elektrolyt. Beide Bestandteile sollten guten Kontakt zueinander haben, damit ein möglichst großer Oberflächenanteil zur Ladungsspeicherung genutzt werden kann. Als Elektroden wurden in dieser Arbeit einerseits vliesverstärkte Aerogele und andererseits gedruckte Aktivkohle verwendet. Als Elektrolyt dienten Polymer-Gel-Elektrolyte. Die Herstellung aller genannten Komponenten wird im Folgenden dargestellt.

Sol-Gel-Prozessierte Kohlenstoffelektroden

Die gewünschten großen spezifischen Oberflächen können im Allgemeinen in Materialien mit kleinen Strukturen erzielt werden. Insbesondere Mikroporen mit Durchmessern unter 2 nm [85] führen zu hohen massenspezifischen Oberflächen. Mikroporöse Sol-Gel-prozessierte Kohlenstoffe bieten sich als Elektrodenmaterial an, da durch Variation der Syntheseparameter sehr gezielt und reproduzierbar unterschiedliche Mikrostrukturen eingestellt werden können [58]. Außerdem lassen sich diese Kohlenstoffe als monolithische, poröse Schichten herstellen, bei denen auf Binder und leitende Zusätze verzichtet werden kann. Daher können die hier verwendeten Materialsysteme aus Resorcin und Formaldehyd mit Natriumcarbonat als Katalysator, die von Pekala [86] patentiert und von Wiener [87] weiterentwickelt wurden, als Modellelektroden betrachtet werden. Aus einer wässrigen Lösung entsteht über einen Sol-Gel-Prozess ein offenporöses Festkörpergerüst, das das Lösungsmittel umschließt. Nach der Trocknung der Edukte wird das RF-Aerogel durch Pyrolyse (Karbonisierung unter sauerstofffreier Atmosphäre) zu einem Kohlenstoffaerogel umgesetzt. Die Herstellung ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Durch Variation der Verhältnisse der Edukte lassen sich gezielt verschiedene Partikel- und Porengrößen sowie Porositäten einstellen. Von Bedeutung sind hier das molare Verhältnis von Resorcin zu Katalysator (R/C-Verhältnis) sowie das Massenverhältnis M von Resorcin und Formaldehyd zu Wasser. Im Rahmen dieser Arbeit wurden überwiegend faserverstärkte Kohlenstoffelektroden hergestellt, da diese bei geringer Dicke mechanisch sehr stabil sind [88]. Dabei wird ein kommerziell erhältliches Kohlenstofffaservlies (SIGRATEX[®] SPC 7011 von SGL Carbon) während der Prozessierung mit der Eduktlösung getränkt. Der Vliesanteil trägt aufgrund seiner geringen spezifischen Oberfläche kaum zur Kapazität bei und kann deshalb als Totma-

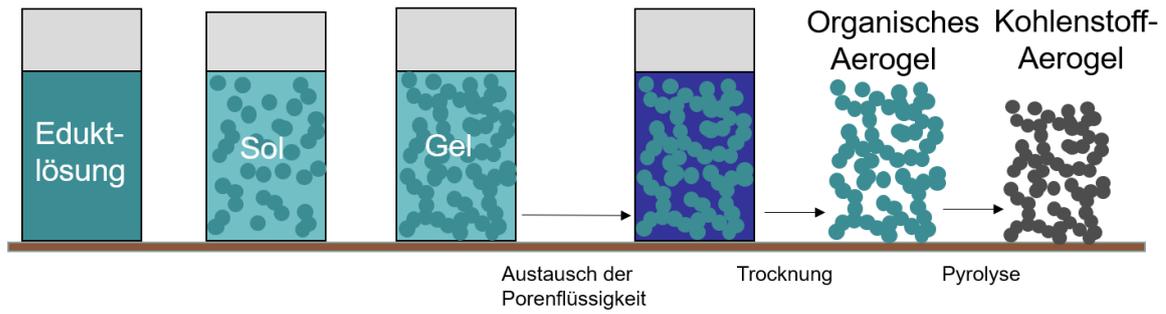


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses mit anschließender Trocknung und Pyrolyse zur Herstellung von synthetischen Kohlenstoffen (C-Aerogele).

terial bezeichnet werden. Eine Übersicht der verschiedenen verwendeten Elektroden mit ihren Prozessierparametern ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Die Gelierung des

Tab. 3.1: Prozessierparameter der in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffaerogele.

Experiment/Name	R/C	M	T (Pyrolyse) (°C)
Druckbarkeit			
JR1	4000	50	800
JR2	4000	30	800
JR3	5000	30	800
IL1	3000	30	k.A.
Alterung			
KA1	3000	30	800
KA2	5000	30	800
KA3	5000	60	900
Solardemonstrator			
LW	5000	60	k.A.

Sols findet zunächst für 24 h bei 50 °C, anschließend für 24 h bei 85 °C statt. Um eine zerstörungsfreie Trocknung des Gels zu gewährleisten, wird das Lösungsmittel Wasser durch mehrfache Austauschschritte durch Ethanol ersetzt, woraufhin entweder unter Laborbedingungen oder überkritisch getrocknet wird. Durch die anschließende Pyrolyse unter Schutzgasatmosphäre (Argon) bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C (siehe Tabelle 3.1) erhält man ein Kohlenstoffaerogel.

Mit geeigneter Wahl der Synthese- sowie Prozessierparameter lässt sich sehr zielge-

richtet eine bestimmte Porosität und Porengröße erzielen. Anhand der Prozessierparameter können jedoch nur Vorhersagen über die Struktur der Elektroden getroffen werden. Eine exakte Analyse nach der Herstellung ist deshalb nötig.

Gedruckte Kohlenstoffelektroden

Die in dieser Arbeit verwendeten gedruckten Kohlenstoffelektroden basieren auf einer Tinte aus der Aktivkohle GFF30 (Chemviron) und Black Pearls[®]2000 (Cabot Corporation) als Leitruß. GFF30 ist eine kommerziell verfügbare Aktivkohle [89], die in Vortests zu hohen massenspezifischen Kapazitäten in EDLCs führte [90]. Während der Lagerung der Materialien entstandene Agglomerate wurden vor Anmischen der Tinte in einer Kugelmühle (RETSCH S100) eine Stunde lang bei 400 rpm zerkleinert. Die Tinte wurde basierend auf der in destilliertem Wasser gelösten Hydroxyethylcellulose als Binder mit einem Feststoffanteil von 30% unter Rühren hergestellt. Das Massenverhältnis von Aktivkohle, Binder und Leitruß betrug 0,82:0,08:0,10 [91]. Nach Dispergierung im Ultraschallbad für 15 min kann die Tinte genutzt werden. Gedruckt wurde mit einem Filmziehgerät (ZEHNTER ZAA 2300) und einer Rakel (ZEHNTER ZUA 2000). Kohlenstoffbasierte Tinte für den Druck der Elektroden wurde bei einer Spalthöhe von 600 µm und einer Ziehgeschwindigkeit von 15 mm/s auf einer 400 µm dicken Graphitfolie als Substrat aufgebracht.

Polymer-Gel-Elektrolyte

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren werden üblicherweise mit einem flüssigen Elektrolyten basierend auf einem Lösemittel und einem Leitzusatz (Salze, Säuren) betrieben. Die hohe Leistungsdichte kann nur gewährleistet werden, wenn die Ionen aus dem Elektrolyten sehr schnell zu der Elektrodenoberfläche gelangen können. Aufgrund von Sicherheitsaspekten werden derzeit für viele elektrische Speicher auch gelartige Elektrolyte untersucht. Für Doppelschichtkondensatoren werden in der Literatur Polyvinylalkohol (PVA) basierte Polymer-Gel-Elektrolyte genannt, die ihre Leitfähigkeit durch Zusatz von Säuren oder Basen erhalten [92]. In dieser Arbeit wurde als Elektrolyt deshalb PVA (Alfa Aesar[®] 98-99% hydrolysiert, hohes Molekulargewicht) mit Phosphor- bzw. Schwefelsäure untersucht. Mit dem Zusatz des Celluloseethers Hydroxyethylcellulose (HEC, Sigma Aldrich[®], mittlere Molmasse 90000) kann mehr Wasser in der Polymermatrix gebunden werden, was zu höherer Leitfähigkeit führt [93]. Alle in dieser Arbeit vorgestellten elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren beinhalten einen Elektrolyten basierend auf 1 g PVA und wahlweise

- 10 ml Wasser und 0,6 ml H₃PO₄ (14,6 M)
- 10 ml Wasser und 0,54 ml H₂SO₄ (17,2 M)
- 10 ml H₂SO₄ (4 M) und 1 wt% HEC.

Zur Herstellung von PVA-basierten Polymer-Gel-Elektrolyten wird zunächst PVA in Wasser oder einer wässrigen Säure gelöst. Dies kann durch Quellen über Nacht be-

schleunigt werden, funktioniert aber auch ohne Quellen im Wasser- oder Ölbad bei ca. 70 °C. Wenn sich das Polymer vollständig gelöst hat, wird die Säure zugegeben. In dem Elektrolyten, der gleich mit Säure angesetzt wurde, wird nach kurzem Abkühlen HEC gelöst. Es entsteht in allen Fällen eine durchsichtige, viskose Lösung. Um freistehende, transparente, flexible, aber mechanisch stabile Elektrolytschichten zu erhalten, wird der noch flüssige Polymer-Gel-Elektrolyt dünn in Formen gegossen. Die Trocknung bei Raumtemperatur kann (insbesondere mit HEC) bis zu mehrere Wochen dauern.

Prozessierung von Polymer-Gel-Elektrolyt basierten Doppelschichtkondensatoren

Als einfachste und in der Literatur oft verwendete Prozessiermethode werden die freistehenden Elektrolytschichten zwischen zwei poröse EDLC-Elektroden gelegt. Man erhält einen funktionsfähigen EDLC. Ausgehend von der Annahme, dass die Funktionsweise des Doppelschichtkondensators gravierend von einer möglichst großen Grenzfläche zwischen Elektrode und Polymer-Gel-Elektrolyt abhängt, wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Prozessiermethoden entwickelt und getestet, um diese Grenzfläche zu vergrößern. Im Einzelnen wird darüber im Kapitel 4.1 und in Reichstein [71] und Anneser et al. [94] berichtet.

3.2 Materialcharakterisierung

Für die Kapazität eines EDLCs spielt die zugängliche Oberfläche der Elektroden eine große Rolle. Eine grundlegende diesbezügliche Charakterisierung wird durch Stickstoffsorption und Rasterelektronenmikroskopie gewährleistet.

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Darstellung der porösen Elektroden sowie eine erste Abschätzung der Partikel- und Porengrößen erfolgt unter Zuhilfenahme eines Rasterelektronenmikroskops [95–97]. Elektronen werden von einer angelegten Spannung beschleunigt und fokussiert, um die leitfähige Probe abzurastern. Beim Auftreffen auf die Probenoberfläche können verschiedene Streuprozesse auftreten. Die elastische Streuung, welche einer Coulombwechselwirkung zwischen der großen Masse des Atomkerns und der verglichen dazu sehr kleinen Elektronenmasse entspricht, führt zu einer Richtungsänderung der Primärelektronen. Diese werden mit nahezu ihrer Ursprungsenergie zum Detektor zurückgestreut; man spricht von Rückstreuelektronen. Nahe der Probenoberfläche (innerhalb von 50 nm) tritt aber auch inelastische Streuung auf: Bei der Wechselwirkung zwischen Primärelektronen und Probe erfahren die Probenelektronen eine Beschleunigung (Stoßionisation) und können als Sekundärelektronen detektiert werden. Die Messungen werden im Vakuum durchgeführt, um störende Streueffekte an Gasteilchen zwischen Probe und Detektor zu eliminieren. Die Untersuchungen wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop Ultra Plus der Carl Zeiss Microscopy GmbH mit einer nominal-

len Auflösungsgrenze von 1 nm durchgeführt. Der Druck in der Kammer liegt hierbei immer unter 10^{-4} mbar und die Beschleunigungsspannung der Primärelektronen aus einer Wolfram-Zirkon-Feldemissions-Kathode beträgt bis zu 30 keV. Die in dieser Arbeit gezeigten REM-Aufnahmen wurden mit den Detektoren SE2 (Sekundärelektronen) und InLens-SE aufgenommen, welche sich durch ihre Position im Rasterelektronenmikroskop unterscheiden. Durch die Unterschiede in der Elektronen-Detektion kann die Topologie aufgelöst werden. REM-Aufnahmen zeigen immer nur einen kleinen Ausschnitt der Probe und lassen deshalb keine Rückschlüsse auf die gesamte Probe zu. Zur umfassenden quantitativen Analyse bietet sich die Stickstoffadsorption an.

3.2.2 Stickstoffadsorption

Die strukturelle Charakterisierung von porösen Materialien wie Aerogelen kann durch Gasadsorption erfolgen. Diese Messmethode beruht auf der Anlagerung von Gasatomen an die innere Oberfläche der Probe, sowohl als Mono- bzw. Multilagen an der Partikeloberfläche als auch in den Mikroporen (Poren in den Partikeln) des Materials. Eine ausführliche Beschreibung der Methode findet sich bei Roquerol [98] und Balzer [99]. Mikroporen sind nach einer Empfehlung der *International Union of pure and Applied Chemistry* (IUPAC) als Poren mit einer Porengröße von weniger als 2 nm definiert, während Mesoporen 2 - 50 nm groß und Makroporen größer als 50 nm sind [85].

Ein zuvor durch Heizen unter Vakuum von adsorbierten Molekülen befreites Aerogel wird bei 77 K Stickstoff unter stufenweise ansteigendem Druck ausgesetzt. Die Darstellung der von den Poren aufgenommenen Menge an Stickstoff (vom Gerät bestimmt über den Druckabfall im Röhrchen mit Probe im Vergleich zum Röhrchen ohne Probe) über den relativen Druck p/p_0 mit dem Sättigungsdampfdruck p_0 heißt Adsorptionsisotherme. Eine exemplarische Adsorptionsisotherme ist in Abb. 3.2 zu sehen. Der erste steile Anstieg gibt Rückschlüsse auf das Mikroporenvolumen, die Sättigung des adsorbierten Volumens gibt das Gesamtmesoporenvolumen wieder. Aus dem adsorbierten Gasvolumen V_{ads} kann mit dem in der Software hinterlegten Dichteumrechnungsfaktor $c = 0,0015468$ das spezifische Porenvolumen V_{pore} und daraus bei Kenntnis der Skelettdichte ρ_s ($\rho_s = 2,2 \text{ kg/m}^3$ [100]) die Dichte ρ bzw. das spezifische Gesamtvolumen V_{total} des Aerogels berechnet werden:

$$V_{pore} = V_{ads}c, \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{\rho} = V_{total} = V_{pore} + \frac{1}{\rho_s}. \quad (3.2)$$

Die spezifische Oberfläche S_{BET} , die sich aus externer – also der einhüllenden Oberfläche der Partikel – und Mikroporenoberfläche zusammensetzt, wurde gemäß den Auswertrichtlinien für mikroporöse Materialien aus den Isothermen bestimmt [85]. Unter der Annahme von Multilagenadsorption an glatten Oberflächen kann mit Hilfe

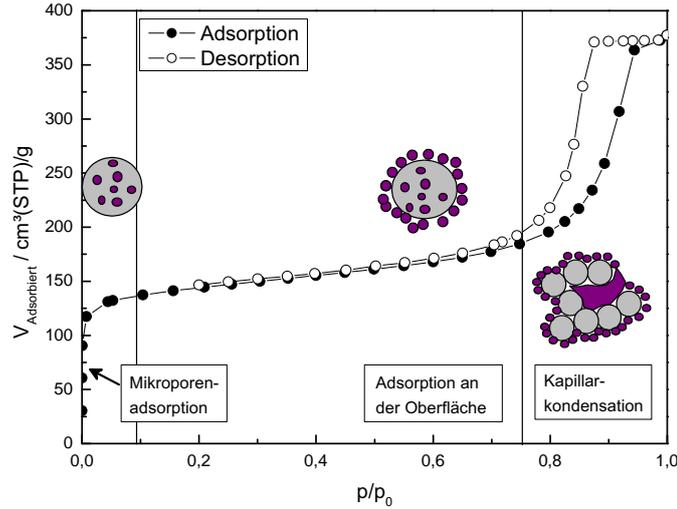


Abb. 3.2: Exemplarische Stickstoffsorptionsisotherme eines mikroporösen Kohlenstoffaerogels: Darstellung des adsorbierten Gasvolumens über den relativen Druck bei der Temperatur $T = 77 \text{ K}$.

des C-Parameters C und der linearisierten Form der BET-Gleichung [101]

$$\frac{1}{V_{\text{ads}} \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \frac{p}{p_0} \quad (3.3)$$

aus dem y-Achsenabschnitt der Isotherme das spezifische, massenbezogene Gasvolumen einer Monolage V_m bestimmt werden. Um Meso- und Mikroporenoberfläche zu unterscheiden, wurden die gemessenen Adsorptionsisothermen mit der t -Plot-Methode [102] analysiert. Die Größe $t\left(\frac{p_0}{p}\right)$ steht für die statistische Schichtdicke der an der externen Oberfläche adsorbierten Stickstoffmoleküle. Im t -Plot wird das spezifische adsorbierte Gasvolumen als

$$V_{\text{ads}} = S_{\text{ext}} t\left(\frac{p_0}{p}\right) + V_{\text{mic}} \quad (3.4)$$

aufgetragen. Aus der Kurve kann somit die spezifische externe Oberfläche S_{ext} und das Mikroporenvolumen V_{mic} bestimmt werden, wobei sich t aus Messungen an nicht mikroporösen Referenzmaterialien ergibt. Hier wurde die Referenzisotherme von Carbon Black STSA von Magee zu Hilfe genommen [103]. Die entsprechende Auswertegleichung lautet

$$t(\text{nm}) = 0,298 + 0,645 \frac{p}{p_0} + 0,088 \left(\frac{p}{p_0} \right)^2. \quad (3.5)$$

Aus dieser Analyse erhält man das spezifische Mikroporenvolumen V_{mic} und die spezifische externe Oberfläche S_{ext} .

Die Stickstoffsorption der porösen Kohlenstoffelektroden wurde mit einer volumetrischen Sorptionsanlage ASAP 2020 (Micromeritics) bei 77 K gemessen, nachdem die Proben jeweils für mindestens 5 h bei 300 °C unter Vakuum ausgeheizt wurden.

3.3 Elektrochemische Charakterisierung mittels Zyklischer Voltammetrie

Die elektrochemische Charakterisierung wurde in Messzellen durchgeführt, die im Laufe der Dissertation stetig weiter entwickelt und verbessert wurden. Die Messzellen sind im Anhang F beschrieben.

Die Zyklische Voltammetrie wird auch Zykl voltammetrie (CV von englisch *cyclic voltammetry*) genannt und zeichnet sich durch das Anlegen eines dreieckförmigen Spannungsverlaufes aus, wobei die resultierende Stromstärke gemessen wird (siehe Abb. 3.3) [66, 104]. Die Rate des Potentialanstiegs wird als Scanrate S bezeichnet. Es wird wiederholt innerhalb der Grenzen des Spannungsfensters $\Delta V = V_2 - V_1$ gemessen. Die obere Grenze des Spannungsfensters muss so gewählt werden, dass eine zerstörungsfreie Messung möglich ist. Aus der Zyklisierung können Rückschlüsse auf die Alterung des Doppelschichtkondensators gezogen werden. Die Zykl voltammetrie-messungen wurden mit einem Potentiostaten (IVIUM n-stat) im Spannungsfenster ΔV zwischen 0 V und 1 V bei verschiedenen Scanraten durchgeführt. Zur Auswertung

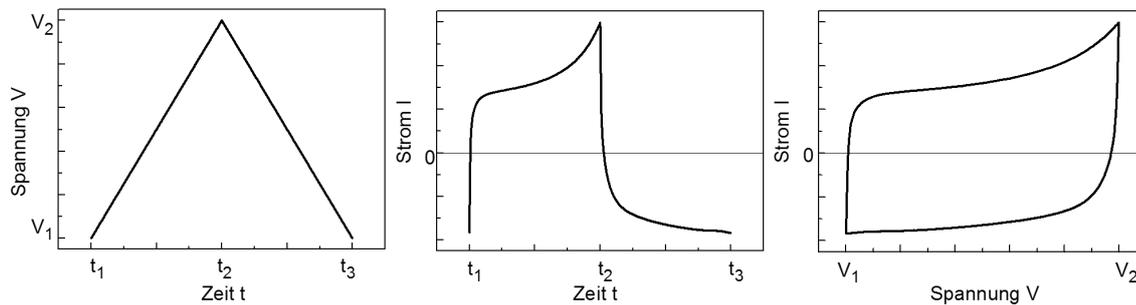


Abb. 3.3: Angelegte Spannung (links) und resultierender Strom (Mitte) aufgetragen über die Zeit. Rechts ist der Strom über die Spannung aufgetragen.

der Kapazität berechnet man die gespeicherte Ladung zu $\int IdV$, woraus dann mit der Scanrate $S = \frac{\Delta V}{dt}$ die differentielle Kapazität C_{diff} bzw. die totale Kapazität C berechnet werden kann:

$$C_{diff} = \frac{1}{2} \frac{dQ}{dV} = \frac{1}{2} \frac{Idt}{dV} = \frac{1}{2} \frac{IdV}{S(V_2 - V_1)}, \quad (3.6)$$

$$C = \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{2} \frac{IdV}{S(V_2 - V_1)}. \quad (3.7)$$

Der Faktor $1/2$ kommt zustande, da über Lade- und Entladekapazität gemittelt wird. Zum Vergleich verschiedener EDLCs eignen sich die gravimetrische oder die flächenspezifische Kapazität C_m (bezogen auf die Masse m) bzw. C_A (bezogen auf die makroskopische Elektrodenfläche A):

$$C_m = C/m, \quad (3.8)$$

$$C_A = C/A. \quad (3.9)$$

Über die Form des Zyklovoltammogramms lassen sich zusätzlich einige qualitative Aussagen machen, wenn man sich die Kurvenform eines idealen Kondensators und eines RC-Gliedes bewusst macht. Die Kapazität eines idealen Kondensators ist unabhängig von der angelegten Spannung, sodass im CV eine konstante Stromantwort zu sehen ist, was einem rechteckigen Kurvenverlauf entspricht. In einem realen Bauteil kommen nun jedoch Kontaktwiderstände und Widerstände innerhalb der Elektrode hinzu, die zu einem Abflachen der rechteckigen Kurve führen (vgl. Abb. 2.6). Im Doppelschichtkondensator ergibt sich durch die Zersetzung des Elektrolyten bei höheren Spannungen (bei wässrigen Elektrolyten ab 1,23 V) ein erhöhter Stromfluss, weshalb eine zerstörungsfreie Messung der verwendeten Elektrolyte nur im Spannungsbereich bis ca. 1 V möglich ist.

3.4 Messungen an Solarzellen

3.4.1 MPP-Messung unter realer Beleuchtung

Zur geeigneten Anpassung des EDLCs an die eingesetzte Solarzelle muss bekannt sein, welche Energiemengen wie lange im EDLC gespeichert werden sollen. Da diese durch die Leistungsfluktuationen an der Solarzelle vorgegeben werden, ist deren exakte Analyse nötig. Um zeitlich ausreichend hoch aufgelöste Daten zu generieren, wurden mehrere organische Solarzellen unter realen Bedingungen vermessen. Solarzellen sind die schnellsten zur Verfügung stehenden Einstrahlungssensoren. Im Gegensatz zu konventionellen Einstrahlungssensoren erhält man hierdurch kein absolutes Maß für die Beleuchtungsstärke, sondern eine Solarzellenleistung, die neben der Beleuchtungsstärke auch von der Temperatur, der Effizienz der Solarzelle und auch den Anteilen von direkter und diffuser Einstrahlung abhängt. Da in der Anwendung aber vor allem die Leistungsfluktuationen der Solarzelle wichtig sind und nicht die Fluktuationen der Beleuchtungsstärke, ist der Einsatz von Solarzellen zur Analyse der Fluktuationen gut geeignet.

Für die Vermessung der verwendeten Photovoltaikmodule mit Flächen zwischen 45 cm^2 und 60 cm^2 mit einer elektrischen Peakleistung zwischen 40 mW und 265 mW wurde eigens ein Messgerät zur Bestimmung der MPP-Leistung entwickelt, da in diesem Leistungsbereich kommerziell kein MPP-Tracker zu erwerben war. Das Ersatzschaltbild ist in Abb. 3.4 gezeigt. Kernstück dieses Messgerätes ist ein Kondensator, der von der So-

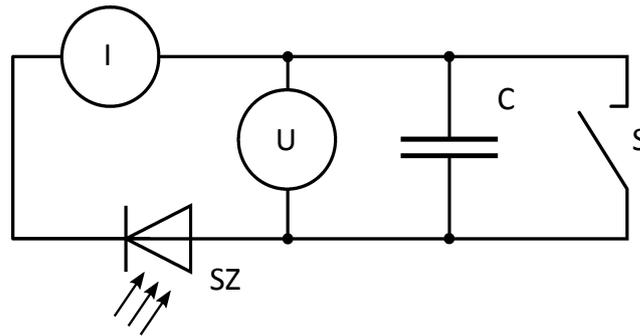


Abb. 3.4: Schaltplan des MPP-Messgerätes zur Erfassung der von Solarzellen erzeugten Leistung im Sekundenbereich.

larzelle aufgeladen wird (siehe Abb. 3.5). Ein Kondensator verhält sich während der Ladung wie ein ansteigender Widerstand, sodass die Strom-Spannungs-Kennlinie (vgl. Abb. 2.4) der Solarzelle durchlaufen wird. Mit Hilfe einer Messkarte (Firma National Instruments) wird hierbei die Spannung gemessen, die am Kondensator abfällt und der Spannungsabfall am vorgeschalteten Widerstand bestimmt. Daraus können dann der Strom und die Leistung der Solarzelle berechnet werden. Nach Bestimmung des Maximalwerts erfolgt ein Kurzschluss durch Schließen eines Schalters, der durch einen MOS-FET realisiert wurde. Um die Dauer der Fluktuationen genau zu bestimmen, ist eine hohe Zeitauflösung der MPP-Messung nötig, die durch eine gute Abstimmung des Kondensators auf die verwendete Solarzelle ermöglicht wird. Eine schnelle Ladung des Kondensators, der hierzu eine Kapazität zwischen $10 \mu\text{F}$ und $100 \mu\text{F}$ hatte, entspricht einer schnellen Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie. Tagsüber wird mit den verwendeten Komponenten eine zeitliche Auflösung von $<1 \text{ s}$ erzielt. In den Morgen- und Abendstunden, wenn die Solarzelle weniger Leistung produziert, ist die Auflösung entsprechend geringer ($> 5 \text{ s}$).

3.4.2 Analyse der Leistungsfluktuationen

Die von dem oben beschriebenen MPP-Messgerät aufgezeichneten Leistungsdaten wurden auf die Fragestellung hin untersucht, wie schnell und wie viel Energie von einem mit einer Solarzelle gekoppelten EDLC aufgenommen und wieder abgegeben werden muss, um die Fluktuationen glätten zu können. In Abb. 3.6 ist schematisch gezeigt, wie Leistungsfluktuationen anwendungsorientiert analysiert werden können, indem Dauer und Energieinhalt der „Wolkentäler“ und „Sonnenpeaks“ bestimmt werden. So bekommt man einen direkten Zugang zu den relevanten Kenngrößen des benötigten Speichers. Zur Analyse der Leistungsfluktuationen wurde ein Programm geschrieben, das zunächst die gemessenen Leistungsdaten auf äquidistante Daten interpoliert. An-

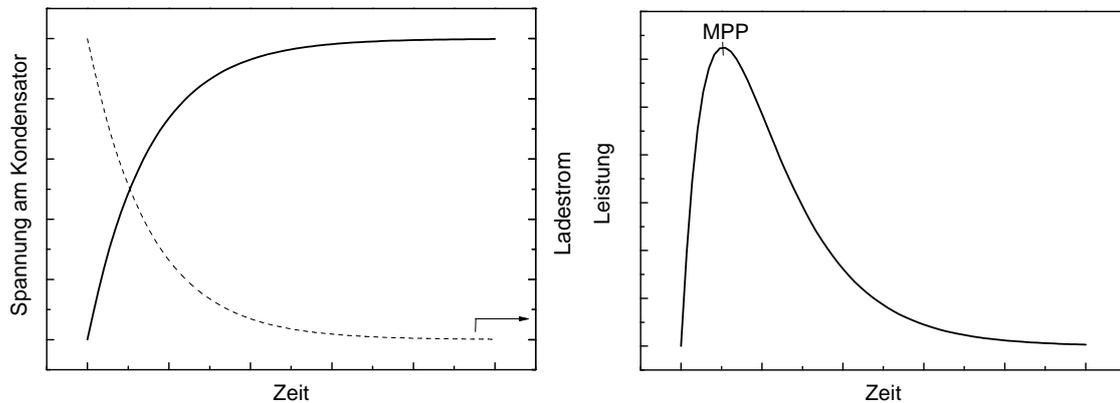


Abb. 3.5: Verhalten des Stroms und der Spannung eines Kondensators (links) sowie seine Leistung (rechts) während des Ladevorgangs. Aus dem Maximum der Leistung werden die MPP-Leistung und -Spannung bestimmt.

schließlich wird mathematisch gemittelt, indem der gleitende Mittelwert von je 2500 s (entspricht 5000 Datenpunkten) berechnet wird. Man erhält eine Kurve (siehe rote Kurve in Abb. 3.6), welche der ideal geglätteten Leistungskurve mit EDLC entspricht. Die Mittelkurve wird von den Rohdaten abgezogen, sodass die resultierende Kurve um die Nullachse fluktuiert. Was nun oberhalb der x-Achse liegt, entspricht Leistung bei starker Einstrahlung. Diese Energie muss zur Glättung in den EDLC eingespeichert werden. Was unter der Nulllinie liegt, entspricht der Leistung während der Verschattung durch eine Wolke; zu diesen Zeitpunkten muss Energie aus dem EDLC entnommen werden, um durch einen Ausgleich der Sonnen- und Wolkenzeiten eine möglichst konstante Leistung zu erzielen. Aus den Zeitpunkten, bei denen die Kurve die x-Achse schneidet, kann die Dauer von „Sonnenpeaks“ und Verschattung durch Wolken berechnet werden. Durch Integration zwischen zwei benachbarten Schnittpunkten kann der jeweilige Energiegehalt berechnet werden. Die graphische Auftragung – wie in Abb. 3.7 dargestellt – von Energieinhalt über Dauer des Ereignisses gibt einen Eindruck von der Anzahl und Stärke der Fluktuationen. Der EDLC muss auf die Fluktuation, die in Stärke und Häufigkeit am bedeutsamsten ist, ausgelegt werden, sowohl hinsichtlich zu speichernder Energie, als auch von der Fluktuation zur Verfügung gestellter Leistung. Sowohl Energie als auch Leistung hängen neben der Beleuchtungsstärke auch von der Effizienz der verwendeten Solarzelle ab. Zur Verallgemeinerung der Anforderungen wurde deshalb der Einfluss der zur Messung der Fluktuationen verwendeten organischen Solarzelle herausgerechnet. Durch Division der Leistung durch den Wirkungsgrad kann auf die eingestrahelte Leistung zurückgerechnet werden und somit können die Anforderungen an den EDLC für alle Arten von Solarzellen durch Multiplikation mit dem entsprechenden Wirkungsgrad ermittelt werden. Der Wirkungsgrad der

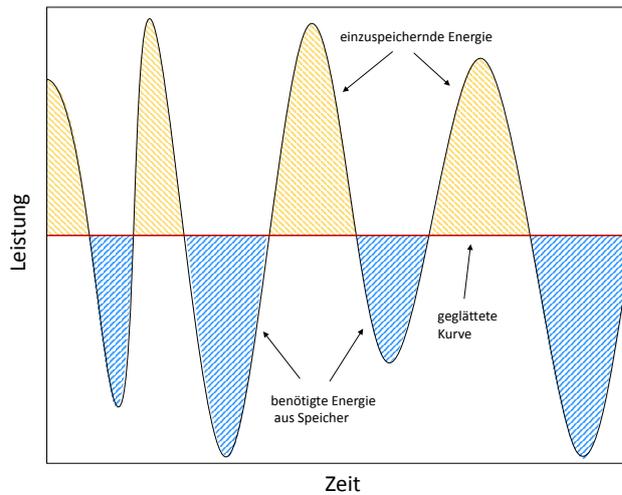


Abb. 3.6: Schematische Darstellung einer fluktuierenden Leistungskurve (schwarz) mit der idealen Glättung (rot). Die schraffierten Bereiche verdeutlichen, welche Energie in den Kurzzeitspeicher eingespeichert (gelb) bzw. entnommen (blau) werden muss, damit die gemittelte Kurve erreicht wird.

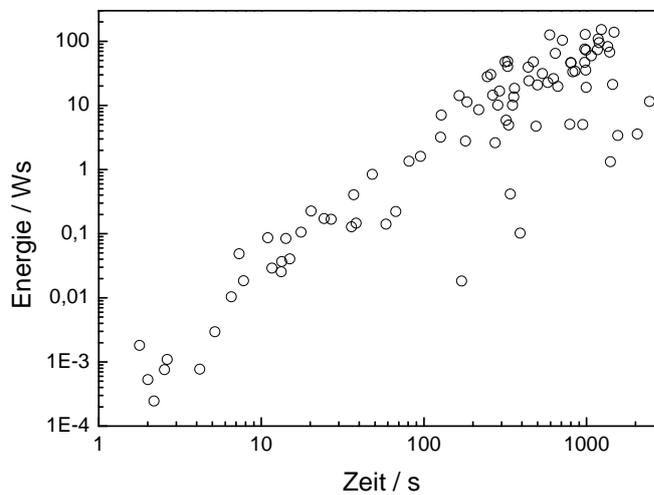


Abb. 3.7: Exemplarische Darstellung der Energien von Fluktuationen über deren Dauer.

verwendeten organischen Solarzelle wurde vor Beginn der Messungen bestimmt. Eine mögliche Degradation der Zellen und somit eine Abnahme des Wirkungsgrads führt zur möglichen Überschätzung der Amplitude und somit des Energiegehaltes der Leistungsfluktuationen. Es liegt also eine obere Abschätzung der Leistungsfluktuationen vor. Wird die vorgestellte Vorgehensweise sowohl auf Fluktuationen einer Solarzelle als auch auf die von einem EDLC geglättete Leistungskurve einer Solarzelle angewandt, kann dadurch die Glättung quantifiziert werden.

Zur Analyse der Fluktuationen der Einstrahlung wurde zudem eine Abwandlung einer Analyse durch Inkrementstatistik für Fluktuationen des *clear sky index* Z nach Anvari et al. [5] genutzt. Diese Methode untersucht für verschiedene Zeitabstände τ , wie sich innerhalb dieser Zeit der *clear sky index* Z – bzw. in dieser Arbeit die Leistung P – ändert:

$$\Delta P_\tau = P(t + \tau) - P(t). \quad (3.10)$$

Eine Veranschaulichung der Methode ist in Abb. 3.8 zu sehen. Das Vorzeichen von ΔP_τ macht deutlich, ob der auf den Zeitpunkt t im Abstand τ folgende Wert einen Sprung zu höherer oder geringerer Leistung macht. Wenn über die Anzahl der Ereignisse normiert wird, entspricht dies einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion. Da diese bei wenigen Datenpunkten sehr verrauscht ist, werden die Daten in dieser Arbeit anders dargestellt. Für negative ΔP_τ werden die Ereignisse ausgehend von dem mit dem größten negativen Wert aufaddiert und die kumulierte Anzahl der Ereignisse über die Leistungsänderung ΔP_τ aufgetragen. Der y-Wert gibt somit an, wie viele Ereignisse eine Leistungsänderung haben, deren Betrag größer oder gleich dem des aktuellen x-Wertes ist. Vergleicht man mit dieser Analysemethode die Leistung von Solarzellen mit und ohne EDLC, kann auch damit die Glättung auf verschiedenen Zeitskalen quantifiziert werden.

3.5 Charakterisierung des gekoppelten Systems

Beleuchtungsverhältnisse unter realen Bedingungen variieren von Tag zu Tag. Da Wolkenbewegungen als zufällig betrachtet werden können, wiederholen sich Beleuchtungsszenarien unter realen Bedingungen nicht. Das Testen verschiedener Parameter (Kapazität des EDLCs, Lastwiderstand, MPP-Tracking-Verfahren etc.) ist somit unter gleichen Einstrahlungs- sowie Temperaturbedingungen nur mit verschiedenen Solarzellen zeitgleich möglich. Um Fluktuationsprofile an verschiedenen Konfigurationen zu testen und optimale Parameter zu bestimmen, wurde deshalb ein Laborsetup aufgebaut, um reproduzierbare Beleuchtungsbedingungen gewährleisten zu können. Zusätzlich wurde basierend auf dem Ersatzschaltbild einer Solarzelle (Abb. 2.2) die Kopplung von Solarzelle und EDLC modelliert und für Simulationen mit verschiedenen Parametern und Betriebsstrategien genutzt.

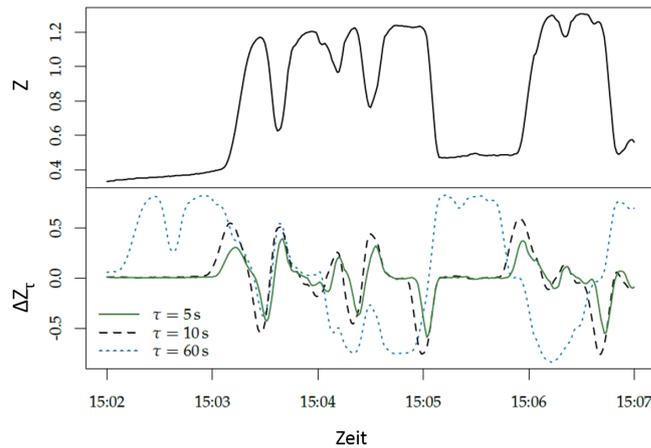


Abb. 3.8: Darstellung der Inkrementmethode: Oben ist der *clear sky index* Z über eine Dauer von 5 min dargestellt. Unten ist für drei verschiedene τ -Werte (siehe Gl. 3.10) das Inkrement ΔZ_τ dargestellt. In veränderter Form entnommen aus [7].

3.5.1 Messung des gekoppelten Systems

Im Labor wurde ein Beleuchtungssetup aufgebaut, dessen Kernstück als Lichtquelle ein Hallenstrahler (High Bay VT 5595) ist, welcher computergesteuert gedimmt werden kann. Somit können Fluktuationen der Bestrahlungsstärke nachgestellt werden. Im Abstand von 25 cm lassen sich mit dem LED-Array des Hallenstrahlers 1000 W/m^2 erzielen. Gemessen wurde eine kommerziell erhältliche Silizium-Solarzelle (Maxeon Gen II von Sunpower) mit Rückseitenkontakten mit einer aktiven Fläche von $12 \cdot 12 \text{ cm}^2$ gekoppelt mit einem Doppelschichtkondensator der gleichen geometrischen Fläche [105]. Durch eine Kontaktierung über Kupferkabel und Bananenstecker ergibt sich die Möglichkeit, auch beide Bauteile einzeln zu vermessen und zu charakterisieren. So kann das Verhalten der Solarzelle mit und ohne elektrochemischen Doppelschichtkondensator verglichen werden.

Der Lastwiderstand wurde an diesem Aufbau durch den variablen Abgriff eines Widerstandsdrahtes ($2,74 \Omega/m$) variiert. Zusätzlich befindet sich unter der Solarzelle ein Temperatursensor, der jedoch nur dazu dient, die Betriebstemperatur zu kontrollieren. Eine Rückrechnung auf eventuell gesunkene Wirkungsgrade durch Temperatureinfluss findet nicht statt. Zur Vermeidung zu hoher Temperaturen befindet sich ein Lüfter in der Box, die Solarzelle und Lichtquelle von Laborlicht abschirmt. Die Komponenten sind in Abb. 3.10 dargestellt.

Der Aufbau eröffnet prinzipiell die gleichen Möglichkeiten wie die im nächsten Kapitel vorgestellte Simulation und kann zu deren Validierung genutzt werden. Zusätzlich kann hier der Einfluss von selbst prozessierten EDLCs untersucht werden, ohne deren genaue Parameter kennen zu müssen. Das aufgebaute Setup bietet sich zudem für Demonstrationszwecke an.

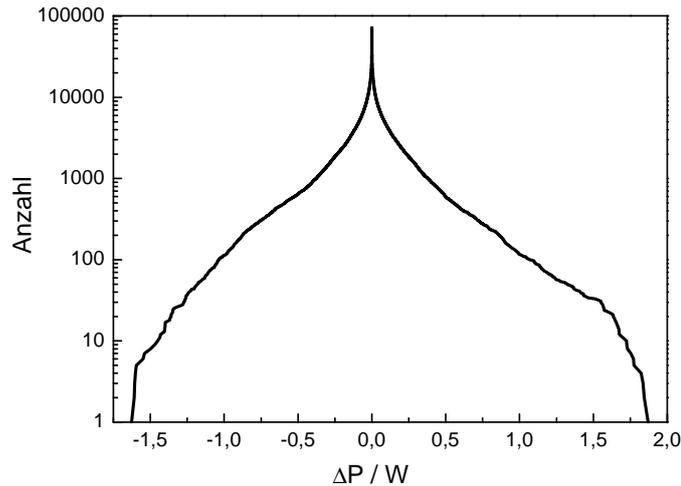


Abb. 3.9: Exemplarische Darstellung der kumulierten Anzahl von Leistungsfluktuationen über deren Größe ΔP , ausgewertet nach der Inkrementstatistik.

3.5.2 Simulation des gekoppelten Systems

Die Simulation basiert auf der in Kapitel 2.1 vorgestellten Shockley-Gleichung 2.2 und ist mit ihren Bestandteilen in Abbildung 3.11 dargestellt; die einzelnen Bestandteile werden im Folgenden beschrieben.

Strom-Spannungs-Kennlinie

Mithilfe der Shockley-Gleichung 2.2 kann die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle sowohl bei Standardbedingungen, als auch für verschiedene Temperaturen und Lichtstärken berechnet werden. Außerdem können entweder eine einzelne Zelle oder auch eine Serienschaltung mehrerer Solarzellen simuliert werden.

Beleuchtungsprofile $P_L(t)$ als Eingabe für die Simulation

Als einfache Möglichkeit, Leistungsfluktuationen zu untersuchen, wurden zunächst regelmäßige Lichtschwankungen in Form einer äquidistanten Rechteckfunktion als Eingabe für die Simulation genutzt. Zum Generieren realistisch fluktuierender Leistungsprofile wurden außerdem die Leistungskurven der organischen Solarzellen vom Außenmessstand zugrunde gelegt. Durch Normierung auf den unter Laborbedingungen gemessenen Leistungswert der Solarzelle im MPP wurden Werte zwischen 0 und 1 erzeugt, die mit 1000 W/m^2 multipliziert einer Bestrahlungsstärke entsprechen. Die reale Bestrahlungsstärke des entsprechenden Tages wird somit natürlich nur annähernd dargestellt, da zum einen das MPP-Tracking, zum anderen die Verwertbarkeit verschiedener Lichtanteile durch organische Solarzellen eine Rolle bei der erzeugten Photovoltaikleistung spielen. Die gemessenen Einstrahlungsprofile können als typische, beispiel-

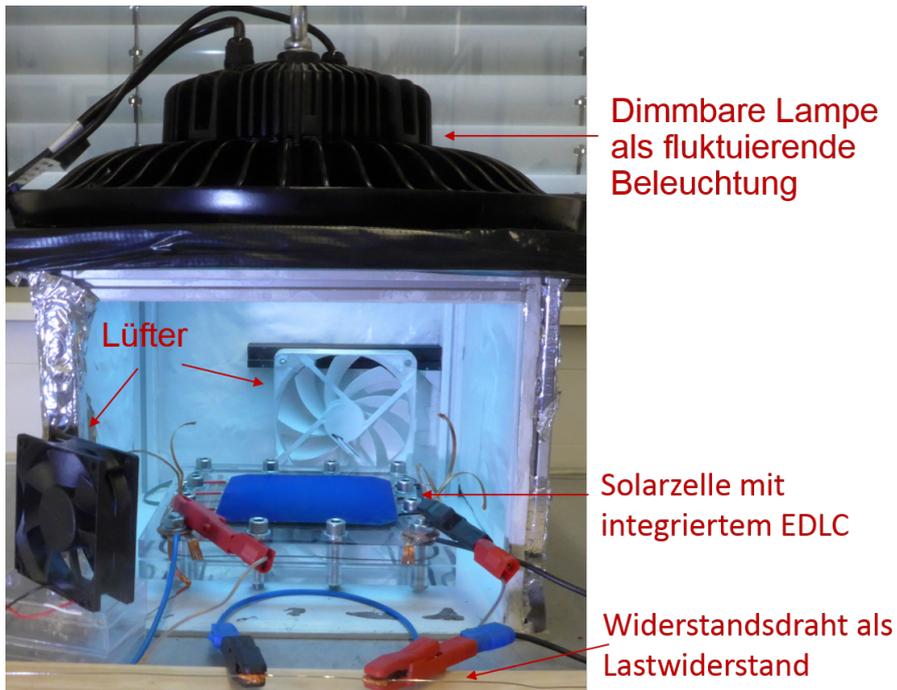


Abb. 3.10: Aufbau zur reproduzierbaren Messung des gekoppelten Systems aus Solarzelle und EDLC.

hafte Verläufe der solaren Leistungsfluktuationen betrachtet und für die Simulation genutzt werden. Ein quantitativer Vergleich zwischen in der Simulation nachgestellten und auf dem Außenmessstand unter realen Bedingungen gemessenen Solarzellen-Doppelschichtkondensator-Kopplungen ist aber nicht möglich, da hier zwar baugleiche Solarzellen verwendet wurden, sich deren Position und Effizienz aber leicht unterscheiden (vgl. hierzu Anhang B).

Ideales MPP-Tracking

Die Simulation bestimmt zu jedem Datenpunkt der Eingabe für die vorherrschende Beleuchtung die Strom-Spannungs-Kennlinie und kann daraus das Leistungsmaximum bestimmen. Diese Werte sind somit das Maximum dessen, was bei dem entsprechenden Tagesverlauf an Leistung erzielt werden kann. In der Realität kann dies aber aufgrund der Trägheit und Effizienz der benötigten Wechselrichter nicht erreicht werden. Zudem nutzt die Simulation jeden Wert der Bestrahlungsstärke und wandelt ihn mit einer Effizienz von $\eta = 100\%$ in Energie um. In der Realität ändert sich das Verhalten von Solarzellen beispielsweise bei Schwachlicht, es wird dann weniger effizient Strom erzeugt. Da die Werte aus diesem idealen MPP-Tracking der Simulation als Referenz für Energieverluste, die bei den anderen Simulationsmöglichkeiten entstehen, dienen, sind diese Verluste immer nur als obere Abschätzung zu verstehen.

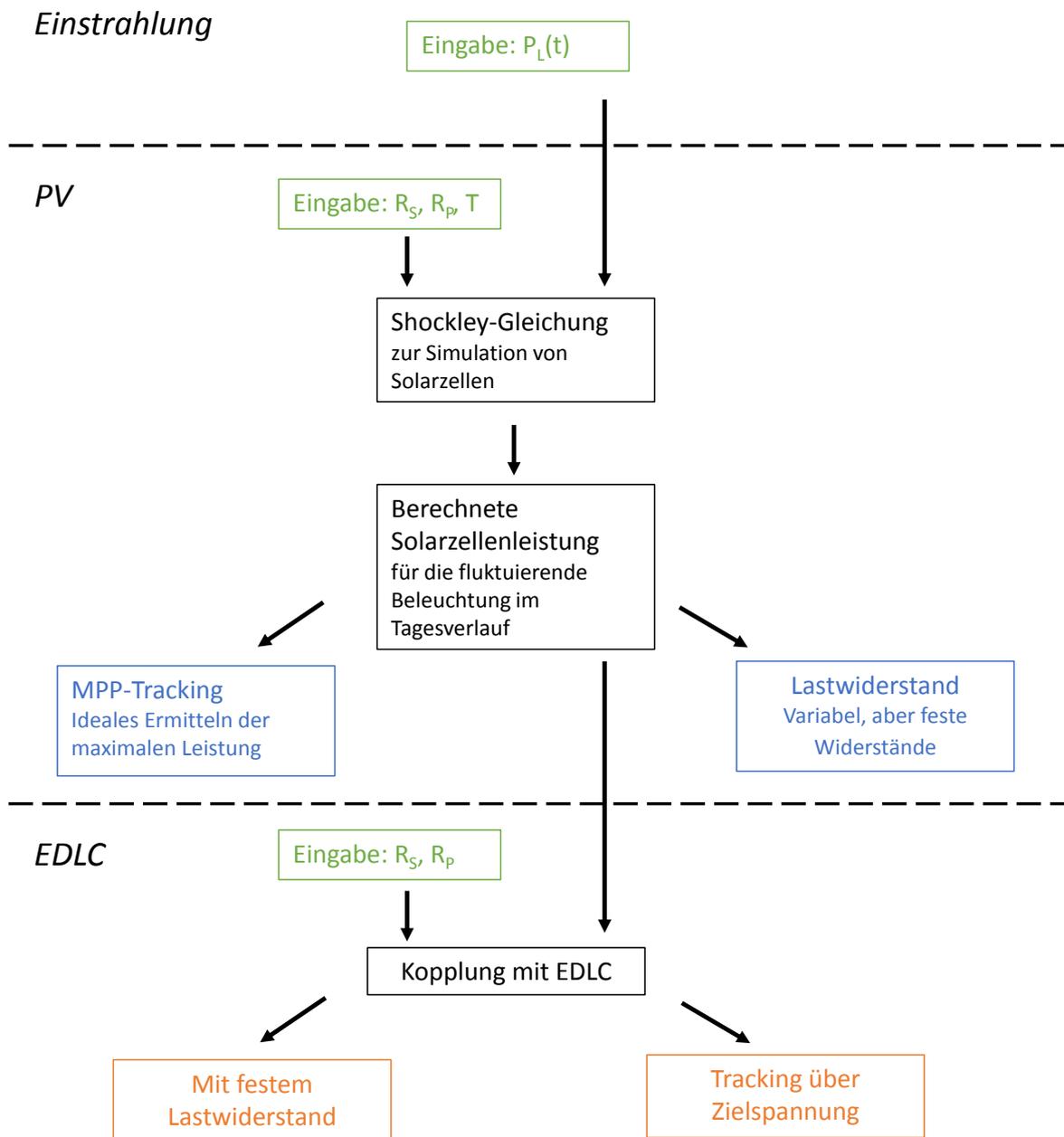


Abb. 3.11: Übersichtsschema der Simulation. Als Simulationsparameter dienen der Serienwiderstand R_s und der Parallelwiderstand R_p sowohl der Solarzelle als auch des EDLCs, die Temperatur T und die Beleuchtung P_L . Sowohl mit als auch ohne EDLC kann die Leistung bei Nutzung eines festen Lastwiderstandes simuliert werden, aber auch die getrackte Leistung mit einem variablen Lastwiderstand.

Fester Lastwiderstand

Da das kommerziell etablierte MPP-Tracking nicht ohne Weiteres auf das gekoppelte System übertragen werden kann, wird zunächst ein fester Lastwiderstand genutzt. Von Interesse ist hier insbesondere, wie groß die Energieverluste im Vergleich zum MPP-getrackten Tagesverlauf sind und ob diese durch den Verzicht auf einen MPP-Tracker entstandenen Verluste für eine spätere Anwendung im gekoppelten System tolerierbar sind.

Für einen vorgegebenen festen Lastwiderstand kann aus der Strom-Spannungs-Kennlinie die Leistung für diesen Widerstand bei jeder Beleuchtung bestimmt werden. Für jedes einzelne Tagesprofil kann jeweils der optimale Widerstand gefunden werden, also derjenige, bei dem über den Tag die geringsten Verluste gegenüber einer MPP-getrackten Zelle auftreten. Durch Variation des Lastwiderstandes kann für jeden Tagesverlauf ein Optimum der Energieausbeute gefunden werden. Diese Simulationmethode ist deshalb als erste Näherung zu verstehen, die zwar der technisch einfachsten Lösung entspricht, praktisch aber nicht umgesetzt werden sollte. In der realen Anwendung ist der Betrieb einer Solarzelle mit einem festen Widerstand nicht empfehlenswert, da der optimale Lastwiderstand mit der höchsten Energieausbeute von Tag zu Tag variiert und zudem erst im Nachhinein festgestellt werden kann.

EDLC und fester Lastwiderstand

Des Weiteren kann mit der Simulation der von der Solarzelle erzeugte Strom bei fluktuierender Beleuchtung auch mit zugeschaltetem EDLC berechnet werden. Der EDLC wird hierbei mit Serien- und Parallelwiderstand gemäß dem Randles-Ersatzschaltbild (siehe Abb. 2.6 links) simuliert. Die einfachste Möglichkeit ist nun, die Kopplung aus Solarzelle und EDLC mit einem Verbraucher mit festem, geschickt gewähltem Lastwiderstand zu betreiben. Aus der Simulation mit festem Lastwiderstand ist der optimale Widerstand bereits bekannt; dieser ändert sich durch zusätzlichen Einsatz des EDLCs nur geringfügig.

MPP-Tracking

Ein variabler Widerstand – wie der vom Ladezustand abhängige Widerstand eines EDLCs – in der Schaltung erschwert das MPP-Tracking. Für ein gekoppeltes Bauteil muss deshalb eine ganz neue MPP-Tracking-Routine verwendet werden. In der Simulation wurde eine Tracking-Routine implementiert, die bereits in der Realität auf dem Außenmessstand getestet wurde. Mit Hilfe der Kenntnis der Spannung U_{MPP} am MPP wird eine Zielspannung für den EDLC festgelegt, die somit auch die Betriebsspannung der Solarzelle festlegt. Der Lastwiderstand wird stetig schrittweise so korrigiert, dass die Spannung am EDLC möglichst der Zielspannung entspricht. Die Schrittweite R_{inkr} für den Lastwiderstand R_L kann Einfluss auf die gewünschte Glättung haben und muss daher sorgfältig gewählt werden.

4 Druckbarkeit der Komponenten

Die kommerzielle Produktion eines Bauteils, das die Leistung von Solarzellen stabilisiert, erfordert einen kostengünstigen Herstellungsprozess. Eine geeignete Möglichkeit hierfür ist ein Druckprozess. Falls Solarzelle und EDLC zu einem gemeinsamen gedruckten Bauteil integriert werden können, kann zudem Verkapselungsmaterial eingespart werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, ob und wie EDLCs für diese Anwendung gedruckt werden können. Dabei liegt der Fokus auf druckbaren Polymer-Gel-Elektrolyten sowie der Erhöhung der damit benetzten Elektrodenoberfläche.

4.1 Druckbarkeit von Doppelschichtkondensatoren

Elektroden für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, welche beispielsweise auf Kohlenstoffnanoröhren oder aktiviertem Kohlenstoff basieren, können bereits aus einer Lösung – bestehend aus der Aktivkomponente, einem Binder und einem Leitfähigkeitsadditiv – gedruckt werden [64, 106]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, inwieweit Polymer-Gel-Elektrolyte als druckbare Elektrolyte Verwendung finden können. Diese bestehen aus einem Polymer als Matrix, einem Lösemittel und einem beliebigen Material, das in Ionen dissoziiert werden kann, um somit die gewünschte ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten bereitzustellen. Hierfür bieten sich Säuren, Basen und Salze in Verbindung mit Wasser an. Ausgehend von der Veröffentlichung von Wee [17] bestand der erste am ZAE Bayern hergestellte Polymer-Gel-Elektrolyt aus dem Polymer Polyvinylalkohol (PVA) und einer wässrigen Phosphorsäure. Dieser Elektrolyt wurde gemäß der Beschreibung in Kapitel 3.1 hergestellt und zwei Wochen bei Raumtemperatur getrocknet. In Kombination mit Kohlenstoffaerogel basierten Vlieselektroden zeigte sich bereits ein vielversprechendes Speicherverhalten. Eine freistehende Elektrolytschicht scheint der Funktionsweise eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators zunächst zu widersprechen, da die zur Verfügung stehende makroskopische Oberfläche und insbesondere auch die Mikroporen nicht vollständig erreicht werden können, wenn eine feste Schicht auf die Elektroden gelegt wird. Dennoch ist eine kapazitive Ladungsspeicherung für dieses System klar nachweisbar. In Anlehnung an die Veröffentlichungen von Chen [92] und Rosi [93] wurden zur Erhöhung der spezifischen Kapazität drei Polymer-Gel-Elektrolyte in Verbindung mit unterschiedlichen Prozessiermethoden getestet: PVA/Phosphorsäure sowie PVA/Schwefelsäure mit und ohne das Verdickungsmittel Hydroxyethylcellulose (HEC).

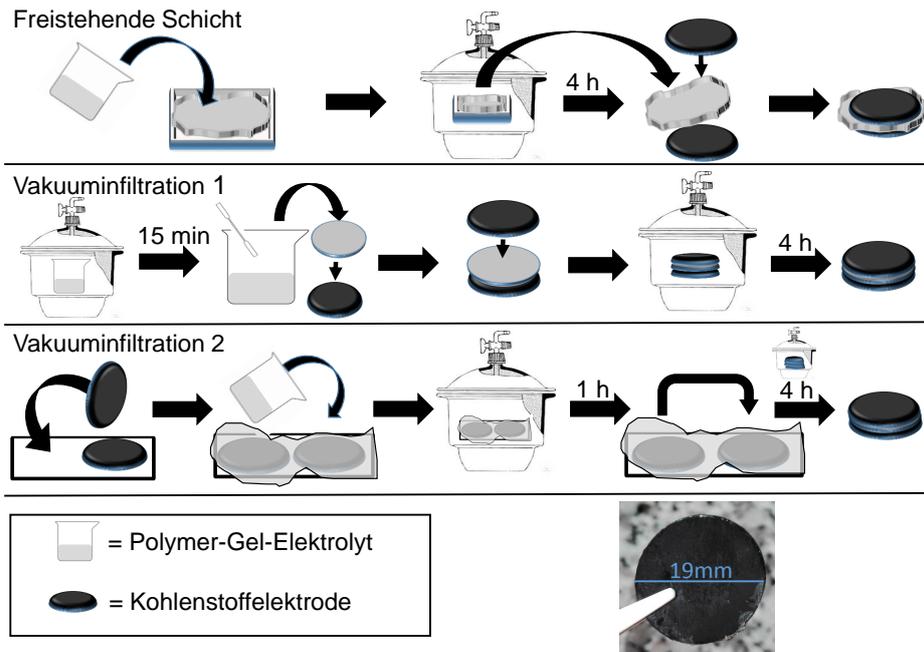


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Prozessiermethoden von EDLCs mit Polymer-Gel-Elektrolyt und porösen Kohlenstoffelektroden. Oben: freistehende Schicht, Mitte: Vakuumfiltration des gesamten EDLC (Vakuumfiltration 1), unten: Vakuumfiltration der Einzelelektroden (Vakuumfiltration 2). Unter dem Schema ist das Foto eines fertigen EDLCs dargestellt. Abgeändert entnommen aus [94].

4.1.1 Prozessiermethoden von Polymer-Gel-Elektrolyt basierten Doppelschichtkondensatoren

Um eine Verbesserung der Elektrodenbenetzung durch den Elektrolyten zu erzielen, wurden bei der vergleichenden Untersuchung der Elektrolyte auch verschiedene Prozessiermethoden betrachtet [71]. Die drei verwendeten Methoden sind in Abb. 4.1 schematisch zusammen mit dem Foto eines selbst hergestellten EDLCs dargestellt. Alle in dieser Studie verwendeten Elektroden haben einen Durchmesser von 19 mm und somit eine Fläche von $2,84 \text{ cm}^2$. In Abb. 4.1 oben ist die Prozessierung einer freistehenden Elektrolytschicht dargestellt. Nach dem Anrühren des Elektrolyten wird dieser in eine Form gegossen und entweder bei Raumtemperatur im Abzug für mehrere Wochen oder im Exsikkator unter Vakuum für wenige Stunden getrocknet. Die freistehende Schicht wird zugeschnitten und zwischen zwei Kohlenstoffelektroden gelegt. Unter dem Anpressdruck in der Messzelle erhält man einen funktionsfähigen EDLC.

Wird der Elektrolyt als niedrig-viskoses Gel auf die Elektroden appliziert, wird eine bessere Benetzung und somit eine höhere flächenspezifische Kapazität erreicht. Es wurden zwei einander im Grundsatz ähnelnde Vakuumfiltrationsmethoden getestet, die den Polymer-Gel-Elektrolyten noch im flüssigen Zustand in Kontakt zu den Elektroden bringen. Direkt nach der Herstellung wurde der Elektrolyt auf jeweils zwei Elektroden

verteilt. Diese wurden entweder zusammengesetzt (Vakuuminfiltration 1) oder noch separiert (Vakuuminfiltration 2) in den Exsikkator gegeben, um durch den Druckwechsel zwischen evakuiertem und belüftetem Zustand ein tieferes Eindringen des Elektrolyten in das poröse Netzwerk der Elektroden zu ermöglichen und somit deutlich mehr Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zu erreichen. Im Falle der Vakuuminfiltration 2 wurden die beiden infiltrierten Elektroden anschließend zusammengesetzt und als ganzer EDLC nochmals für ca. 4 h im Exsikkator unter Vakuum getrocknet. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden die in Tabelle 3.1 aufgelisteten vier Elektroden und die in Kapitel 3.1 genannten Elektrolyte verwendet. Die Zyklische Voltammetrie bei einer Scanrate von 10 mV/s diente als elektrochemische Charakterisierungsmethode. Die Ergebnisse für die drei verschiedenen Elektrolyte, drei Prozessiermethoden und vier verschiedenen Elektrodensorten sind in Abb. 4.2 dargestellt. Die Elektrodenmasse ist hier jeweils vergleichbar, außer für die dichtere Elektrode 1, deren Masse knapp doppelt so groß ist. Es ist erkennbar, dass die Kapazitäten der EDLCs mit phosphorsäurebasiertem Elektrolyt am niedrigsten sind und die Zugabe von HEC die Kapazität bei den EDLCs mit Schwefelsäure zusätzlich steigert. Die entsprechenden Kapazitäten der EDLCs unter der Verwendung von Phosphor- bzw. Schwefelsäure als Flüssigelektrolyten, welche auch bei der Prozessierung des Polymer-Gel-Elektrolyten genutzt wurden, sind in Abb. 4.2 als schraffierte Balken dargestellt.

4.1.2 Vollständig gedruckte Bauteile

Nachdem gezeigt wurde, dass EDLCs mit Polymer-Gel-Elektrolyten insbesondere bei einer Prozessierung vor der Trocknung des Elektrolyten (Vakuuminfiltration, siehe Abb. 4.1) keine oder nur geringe Kapazitätseinbußen gegenüber EDLCs mit Flüssigelektrolyten aufweisen, wurde nun das Drucken vollständiger EDLCs basierend auf Polymer-Gel-Elektrolyten untersucht. Statt der Kohlenstoffaerogel-Vlies-Elektroden wurden hierfür gerakelte Elektroden auf Graphitfolie als Substrat genutzt. Alle Bestandteile der gedruckten Elektrode (Aktivkohle GFF30, Binder HEC, Leitfähigkeitsadditiv Black Pearls 2000) sind in der REM-Aufnahme in Abb. 4.3 zu erkennen. Die Elektrolytschichten wurden mit einer Spalthöhe von 1000 μm und einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/s gedruckt.

Um die Kapazität sowohl flächenspezifisch (C_A) als auch gravimetrisch (C_m) zu optimieren, wurden EDLCs mit unterschiedlicher Elektrodendicke prozessiert, indem die Substrate nach Trocknung der gedruckten Schicht noch mehrfach beschichtet wurden. In Abb. 4.4 sind die bei einer Scanrate von 10 mV/s aufgenommenen Zyklovoltammogramme und die ausgewerteten Kapazitäten für die EDLCs mit einer freistehenden Schicht PVA/H₂SO₄ (links) und mit einer gedruckten Schicht PVA/H₂SO₄/HEC (rechts) für verschiedene Elektrodendicken gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass die flächenspezifische Kapazität mit zunehmender Schichtdicke der Elektrode sowohl für eine freistehende als auch für eine gedruckte Elektrolytschicht zunächst zunimmt und dann in Sättigung geht. Im Gegensatz dazu ist zunächst die massenspezifische Kapazität konstant und nimmt dann ab (dies ist aber nur für den freistehenden Elektrolyten sichtbar, für den gedruckten Elektrolyten würde dieser Fall erst bei höheren Schicht-

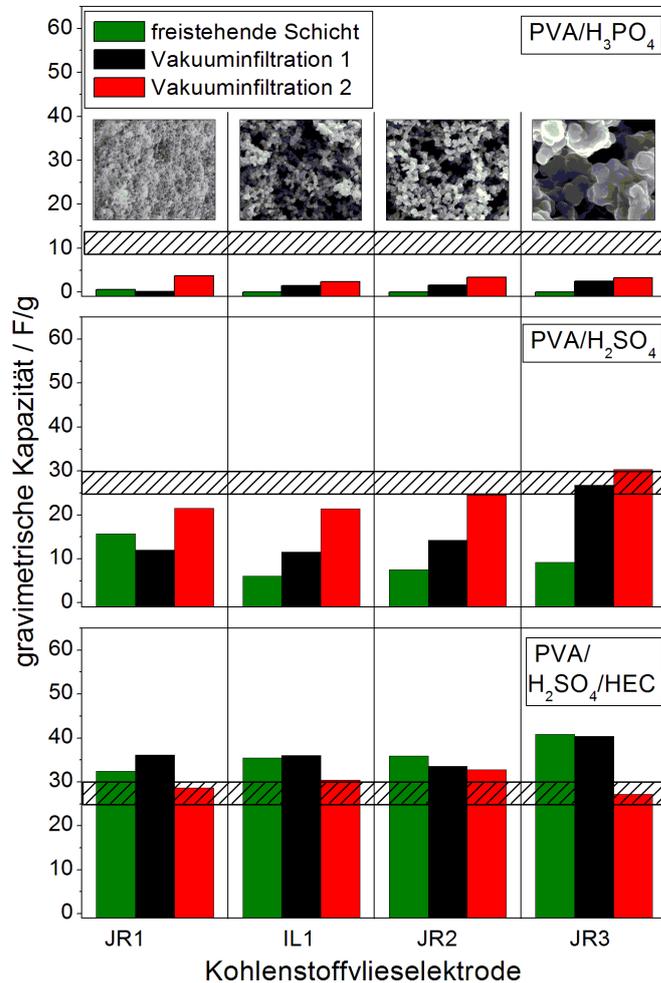


Abb. 4.2: Übersicht über die massenspezifischen Kapazitäten der EDLCs mit verschiedenen Elektrolyten (von oben nach unten), Elektroden mit unterschiedlicher Porengröße (von links nach rechts) und Prozessiermethoden (farbkodiert). Die schraffierten Balken deuten die Kapazität von EDLCs mit dem entsprechenden Flüssigelektrolyten an. Die zugrundeliegenden CVs sind in Abb. E.1 gezeigt. In abgeänderter Form entnommen aus [94].

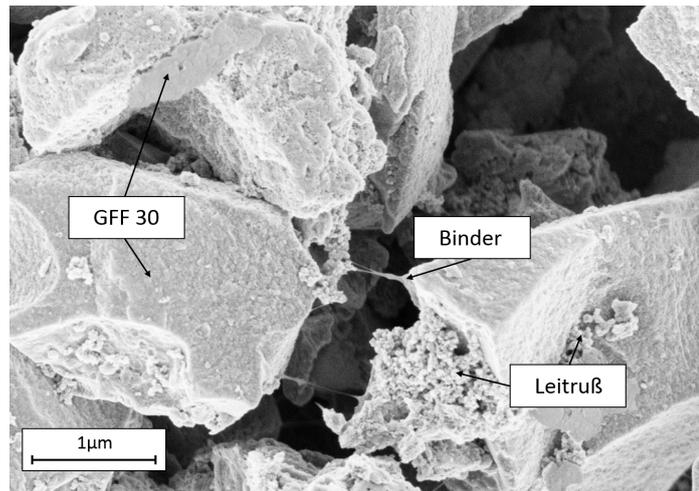


Abb. 4.3: REM-Bild einer gedruckten GFF30-Elektrode mit HEC als Binder und Black Pearl 2000 als Leitruß auf Graphitfolie.

dicken eintreten). Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss die Ionenanzahl auf die Kapazität hat. Zum einen wurde hierzu durch mehrfaches Beschichten die Elektrolytschichtdicke vergrößert, was jedoch keinen nennenswerten Einfluss auf die Kapazität hat. Zum anderen jedoch konnte ein Einfluss auf die Kapazität gezeigt werden, wenn die Ionenkonzentration durch Zugabe stärkerer Schwefelsäure erhöht wird. Die Abhängigkeit der Kapazität von der Elektrolytschichtdicke bzw. der Molarität des Elektrolyten ist in Abb. 4.5 dargestellt.

4.2 Diskussion

Im Folgenden sind die Schlussfolgerungen aus den vorgestellten Experimenten zusammengestellt.

Elektrolyt

Abbildung 4.2 zeigt, dass – bei ähnlicher Molarität der Säuren – schwefelsäurebasierte PVA-Elektrolyte, unabhängig davon, ob freistehend oder flüssigprozessiert, höhere Kapazitäten erreichen als solche mit Phosphorsäure. Auch als Flüssigelektrolyt erzielt Schwefelsäure höhere Kapazitäten im EDLC als Phosphorsäure, was mit der unterschiedlichen Konzentration dissoziierter Ionen anhand ihrer Säurekonstanten (pK_s -Wert) zu erklären ist. Der pK_s -Wert liegt für Schwefelsäure bei -3,0 und für Phosphorsäure bei 2,13 [107]. Je kleiner der Wert der Säurekonstante, desto stärker dissoziierend wirkt sie. Schwefelsäure sorgt dementsprechend für mehr Ionen, die einerseits zur Leitfähigkeit des Elektrolyten beitragen und andererseits zur Bildung der

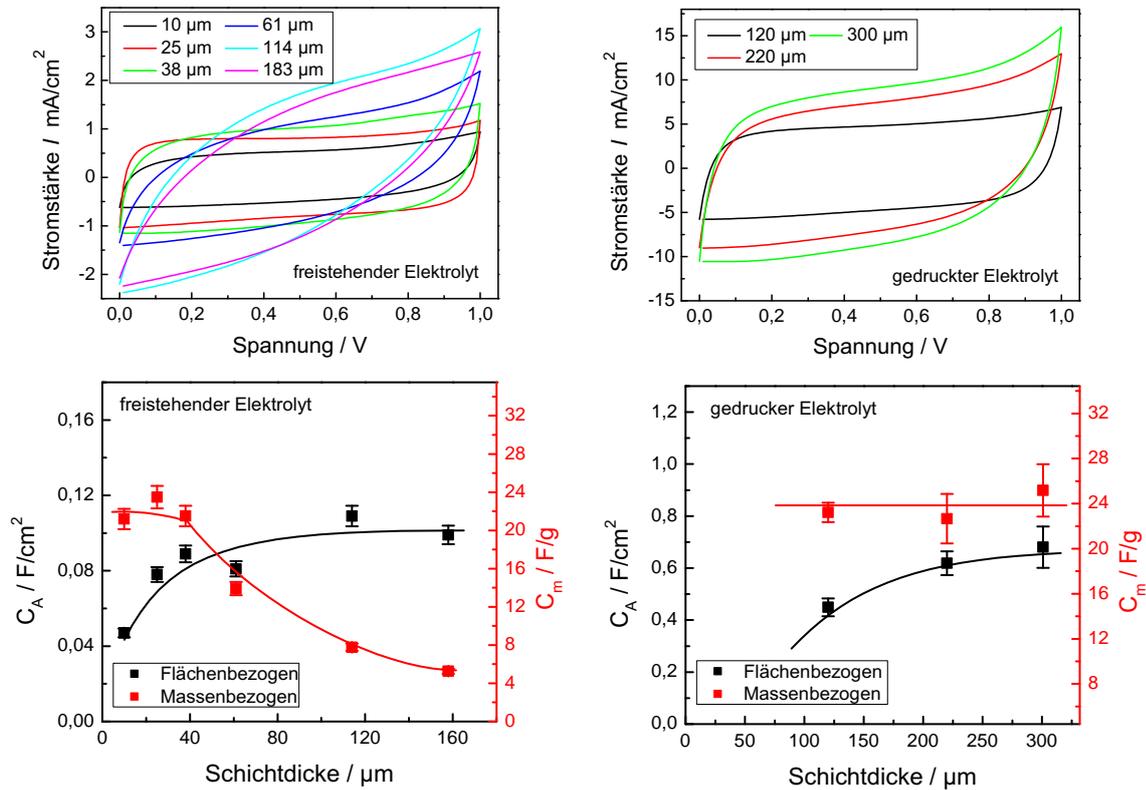


Abb. 4.4: Zyklovoltammogramme (oben) und berechnete Kapazitäten (unten), jeweils flächen- und massenbezogen. Die Schichtdicke der gedruckten Binderelektrode auf Basis von GFF30 (vgl. Abb. 4.3) wurde variiert. Aus dem Vergleich zwischen flächen- und massenspezifischer Kapazität kann die Eindringtiefe von freistehenden Elektrolytschichten und gedrucktem Elektrolyt in die Elektrode abgeschätzt werden. Abgeändert entnommen aus [91].

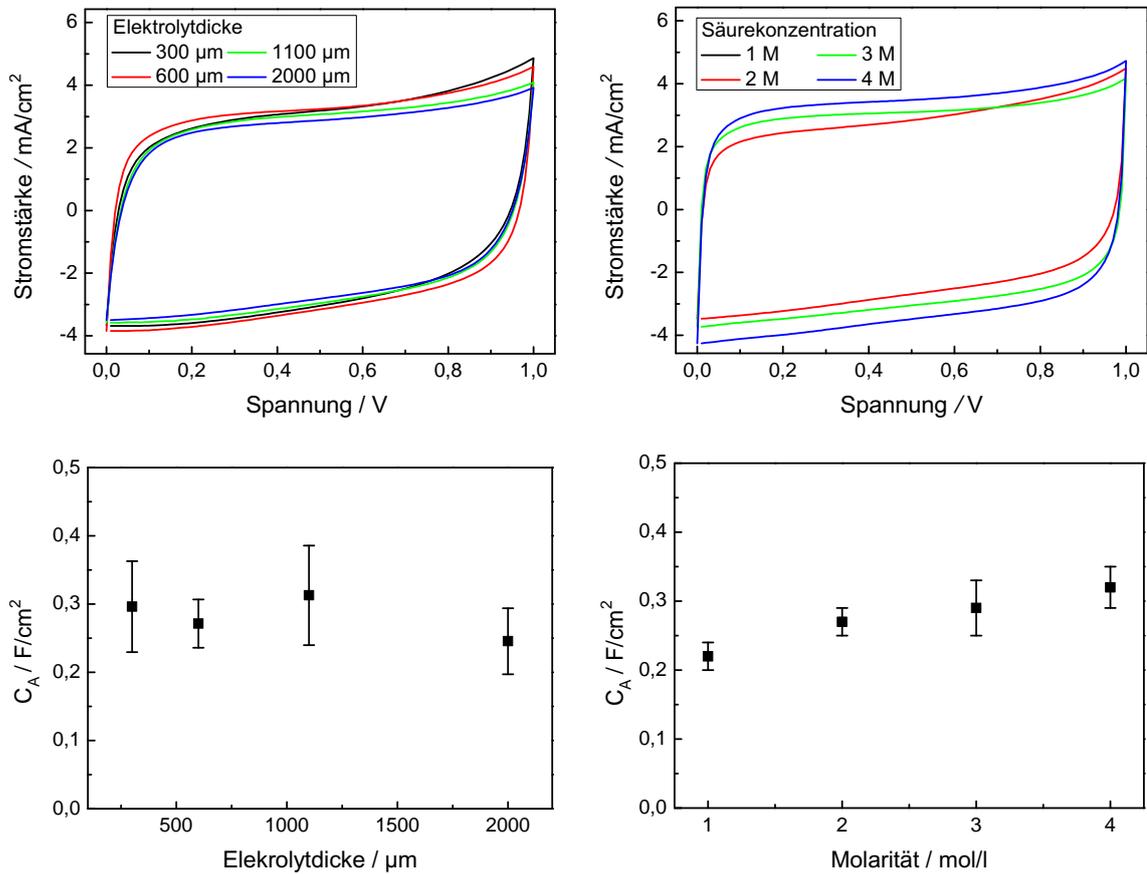


Abb. 4.5: Zyklovoltammogramme (oben) und berechnete Kapazitäten (unten) der gedruckten EDLCs mit unterschiedlicher Ionenanzahl. Links wurde die Ionenanzahl erhöht, indem die Elektrolytdicke vergrößert wurde, rechts wurde die Konzentration der Säure bei der Herstellung des Polymer-Gel-Elektrolyten erhöht. Abgeändert entnommen aus [91].

Helmholtzdoppelschicht zur Verfügung stehen. Zusätzlich werden die unterschiedlichen Leitfähigkeiten auch durch den höheren Diffusionskoeffizienten von HSO_4^- im Vergleich zu dem von H_2PO_4^- in PVA-basierten Elektrolyten in der Literatur erklärt [108]. Der Elektrolyt mit dem Additiv HEC basiert auf einer höherkonzentrierten Schwefelsäure, die, wenn sie ausschließlich mit PVA kombiniert wird, zu keinem gelartigen Elektrolyten führt. HEC führt also dazu, dass das Polymer eine Säure höherer Molarität aufnehmen kann, was letztlich zu höheren Kapazitäten führt.

Anders als bei Flüssigelektrolyten erhöht sich die Kapazität in Abb. 4.2 nicht mit zunehmender spezifischer Oberfläche der Elektroden. Anhand der Strukturparameter in Tabelle C.1 hat die Elektrode JR1 die größte Oberfläche, die höchsten Kapazitäten werden allerdings mit der Elektrode JR3 erzielt. Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.2 lassen den Schluss zu, dass für Polymer-Gel-Elektrolyten die erreichte Kapazität der EDLCs vielmehr von der Porengröße abhängt. Diese können bei der Flüssigprozessierung des Polymer-Gel-Elektrolyten besser benetzt werden; somit kann insgesamt mehr Oberfläche zur Ladungsspeicherung genutzt werden.

Im Vergleich zu den EDLCs mit Polymer-Gel-Elektrolyten werden mit flüssiger Phosphor- bzw. Schwefelsäure im Rahmen des Messfehlers gleiche oder nur geringfügig höhere Kapazitäten erzielt. Dieses Ergebnis ist auch bei Lian [109] zu finden. Da im Polymer-Gel-Elektrolyten durch das zusätzliche Polymer die Ionenkonzentration gegenüber der reinen wässrigen Säure um ca. 10 wt% gesenkt wurde, muss geklärt werden, wie diese hohen Kapazitäten auch vom Polymer-Gel-Elektrolyten erreicht werden können, obwohl der Polymer-Gel-Elektrolyt als viskose Phase nur die Meso- und Makroporen benetzen kann. Vermutlich wird das Eindringen der Flüssigphase des Elektrolyten in die mikroporöse Porenstruktur durch Verdunstung aus dem Elektrolyten und Kondensation in den Poren ermöglicht. Somit wäre die gesamte Oberfläche der Elektroden von einem flüssigen Elektrolyt bedeckt, was zu einer ähnlichen Kapazität wie der des EDLCs mit Flüssigelektrolyt führt. In diesem Fall würde die PVA-Matrix lediglich die Funktion eines elektrischen Separators erfüllen und als Reservoir für die dissoziierten Ionen dienen, die dann in die Elektrode gezogen werden können. Eine Veranschaulichung dieser Vorstellung ist in Abb. 4.6 zu finden. Die mit den Polymer-Gel-Elektrolyten erreichten Kapazitäten sind teilweise höher als die der EDLCs mit dem entsprechenden Flüssigelektrolyten. Wasser wird von PVA stark gebunden, so dass die Molarität der wässrigen Säure, die in die Mikroporen gelangt, gegenüber der ursprünglich verwendeten Molarität leicht erhöht sein kann.

Bei gedruckten Elektroden ist, anders als im Monolithen, kein durchgängiger Kontakt aller Kohlenstoffpartikel gegeben, da die einzelnen Aktivkohlestücke nur lose über den Binder verknüpft sind. Somit können die gelösten Ionen nicht über den gleichen Pfad wie im Monolithen (vgl. Abb. 4.6) das gesamte Mikroporenvolumen der Elektrode erreichen. In den Experimenten mit gedruckten EDLCs wurde trotzdem eine höhere flächenbezogene Kapazität erreicht, da die spezifischen externen Oberflächen von kommerziell erhältlichen aktivierten Kohlenstoffen die von Kohlenstoffaerogelen deutlich übersteigen (vgl. Strukturparameter in Anhang C).

Die Ionenanzahlvariation pro Elektrodenfläche durch Veränderung der Elektrolytschichtdicke (Abb. 4.5) zeigt, dass die Ionen eine zu geringe Mobilität haben, um

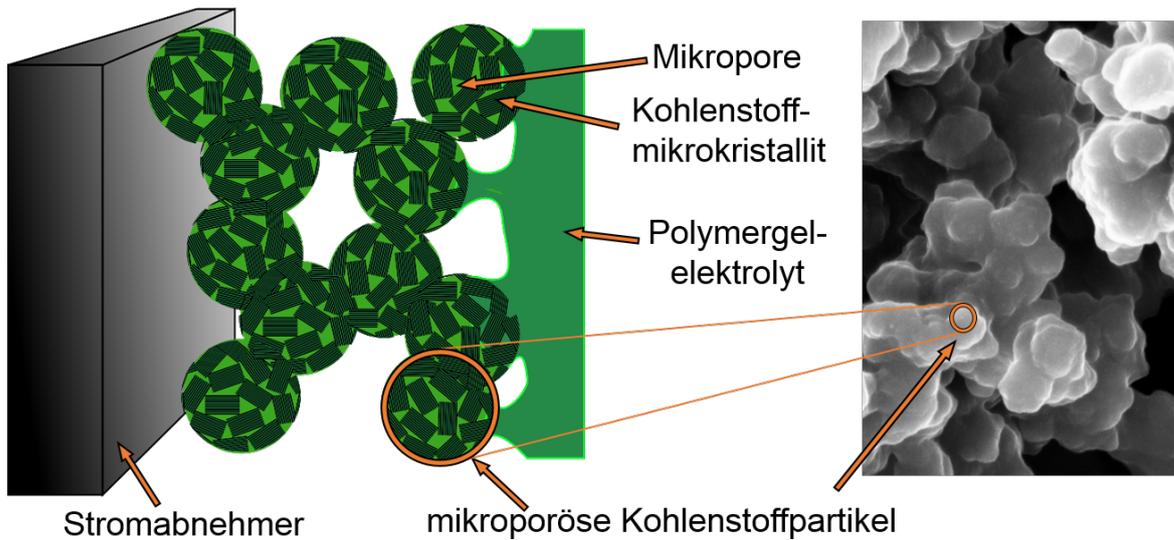


Abb. 4.6: Links: Darstellung des halben Aufbaus eines EDLCs: Kohlenstoffpartikel mit Kohlenstoffkristalliten und Mikroporen. Der Polymer-Gel-Elektrolyt ist in grün dargestellt und erreicht Kohlenstoffpartikel am Rand der Elektrode. Rechts: Das REM-Bild dient der Bestätigung der Modellvorstellung von kugelförmigen, verbundenen Kohlenstoffpartikeln. Abgeändert entnommen aus [94].

aus dem gesamten Elektrolytvolumen (innerhalb der vorgegebenen Zeit) bis zur Elektrode diffundieren zu können. Nicht alle Ionen können daher zur Ladungsspeicherung beitragen. Deshalb nimmt die Kapazität trotz einer höheren Anzahl dissoziierter Ionen nicht zu. Der leichte Anstieg der Kapazität bei Nutzung einer konzentrierteren Säure bei der Herstellung des Elektrolyten kann durch die gestiegene Anzahl von Ionen in der Nähe der Elektrode begründet werden. Theoretische Berechnungen ergeben jedoch, dass bereits bei der niedrigsten getesteten Konzentration genug Ionen zur Bildung der Doppelschicht vorhanden sind, sodass die Erhöhung der Kapazität mit steigender Konzentration auch in Sekundäreffekten begründet sein kann [91]. So ändert sich beispielsweise bei Zugabe stärkerer Säuren die Viskosität. Der fließfähigere Elektrolyt kann dann möglicherweise besser in die Elektrodenoberfläche eindringen und somit zu einer größeren Kapazität beitragen. Im Gegensatz zu den von Chen [92] veröffentlichten Ergebnissen führt die Kombination PVA/H₂SO₄ zu besseren Resultaten als PVA/H₃PO₄. Einerseits konnten mit Schwefelsäure wesentlich höhere Kapazitäten erreicht werden, andererseits konnten die von Chen beschriebenen Redoxreaktionen nicht beobachtet werden. Nach unseren Erkenntnissen aus mehreren Tests mit Substraten bzw. Stromabnehmern für EDLCs können Redoxpeaks auf eine Reaktion des Elektrolyten mit dem Substrat der Elektroden zurückzuführen sein, beispielsweise Korrosion [91, 105]. Graphitfolie erwies sich als beständig und wurde deshalb als Substrat und Stromabnehmer genutzt. Da Chen [92] als Substrat Graphen nutzte, müssen die Redoxreaktionen entweder von einer Verunreinigung des Substrats oder

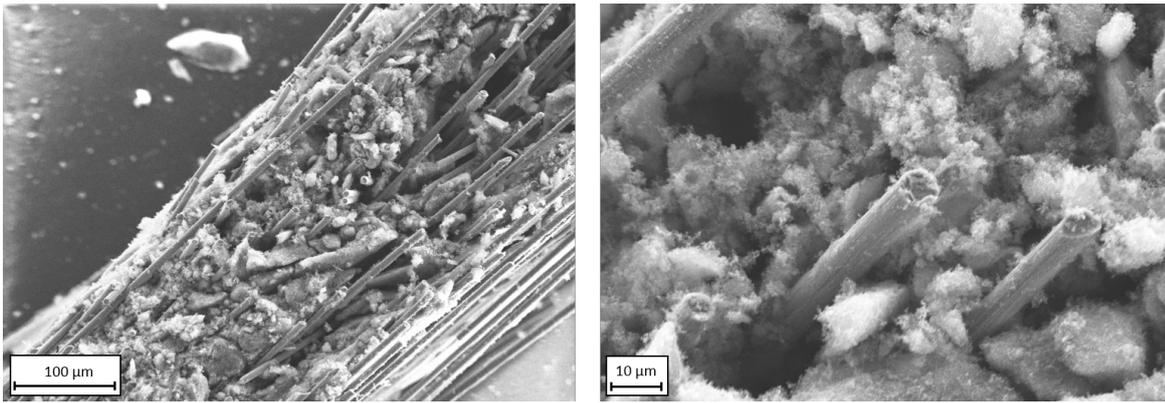


Abb. 4.7: REM-Aufnahmen einer Kohlenstoffvlieselektrode, rechts die 5-fache Vergrößerung des linken Bildes. Man sieht deutlich die von Aerogel beschichteten Kohlefasern, die von einer Elektrode durch den ionisch leitenden Elektrolyten zur anderen Elektrode einen elektrisch leitenden Kontakt bilden können.

des Elektrolyten kommen.

Separator

Bei EDLCs mit flüssigen Elektrolyten wird zwischen den Elektroden ein Separator, beispielsweise Filterpapier, benötigt, um diese elektrisch zu trennen. Im Fall des Polymer-Gel-Elektrolyten haben die beiden Elektroden keinen direkten Kontakt zueinander und die Elektrolytschicht reicht als Separator aus. Prinzipiell sind diese EDLCs auch ohne Separator funktionsfähig, allerdings ist die Ausfallquote aufgrund kurzgeschlossener Elektroden relativ hoch. Die Ursache der Kurzschlüsse lässt sich im Fall von Kohlenstoffvlieselektroden anhand von Abb. 4.7 verdeutlichen: vereinzelt können Kohlefasern des Vlieses, die vorwiegend in der Vliesebene ausgerichtet sind, beispielsweise beim Stanzen der Elektroden auf die gewünschte Größe abknicken und dementsprechend aus der Ebene herausragen. Sie können dann den Elektrolyt durchdringen und in Kontakt mit der anderen Elektrode kommen, was zu Kurzschlüssen führt. Um die Zuverlässigkeit der Prozessierung zu erhöhen, wurde deshalb in einigen Tests, beispielsweise bei den Alterungstests, die im Kapitel 4.2 beschrieben sind, ein Separator verwendet.

Elektroden

Bei EDLCs mit freistehender Elektrolytschicht aus PVA/H₂SO₄ konnte bei zunehmender Elektrodendicke ein Abfall der gravimetrischen und ein Anstieg der flächenspezifischen Kapazität beobachtet werden (vgl. Daten aus Abb. 4.4). Es liegt die Vermutung nahe, dass im Fall des freistehenden Elektrolyten bei dickeren Elektrodenschichten ein gewisses Totvolumen an Kohlenstoff vorliegt, das nicht zur Kapazität beiträgt, aber

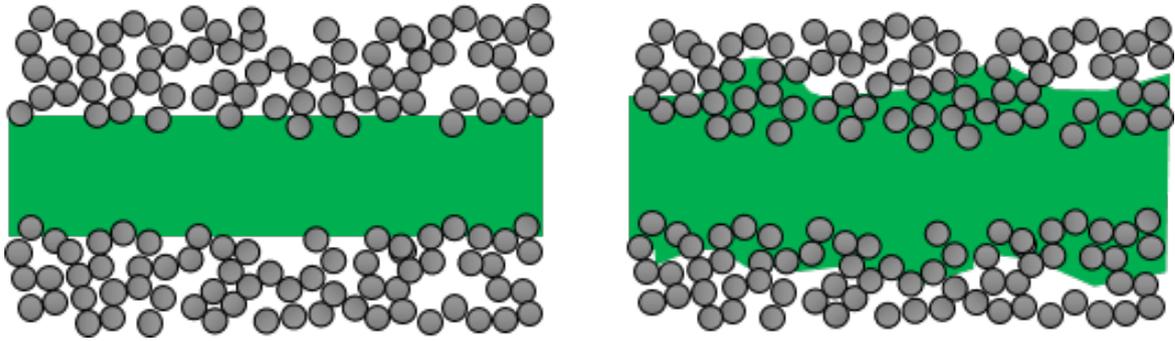


Abb. 4.8: Darstellung der Eindringtiefe eines in grün dargestellten Polymer-Gel-Elektrolyten in poröse Kohlenstoffelektroden, links als freistehende Schicht, rechts als gedruckte Elektrolytschicht.

die massenspezifische Kapazität verringert. Dies ist in Abb. 4.8 schematisch dargestellt. Aus den Daten lässt sich die ungefähre Eindringtiefe der Elektrolytschicht in die Elektrode auf $50\ \mu\text{m}$ abschätzen. Der flüssigprozessierte Elektrolyt dringt hingegen so tief in die Elektrode ein, dass sich aus den vorhandenen Daten eine Eindringtiefe nur grob auf $300\ \mu\text{m}$ abschätzen lässt. Im direkten Vergleich des freistehenden und des gedruckten Elektrolyten fällt auf, dass die gravimetrischen Kapazitäten trotz unterschiedlicher Elektrolytsysteme für ausreichend dünne Elektrodenschichten – wenn also die gesamte Elektrode vom Elektrolyten benetzt werden kann – gleich sind. Dies lässt den Schluss zu, dass die höhere Ionendichte im Elektrolyten mit HEC als Zusatz nicht zu einer zusätzlichen Kapazität pro Masse führt. Somit liegt der Verdacht nahe, dass die Ionen im niedriger konzentrierten schwefelhaltigen PVA-Elektrolyten zur Bildung der Doppelschicht an der gesamten spezifischen Oberfläche der Elektrode ausreichen. Dies ließ sich anhand der Kapazitäten der aerogelbasierten Elektroden (Abb. 4.2) nicht erkennen. Insgesamt sind bei diesem Vergleich die gravimetrischen Kapazitäten höher, wenn die Elektroden gedruckt wurden. Da die Kohlenstoffvlieselektroden eine Dicke von $250\ \mu\text{m}$ aufweisen, bestätigt dieses Ergebnis die These der begrenzten Eindringtiefe. Die reduzierte gravimetrische Kapazität kommt dann von einem Totvolumen der Elektrode, das nicht benetzt werden kann und somit nicht zur Kapazität beiträgt. Eine ähnliche Studie für das Elektrolytsystem PVA/Phosphorsäure bestätigt, dass bei freistehenden Polymer-Gel-Elektrolyten bei zunehmender Elektrodendicke die Kapazität einen Sättigungswert erreicht, während bei Verwendung eines flüssigen Elektrolyten die Kapazität mit der Masse linear zunimmt, da die Flüssigkeit die gesamte spezifische Oberfläche erreichen kann [110].

Kopplung von Solarzelle und EDLC

In der Kombination von Photovoltaik und EDLC ist das Ziel, eine gemeinsame Verkapselung zu nutzen, dadurch erschwert, dass druckbare Photovoltaik aus organischen Materialien besteht, die nicht mit wässrigen Komponenten in Verbindung kommen

dürfen. Die ionische Leitfähigkeit des Polymer-Gel-Elektrolyts beruht auf der Anwesenheit von Wasser. Somit ist für die beiden vorgesehenen Bauteile eine gemeinsame Verkapselung besonders herausfordernd. Was jedoch gewinnbringend sein kann, ist die Kostenersparnis beim Druck von EDLCs. Diese sind derzeit noch sehr teuer und somit für die geplante Anwendung eventuell nicht ökonomisch vertretbar.

Zusammenfassung und Fazit

Mit Hilfe der dargestellten Prozessiermethoden ist es gelungen, einen Druckprozess kompletter EDLCs ohne signifikante Kapazitätsverluste gegenüber flüssigen Elektrolytssystemen zu realisieren. Hierbei spielt die vom Elektrolyten benetzte Elektrodenoberfläche zwar eine Rolle, die Verteilung der Flüssigphase des Elektrolyten in den Mikroporen der Elektrode scheint aber für eine Kapazität zu sorgen, die mit der Kapazität von EDLCs mit flüssigen Elektrolyten vergleichbar ist. Weiterführende Studien liefern eine erste Bestätigung dieser These [111]. Hier besteht aber weiterer Forschungsbedarf.

Hinsichtlich der Kopplung von Polymer-Gel-Elektrolyt basierten EDLCs mit organischen Solarzellen ergibt sich die Fragestellung, ob nicht-wässrige gelartige Elektrolyte ausreichend hohe Kapazitäten erreichen. Somit könnten organische Solarzellen mit diesen EDLCs auch in einem Bauteil mit gemeinsamer Verkapselung gedruckt werden.

5 Alterung von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren durch Wettereinflüsse

Für eine Kopplung mit Solarzellen sollten elektrochemische Doppelschichtkondensatoren unter den äußeren Einflüssen ähnliche Lebensdauern besitzen wie die Solarzellen. Im Falle eines integrierten Bauteils müssen die EDLCs sogar erschwerten Bedingungen standhalten. Unter Photovoltaikmodulen können sehr hohe Temperaturen auftreten und zudem schwankt die relative Luftfeuchtigkeit der Umgebung. Bei einer am ZAE Bayern durchgeführten Arbeit über PVT-Kollektoren (Photovoltaik und Thermische Kollektoren) wurden an einem Solarmodul im August 2018 bei einer Umgebungstemperatur von ca. 28 °C als Spitzenwert knapp 60 °C gemessen [112]. Um den Einfluss der genannten Umweltbedingungen auf das Alterungsverhalten von EDLCs zu testen, wurden diese künstlich gealtert: Zum einen durch Temperaturbehandlung, zum anderen durch Variation der relativen Luftfeuchtigkeit der Umgebung.

5.1 Alterungsversuche

Herstellung der Elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren

Es wurden drei verschiedene Typen von Elektroden mit den in Tabelle 3.1 genannten Prozessparametern untersucht, um einen möglichen Einfluss der Elektrodenstruktur zu erfassen. Für die Alterungstests wurden daraus 16 EDLCs prozessiert, die in Tabelle 5.1 aufgeführt sind. Davon wurden fünf EDLCs mit 5000/30-Vlieselektroden (vgl. Tabelle 3.1) für den Test mit konstanter Temperatur verwendet, weitere fünf EDLCs aus unterschiedlichen Elektroden für Untersuchungen zum Einfluss steigender Temperaturen von Raumtemperatur bis 110 °C und insgesamt sechs (mit unterschiedlichen Elektrodensorten) für Befeuchtungstests genutzt. REM-Aufnahmen der verwendeten Vlieselektroden sind in Abb. 5.1 zu sehen. Alle für die Alterungstests verwendeten EDLCs wurden durch Vakuumfiltration des Elektrolyten PVA/H₂SO₄/HEC in die Vlieselektroden hergestellt. Nachdem die Einzelelektroden dreimal die Evakuierung des Exsikkators durchlaufen hatten, wurden je zwei Elektroden zu einem EDLC zusammen gesetzt und zwei weiteren Evakuierungsvorgängen ausgesetzt. Bei der Herstellung wurde während der Prozessierung ein Separator aus Glasfaserpapier zwischen die mit Elektrolyt benetzten Elektroden gelegt, bevor diese zu einem Bauteil zusammengesetzt wurden.

Tab. 5.1: Übersicht der in den Alterungstest verwendeten EDLCs: Aufgelistet sind die Zuordnung zu den drei Experimenten (Temperaturbeständigkeit bei 85 °C, Durchlaufen einer Temperaturrampe, und das Experiment mit wechselnder relativer Feuchte, sowie die Prozessierparameter (Verhältnis von Resorcin zu Katalysator R/C, sowie das Massenverhältnis der Ausgangslösung M) und die gravimetrische Kapazität, die direkt nach der Prozessierung mit CV gemessen wurde.

Experiment	R/C und M	Kapazität [F/g]	Bezeichnung
85 °C	5000/30	23,3	5030-61
	5000/30	23,1	5030-73
	5000/30	24,0	5030-79
	5000/30	23,5	5030-81 (unverkapselt)
	5000/30	22,1	5030-85
T-Rampe	5000/30	24,0	5030-83
	5000/30	22,8	5030-87
	5000/30	22,8	5030-91
	3000/30	24,0	3030-70
	5000/60	25,7	5060-21
rel. Feuchte	5000/30	21,2	5030-77
	5000/30	22,8	5030-93
	5000/30	21,5	5030-95
	3000/30	22,4	3030-66
	5000/60	23,4	5060-23
	5000/60	24,6	5060-25

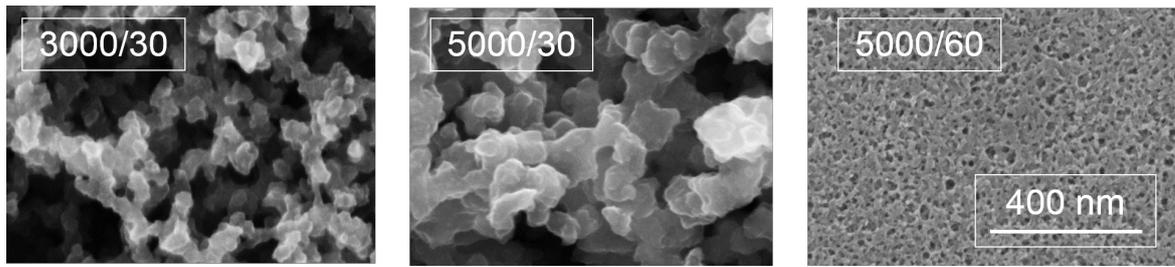


Abb. 5.1: REM-Aufnahmen der verschiedenen verwendeten Elektroden bei gleicher Vergrößerung. Von links nach rechts sind die Elektroden mit den Syntheseparametern (Verhältnis von Resorcin zu Katalysator/Massenverhältnis der Ausgangslösung) von 3000/30, 5000/30 und 5000/60 abgebildet. Sowohl die Porengröße als auch die Porosität der Elektroden sind stark unterschiedlich; die jeweiligen Strukturparameter finden sich in Tabelle C.1.

Versuchsaufbau zur thermischen Alterung

Um festzustellen, in welchem Umfang auf Polymer-Gel-Elektrolyt basierende Doppelschichtkondensatoren einer thermischen Alterung unterliegen, wurden verschiedene Tests unter erhöhten Umgebungstemperaturen durchgeführt. Die EDLCs wurden mit Graphitfolie als Stromabnehmer zwischen graphitbeschichtete Kupferronden gelegt. Die Verkapselung der EDLCs wurde durch einen Vitondichtring gewährleistet, der mit dem EDLC zwischen die Kupferronden gelegt wurde. Je fünf EDLCs wurden von zwei Aluminiumprofilen, die mit Klebeband zur elektrischen Isolation unwickelt waren, zusammengedrückt (Abb. 5.2 links). Um die Messung nicht durch Probenentnahme aus der Temperiereinheit zu stören, wurde auf einen Rohrofen (Abb. 5.2 rechts) zurückgegriffen, in dem die EDLCs während der gesamten Versuchszeit gelagert wurden. An die Kupferronden gelötete Kabel wurden aus dem Rohrofen hinausgeführt, sodass stündlich Zyklovoltammogramme mit einer Scanrate von 100 mV/s aufgezeichnet werden konnten. An diesem Messaufbau wurden zwei Tests durchgeführt. Zum einen wurde eine feste Temperatur von 85 °C eingestellt und gehalten, um zu testen, wie schnell EDLCs mit Polymer-Gel-Elektrolyten bei stark erhöhten Temperaturen an Kapazität verlieren. Bei diesem Test wurde zeitgleich auch der Einfluss der Verkapselung untersucht, indem bei einem der fünf EDLCs auf den Dichtring verzichtet wurde. In einem zweiten Test wurde die Lethaltemperatur bestimmt, indem nach Einstellen einer Starttemperatur von 30 °C jede Stunde die Temperatur weiter erhöht wurde.

Konditionierung unter definierter Feuchte

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren mit Polymer-Gel-Elektrolyten zeigten in Vorversuchen eine deutliche Zunahme ihrer Kapazität, wenn sie nicht bei Laborbedingungen gelagert wurden, sondern in einem Exsikkator, in dem durch ein

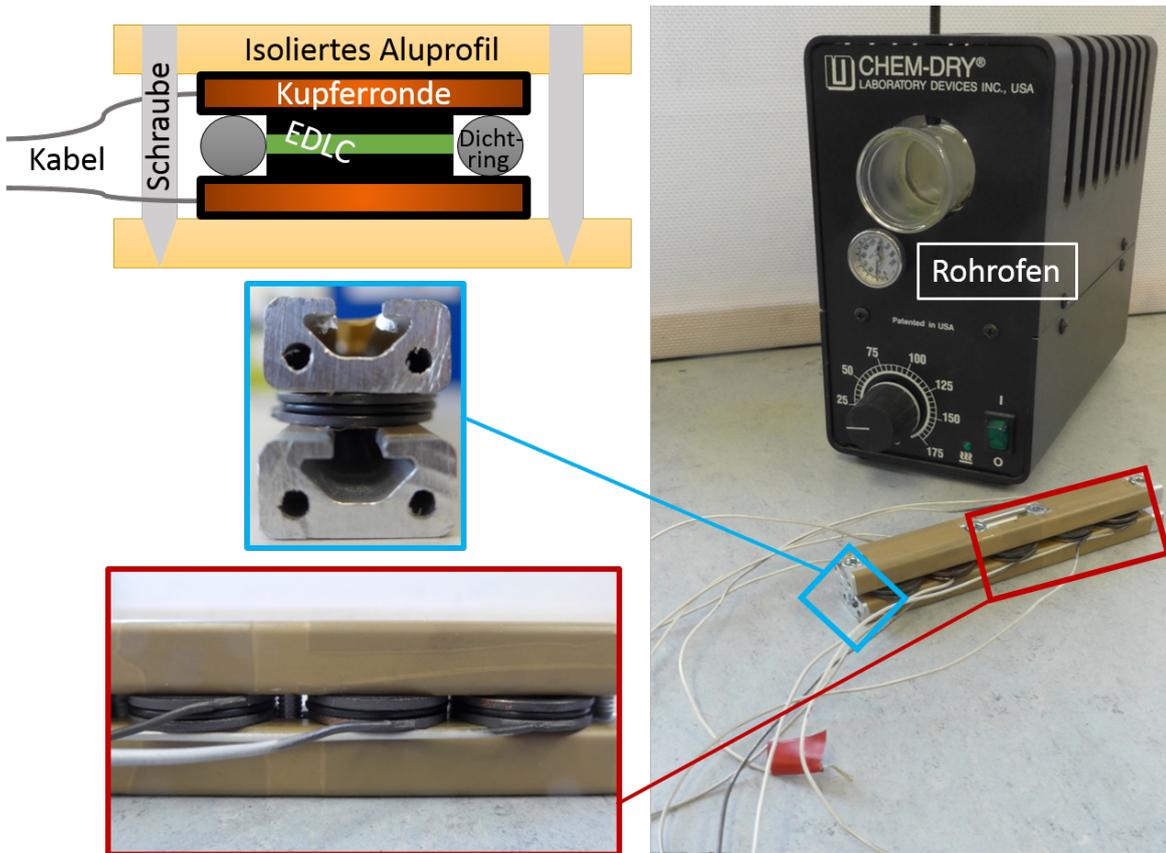


Abb. 5.2: Fotos der Messzelle zur Messung der temperaturbedingten Alterung von EDLCs: links sind die graphitbeschichteten Kupferronden zwischen den Aluminiumprofilen, von denen sie zusammengedrückt und somit durch den Dichtring abgedichtet werden, zu sehen. Die weißen Kabel sind an die Kupferronden angelötet und werden für eine Messung bei unterbrechungsfreier Temperaturbehandlung aus dem Rohrfen (rechts) hinausgeführt.

Magnesiumnitrat-Wasser-Gemisch eine höhere relative Feuchte von 54 % herrschte [91]. Zur genauen Analyse dieses Verhaltens wurden verschiedene EDLCs mit einem Wasserdampf-Sorptions-Prüf-System (SPS11-10 μ , ProUmid) untersucht. Die SPS bietet Platz für zehn Proben und ein leeres Referenzschälchen, wodurch der Waagendrift berücksichtigt werden kann. Durch einen rotierenden Probenteller können so im ständigen Wechsel die Massen der einzelnen Proben alle 5 min bestimmt werden. Es wurden Sorptionsisothermen bei relativen Feuchten zwischen 10 % und 70 % in Schritten von je 10 % bei den Temperaturen 25 °C, 40 °C und 55 °C aufgenommen. Jeweils nach Erreichen des Gleichgewichtszustands, der sich durch eine Stabilisierung der Masse bei fortlaufender Konditionierung auszeichnet, wurde die elektrochemische Charakterisierung durchgeführt. Hierzu mussten die EDLCs aus der SPS entnommen und unter Laborbedingungen vermessen werden.

5.2 Einfluss der Temperatur

Da unter Photovoltaikmodulen gegenüber der Außenlufttemperatur oft deutlich erhöhte Temperaturen herrschen, muss geklärt werden, ob bzw. unter welchen Bedingungen die Funktionsfähigkeit von EDLCs auf Basis von Polymer-Gel-Elektrolyten von diesen Temperaturen signifikant beeinflusst wird. Außerdem sollte geklärt werden, welcher Mechanismus für mögliche temperaturbedingte Kapazitätsverluste verantwortlich ist. Denkbar ist zum einen eine veränderte Leitfähigkeit des Elektrolyten, zum anderen ein thermisch bedingtes Austrocknen des Elektrolyten oder eine Überlagerung beider Effekte. Um die Effekte getrennt voneinander zu untersuchen, wurden EDLCs durch einen Dichtring zwischen zwei Kupferronden verkapselt (siehe Kapitel 5.1). Im Rohrofen lagerten die EDLCs während der gesamten Messzeit bei 85 °C und konnten ohne Entnahme aus dem Ofen durch Kabel mittels CV vermessen werden. Die in Abb. 5.3 gezeigten Kapazitäten wurden aus den CV-Messungen bei 100 mV/s bestimmt und auf den Ausgangswert des jeweiligen EDLCs bei Raumtemperatur normiert. Diese liegt für die fünf EDLCs, die alle auf Basis von 5000/30-Elektroden hergestellt wurden, zwischen 13,0 F/g und 18,5 F/g, wobei auf die Elektrodenmasse normiert wurde. Deutlich erkennbar ist der abweichende Verlauf der einzigen unverkapselten (türkis dargestellten) Probe. Die normierte Kapazität sinkt unmittelbar zu Beginn der Temperaturbehandlung um eine Größenordnung. Die verkapselten Proben zeigen hingegen zunächst einen Kapazitätsanstieg und fallen erst nach ca. 4 h auf die Hälfte ihrer anfänglichen Kapazität ab. Nur die schwarz dargestellte Probe weicht hiervon ab: Ihre Kapazität liegt nach 5 h bei etwas über 50 % der Ausgangskapazität und scheint sich dort zu stabilisieren.

Nun sollte bestimmt werden, ob es eine Schwelltemperatur gibt, bei der ein EDLC auf Basis eines Polymer-Gel-Elektrolyten seine Speichereigenschaften verliert. Während fünf verkapselte EDLCs im Rohrofen gelagert waren, wurde die Temperatur jede Stunde schrittweise um 10 °C erhöht. Auch in diesem Experiment steigen die Kapazitäten bei erhöhten Temperaturen zunächst im Vergleich zur Ausgangskapazität bei Raumtemperatur leicht an (vgl. Abb. 5.4).

5.3 Einfluss der relativen Feuchtigkeit der Umgebung

Um den aus den bisherigen Messungen vermuteten Zusammenhang zwischen der Kapazität und der relativen Feuchtigkeit der Umgebung zu verifizieren, wurden fünf EDLCs einer Konditionierung auf verschiedene relative Feuchten bei verschiedenen Temperaturen ausgesetzt (siehe Tabelle 5.1 unter Experiment „rel. Feuchte“). Nach Einstellung des Gleichgewichts wurden die EDLCs einzeln aus der SPS entnommen und bei Laborbedingungen mittels CV vermessen. Diese Probenentnahme führt insbesondere bei großen Differenzen der eingestellten relativen Feuchte zur Laborluftfeuchte zu Schwankungen in der SPS, welche sich auch auf die Messgenauigkeit auswirken. In Abb. 5.5 sind für die verschiedenen relativen Feuchten und Temperaturen die Massen eines EDLCs während der Konditionierung dargestellt. Die Massenzu- bzw.

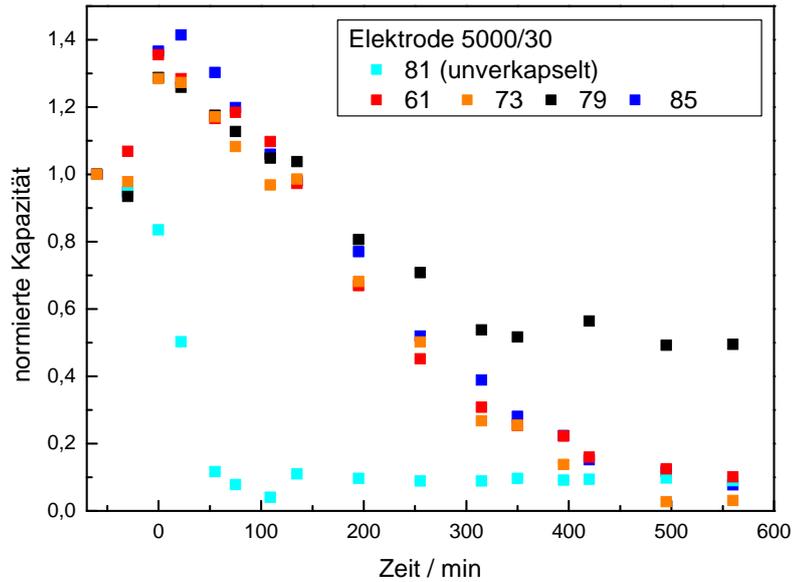


Abb. 5.3: Untersuchung der thermisch bedingten Alterung von EDLCs mit Polymer-Gel-Elektrolyt in Abhängigkeit von der Dauer der Temperaturbehandlung bei 85 °C. Die Kapazität wurde auf den Ausgangswert bei Raumtemperatur normiert. Nur die Probe mit der Nummer 81 war nicht mit Dichtring und Kupferronden verkapselt.

-abnahmen um bis zu 30 % sind hierbei vor allem auf die Wasseraufnahme und -abgabe von Polymer-Gel-Elektrolyten zurückzuführen. Dies machen die ebenfalls in Abb. 5.5 dargestellten relativen Massenänderungen einer einzelnen Elektrode und eines Stücks freistehenden Elektrolyts deutlich. Die Elektrode nimmt zwar auch Wasser auf, aber in einem deutlich geringeren Maß als der Elektrolyt. Die Massen zeigen im Laufe der Feuchtigkeitsuntersuchung immer weniger Zu- und Abnahme. Die relative Luftfeuchte ist ein Maß dafür, welcher Anteil der theoretisch möglichen Wasserdampfmenge (Sättigungsdampfdruck) in der Luft vorhanden ist. Diese hängt stark von der Temperatur ab. Bei 40 °C und 55 °C kann der Elektrolyt bei gleicher relativer Feuchte weniger Wasser aus der Luft aufnehmen, sodass die Massenänderung geringer ist. Abbildung 5.6 zeigt die auf den Maximalwert normierten Kapazitäten der fünf mittels CV untersuchten EDLCs. Die Zeitachse entspricht der gleichen wie in Abb. 5.5. Die Kapazitäten schwanken um 40 % zwischen niedrigster und höchster relativer Luftfeuchtigkeit. Die Kapazität folgt hierbei genau dem Massenverlauf. Ein hoher Wasseranteil im EDLC – insbesondere im Elektrolyten – führt also zwangsläufig auch zu einer erhöhten Kapazität.

Um zu überprüfen, ob die Kapazitätsabnahme durch Temperatureinfluss dauerhaft ist, wurden die Proben im Anschluss an die beiden Temperaturtests zunächst bei Raumtemperatur unter Laborbedingungen gelagert – noch in der Verkapselung. Es fand innerhalb von mehreren Tagen kein Kapazitätsanstieg statt. Als weitere Maßnahme

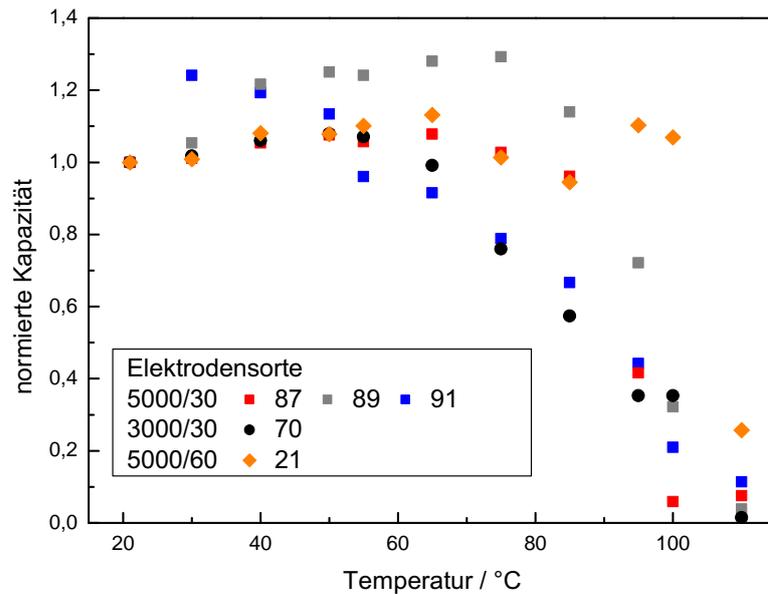


Abb. 5.4: Kapazitätswerte der EDLCs während des Durchlaufens einer Temperaturrampe. Nach jedem Messpunkt wurde die Temperatur erhöht und nach einer Stunde, also im Temperaturgleichgewicht, wurde erneut die Kapazität gemessen. Die Kapazität ist auf den Ausgangswert bei Raumtemperatur normiert dargestellt. Der EDLC 5000/60-21, dessen Kapazität bis 90 °C sinkt, erreicht bei 100 °C wieder einen höheren Wert. Da dies physikalisch nicht erklärbar ist, zeigen diese Werte die Messgenauigkeit auf.

wurden die EDLCs nun ohne Verkapselung eine Woche lang in einer Feuchtekammer bei 54 % r.h. gelagert. Die Kapazitäten steigen wieder deutlich an (vgl. Abb. 5.7). Für die acht EDLCs mit der gleichen Elektrodensorte wurden im Mittel 65,2% der Ausgangskapazität erreicht. Die ursprünglichen CVs vor der Temperaturbehandlung sind in Abb. 5.7 mit den CVs nach Regeneration durch Feuchte verglichen. Gezeigt ist die Probe mit der deutlichsten Regeneration auf 90,5% und diejenige mit der geringsten Regeneration auf 42,0% der Ursprungskapazität. Anhand des verzögerten Anstiegs im Zyklovoltammogramm wird deutlich, dass der Kapazitätsverlust insbesondere durch einen erhöhten Serienwiderstand begründet ist.

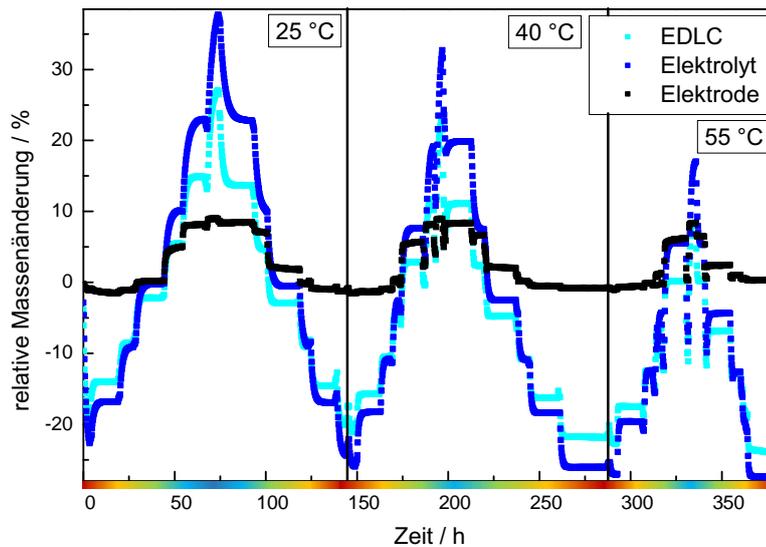


Abb. 5.5: Relative Massenänderung von EDLC, Polymer-Gel-Elektrolyt und Kohlenstoffelektrodenmaterial während der Wassersorptionsmessung bezogen auf die Massen bei Raumtemperatur und Laborluftfeuchtigkeit (ca. 40%). Der farbige Balken deutet die relativen Feuchten zwischen 10% (rot) und 70% (blau) an. Die Messung wurde jeweils erst für ansteigende relative Feuchten und dann nochmal mit absteigenden relativen Feuchten bei drei verschiedene Temperaturen durchgeführt.

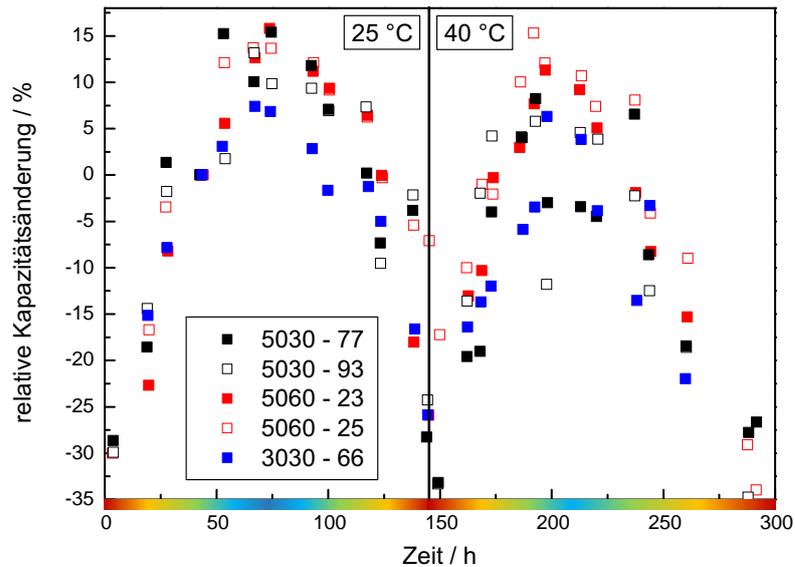


Abb. 5.6: Relative Änderung der Kapazität während der Wasseraufnahme bzw. des Austrocknens von EDLCs. Die Zeitachse sowie die farbig ange deuteten relativen Feuchten sind die gleichen wie in Abb. 5.5.

5.4 Diskussion und Fazit

Im Folgenden sind die Schlussfolgerungen aus den vorgestellten Experimenten zusammengestellt.

Temperatureinfluss

Der Kapazitätsanstieg bei erhöhter Temperatur (vgl. Abb. 5.3 und 5.4) kann auf verschiedene Effekte zurückgeführt werden, die sich überlagern. Die der erhöhten Kapazität unter anderem zugrunde liegende ansteigende Leitfähigkeit des Elektrolyten mit der Temperatur kann mit zwei unterschiedlichen Mechanismen begründet werden. Zum einen wird der Ladungstransport über den Grotthusmechanismus (siehe Kapitel 2.2) bei steigender Temperatur durch Diffusion ergänzt bzw. abgelöst. Zum anderen kann bei erhöhten Temperaturen die Glasübergangstemperatur, die für reines PVA bei ca. 90 °C liegt [80], überschritten werden, sodass ein zusätzlicher Ladungstransport durch die segmentweise Bewegung von Polymerketten zustande kommt. Desweiteren können noch Sekundäreffekte auftreten, die ebenfalls zu einer Kapazitätserhöhung führen können. Durch die niedrigere Viskosität des Polymer-Gel-Elektrolyten durch die höhere Temperatur oder auch durch Verdunsten der Elektrolytflüssigkeit, die im Polymer-Gel-Elektrolyt enthalten ist, können möglicherweise der Elektrolyt bzw. die in Wasser gelösten Ionen tiefer in die porösen Kohlenstoffelektroden gelangen und somit mehr Oberfläche benetzen, was zu einer erhöhten Kapazität führt. Insgesamt ist zu se-

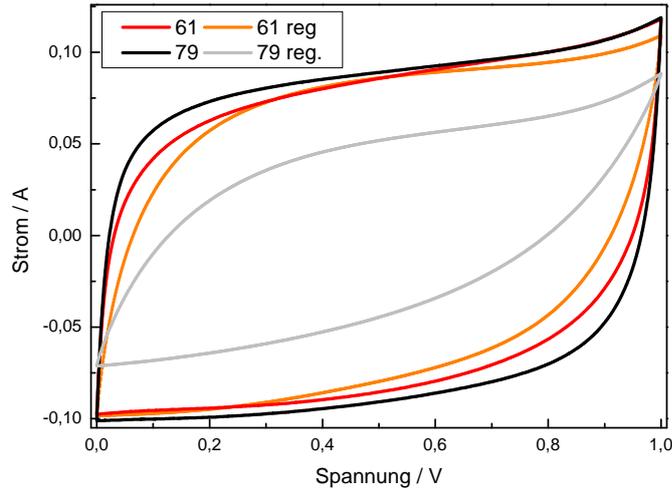


Abb. 5.7: Zyklische Voltammogramme für zwei EDLCs vor der Temperaturbehandlung sowie nach der darauf folgenden Regeneration bei Raumtemperatur in einer Feuchtekammer bei einer relativen Feuchte von 54 %. Der EDLC mit der Nummer 61 zeigt im Gegensatz zu dem mit der Nummer 79 eine deutliche Regeneration – fast bis auf den Ursprungswert der Kapazität.

hen, dass eine zu hohe Temperatur allerdings dazu führt, dass auch verkapselte EDLCs mit der Zeit an Kapazität verlieren. Vermutlich ist dies auf eine unzureichende Dichtigkeit der Verkapselung zurückzuführen, die dem steigenden Dampfdruck nicht standhält und bei zu hohen Temperaturen eine Austrocknung des Speichers zulässt. Eine Letthaltemperatur konnte für die verschiedenen Proben nicht übereinstimmend bestimmt werden. Zu vermuten ist aber, dass sie im Bereich zwischen 90 °C und 110 °C liegt. Da Polymer-Gel-Elektrolyte auf Wasserbasis bzw. die entsprechenden EDLCs nicht oberhalb der Siedetemperatur von Wasser betrieben werden sollten, entspricht der Bereich der Letthaltemperatur einer Beständigkeit bis zum physikalischen Maximum. Aus beiden Temperaturtests zusammen und insbesondere der initialen Kapazitätserhöhung beim 85 °C-Test, die bei der Temperaturrampe weniger deutlich zu sehen ist, kann geschlossen werden, dass hohe Temperaturen bei gleichzeitig anwesender Feuchtigkeit den Transport der Ionen im Elektrolyten begünstigen, was sich in einer höheren Kapazität niederschlägt. Bei einer langsamen Temperaturerhöhung wird die erhöhte Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen überkompensiert durch den Verlust von Wasser, sodass insgesamt eine Abnahme der Kapazität zu verzeichnen ist. Alternativ könnte auch das Aufschmelzen des Polymer-Gel-Elektrolyten das Eindringen in die Porosität der Elektroden ermöglichen. Dann würde nach dem gleichen Prinzip die Kapazität erhöht werden: Bei konstant hohen Temperaturen wird zunächst die Kapazität erhöht (vgl. Abb. 5.3), und beim Austrocknen sinkt sie wieder. Bei der Temperaturrampe trocknet der Elektrolyt schon aus, bevor sein Schmelzpunkt erreicht ist, sodass eine Erhöhung der zugänglichen Oberfläche keinen kapazitätssteigernden Effekt nach

sich zieht.

Feuchtigkeitseinfluss

Die allgemein eher abnehmende Kapazität während der gesamten Messdauer ist insbesondere durch die Messungen bei sehr hohen relativen Feuchten bedingt: Nach der Messung ist der EDLC bei der Entnahme aus der elektrochemischen Messzelle mit einem flüssigen Film überzogen. Der Druck der Messzelle auf die Probe ist reproduzierbar und konstant. Polymer-Gel-Elektrolyte, die bei hohen relativen Feuchten zusätzliches Wasser adsorbiert haben, werden bei gleichem Druck stärker komprimiert und somit werden Teile des Elektrolyten heraus gedrückt. Deshalb sind nach der Messung die Elektroden und Stromabnehmer mit Elektrolytlösung benetzt. Durch diesen unwiederbringlichen Verlust an saurer Flüssigkeit (siehe pH-Messungen in Abb. D.1) gehen dem Polymer-Gel-Elektrolyten Ionen aus der Schwefelsäure verloren. Daher kann vermutet werden, dass hier der in Kapitel 2.2 erwähnte Umschlag zu einem anderen Transportmechanismus mit niedrigerer Ionendichte gegeben ist.

Für zwei EDLCs mit unterschiedlichen Elektroden – nämlich 5030-93 und 5060-23 (vgl. Tabelle 5.1) – ist in Abb. 5.8 die gemessene Kapazität bei allen drei Messtemperaturen über der Gesamtmasse zum Messzeitpunkt aufgetragen. Bei zunehmender Masse durch Wasseraufnahme nähert sich die Kapazität einem Sättigungswert. Es ist ersichtlich, dass die Kapazität beim Austrocknen deutlich absinkt, während bei Befuchtung die Steigerung der Kapazität geringer ausfällt. In der gleichen Abbildung 5.8 unten ist die Kapazität auf die während der Konditionierung bestimmte Gesamtmasse bezogen. Diese gravimetrische Kapazität erreicht ein Maximum zwischen 30 % r.h. und 40 % r.h.. Der EDLC mit der dichteren Elektrode 5060-23 erreicht ungefähr doppelt so hohe Kapazitäten, da mehr Elektrodenmasse und somit auch -fläche zur Verfügung steht. Um die gravimetrische Bauteilkapazität insgesamt zu maximieren, sollte also die relative Feuchte innerhalb der Verkapselung zwischen 30 % und 40 % liegen. Falls jedoch die absolute Kapazität bzw. die auf die Elektrodenmasse bezogene Kapazität maximiert werden soll, muss die relative Feuchte möglichst hoch sein. Anhand der exemplarischen CV-Kurven in Abb. 5.9 können mögliche Gründe für den Kapazitätsanstieg bei höheren relativen Feuchten erkannt werden. Die Kapazität ändert sich einerseits infolge veränderter Stromstärken. Andererseits verringert sich auch der Serienwiderstand bei der Wasseraufnahme durch die resultierende Ausdehnung des Elektrolyten und den dadurch besseren Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode. Polymer-Gel-Elektrolyt basierte elektrochemische Doppelschichtkondensatoren benötigen im Grunde keinen Separator, da der Polymer-Gel-Elektrolyt elektrisch isolierend wirkt. In der Praxis kam es aufgrund von unregelmäßig aufgebrachtene Elektrolyten oder auch Kohlenstofffasern, die von der Elektrode einen elektrischen Kontakt zur Gegenelektrode bilden, immer wieder zu Kurzschlüssen von EDLCs bzw. zu kapazitivem Verhalten, das von einem hohen Parallelwiderstand überlagert wird. Da bisher nicht untersucht wurde, ob bei Wasserentzug eine Schrumpfung des Elektrolyten stattfindet, wurde, um Kurzschlüsse zu verhindern, in allen EDLCs ein Separator verwendet. Durch das überstehende Cellulosepapier des Separators steht mehr

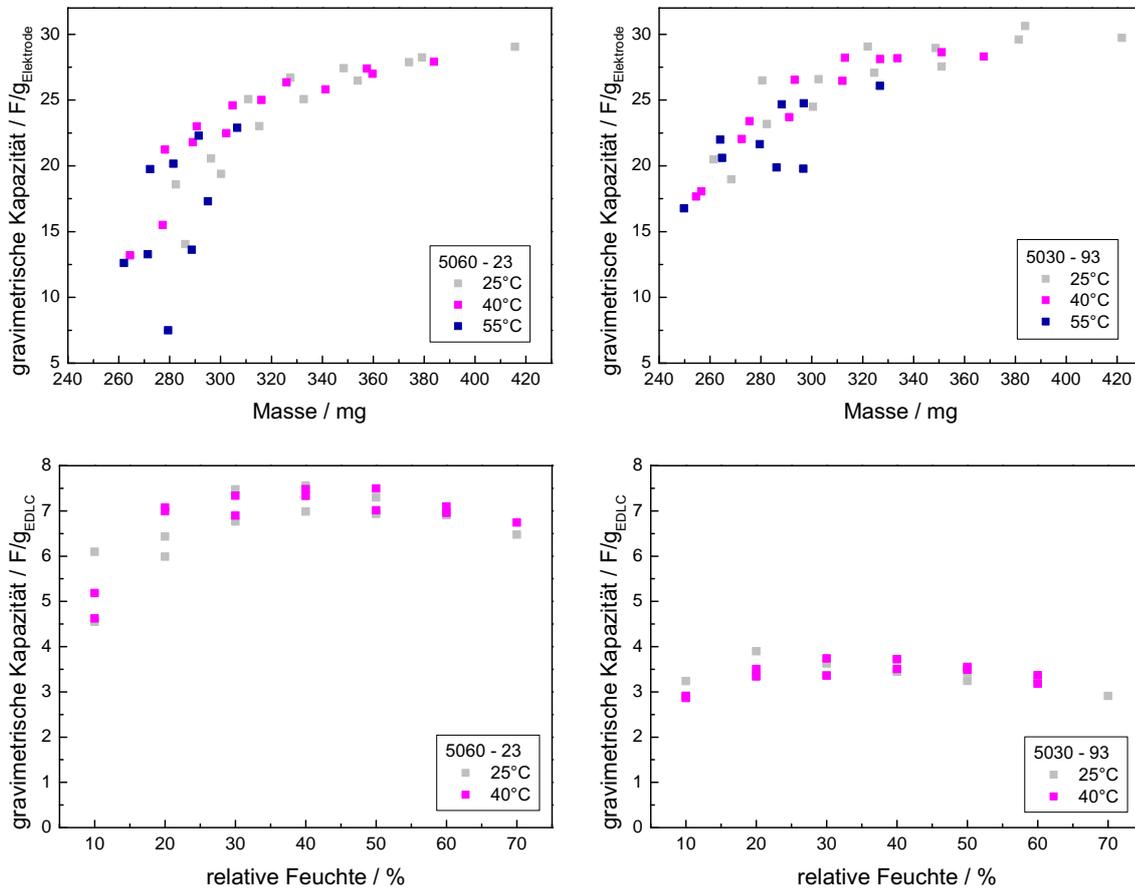


Abb. 5.8: Oben: auf die Elektrodenmasse bezogene Kapazität zweier exemplarischer EDLCs aufgetragen über ihre Gesamtmasse für die drei Messtemperaturen; unten: auf die Gesamtmasse des EDLCs bezogene Kapazität der gleichen EDLCs aufgetragen über die relative Feuchtigkeit für zwei Messtemperaturen.

Fläche zur Verfügung, die mit der feuchten bzw. trockenen Umgebungsluft in Kontakt kommt und so eine Durchfeuchtung bzw. Austrocknung auch der inneren Bereiche des Polymer-Gel-Elektrolyten fördert.

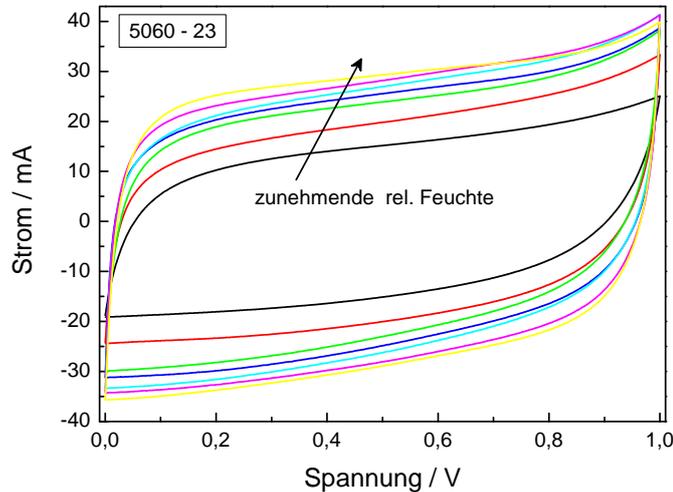


Abb. 5.9: Übersicht über Zyklovoltammogramme bei 25 °C für einen exemplarischen EDLC bei ansteigender relativer Feuchtigkeit von 10 % (schwarze Kurve) bis 70 % (gelbe Kurve).

Zusammenfassung und Fazit

In Hinblick auf die Ionentransportmechanismen und insbesondere deren Abhängigkeit von Temperatur und relativer Feuchte besteht noch weiterer Forschungsbedarf. Rückschlüsse auf kinetische Effekte können durch gezielte Untersuchung scanratenabhängiger Zyklovoltammogramme erzielt werden. Bei höheren Messgeschwindigkeiten – also höheren Scanraten – wird Ionen möglicherweise nicht ausreichend Zeit gelassen, die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt zu erreichen. Dadurch sinkt die erzielte Kapazität. Erste Hinweise auf dieses Verhalten bestätigen sich durch die niedrigeren Kapazitäten der Temperaturtests, die mit einer höheren Scanrate gemessen wurden. Als nächster Schritt ist eine systematische Untersuchung zu empfehlen, um detaillierte Informationen zu erlangen.

Anhand der Ergebnisse aus den Temperatur- und Feuchtetests wird deutlich, dass der Wassergehalt des Elektrolyten eine bedeutende Rolle für das kapazitive Verhalten von EDLCs mit Polymer-Gel-Elektrolyten spielt. Eine Austrocknung des Elektrolyten sollte demnach auf jeden Fall vermieden werden. Dies kann durch eine adäquate Verkapselung sichergestellt werden.

6 Fluktuationsanalyse und Anforderungen an den Speicher

Zur Bestimmung der erforderlichen technischen Kenngrößen, insbesondere der Kapazität des EDLCs, wurde die von der Solarzelle erzeugte, fluktuierende Leistung analysiert. Im Folgenden wird zunächst beschrieben, wie die hoch aufgelösten Leistungsdaten aufgenommen wurden. Daran anschließend wird die Analyse der Daten, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, dargestellt. Es folgen die Bewertung und die Bestimmung der notwendigen technischen Parameter des Speichers für die vermessene organische Solarzelle sowie eine Verallgemeinerung für andere Solarzellen.

6.1 Messung der Leistungsfluktuationen

Zur Analyse der Leistungsfluktuationen werden als Datengrundlage zeitlich hoch aufgelöste Messwerte benötigt. Deshalb wurden verschiedene organische Solarzellen mit dem in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten MPP-Tracker unter realen Bedingungen vermessen. Von Mai 2016 bis Februar 2017 wurde mit einer Messunterbrechung im Winter die Leistung einer kommerziell erhältlichen organischen Solarzelle¹ mit einer aktiven Fläche von 45 cm^2 unter realen Außenbedingungen bestimmt. Für den Zeitraum von März 2017 bis April 2018 wurden dann nacheinander zwei organische Solarmodule² bestehend aus je 12 Zellen mit einer Gesamtfläche von 64 cm^2 mit einem geometrischen Füllfaktor von 93% vermessen (von März 2017 bis 11. Juni 2017 die Solarzelle KW45-20, danach die Solarzelle KW03-5). Die zu vermessenden organischen Solarzellen wurden auf dem Testdach des Instituts installiert, wobei Verschattungseffekte durch bauliche Elemente vermieden wurden. Die Solarzellen auf dem Außenmessstand sind in Abb. 6.1 zu sehen. Die Kenndaten aller vermessenen Solarzellen sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die Maximalleistungen der jeweiligen Tage sowie die von der Solarzelle produzierte Tagesgesamtenergie sind über den Messzeitraum in Abb. 6.2 dargestellt.

In den Daten der Abb. 6.2 ist der Wechsel von einer Solarzelle zu einer anderen, leistungsstärkeren Solarzelle im Winter 2016 zu sehen. Dieser Wechsel und der zweite Wechsel zwischen den beiden baugleichen Solarzellen KW45-20 und KW03-5 sind durch den türkis gefärbten ersten Messwert mit der neuen Zelle markiert. Die erwartete Effizienzabnahme der organischen Solarzellen, die auf dem Dach allen Wettereinflüssen

¹Firma Belectric OPV (inzwischen OPVIUS GmbH)

²gedruckt von der Solarfabrik der Zukunft des ZAE Bayerns in Nürnberg



Abb. 6.1: Fotos vom Außenmessstand auf dem Testdach des *Energy Efficiency Center* in Würzburg mit organischen Solarzellen. Für die Auswertung wurden die im rechten Bild gezeigten Solarzellen der Firma Belectric OPV und des ZAE Bayerns genutzt.

Tab. 6.1: Kenndaten der verwendeten organischen Solarzellen. Die aufgeführten Daten für die Solarmodule wurden von Florian Machui (ZAE Bayern, Nürnberg) bereitgestellt. Die hier aufgeführten Kenngrößen für die Solarzelle der Firma Belectric OPV wurden an einer baugleichen Solarzelle von Miriam Fritscher im Rahmen ihrer Bachelorarbeit gemessen [113].

Bezeichnung Solarzelle	Belectric OPV	KW45-20	KW03-05
Effizienz [%]	0,91	4,00	4,43
Leistung MPP [mW]	40,85	238,29	263,45
Spannung MPP [V]	k.A.	6,94	6,12
Strom MPP [mA]	k.A.	34,34	43,07
Leerlaufspannung [V]	5,42	8,60	8,47
Kurzschlussstrom [mA]	14,94	42,19	52,56
Füllfaktor [%]	50,49	65,63	59,19
aktive Fläche [cm ²]	45,00	59,52	59,52
Substrat	Folie	Glas	Glas
Verkapselung	Folie	Glas	Glas
Messzeitraum	05.2016-02.2017	03.2017-11.06.2017	13.06.2017-02.2018

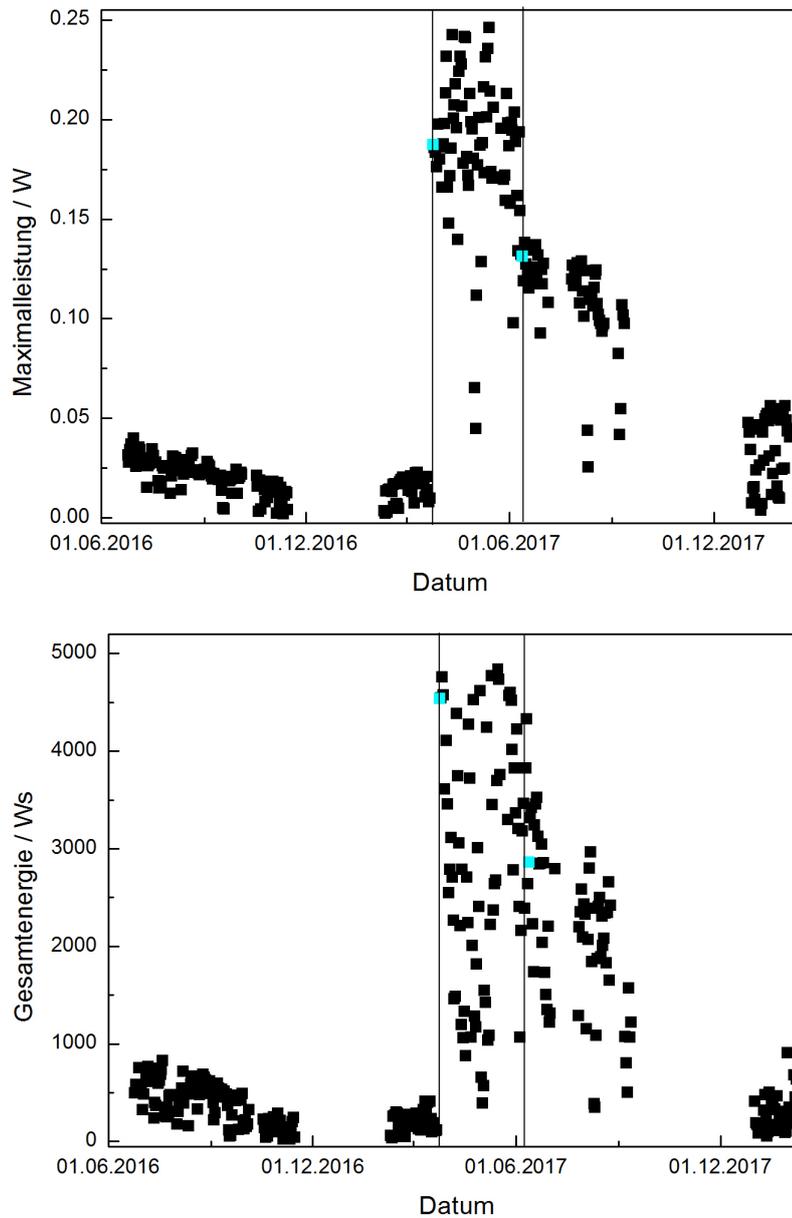


Abb. 6.2: Maximale Leistung (oben) und Gesamtenergie eines Tages (unten) für die im MPP gemessenen organischen Solarzellen im Zeitraum von Juni 2016 bis Februar 2018. Der Wechsel auf eine effizientere Solarzelle Ende März 2017 ist an den deutlich höheren Maximalwerten ersichtlich (türkis markiert). Ab 13.6.2017 wurde mit einer weiteren baugleichen Solarzelle gemessen (türkis markiert).

ausgesetzt sind, ist nicht eindeutig erkennbar. Im Winter 2016 können die sinkenden Tagesenergiewerte und Maximalleistungswerte auf die kürzer werdenden und lichtenergieärmeren Wintertage zurückgeführt werden. Im Frühsommer 2017 bleiben die Leistungswerte im Mittel nahezu konstant, was bei längeren und lichtintensiveren Tagen mit einer Effizienzabnahme der Solarzelle erklärbar ist. Der Wechsel im Juni 2016 auf eine baugleiche Solarzelle ist in den Leistungsmaximalwerten erkennbar. Diese zweite Solarzelle ist wohl aufgrund von Verkapselungsunterschieden schneller degradiert. Im April 2017 liegen die Maximalleistungswerte über dem erwarteten Wert von 238,29 mW der sich für die maximale solare Einstrahlung von 1000 W/m^2 ergibt, obwohl die Solarzelle nicht optimal zur Sonne ausgerichtet ist. Dies lässt sich nur durch Reflexion von Licht an Wolken erklären. Dieses in der Literatur als Einstrahlungsüberhöhung bekannte Phänomen wurde in Kapitel 1 vorgestellt und ist wegen der Degradation der Solarzellen nur kurz nach der Installation eindeutig feststellbar.

6.2 Analyse der Leistungsfluktuationen

Zur Auswertung wurde eine möglichst große Datenmenge einer einzelnen Solarzelle herangezogen, nämlich der Zeitraum vom 1.4.2017 bis zum 11.6.2017. Es stehen Datensätze für 66 Tage innerhalb dieser zweieinhalb Monate im Frühsommer 2017 zur Auswertung zur Verfügung. Die Zeitaufösung hängt aufgrund der Messmethode des MPP, die auf einem sich aufladenden Kondensator beruht (vgl. Abschnitt 3.4.1), maßgeblich von der eingestrahnten bzw. von der Solarzelle umgesetzten Leistung ab, so dass mittags die Zeitaufösung besser ist und somit mehr Messpunkte vorliegen als in den lichtärmeren Morgen- und Abendstunden. Daher wurden zunächst äquidistante Datensätze erzeugt. Anschließend wurde mit der in Kapitel 3.4.2 beschriebenen Auswertung die Energie der Fluktuationen berechnet. Abbildung 6.3 (links) zeigt für fünf exemplarische Tage die gemessene Leistungskurve (schwarz) mit der mathematischen Glättung (rot). Daneben sind (rechts) die daraus berechneten Energieinhalte der Fluktuationen über deren Dauer dargestellt. Farblich unterschieden wird hier zwischen Fluktuationsenergie in „Sonnenpeaks“ (orange) und während der Verschattung durch Wolken (grau). Die Abb. 6.3 zeigt, wie viele Fluktuationen an den einzelnen Tagen auftreten, also wie oft eine Abweichung von der geglätteten Kurve stattfand. Dies ist an der stark variierenden Datenpunktanzahl abzulesen. Es fällt auf, dass auch an einem sonnigen Tag (09.04.2017) extrem viele sehr kurze Fluktuationen auftreten. Hier muss die zweite Information, die in den Daten enthalten ist, beachtet werden. Die Energieskala gibt an, wie viel Energie in den Fluktuationen enthalten ist. An bewölkten Tagen sind diese Energien deutlich größer. An den wolkigen Tagen treten zudem wesentlich weniger Fluktuationen mit geringer Dauer im Subsekundenbereich auf. Um einen Überblick über die Häufigkeiten und Energieinhalte der im gesamten Zeitraum analysierten Fluktuationen zu bekommen, wurden zwei Balkendiagramme erstellt (Abb. 6.4). Unterschieden wird hierbei nach Sonnen- (links) und Wolkenfluktuationen (rechts), demnach Abweichungen von der Mittelkurve nach oben und unten. Die blauen Balken zeigen die relativen Häufigkeiten der unterschiedlich lang andau-

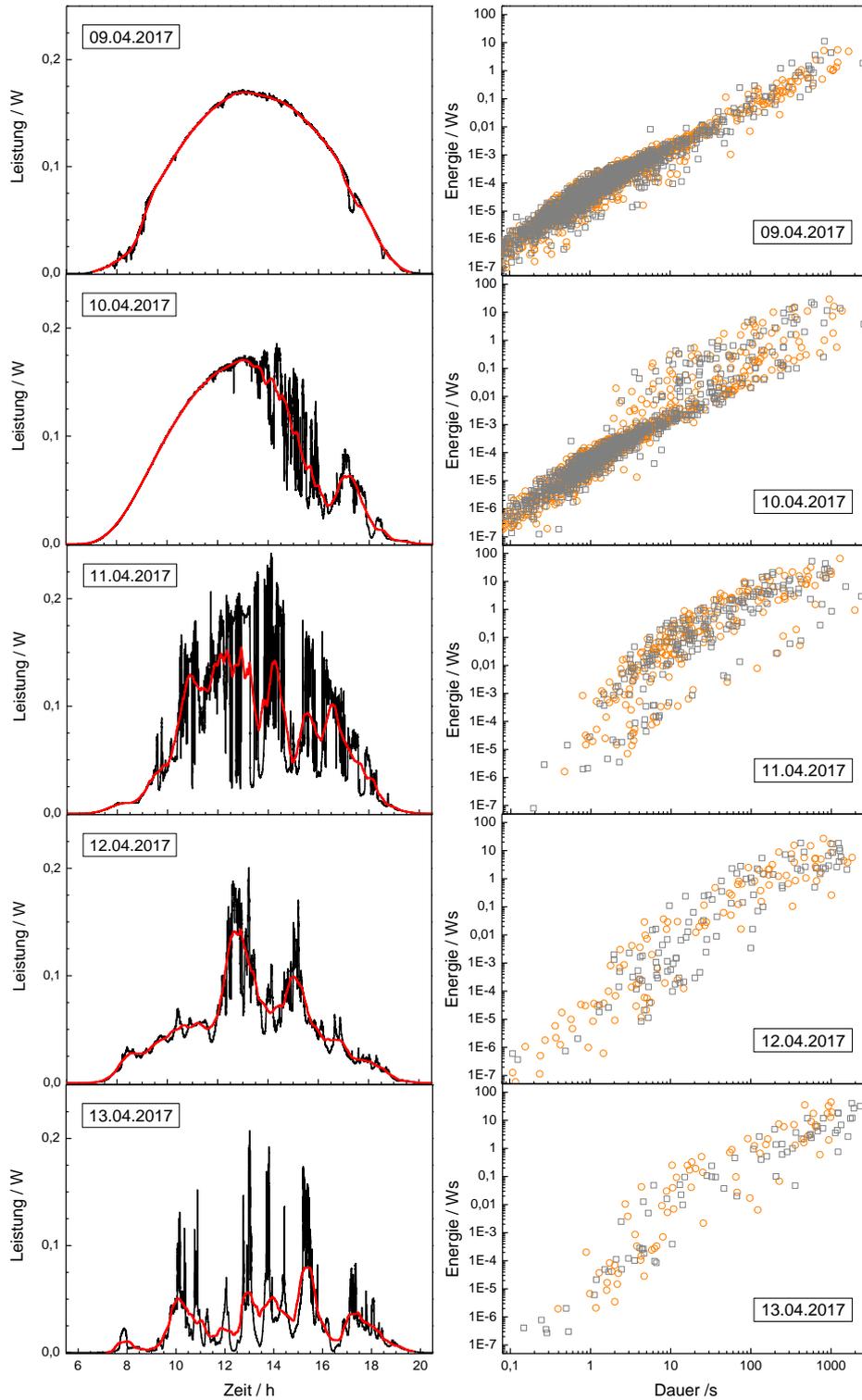


Abb. 6.3: Links: von einer organischen Solarzelle der Fläche $59,52 \text{ cm}^2$ erzeugte Leistung an fünf aufeinanderfolgenden Tagen im April 2017 in der Messung (schwarz) und mathematisch geglättet (rot). Rechts: Energie in Fluktuationen im Bezug auf die mathematisch geglättete Kurve für die dargestellten Tagesverläufe, aufgeteilt in Sonnen- (orange) und Wolkenfluktuationen (grau).

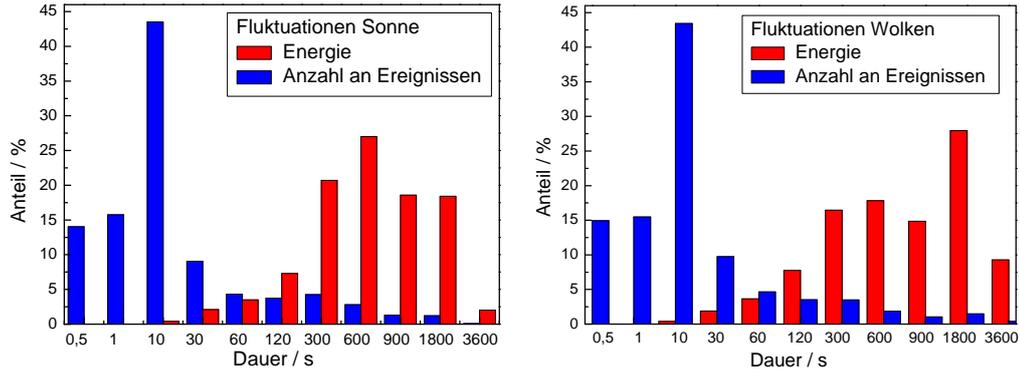


Abb. 6.4: Relative Häufigkeit von Fluktuationen bestimmter Zeitdauern zwischen 0,5 s und 3600 s sowie deren Anteil am Gesamtenergiegehalt der Fluktuationen.

ernden Fluktuationen. Die meisten Fluktuationen sind sehr kurz, fast 75 % der Fluktuationen haben eine Dauer von höchstens 10 s. Diese kurzen Fluktuationen enthalten aber kaum Energie; der Anteil an der Gesamtenergie für die verschiedenen langen Fluktuationen ist in rot dargestellt. Circa die Hälfte der Fluktuationsenergie liegt in den kürzeren Fluktuationen unter 600 s.

Berechnung der Anforderungen an den EDLC

Aus der größten Energiemenge W , die zu Sonnenzeiten eingespeichert oder zu Wolkenzeiten aus dem Speicher entnommen werden muss, berechnet sich die erforderliche Kapazität C des Superkondensators. Hierzu müssen allerdings die maximal nutzbare Spannung V_{max} und die niedrigste tolerierbare Spannung V_{min} bekannt sein. Die maximal erreichbare und somit genutzte Spannung ergibt sich aus der von der Solarzelle gelieferten Spannung und liegt bei Einzelzellen bei ca. 0,5 - 0,8 V. Bei der vermessenen organischen Solarzelle liegt eine Reihenschaltung von 12 Solarzellen vor, weshalb die MPP-Spannung bei 6,94 V liegt (vgl. Tabelle 6.1). Ein zu weites Absinken der Spannung des EDLCs sollte vermieden werden, da die anliegende Spannung auch die Betriebsspannung der Solarzelle festlegt. Diese sollte nicht zu weit von der MPP-Spannung entfernt sein, um Energieverluste zu vermeiden. Für V_{min} wird 6,44 V angesetzt, sodass der Spannungsabfall $\Delta V = 0,5$ V beträgt. Damit kann die geforderte Kapazität berechnet werden:

$$W = \frac{1}{2}C(V_{max} - V_{min})^2 \quad (6.1)$$

$$C = \frac{2W}{(V_{max} - V_{min})^2} \quad (6.2)$$

Setzt man für die Energie $W=1$ Ws an, was der Energie bei Fluktuationen im Minutenbereich in Abb. 6.3 entspricht, erhält man mit den oben genannten Werten für die

minimale und maximale Spannung eine erforderliche Kapazität $C = 8 \text{ F}$ für die Solarzellenfläche von ca. 60 cm^2 . Hier werden allerdings die Leistungsanforderungen noch nicht berücksichtigt. Anhand folgender Gleichung nach Anand [24] können notwendige Kapazitäten C für die zu überbrückende Zeit einer Fluktuation t_d berechnet werden:

$$C = \frac{t_d I}{\Delta V - (I R_{ESR})}. \quad (6.3)$$

Hierbei sind I der gewünschte Strom, ΔV der dem EDLC gestattete Spannungsabfall während der Entladung sowie R_{ESR} der Innenwiderstand des EDLC. Da Kurzzeitfluktuationen im Minutenbereich geglättet werden sollen, kann als Fluktuationsdauer $t_d = 100 \text{ s}$ angesetzt werden. Der mittlere Strom sei hier auf die Hälfte des MPP-Stroms der Solarzelle (siehe 6.1) geschätzt: ca. 17 mA . Der Serienwiderstand wird auf 25Ω festgelegt (eine Begründung hierfür folgt in Kapitel 6.2). Hieraus berechnet sich für die verwendete Solarzelle eine benötigte Kapazität von $22,6 \text{ F}$ für die oben erwähnte Fläche der Solarzelle.

Verallgemeinerung der Anforderungen

Die abgeschätzte Kapazität gilt natürlich nur für die vermessene organische Solarzelle. Um eine Verallgemeinerung für jede beliebige Solarzelle zu bekommen, muss die Effizienz von 4% durch die Effizienz der zu betrachtenden Solarzelle ersetzt werden. Der Neigungswinkel der installierten organischen Solarzelle zur Horizontalen von 15° in Richtung Süden ist relativ nah an einer optimalen Ausrichtung für Photovoltaik und bleibt deshalb unberücksichtigt. Zudem wird in der Verallgemeinerung flächenspezifisch (dargestellt durch den Index A) gerechnet, um leicht die Größe jeder beliebigen Solarzelle in den Berechnungen berücksichtigen zu können:

$$\Delta P_{allg,A} = \Delta P_{org} \cdot \frac{\eta_{allg}}{\eta_{org}} / 45 \text{ cm}^2, \quad (6.4)$$

$$W_{allg,A} = W_{org} \cdot \frac{\eta_{allg}}{\eta_{org}} / 45 \text{ cm}^2, \quad (6.5)$$

mit der verallgemeinerten, flächenspezifischen Leistungsänderung $\Delta P_{allg,a}$ und Energie $W_{allg,A}$ und den gemessenen Ursprungswerten ΔP_{org} und W_{org} . Die Effizienz der gewählten Solarzelle, für die Leistungsänderung und Energie bestimmt werden sollen, heißt η_{allg} , während $\eta_{org} = 0,04$ die Effizienz der vermessenen organischen Solarzelle ist und 45 cm^2 deren Fläche. Die allgemeinen Werte der Leistungsfluktuationen sowie der Gesamtenergie können nun mit Kenntnis der Effizienz η_{allg} sowie der Lage (Winkel $\cos(\theta)$ zur Horizontalen über den zusätzlichen Faktor $\cos(\theta_{allg}) / \cos(15^\circ)$) für jede beliebige Solarzelle bestimmt werden. Da die Leistung – und somit auch die Energie – multiplikativ von der Effizienz der Solarzelle abhängt, kann auch die nötige Kapazität für jede beliebige Solarzelle aus der oben berechneten Kapazität multipliziert mit dem Faktor $\eta_{allg}/0,04$ bestimmt werden. Für effizientere Solarzellen wird also mehr Kapazität benötigt, um eine gute Glättung zu erreichen. Die Kopplung mit organischer

Photovoltaik erscheint mit weniger Aufwand durchführbar, da die Kapazität von einfachen EDLCs im Labormaßstab schon ausreicht, um die Glättung zu bewerkstelligen.

7 Kopplung von Solarzelle und elektrochemischem Doppelschichtkondensator

Wie bereits im Abschnitt 3.5 beschrieben, gibt es eine Vielzahl an möglichen Betriebsstrategien für die Kopplung von Solarzellen und EDLCs, deren Schaltplan in Abb. 7.1 dargestellt ist. Diese werden nun in Simulationen miteinander verglichen. Hierbei ist zu beachten, dass der EDLC zu Beginn jedes Simulationsszenarios immer als vollständig entladen angenommen wird, da in der realen Anwendung über Nacht ohne weitere Elektronik eine Entladung des EDLCs stattfindet. Dieses Kapitel zeigt zunächst auf, wie die Simulationsparameter für die beiden simulierten Solarzellen ausgewählt wurden. Die Glättung von Leistungsfluktuationen einer Siliziumsolarzelle wird zunächst anhand eines rechteckigen Beleuchtungsverlaufes mit Fluktuationsdauern von 10 s bzw. 60 s untersucht. Hierbei werden die Energieverluste quantifiziert, die entstehen, wenn auf das MPP-Tracking verzichtet und stattdessen ein fester Lastwiderstand genutzt wird. Der feste Lastwiderstand, der die höchste Energieausbeute liefert, wird als Ausgangspunkt für die Simulation mit einem EDLC und einem festen Widerstand genutzt. Zusätzlich wird noch eine Art des Trackings untersucht, bei der durch Anpassung des variablen Widerstandes der EDLC auf einer Zielspannung gehalten wird, die möglichst der MPP-Spannung der Solarzelle entspricht. Anschließend werden mit einem realen Tagesprofil als Eingabe in die Simulation das Verhalten der Siliziumsolarzelle und der organischen Solarzelle simuliert und verglichen. Zuletzt wird die Simulation mit Messungen des gekoppelten Systems im Labor sowie unter realen Bedingungen validiert.

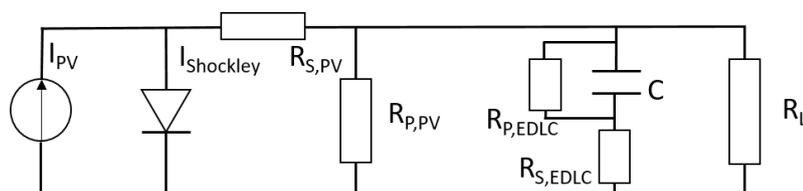


Abb. 7.1: Schaltbild für die Simulation: Die schon bekannten Schaltbilder für die Solarzelle (vgl. Abb. 2.2) und den EDLC (vgl. Abb. 2.6) wurden um einen Lastwiderstand R_L ergänzt. In der Simulation wird immer dieser Lastwiderstand angepasst, um die Energieerzeugung des Systems zu optimieren.

Durch die in Kapitel 3.4.2 beschriebene Inkrementstatistik sowie die bereits von den Realdaten bekannte Fluktuationsanalyse (vgl. Kapitel 5.4) werden die Auswirkungen des Kurzzeitspeichers hinsichtlich der Glättung der Fluktuationen sowie des Gesamtenergieertrages des gekoppelten Systems quantifiziert. Die optimalen Parameter der Betriebsstrategie mit der Zielspannung eines realen Tagesprofils werden darüber hinaus an mehreren anderen Beleuchtungsprofilen getestet und anhand eines eigens definierten Gütefaktors verglichen.

7.1 Bestimmung der Simulationsparameter

7.1.1 Simulationsparameter der Solarzelle

Durch die Wahl der Simulationsparameter können verschiedene Typen von Solarzellen nachgebildet und untersucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solarzellen zweier verschiedener Technologien untersucht. Als reale Vorbilder für die Simulation dienten eine hocheffiziente Siliziumsolarzelle¹, sowie das organische Solarmodul KW45-20, das in Kapitel 5.4 zur Messung von Leistungsfluktuationen genutzt wurde. Die geeigneten Simulationsparameter wurden jeweils durch Nachbilden der Strom-Spannungs-Kennlinien bestimmt und sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Neben Parallel- und Serienwiderstand (vgl. Abb. 2.2) werden auch der Kurzschlussstrom sowie die Leerlaufspannung (vgl. Abb. 2.4) zur Simulation benötigt. Die gemessene sowie die simulierte Strom-Spannungs-Kennlinie für das organische Modul sind in Abb. 7.2 gezeigt. Die gemessenen Strom-Spannungs-Daten wurden bei einer Einstrahlung von 1000 W/m^2 mit einem Solarsimulator (AM 1,5 - Spektrum²) gemessen und von Florian Machui (ZAE Bayern, Nürnberg) zur Verfügung gestellt. Für die Siliziumsolarzelle standen Strom-Spannungs-Kennlinien für verschiedene Beleuchtungen und Temperaturen aus dem Datenblatt zur Verfügung, sodass die Simulationsparameter für unterschiedliche Szenarien validiert werden konnten.

7.1.2 Beleuchtungsprofile als Eingabe für die Simulation

Die für die gewünschte Glättung erforderliche Kapazität des EDLCs hängt direkt von der Fluktuation der Beleuchtung ab, weshalb zunächst die verwendeten Beleuchtungsprofile dargestellt werden, bevor die Kapazität nach Gl. 6.3 berechnet wird. Als eine erste Vereinfachung wurden regelmäßige Fluktuationen als Rechteckfunktionen dargestellt. Die Beleuchtung schwankt zwischen 250 W/m^2 und 1000 W/m^2 mit äquidistanten Fluktuationsdauern von 10 s bzw. 60 s. Da der gesamte Zeitausschnitt von 1200 s ein gerades Vielfaches der verwendeten Fluktuationsdauern ist, enthalten alle Fluktuationsprofile gleich viel Energie. Zusätzlich wurde ein reales exemplarisches

¹Maxeon Gen II der Firma SunPower

²engl. *Air Mass* ist ein Maß für den Weg, den das Sonnenlicht durch die Erdatmosphäre zurücklegt. Senkrechter Lichteinfall entspricht dem AM 1,0 - Spektrum, in Europa fällt das Licht jedoch so ein, dass ein längerer Weg durch die Atmosphäre durchlaufen werden muss.

Tab. 7.1: Simulationsparameter für die beiden simulierten Solarzellen

Parameter	Silizium (Fa. Sunpower)	OPV (ZAE Bayern)
Serienwiderstand $R_{S,PV}$ [Ω]	0,007	25
Parallelwiderstand $R_{P,PV}$ [Ω]	200	1250
Kurzschlussstrom PV [mA]	6800	43,19
Leerlaufspannung pro Zelle [V]	0,58 V	0,727 V
Zellenanzahl	1	12

Beleuchtungsprofil genutzt, indem die am 11.04.2017 gemessene Leistung des organischen Moduls auf die bekannte MPP-Leistung (vgl. Tabelle 6.1) normiert wurde. Das normierte Profil ist in Abb. 7.3 gezeigt. Der Wert 1 entspricht hier der Beleuchtung von 1000 W/m^2 . Zusätzlich wurden zum Vergleich mit einer realen Messung der Kopplung die normierten Beleuchtungsprofile vom 08.06.2017 und 10.06.2017 als Eingangsdaten für die Simulation genutzt.

7.1.3 Simulationsparameter des elektrochemischen Doppelschichtkondensators

Als Serien- und Parallelwiderstände des elektrochemischen Doppelschichtkondensators (vgl. Abb. 2.6) wurden für die Simulation mit der Siliziumsolarzelle $R_{S,EDLC}=0,01 \Omega$ und $R_{P,EDLC}=1000 \Omega$ gewählt. Diese Werte entsprechen denen eines selbst prozessierten EDLCs und wurden für alle Simulationen mit der Siliziumsolarzelle konstant gehalten, da sie nicht maßgeblich für die Glättung verantwortlich sind. Für die organische Solarzelle, deren Parallelwiderstand $R_{P,PV}=1250 \Omega$ beträgt, wurde der EDLC-Parallelwiderstand entsprechend höher gewählt. In diesem Kopplungsszenario wurde ein kommerziell erhältlicher EDLC nachgebildet und $R_{S,EDLC}=0,085 \Omega$ als Serienwiderstand und $R_{P,EDLC}=166000 \Omega$ als Parallelwiderstand gewählt. Die einzige Simulationsvariable zur Anpassung des EDLCs ist demnach seine Kapazität. Die Kapazität, die für eine über den Zeitraum t_d konstante Leistung erforderlich ist, kann nach Gl. 6.3 berechnet werden. Die Bestimmung der Zeit t_d als das Zeitintervall, in dem eine Glättung stattfinden soll, kann direkt aus den oben vorgestellten Beleuchtungsfluktuationen abgelesen werden. Die zur Berechnung nach Gl. 6.3 nötige mittlere Stromstärke I wurde für die einzelnen Beleuchtungsprofile aus den Simulationen für beide Solarzellen im MPP entnommen. Für die Siliziumsolarzelle ist der Strom von 3 A eine Mittelung aus dem Strom der Solarzelle bei 250 W/m^2 und bei 1000 W/m^2 . Die Spannungsänderung, die dem EDLC gestattet wird, wurde auf 0,05 V festgelegt. Beim organischen Modul fließt im Mittel ein Strom von 20 mA und die Spannung darf um 0,5 V abfallen. Zusätzlich wurde für ein reales Tagesbeleuchtungsprofil vom 11.04.2017 eine

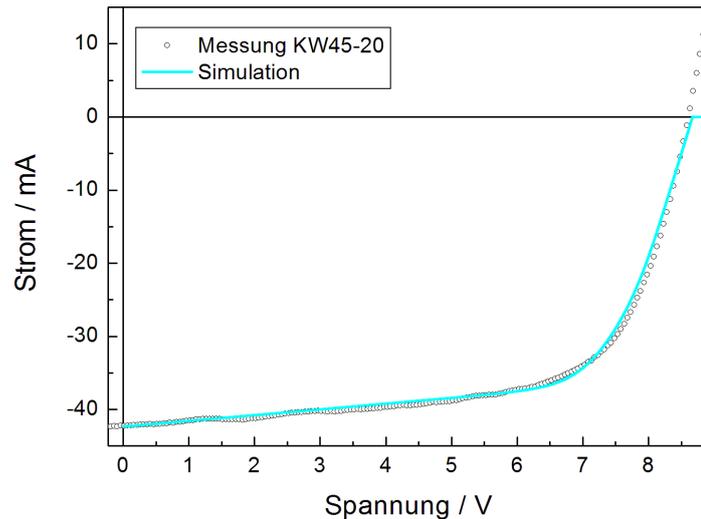


Abb. 7.2: Strom-Spannungs-Kennlinie eines organischen Moduls mit der daran angepassten simulierten Kennlinie.

Zeit t_d von 300 s ausgewählt, da die meisten Leistungsfluktuationen (nach Abb. 6.4) kürzer sind und folglich mit der berechneten Kapazität geglättet werden können. Die erlaubten Spannungsänderungen für den EDLC wurden beibehalten, der Strom der Siliziumsolarzelle soll auch für dieses Profil 3 A betragen, der der organischen Zelle wird auf 15 mA reduziert. In Tabelle 7.2 sind für die verschiedenen Beleuchtungsszenarien die berechneten Kapazitäten zusammengestellt.

Erwartungsgemäß sind deutliche Unterschiede zwischen der benötigten Kapazität für die Siliziumsolarzelle und der für das organische Modul festzustellen. Die berechneten Werte werden als Anhaltspunkte betrachtet; die Simulationen erfolgen vergleichend für verschiedene Werte der Kapazität.

Tab. 7.2: Nach Gl. 6.3 berechnete erforderliche Kapazitäten für verschiedene Fluktuationen (Rechteckprofil sowie Tagesprofil aus Realdaten). Die Flächen der verwendeten Solarzellen betragen 156 cm^2 für die Siliziumsolarzelle und ca. 60 cm^2 für das organische Solarmodul.

Fluktuationsdauer t_d [s]	Kapazität (Si) [F]	Kapazität (OPV) [F]
Rechteck 10	1500	1
Rechteck 60	9000	6
Tagesprofil 300	45000	9

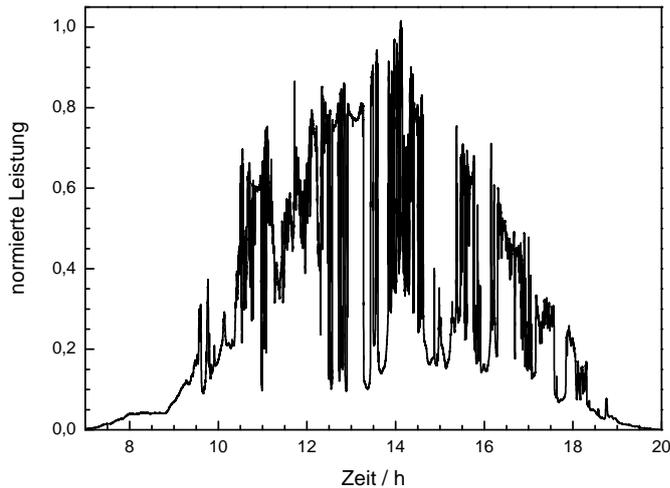


Abb. 7.3: Exemplarisches normiertes Beleuchtungsprofil als Eingabe für die Simulation. Gemessen wurde dieses Profil am 11.04.2017 mit einem organischen Solarmodul.

7.2 Regelmäßige Beleuchtungsschwankungen – Siliziumsolarzelle

Simulation mit festem Lastwiderstand ohne EDLC

Zum genaueren Verständnis einer geeigneten Betriebsstrategie für das gekoppelte System wurde zunächst untersucht, wie viel Energie verloren geht, wenn auf einen MPP-Tracker verzichtet wird und stattdessen ein fester Lastwiderstand genutzt wird. Diese Simulation dient insbesondere dazu, den Lastwiderstand zu finden, der für das System den geringsten Energieverlust durch Abweichungen von der MPP-Leistung verursacht. Dieser muss als Ausgangswert für die Simulation der Kopplung bekannt sein. Anhand von Abb. 7.4 sind die Verluste zu erkennen, die generiert werden, wenn die Silizium-Solarzelle mit einem festen Lastwiderstand anstatt am Punkt maximaler Leistungsentnahme betrieben wird. Mit dem Widerstand von $0,10\ \Omega$ beträgt der Gesamtenergieertrag $0,6\ \text{Wh}$, also $86\ \%$ des Maximalwerts von $0,7\ \text{Wh}$. Für verschiedene Widerstände ist der Energieertrag in Tabelle 7.3 zusammengestellt. Eine Glättung der Fluktuationen ist durch den Einsatz eines reinen Widerstandes natürlich nicht möglich, jedoch reduziert sich für die Widerstände $0,06\ \Omega$ und $0,14\ \Omega$ die Fluktuationshöhe ΔP um $11,0\ \%$ bzw. $12,3\ \%$. Hierbei ist zu beachten, dass sich die resultierende Gesamtenergie auf $61,4\ \%$ bzw. $72,9\ \%$ des Energiemaximalwertes, den die im MPP betriebene Solarzelle liefert, verringert. Im Gegensatz dazu nimmt bei einem Widerstand von $0,1\ \Omega$, der die höchste Energieausbeute liefert, die Fluktuationshöhe ΔP um $21,4\ \%$ zu. Bei regelmäßigen Fluktuationen hängt der Energieverlust im Vergleich zum MPP-Tracking also davon ab, wie geeignet der Widerstand gewählt werden kann. Bei Variation der

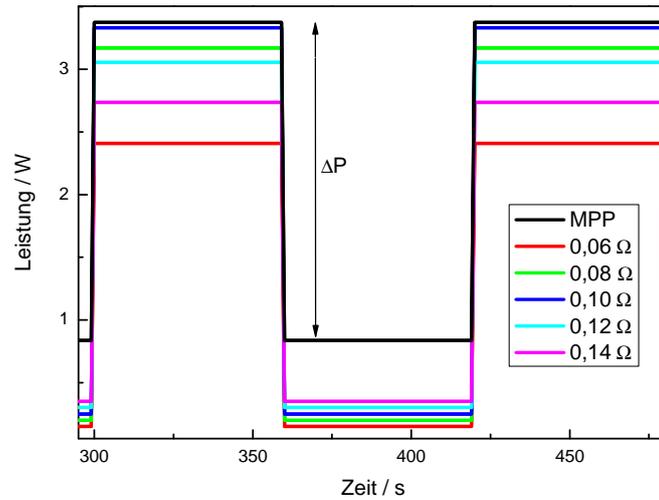


Abb. 7.4: Darstellung der simulierten Leistung für das Rechteckprofil mit 60 s Fluktuationsdauer für die Siliziumsolarzelle und feste Lastwiderstände zwischen $0,06 \Omega$ und $0,14 \Omega$ im Vergleich zur MPP-Leistung dieses Profils. Da kein EDLC zugeschaltet wurde, ist keine Glättung der Fluktuationen erkennbar.

Tab. 7.3: Aus der Simulation berechnete Energieausbeute der Solarzelle bei Beleuchtung durch das Rechteckprofil mit der Dauer 10 s für verschiedene feste Widerstände.

Widerstand [Ω]	Gesamtenergie [Wh]	E/E_{MPP} [%]
MPP	0,70	100,0
0,06	0,43	61,4
0,08	0,56	80,0
0,10	0,60	85,7
0,12	0,56	80,0
0,14	0,51	72,9

Beleuchtungsintensität oder bei zeitlich variablen Wechseln zwischen Hell und Dunkel ändert sich der optimale Widerstand allerdings.

Um nun auch gezielt eine Glättung der Fluktuationen zu erzielen, wird nachfolgend ein EDLC in die Schaltung integriert und die Auswirkungen auf die Fluktuationen unter Zuschalten von festen und veränderlichen Widerständen werden untersucht. Ausgangspunkt für die Suche nach einem geeigneten festen Widerstand ist der in diesem Abschnitt bestimmte optimale Lastwiderstand $R = 0,1 \Omega$.

Simulation mit EDLC und festem Lastwiderstand

Die Schaltung wird nun um einen EDLC erweitert, dessen Kapazität als Simulationsparameter dient. Die über die Simulation ermittelte Leistung des gekoppelten Systems für zwei verschiedene EDLCs mit den Kapazitäten $C_1=150 \text{ F}$ und $C_2=1500 \text{ F}$ ist für das Rechteckprofil mit der Fluktuationsdauer von 10 s in Abb. 7.5 gezeigt. Für die unterschiedlichen Kapazitäten der EDLCs kann ein unterschiedlich lang andauernder Einschwingvorgang der Leistung beobachtet werden. Da der EDLC ohne Vorladung benutzt wird, dauert es mit der höheren Kapazität C_2 sehr viel länger, einen stabilen Zustand zu erreichen, da der erste Ladevorgang bis zu der von der Solarzelle gelieferten MPP-Spannung wesentlich länger dauert. Nach dem Einschwingvorgang ist aber deutlich zu sehen, dass der EDLC mit der höheren Kapazität $C_2=1500 \text{ F}$ die Fluktuationsamplitude erwartungsgemäß deutlich stärker glättet, was auch im vergrößerten Ausschnitt rechts in Abb. 7.5 gut zu erkennen ist. Es verringert sich sowohl die Amplitude der Fluktuationen ΔP , als auch der Gradient der Leistung $\Delta P/\Delta t$ bei der Zu- und Abnahme der Beleuchtungsintensität. Die jeweiligen Energien und Leistungsänderungen sind relativ zu den Werten der im MPP simulierten Solarzelle in Tabelle 7.4 zusammengestellt. Für die Berechnung der Energieverluste für die beiden Simulationen wird an dieser Stelle nicht über den gesamten Zeitabschnitt integriert, sondern erst ab dem Zeitpunkt $t = 840 \text{ s}$, um den Einschwingvorgang auszuschließen.

Tab. 7.4: Berechnete Größen aus der Simulation am 10 s-Rechteckprofil: Gesamtenergie (aus der Integration von 840 s bis 880 s), Energie und Fluktuationshöhe – jeweils bezogen auf die entsprechenden Größen einer MPP-getrackten Solarzelle ohne EDLC – für EDLCs mit 150 F bzw. 1500 F bei einem festen Lastwiderstand von $0,1 \Omega$.

Widerstand [Ω/F]	Gesamtenergie E [Ws]	E/E_{MPP} [%]	$\Delta P/\Delta P_{MPP}$ [%]
MPP	755,82	100,0	100,0
0,1 / 150	569,04	75,3	48,0
0,1 / 1500	561,82	74,3	16,5

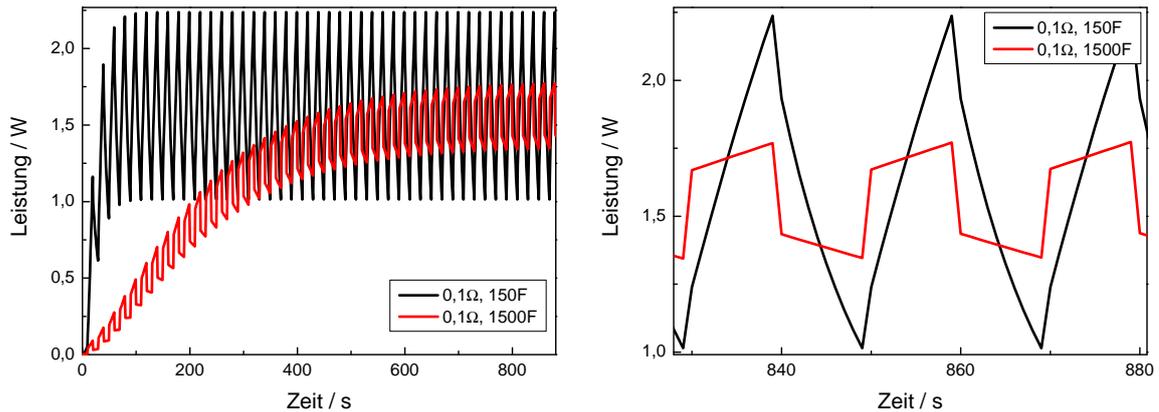


Abb. 7.5: Darstellung der simulierten Leistung des gekoppelten PV-EDLC-Systems für das Rechteckprofil mit 10 s Fluktuationsdauer für die Siliziumsolarzelle und einen festen Widerstand von $0,1\ \Omega$. Es werden zwei verschiedene Kapazitäten C_1 (schwarz) und C_2 (rot) untersucht. Links ist die gesamte Simulationsdauer mit dem Einschwingvorgang des EDLCs zu sehen, rechts ein Zeitausschnitt, bei dem die mittlere Leistung nach dem Einschwingvorgang konstant ist.

Simulation mit EDLC und variablem Widerstand

Die Wichtigkeit des MPP-Trackings zeigte sich in den Simulationen mit festen Lastwiderständen ohne Tracking und wurde auch für die Kopplung mit einem EDLC bei einem festen Widerstand bestätigt. Deshalb wird nun für das gekoppelte System eine Art MPP-Nachführung untersucht, die darauf beruht, dass der elektrochemische Doppelschichtkondensator auf einer nahezu konstanten Spannung gehalten werden soll, die in etwa der MPP-Spannung der Solarzelle entspricht und diese somit dem Gesamtsystem vorgibt. In vorausgehenden Simulationen wurde festgestellt, dass für die Rechteckprofile die Spannung $V_{target}=0,56\ \text{V}$ die höchsten Gesamtenergiewerte liefert. Die verfügbare Energie hängt zusätzlich von der Kapazität des eingesetzten EDLC ab. Der Einfluss der Variation der Kapazität wird in Abb. 7.6 an der simulierten Leistung für beide Betriebsstrategien – mit festem Lastwiderstand $0,11\ \Omega$ (links) und mit der Zielspannung von $0,56\ \text{V}$ (rechts) – deutlich. Direkt vergleichbar sind hier jeweils die schwarzen und die roten Kurven für die Kapazitäten von 150 F und 1500 F. Der EDLC mit der Kapazität 1500 F hat in beiden Simulationen eine längere Einschwingzeit als der EDLC mit der kleineren Kapazität 150 F. Zumindest bei Betrieb mit der Zielspannung (vgl. Abb. 7.6 rechts) stabilisiert dieser EDLC das gekoppelte System aber auf einem deutlich höheren Leistungsniveau. Der EDLC mit der geringeren Kapazität von 150 F zeigt zunächst einen Überschwinger in der Leistung und stabilisiert sich nach ähnlicher Zeit wie der EDLC mit 1500 F. Die Graphen für die EDLCs mit 150 F und 1500 F machen deutlich, dass mit einem variablen Widerstand insgesamt ein größerer Anteil der eingestrahlichten Gesamtenergie genutzt werden kann als mit einem festen

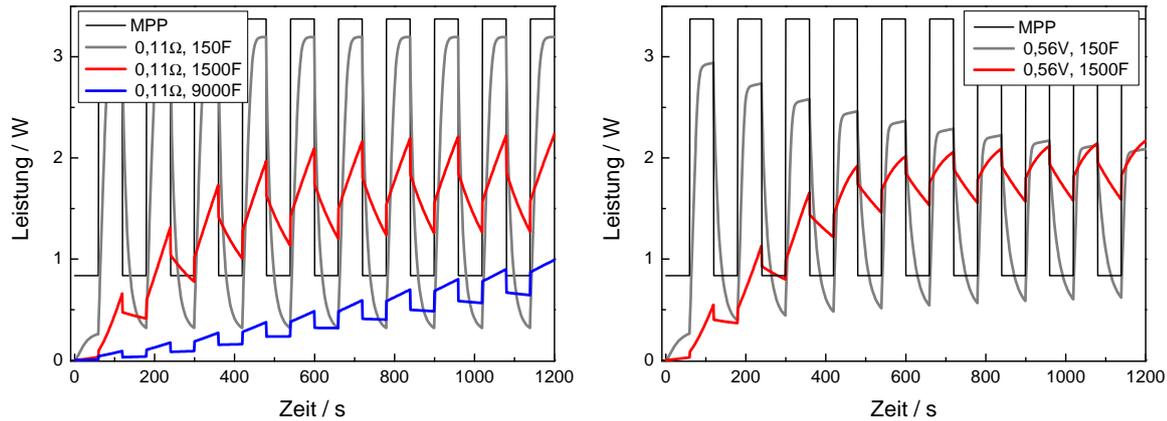


Abb. 7.6: Darstellung der simulierten Leistung des gekoppelten PV-EDLC-Systems für das Rechteckprofil mit 60s Fluktuationsdauer für die Siliziumsolarzelle links mit festem Lastwiderstand von $0,11\ \Omega$ mit verschiedenen Kapazitäten des EDLCs und rechts für eine vorgegebene Spannung am EDLC von $V_{target}=0,56\ \text{V}$ und verschiedenen Kapazitäten.

Widerstand. Dies ist in Tabelle 7.5 quantifiziert. Die Simulation mit festem Lastwiderstand wurde zusätzlich für die aus der Gl. 6.3 berechneten Kapazität des EDLCs von 9000 F durchgeführt. In dem gewählten Zeitfenster der Simulation wurde dieser EDLC allerdings nicht ausreichend geladen, sodass sich die erzeugte Leistung des gekoppelten Systems nicht stabilisieren konnte.

Eine Analyse der Glättung mit den in Kapitel 3.4.2 erläuterten statistischen Auswertemethoden ist aufgrund der Regelmäßigkeit der Fluktuationen hier nicht sinnvoll. Anhand des Glättungsverhaltens in den gezeigten Abbildungen 7.5 und 7.6 sowie der Gegenüberstellung der vom gekoppelten System erzeugten Energie und der Fluktuationshöhe ist jedoch erkennbar, dass EDLCs regelmäßige Fluktuationen bei geeigneter Wahl der Kapazität und der verwendeten Betriebsstrategie effizient glätten können.

7.3 Exemplarisches Tagesprofil – Siliziumsolarzelle

Wie sich ein EDLC bei realitätsnaher solarer Einstrahlung in Kombination mit einer Silizium-Solarzelle (Parameter siehe Tabelle 7.1) verhält, kann in der Simulation anhand realer Beleuchtungsprofile (siehe als Beispiel Abb. 7.3), die als Eingabedatensätze dienen, untersucht werden. Dieses Kapitel folgt in der Reihenfolge den Simulationsoptionen der vorangegangenen Untersuchung an den Rechteckfluktuationen. Die umfassende Analyse der Fluktuationen bzw. ihrer Glättung folgt im nächsten Kapitel.

Tab. 7.5: Aus der Simulation mit dem 60 s-Rechteckprofil berechnete Gesamtenergie, Energie und Fluktuationshöhe – jeweils bezogen auf die entsprechenden Größen einer MPP-getrackten Solarzelle ohne EDLC – für EDLCs mit 150 F bzw. 1500 F bei einem festen Lastwiderstand von $0,11 \Omega$ bzw. einer Zielspannung von $0,56 \text{ V}$.

Simulationsparameter	Gesamtenergie E	E/E_{MPP}	$\Delta P/\Delta P_{MPP}$
$[\Omega/\text{F}]$	$[\text{Ws}]$	$[\%]$	$[\%]$
MPP	755,82	100,0	100,0
0,11 / 150	617,68	81,7	113,4
0,11 / 1500	617,19	81,7	37,5
0,11 / 9000	253,38	33,5	13,1
variabel, 150	533,53	70,6	59,5
variabel, 1500	674,87	89,3	22,0

Simulation mit festem Widerstand ohne EDLC

Um den Lastwiderstand für die Siliziumsolarzelle zu finden, der ohne MPP-Tracking für ein vorgegebenes Tagesbeleuchtungsprofil die höchste Energieausbeute liefert, werden im Abstand von $0,05 \Omega$ Widerstände zwischen $0,05 \Omega$ und $0,50 \Omega$ in der Simulation getestet. In Abb. 7.7 ist für fünf dieser Widerstände die resultierende Leistung im Vergleich zur MPP-Leistung der Solarzelle dargestellt. Links ist der gesamte Tagesverlauf zu sehen, rechts werden ungefähr 10 min am Nachmittag vergrößert dargestellt. Hier scheint eine Glättung bei größeren Widerständen deutlich erkennbar zu sein. Diese ist jedoch insbesondere dadurch bedingt, dass durch einen höheren Lastwiderstand bei gegebener Spannung nach dem Ohmschen Gesetz nur ein begrenzter Strom fließen kann. Man kann also nicht unbedingt von Glättung sprechen, da lediglich eine Strombegrenzung vorliegt. Diese führt in der Anwendung zu einem erheblichen Energieverlust, der in Tabelle 7.6 quantifiziert ist. Aus der Analyse verschiedener Widerstände geht hervor, dass ein fester Lastwiderstand von $0,15 \Omega$ die optimale Energieausbeute für das untersuchte Tagesprofil liefert.

Simulation mit EDLC und festem Lastwiderstand

Es soll nun die Kopplung der Solarzelle mit elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren untersucht werden. Zunächst werden der feste Lastwiderstand $0,15 \Omega$ und EDLCs mit verschiedenen Kapazitäten simuliert. Die untersuchten Kapazitäten sind 100 F, 1000 F und 45000 F. Die zuletzt genannte Kapazität ergibt sich anhand der Gl.

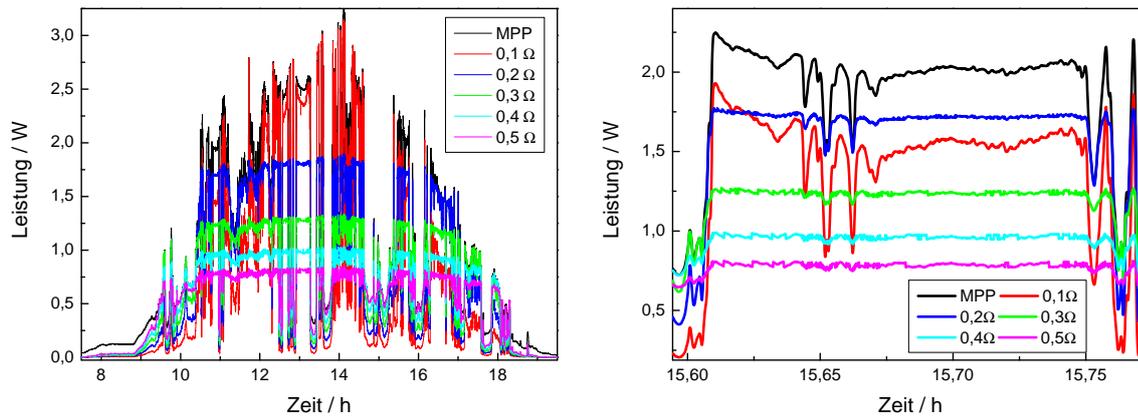


Abb. 7.7: Darstellung der simulierten Leistung für das Tagesprofil des 11.04.2017 für die Siliziumsolarzelle und feste Lastwiderstände zwischen $0,1\ \Omega$ und $0,5\ \Omega$ im Vergleich zur MPP-Leistung dieses Profils. Links ist der ganze Tagesverlauf gezeigt, rechts ein vergrößerter Zeitausschnitt (ca. 10 min) am Nachmittag.

Tab. 7.6: Aus der Simulation berechnete Gesamtenergien des Tagesprofils vom 11.04.17 sowie die Energien und Fluktuationshöhen im Bezug zu den jeweiligen Größen, die mit einer MPP-getrackten Solarzelle erzielt werden für verschiedene feste Widerstände. Die aufgelisteten Werte werden in der Simulation am Lastwiderstand bestimmt. Die Fluktuationshöhe wurde vom höchsten zum niedrigsten Leistungswert im Zeitraum von 14,10 h bis 14,30 h berechnet.

Widerstand [Ω]	Gesamtenergie E [Wh]	E/E_{MPP} [%]	$\Delta P/\Delta P_{MPP}$ [%]
MPP	11,96	100,0	100,0
0,1	7,11	59,4	123,7
0,2	8,46	70,7	45,2
0,3	7,52	62,9	13,0
0,4	6,65	55,6	4,6
0,5	5,92	49,5	4,5

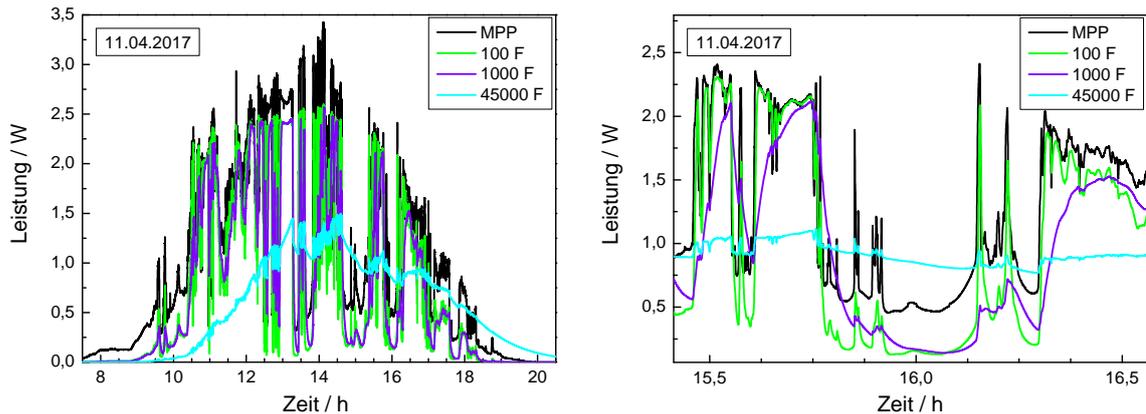


Abb. 7.8: Darstellung der simulierten Leistung für das Tagesprofil des 11.04.2017 für die Siliziumsolarzelle, einen festen Lastwiderstand $0,15\ \Omega$ und drei EDLCs mit verschiedenen Kapazitäten. Links ist der gesamte Tagesverlauf zu sehen, rechts ein vergrößerter Zeitausschnitt am Nachmittag.

6.3 als theoretisch zur Glättung benötigte Kapazität. Abbildung 7.8 stellt den Effekt der verschiedenen Kapazitäten im Vergleich zur MPP-getrackten Leistung dar. Auch hier ist rechts die Vergrößerung für ungefähr eine Stunde am Nachmittag gezeigt. Die EDLCs führen zu einer unterschiedlich ausgeprägten Glättung, jedoch fällt auch auf, dass für 100 F und 1000 F die Leistung bei niedrigen Beleuchtungen gegenüber der MPP-Leistung deutlich verringert ist. Die Leistung, die vom 45000 F-EDLC geglättet wird, ist immer sehr viel geringer und wird insbesondere auch nur verzögert abgegeben. Deutlich zu erkennen ist, dass für EDLCs mit größeren Kapazitäten der Einschwingvorgang – also die erste Ladung des EDLCs nach der vollständigen Entladung über Nacht – länger dauert.

Simulation mit EDLC und variablem Lastwiderstand

Die Simulation mit EDLC und einem variablen Widerstand hat als weiteren Simulationsparameter eine Zielspannung V_{target} , auf der der EDLC gehalten werden soll. Abbildung 7.9 zeigt deshalb neben der Leistung bei verschiedenen Zielspannungen auch die Spannung, um sichtbar zu machen, ob die jeweiligen Zielspannungen eingehalten werden können. Anhand der beiden oberen Grafiken in Abb. 7.9 ist ersichtlich, dass höhere Zielspannungen leichter konstant gehalten werden können. Anhand der Form einer Strom-Spannungs-Kennlinie ist dies nachvollziehbar. Je weiter sich die Spannung vom MPP – bei $1000\ \text{W}/\text{m}^2$ beträgt die MPP-Spannung in der Simulation $0,53\ \text{V}$ – entfernt, desto weniger Leistung kann von der Solarzelle erzeugt werden. Die Glättung geht dann auf Kosten der erzeugten Gesamtenergie. Somit muss die Kenntnis, dass die Energieausbeute für die Zielspannung von $0,5\ \text{V}$ auf den Maximal-

wert von 82,9 % der MPP-Energie steigt (der Minimalwert liegt bei 63,5 % der MPP-Energie für die Spannung 0,6 V) mit einbezogen werden, um die am besten geeignete Zielspannung festzulegen. Unten in Abb. 7.9 ist für $V_{target} = 0,5\text{ V}$ die Auswirkung verschiedener Kapazitäten im Vergleich zur Leistung der Solarzelle im MPP gezeigt. Für den 10 F-EDLC können Leistungsoszillationen beobachtet werden. Diese können auftreten, wenn die Kapazität und das Inkrement des Lastwiderstands R_{inkr} , der angepasst wird, um den EDLC auf der Zielspannung zu halten, nicht gut aufeinander abgestimmt sind, d.h. wenn das Verhältnis von R_{inkr} zur Kapazität zu groß wird. Im Vergleich der verschiedenen Kapazitäten sieht man erwartungsgemäß eine deutliche Glättung durch die größeren Kapazitäten. Da auch die integrierte Gesamtenergie mit steigender Kapazität geringfügig zunimmt (von 82,6 % der MPP-Energie bei 10 F auf 85,5 % der MPP-Energie bei 1000 F), sind für dieses Beleuchtungsprofil die Parameter 1000 F als Kapazität für den EDLC und 0,5 V als dessen Zielspannung optimal. Diese Kombination wird deshalb auch im folgenden Kapitel zur Analyse der Glättung im Vergleich zu den anderen Betriebsstrategien betrachtet.

Analyse durch Inkrementstatistik

Die Analyse der Fluktuationen beim Einsatz von festen Widerständen statt eines MPP-Trackers anhand der Inkrementstatistik (siehe Kapitel 3.5) ist in Abb. 7.10 für $\tau = 10\text{ s}$ dargestellt. Aufgetragen ist für das Beleuchtungsprofil vom 11.04.2017 die Anzahl an Ereignissen, die im Zeitabstand $\tau = 10\text{ s}$ eine bestimmte Fluktuationshöhe ΔP erreichen. Für steigende Widerstände nimmt die Maximalamplitude der Leistungsfluktuation deutlich ab, was an der Breite der Kurven zu sehen ist. Im Vergleich zur MPP-Leistung sind nur für $R = 0,1\ \Omega$ größere Fluktuationen feststellbar. Hiermit übereinstimmend zeigt auch der rechte Graph in Abb. 7.7, dass die Fluktuationshöhe ΔP der roten Kurve (für den Widerstand $R = 0,1\ \Omega$) die der schwarzen MPP-Kurve sichtbar übersteigt. Begründet werden kann das dadurch, dass die Solarzelle bei niedrigen Beleuchtungen aufgrund des festen Widerstands weit abseits des MPP betrieben wird. Deshalb sinkt bei Bewölkung die Leistung am $0,1\ \Omega$ -Widerstand weiter ab als die MPP-Leistung. Dies führt zu größeren Schwankungen, die sich in einer breiteren Verteilung bei der Inkrementstatistik äußern. Rechts in Abb. 7.10 sind die kleinen Werte der Leistungsänderung vergrößert dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die MPP-Kurve die meisten kleinen Fluktuationen aufweist. Im Vergleich der Widerstände fällt auf, dass größere Widerstände mehr der ganz geringen Fluktuationen zeigen, für größer werdende Fluktuationen haben dann die kleineren Widerstände eine höhere Fluktuationsanzahl aufzuweisen. Für ganz kleine Leistungsänderungen ΔP liefert der Einsatz des $0,5\ \Omega$ -Widerstandes die meisten Fluktuationen, für ΔP größer als $0,0025\text{ W}$ bringt dieser Widerstand die wenigsten Fluktuationen hervor. Dies bedeutet im Wesentlichen eine Verschiebung von größeren Fluktuationsamplituden hin zu kleineren bei Einsatz dieses Widerstandes. Insgesamt lässt sich sagen, dass kleine Fluktuationen bei Einsatz aller festen Widerstände geglättet werden. Die meiste erzeugte Energie wird nach Tabelle 7.6 mit dem Widerstand $0,2\ \Omega$ erzielt: 70,7 % der Energie, die mit idealem MPP-

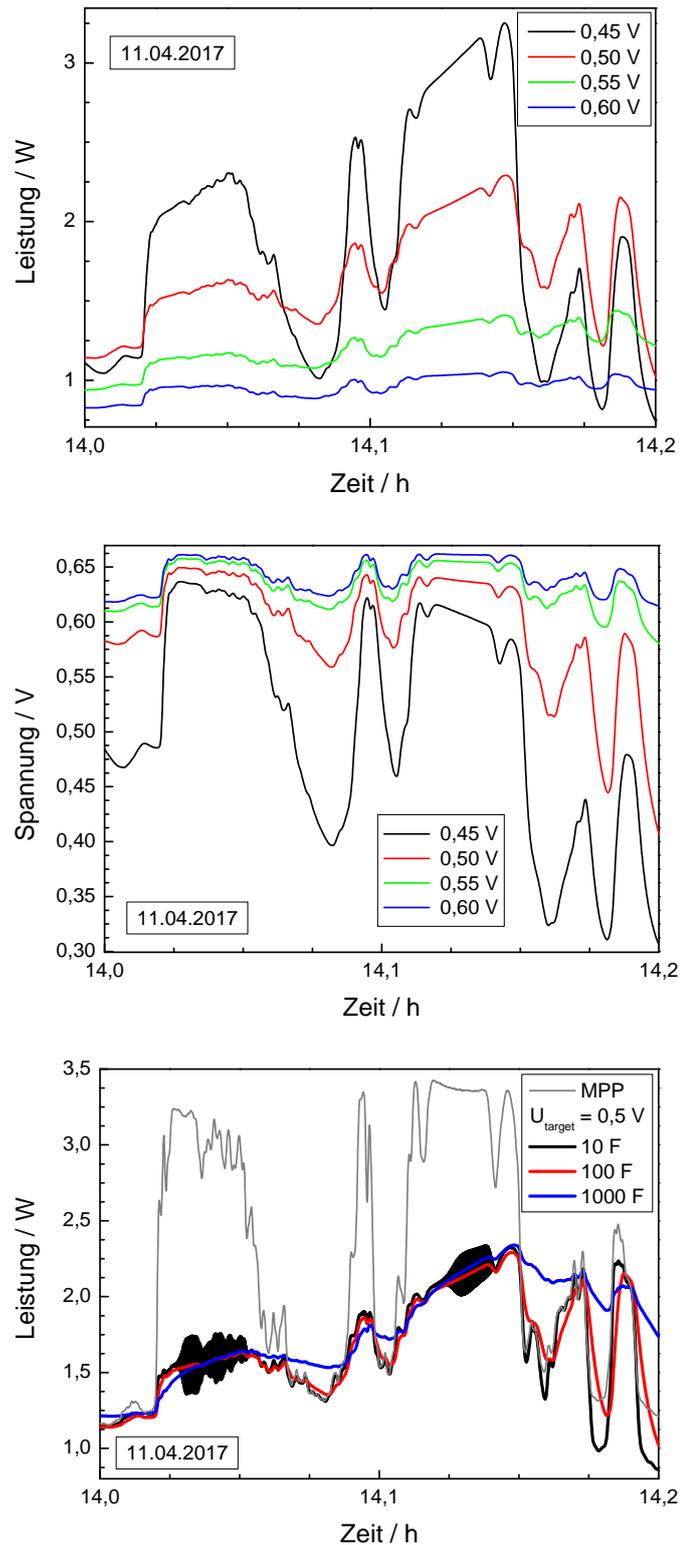


Abb. 7.9: Darstellung der simulierten Leistung (oben) und Spannung (Mitte) für das Tagesprofil des 11.04.2017. Der verwendete EDLC hat eine Kapazität von 100 F und es wurden verschiedene Zielspannungen untersucht. Unten wurde für eine Zielspannung von 0,5 V der Einfluss verschiedener Kapazitäten des EDLCs untersucht.

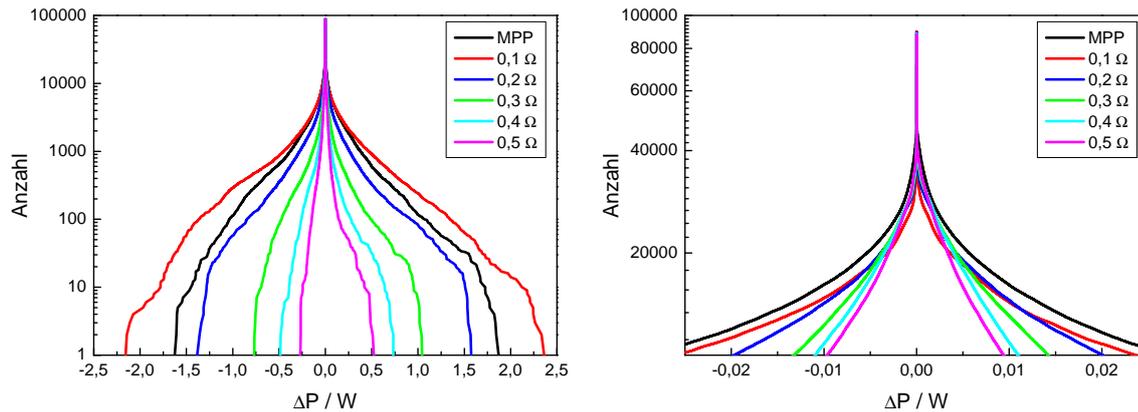


Abb. 7.10: Darstellung der Inkrementstatistik für die Simulation des 11.04.2017 mit verschiedenen festen Widerständen im Vergleich zum Verhalten mit MPP-Tracker. Das rechte Bild stellt einen vergrößerten Ausschnitt des linken Bildes für kleine Leistungsfluktuationen dar.

Tracking erzielt wird, kann aus dem System extrahiert werden. In Abb. 7.10 ist an der Weite der Kurven zu erkennen, dass die geringste Glättung der Fluktuationen mit dem Widerstand $0,2\Omega$ beobachtet wird. Je geringer die maximale Fluktuationshöhe ausfällt, desto weniger Energie steht andererseits insgesamt zur Verfügung.

Ein anderes Bild ergibt sich für die Kopplung von festem Widerstand und EDLC (Abb. 7.11). Hier nimmt die maximale Fluktuationshöhe mit steigender Kapazität ab (vgl. Abb. 7.8), der Energiegehalt bleibt aber für Kapazitäten zwischen 10 F und 1000 F konstant bei ca. 74% der Energie, die von der im MPP betriebenen Solarzelle generiert wird. Erst bei deutlich höheren Kapazitäten nimmt der Energiegehalt ab, für 45000 F liegt er nur noch bei 60,0%. Bei dieser Betriebsstrategie hängt die erzeugte Energie stärker vom gewählten festen Widerstand ab als von der Kapazität. Abbildung 7.11 zeigt die Ergebnisse der Inkrementstatistik für die Kopplung von Solarzelle, EDLC und festem Lastwiderstand für die Zeiten $\tau = 10\text{ s}$ (oben) und $\tau = 300\text{ s}$ (unten) mit einer Vergrößerung bei kleinen Fluktuationshöhen. Es fällt auf, dass der EDLC mit 10 F zusätzliche Fluktuationen einbringt, zumindest auf der kleineren Zeitskala von $\tau = 10\text{ s}$. Für die größere Zeitskala von $\tau = 300\text{ s}$ bewirken alle EDLCs eine Glättung. Der EDLC mit 1000 F bringt eine noch deutlichere Glättung hervor als die anderen beiden dargestellten Kapazitäten, da mit hoher Kapazität auch Langzeitfluktuationen geglättet werden können.

Fluktuationsanalyse

Die Glättung der mit der Siliziumsolarzelle am Tagesprofil simulierten Leistungsdaten mit dem festen Widerstand $0,15\Omega$ und verschiedenen Kapazitäten des EDLCs wurde mit der Fluktuationsanalyse aus Kapitel 5.4 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.

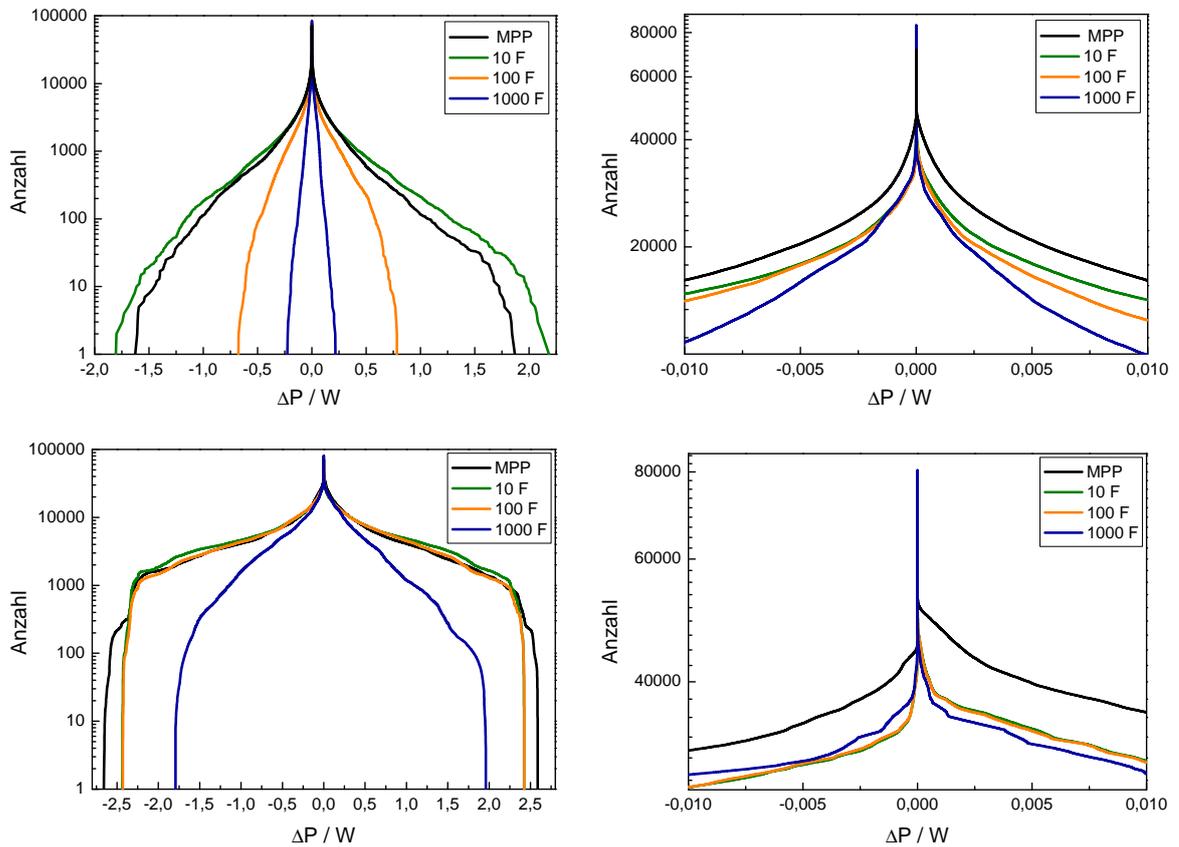


Abb. 7.11: Darstellung der Inkrementalanalyse (oben $\tau = 10$ s und unten $\tau = 300$ s) für die Simulation des 11.04.2017 (vgl. Abb. 7.3) mit EDLCs mit verschiedenen Kapazitäten beim optimalen Lastwiderstand $0,15 \Omega$ im Vergleich zum Verhalten mit MPP-Tracker (schwarze Kurve). Die rechten Bilder stellen jeweils einen vergrößerten Ausschnitt der linken Bilder für kleine Leistungsfluktuationen dar.

7.12 dargestellt. In dieser Auftragung sollen bei Glättung durch einen EDLC schnelle Fluktuationen zu längeren Zeitdauern unter Beibehaltung der Energiemenge, bzw. eine Reduzierung der enthaltenen Energie für gleichbleibende Dauern der Fluktuationen ersichtlich sein. Für größere Kapazitäten ist eine deutliche Reduzierung insbesondere der schnellen Fluktuationen ersichtlich. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Inkrementstatistik (Abb. 7.11) überein. In dieser Auftragung der Energie pro Fluktuation als Funktion der Fluktuationsdauer kann auch die Anzahl der Fluktuationen abgelesen werden. Sie nimmt mit steigender Kapazität deutlich ab. Diese Information ist anhand der Inkrementstatistik nicht in absoluten Zahlen zu erhalten, da hier eine Abhängigkeit von der Anzahl an Datenpunkten vorliegt. Informationen können hier aus der Breite der Kurve um den Nullpunkt gezogen werden: Je steiler diese abfällt, desto weniger kleine Fluktuationen treten auf. In der Vergrößerung in der rechten Grafik der Abb. 7.11 ist zu erkennen, dass die Kurve des 1000 F-EDLCs (blau) steiler abfällt als die anderen. Die Ergebnisse der beiden Analysemethoden stimmen also gut überein und ergänzen sich mit den Informationen über Fluktuationshöhe der Leistung und der integrierten Energie der Leistungsfluktuationen zu einer umfassenden Bewertung der Güte der Glättung.

7.4 Validierung anhand von Labormessungen

In Kapitel 3.5 wurde ein Messaufbau vorgestellt, mit dem – ähnlich zur Simulation – verschiedene Szenarien bezüglich Betriebsstrategie oder Kapazität des EDLCs unter reproduzierbaren Beleuchtungsbedingungen anhand experimenteller Daten verglichen werden können. Die schon für die Simulation genutzte Siliziumsolarzelle wurde für die Messung mit einem selbst hergestellten elektrochemischen Doppelschichtkondensator gleicher Fläche gekoppelt. Um für den EDLC eine möglichst hohe flächenspezifische Kapazität zu erreichen, wurde eine faserverstärkte Kohlenstoffelektrode mit hoher Dichte und einer Dicke von $250\ \mu\text{m}$ eingesetzt (vgl. Prozessierparameter in Tabelle 3.1 und Strukturparameter in Tabelle C.1) [105]. Als Elektrolyt wurde PVA:H₂SO₄:HEC gewählt und mit einem Filmziehgerät auf die Elektroden gedruckt. Diese wurden zunächst einzeln im Exsikkator mehrmals abwechselnd Evakuieren und Belüften ausgesetzt und danach mit einem Separator zusammengesetzt. Dieser EDLC erreicht bei einer Scanrate von 10 mV/s eine Kapazität von 102 F auf einer makroskopischen Fläche von 144 cm².

Die Messung eines gesamten Tagesverlaufes im Labor muss in Echtzeit erfolgen, um die realen Fluktuationsdauern nicht zu verfälschen. Somit ist die Messung langwierig und führt zu einer deutlichen Erwärmung der Lampe im Messaufbau, wodurch die Solarzelle zusätzlich aufgeheizt wird. Eine solche Messung ist daher bislang nicht praktikabel. Zur Validierung der Simulation wurden deshalb zwei Ausschnitte aus realen Beleuchtungsprofilen mit einer Dauer von je 2000 s untersucht. Als Betriebsstrategie wurde mit EDLC an einem festen Lastwiderstand gemessen, der durch einen Widerstandsdraht in Verbindung mit den Kontaktwiderständen realisiert wurde [105].

In Abb. 7.13 werden für ein Beleuchtungsprofil die Auswirkungen des EDLCs in Mes-

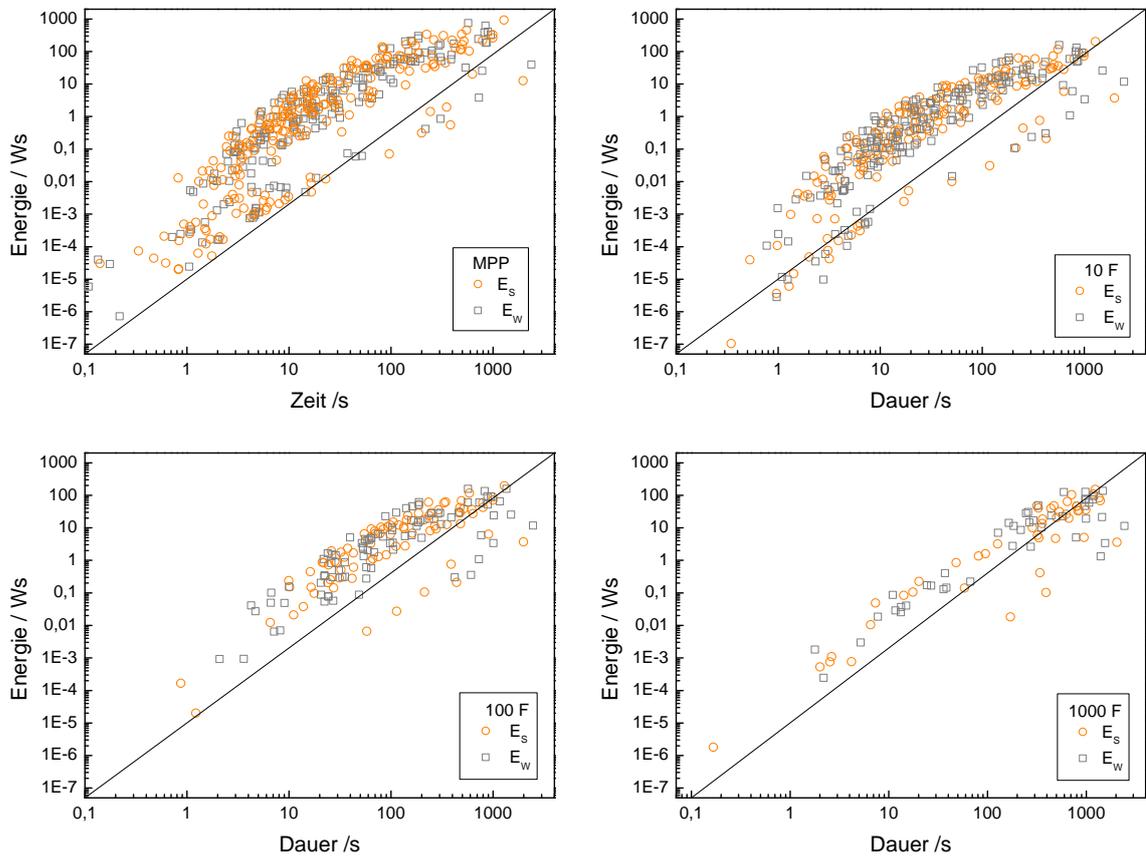


Abb. 7.12: Darstellung der Fluktuationsenergien über ihre Dauer für Sonne E_S (orange) und Wolken E_W (grau) für die Simulation des 11.04.2017 (vgl. Abb. 7.3) der MPP-getrackten Solarzelle (oben links) sowie für die Solarzelle mit EDLCs mit verschiedenen Kapazitäten beim optimalen Lastwiderstand $0,15 \Omega$. Die diagonale Linie dient als optische Referenz zur Vergleichbarkeit der Graphen.

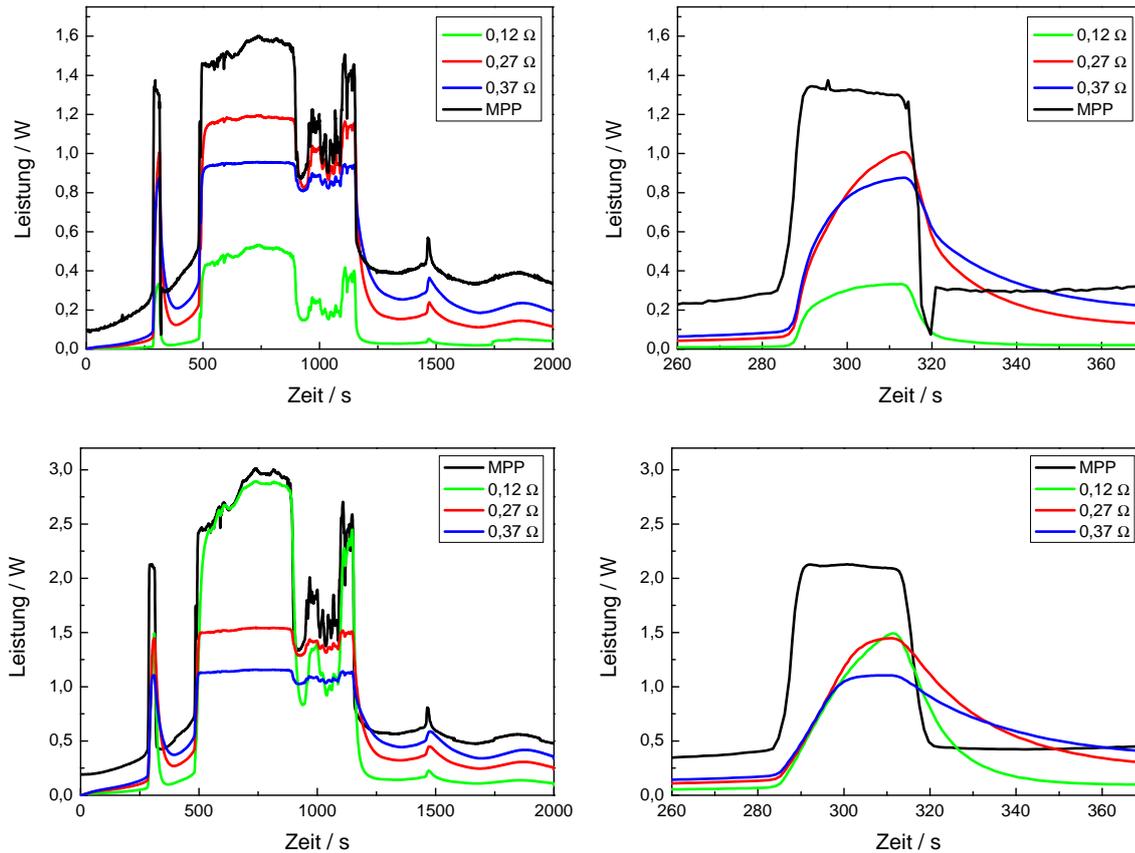


Abb. 7.13: Im Labormessstand gemessene (oben) und simulierte (unten) Leistung der von einer Siliziumsolarzelle erzeugten Energie bei Betrieb im MPP (schwarz) sowie in Kombination mit einem EDLC der Kapazität 102 F bei verschiedenen Lastwiderständen.

sung und Simulation verglichen; Tabelle 7.7 beinhaltet die erzeugte Energie und die Leistungsfluktuationen im Vergleich zur MPP-getrackten Solarzelle.

Der Einfluss der verschiedenen festen Lastwiderstände auf den Gesamtenergieertrag ist an den Leistungskurven ersichtlich und in Tabelle 7.7 zusammengestellt. In der Simulation liefert der Lastwiderstand $R_{sim,opt} = 0,12 \Omega$ die höchste Energieausbeute, während in der Messung dieser Lastwiderstand die geringste Energie liefert. Zwischen Simulation und Messung bestehen einige Unterschiede. So ist die absolute Leistung in der Simulation doppelt so hoch, was daran liegen kann, dass die Lampe nicht die gewünschte Bestrahlungsintensität erreicht und zudem die Solarzelle unter der Wärmeentwicklung der Lampe an Effizienz verliert. Außerdem erzielt in der Simulation der Widerstand von $0,12 \Omega$ wesentlich höhere Leistungen als in der Messung. Dies kann auf die Ungenauigkeit des per Abgriffs am Widerstandsdraht eingestellten Widerstands zurückgeführt werden. Die ersichtliche Glättung der Leistungsfluktuationen

Tab. 7.7: Aus der Simulation bzw. der Messung am Solardemonstrator berechnete Gesamtenergien eines 2000-sekündigen Beleuchtungsprofils für die Siliziumsolarzelle mit verschiedenen festen Lastwiderständen und einer Kapazität des EDLCs von 102 F.

Widerstand [Ω]	E/E_{MPP} in Simulation [%]	E/E_{MPP} in Messung [%]
0,12	71,6	21,4
0,27	60,7	64,3
0,37	55,0	64,3

ist bei der geringen Kapazität des EDLCs auch auf die Leistungsbegrenzung durch den Lastwiderstand zurückzuführen, welche mit großen Energieverlusten einher geht. Die Kapazität des selbst hergestellten EDLCs ist für die hohe Leistung der Siliziumsolarzelle eigentlich zu klein dimensioniert. Als qualitativer Vergleich zur Simulation hinsichtlich Glättung und Energieverlust kann diese Labormessung jedoch genutzt werden. Um letzten Endes tatsächlich zuverlässige Messungen an diesem Aufbau durchführen zu können, besteht aus den bereits genannten Gründen noch Optimierungsbedarf.

7.5 Simulation verschiedener Szenarien mit einem organischen Photovoltaikmodul

Im Vergleich zur kommerziell erhältlichen Siliziumsolarzelle, die in den vorherigen Untersuchungen simuliert und gemessen wurde, wurde auch das Verhalten eines organischen PV-Moduls für den gleichen Tagesverlauf untersucht. Auch hier wurden die verschiedenen Nutzungsszenarien (fester Widerstand – fester Widerstand mit EDLC – EDLC mit variablem Widerstand) simuliert.

Simulation mit festem Widerstand ohne EDLC

Anhand der Simulationen mit der Siliziumsolarzelle wurde deutlich, dass das Ersetzen des MPP-Trackers durch einen festen Widerstand zu einem deutlichen Energieverlust führt. Eine Verringerung der Fluktuationshöhe ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass der feste Widerstand als Strombegrenzung und somit als Leistungsbegrenzung dient. Hier soll deswegen auf die detaillierte Analyse verzichtet werden. Die Simulation dient lediglich dazu, den optimalen Lastwiderstand mit dem geringsten Energieverlust zu finden, der dann als Ausgangspunkt für die weiteren Simulationen genutzt werden kann. In Abb. 7.14 ist links für das Tagesprofil vom 11.04.2017 dargestellt, wie viel Leistung das organische Modul am MPP und mit dem festen Widerstand von 350Ω zur Verfügung stellt. Rechts ist für verschiedene feste Lastwiderstände der Anteil der erzeugten Energie, die über Integration der simulierten Leistungskurven bestimmt

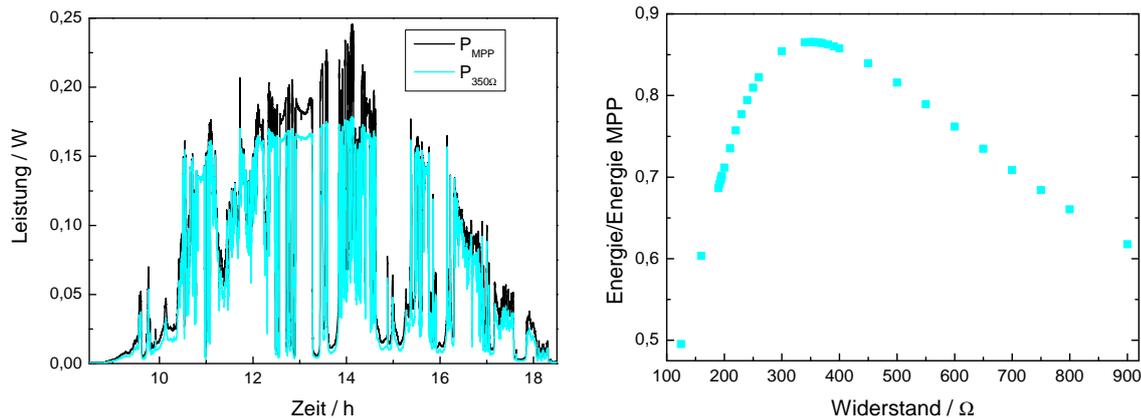


Abb. 7.14: Erzeugte Leistung des organischen Moduls im MPP-Modus sowie mit dem festen Lastwiderstand von $350\ \Omega$ für den Tagesverlauf vom 11.04.2017 (links) sowie die erzeugte Energie für verschiedene feste Widerstände im Verhältnis zur MPP-Energieausbeute (rechts).

wurde, an der MPP-Energie gezeigt. Der Graph zeigt, dass ein Lastwiderstand von $350\ \Omega$ die höchste Energie liefert.

Simulation mit EDLC und festem Lastwiderstand

Der optimale Lastwiderstand ändert sich auf $R = 450\ \Omega$, wenn ein EDLC in die Schaltung integriert wird. Die simulierte Leistung bei diesem Lastwiderstand und vier verschiedenen Kapazitäten ($2,5\ \text{F}$, $5,0\ \text{F}$, $10,0\ \text{F}$ und $12,0\ \text{F}$) ist in Abb. 7.15 links im Vergleich zur MPP-Simulation der Solarzelle dargestellt. Mit zunehmender Kapazität wird die Glättung immer ausgeprägter. Zur Quantifizierung sind die erzeugte Energie sowie die Höhe der Leistungsfluktuation in Tabelle 7.8 zusammengestellt.

Simulation mit EDLC und variablem Lastwiderstand

Nach der Bestimmung einer gut geeigneten Zielspannung für EDLC und Solarzelle und durch vorausgehende Simulationen ist in Abb. 7.15 (rechts) die Leistung des gekoppelten Systems mit verschiedenen Kapazitäten im Vergleich zur MPP-Leistung der organischen Solarzelle dargestellt. Die Zielspannungen $4,6\ \text{V}$ für den EDLC mit $2,5\ \text{F}$ und $4,8\ \text{V}$ für die EDLCs der Kapazitäten $5,0\ \text{F}$, $10,0\ \text{F}$ und $12,0\ \text{F}$ liefern die höchsten Tagesenergiewerte und wurden daher für die Simulationen ausgewählt. Wie auch in der Simulation mit festem Widerstand (links in Abb. 7.15) ist eine bessere Glättung der Leistung bei steigender Kapazität zu erkennen. Die Energieverluste, sowie die Fluktuationshöhe in einem ausgewählten Zeitbereich von 12 h bis 14 h Uhr sind in Tabelle 7.8 zusammengefasst.

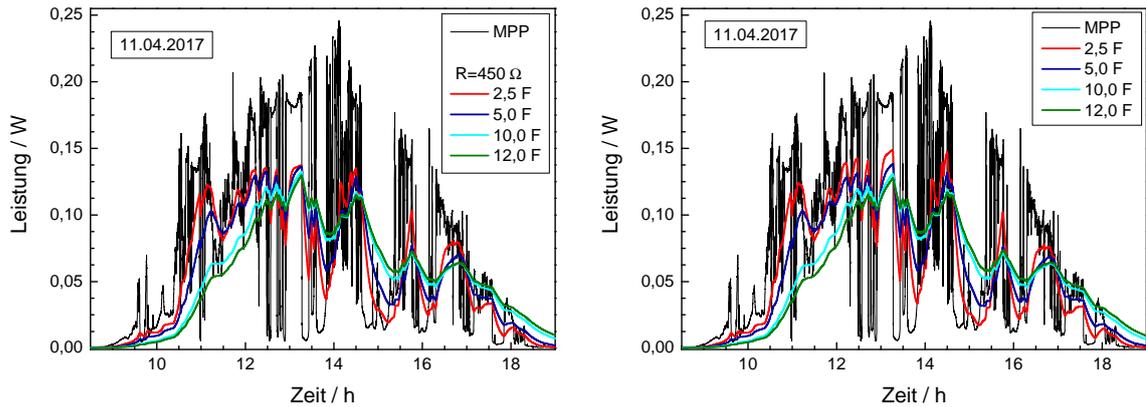


Abb. 7.15: Erzeugte Leistung des organischen Moduls für das Beleuchtungsprofil vom 11.04.2017 im MPP-Modus sowie mit EDLCs mit verschiedenen Kapazitäten. Links wurde ein fester Lastwiderstand von $450\ \Omega$ simuliert. Rechts wurde ein variabler Lastwiderstand und eine Zielspannung von $4,6\ \text{V}$ für den EDLC mit $2,5\ \text{F}$ und von $4,8\ \text{V}$ für die EDLCs mit $5,0\ \text{F}$, $10,0\ \text{F}$ und $12,0\ \text{F}$ simuliert.

Tab. 7.8: Auflistung der Kenngrößen bzgl. der Glättung und der Energieausbeute der simulierten Leistungen des organischen Moduls, die in Abb. 7.15 dargestellt sind. Die aufgelisteten Werte werden in der Simulation am Lastwiderstand bestimmt. Die Fluktuationshöhe wurde vom höchsten zum niedrigsten Leistungswert im Zeitraum von 12 bis 14 h berechnet.

Simulationsparameter	Gesamtenergie	E/E_{MPP}	$\Delta P/\Delta P_{MPP}$
$[\Omega / \text{F}]$	$[\text{Ws}]$	$[\%]$	$[\%]$
MPP	2429,4	100,0	100,0
450 / 2,5	2123,8	87,4	48,3
450 / 5	2125,6	87,5	39,7
450 / 10	2094,1	86,2	33,3
450 / 12	2076,5	85,5	30,2
variabel, 2,5	2122,4	87,4	55,0
variabel, 5	2118,0	87,2	44,6
variabel, 10	2086,4	85,9	36,2
variabel, 12	2073,8	85,4	29,1

Vergleich verschiedener Beleuchtungsprofile anhand eines Gütefaktors

Bislang wurde nur mit einem einzelnen Tagesprofil simuliert, für welches optimale Parameter unter Einsatz verschiedener Betriebsstrategien gefunden wurden. Es muss jedoch auch in Erwägung gezogen werden, dass die Parameter, die für einen Tag gut geeignet sind, für andere Tage hinsichtlich Glättung der Fluktuationen bei gleichzeitigem geringem Energieverlust nicht erfolgreich sind. Es wird deshalb ein Gütefaktor eingeführt, der Aufschluss über den Erfolg des gekoppelten Systems gibt. Die beiden Kriterien, die hierzu herangezogen werden, sind der Energieertrag des gekoppelten Systems, also das Integral der simulierten Leistungskurve, sowie das Integral über die Ergebniskurve der Inkrementstatistik. Diese beiden Größen werden ins Verhältnis gesetzt zu den jeweiligen Größen der im MPP simulierten Solarzelle ohne EDLC:

$$GF = \left(\frac{\int P_{EDLC} dt}{\int P_{MPP} dt} \right) \cdot \left(\frac{\int N_{EDLC} d\Delta P}{\int N_{MPP} d\Delta P} \right)^{-1} = \left(\frac{E_{EDLC}}{E_{MPP}} \right) \cdot \left(\frac{\Delta P_{EDLC}}{\Delta P_{MPP}} \right)^{-1} \quad (7.1)$$

Je größer der Wert dieses Gütefaktors, desto kleiner ist die resultierende geglättete Fluktuationshöhe und desto größer ist der Energieertrag des gekoppelten Systems. Wünschenswert ist also ein möglichst hoher Gütefaktor. Für die Tagesprofile zwischen April und Juni 2017 wurde der Gütefaktor nach der Simulation mit der organischen Solarzelle für verschiedene Zeitskalen τ berechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 7.16 gezeigt.

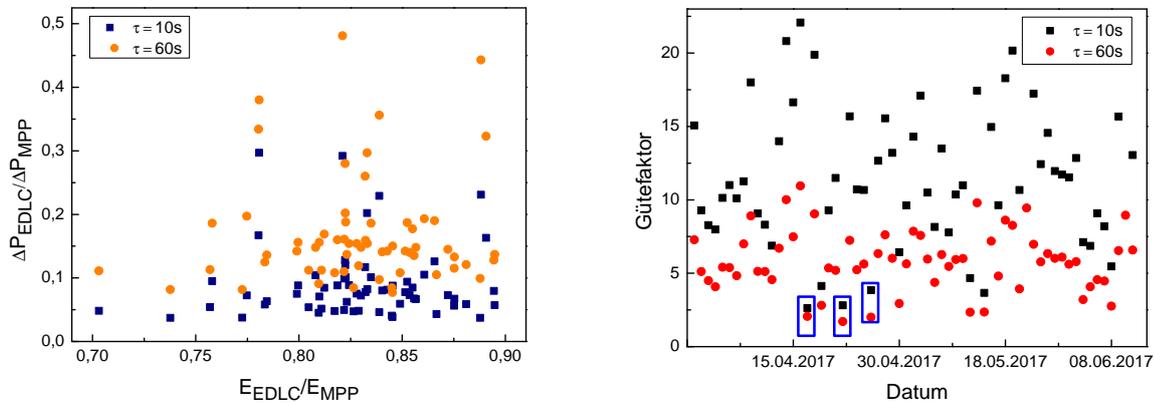


Abb. 7.16: Links: Darstellung der Glättung $\frac{\Delta P_{EDLC}}{\Delta P_{MPP}}$ aufgetragen über die Energieausbeute $\frac{E_{EDLC}}{E_{MPP}}$; rechts: Gütefaktor für die mit dem organischen Solarmodul simulierten Tagesleistungen für zwei verschiedene Zeitskalen τ . Blau eingerahmt sind die geringsten Gütefaktoren.

7.6 Validierung anhand von Messungen unter Realbedingungen

In der Simulation konnte eine mit einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator gekoppelte Solarzelle durch Vorgabe einer Zielspannung V_{target} dem MPP nachgeführt werden. In einem realen Messaufbau auf dem Außenmessstand des ZAE Bayerns wurde ein Tracking-System nach der gleichen Methode aufgebaut, das in Anhang B erklärt ist. Abbildung 7.17 zeigt die Leistung der beiden organischen Solarmodule der Solarfabrik der Zukunft, je eine mit und eine ohne EDLC. Die Beleuchtungsintensitäten dieser ausgewählten Tage wurden auch für die simulative Untersuchung herangezogen. Hierzu wurde die Leistung auf die anfängliche MPP-Leistung von 263,45 mW der an diesen Tagen mit dem MPP-Messgerät gemessenen Solarzelle KW03-05 normiert. An dieser Stelle sei angemerkt, dass in der Simulation im Vergleich zur Messung ein ideales MPP-Tracking vorliegt. In der Realität wird auch mit MPP-Trackern aufgrund ihrer Trägheit niemals ideal der MPP nachgeführt. Eine Übersicht über die Unterschiede zwischen Simulation und Messung findet sich in Anhang B.

Anhand von Abb. 7.17 können Messung (links) und Simulation (rechts) qualitativ verglichen werden. Die Glättung durch den EDLC ist in beiden Fällen an beiden untersuchten Tagen deutlich erkennbar. In der Simulation fällt kaum ein Unterschied zwischen den beiden Betriebsstrategien auf. Diese liefern sehr ähnliche Leistungsverläufe. Die Kenngrößen E/E_{MPP} und $\Delta P/\Delta P_{MPP}$ sind für den 08.06.2017 in Tabelle 7.9 und für den 10.06.2017 in Tabelle 7.10 zusammengestellt. In der Messung mit EDLC beträgt die verfügbare Gesamtenergie im Vergleich zur Energieausbeute ohne EDLC im MPP 78,6 % am 08.06.2017 und 79,9 % am 10.06.2017. Die entsprechenden Energieausbeuten sind in der Simulation noch höher und betragen jeweils ca. 91 %. In der Simulation wird der Anteil der Energieausbeute ausgehend von der Leistung der Solarzelle kalkuliert, die in der Messung mit einem EDLC gekoppelt ist. Zudem wird in der Simulation ein ideales MPP-Tracking durchgeführt. Dagegen wird die Energieausbeute in der Messung auf den Energiewert der zweiten organischen Solarzelle, die mit MPP-Tracker betrieben wird, bezogen. Eine mögliche Ursache der Differenz zwischen Simulation und Messung ist, dass die zweite Solarzelle eine höhere Effizienz aufweist, was den berechneten Anteil an E_{MPP} der ersten Solarzelle verringern würde. Dies könnte durch unterschiedlich gute Verkapselung und damit einhergehendes Degradationsverhalten der Solarzellen unter dem Einfluss der Wetterbedingungen begründet sein. Die Simulationsergebnisse, die auf eine mögliche höhere Energieausbeute hinweisen, lassen somit weiteres Optimierungspotential in der realen Anwendung erwarten.

Da sich das Glättungsverhalten in Simulation und Messung ähnlich ist, wird im Folgenden nur die reale Messung nach den bekannten Methoden analysiert. Abbildung 7.18 zeigt die Fluktuationsanalyse für die Solarzelle mit und ohne 2,5F-EDLC. Die Inkrementstatistik für diese Daten ist in Abb. 7.19 dargestellt. Mit beiden Analysemethoden ist die Glättung durch den EDLC klar zu erkennen. Abbildung 7.18 zeigt, dass Fluktuationen mit einer kürzeren Dauer als 1 s nicht mehr auftreten und demnach vollständig geglättet werden. Auch die absolute Anzahl der Datenpunkte in dieser Auf-

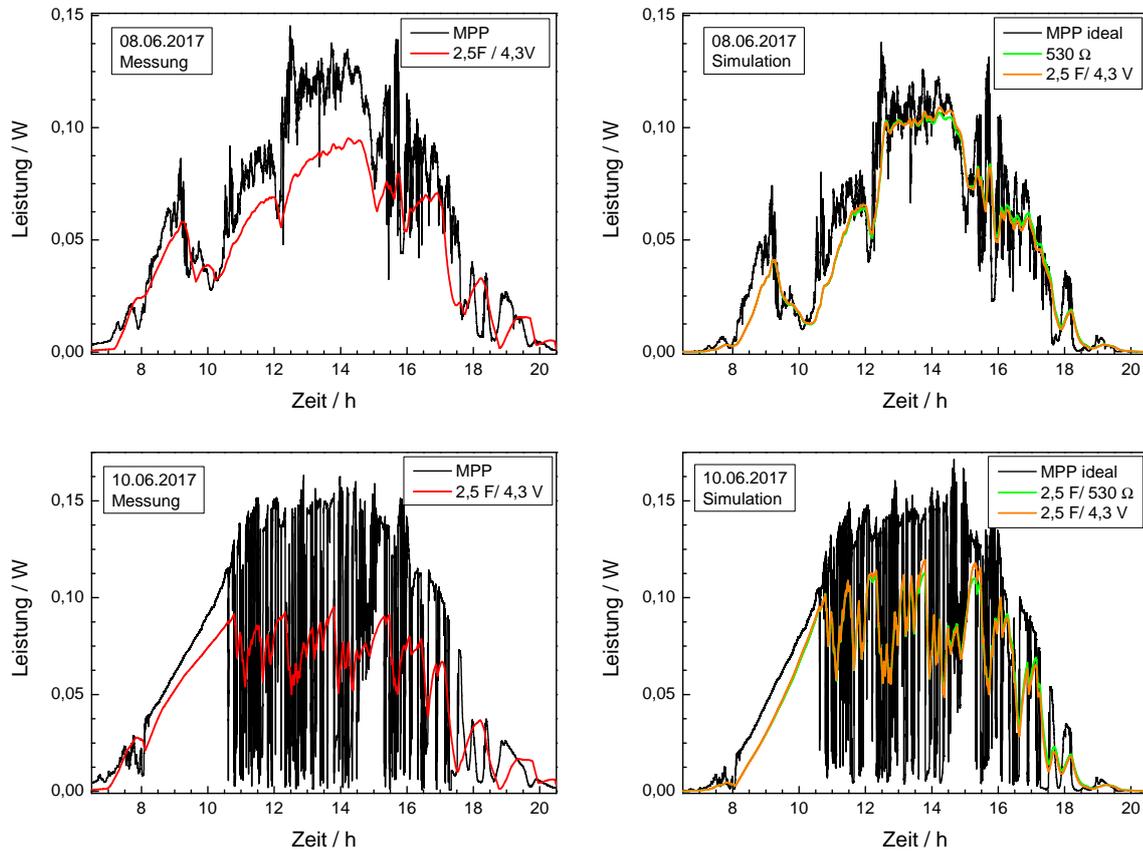


Abb. 7.17: links: Leistung zweier baugleicher organischer Solarmodule des ZAE Bayerns an zwei Tagen im Juni 2017. Eine der beiden Solarzelle war mit einem EDLC (2,5 F) gekoppelt (rote Kurve), während die andere an einen MPP-Tracker angeschlossen war (schwarze Kurve), rechts: die gleichen Tage in der Simulation: ideales MPP-Tracking (schwarze Kurve), EDLC mit 2,5 F mit festem Lastwiderstand von 450Ω (orange Kurve) und variablem Lastwiderstand und der Zielspannung von 4,3 V (grüne Kurve).

Tab. 7.9: Kenngrößen aus Messung und Simulation am 08.06.2017. Sowohl in der Messung als auch in der Simulation wurde ein EDLC mit der Kapazität $F = 2,5 \text{ F}$ verwendet. Der EDLC hat den Serienwiderstand $R_s = 0,085 \Omega$ und den Parallelwiderstand $R_p = 166000 \Omega$.

Parameter	Gesamtenergie [Ws]	E/E_{MPP} [%]	$\Delta P/\Delta P_{MPP}$ [%]
MPP	2289,8	100,0	100,0
$R = 530 \Omega$	2090,5	91,5	30,0 %
$V_{target} = 4,3 \text{ V}$	2085,6	91,1	30,8
Messung MPP	2984,9	100,0	100,0
Messung 2,5 F	2345,0	78,6	26,9

Tab. 7.10: Kenngrößen aus Messung und Simulation am 10.06.2017. Sowohl in der Messung als auch in der Simulation wurde ein EDLC mit der Kapazität $F = 2,5 \text{ F}$ verwendet. Der EDLC hat den Serienwiderstand $R_s = 0,085 \Omega$ und den Parallelwiderstand $R_p = 166000 \Omega$.

Parameter	Gesamtenergie [Ws]	E/E_{MPP} [%]	$\Delta P/\Delta P_{MPP}$ [%]
MPP	2703,5	100,0	100,0
$R = 530 \Omega$	2464,6	91,2	37,4
$V_{target} = 4,3 \text{ V}$	2456,6	90,9 %	40,0
Messung MPP	3188,7	100,0	100,0
Messung 2,5 F	2548,6	79,9	31,8

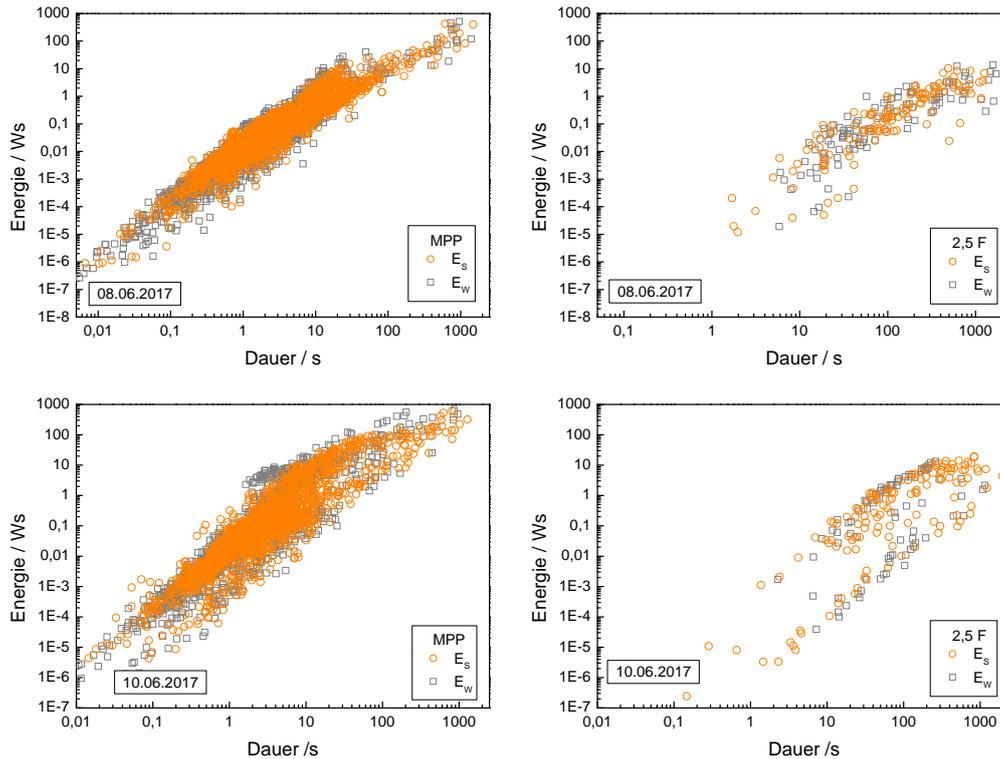


Abb. 7.18: Fluktuationsanalyse der gemessenen Daten aus Abb. 7.17 (links). Für die beiden Junitage ist links die Leistungsanalyse eines organischen Solarmoduls ohne EDLC dargestellt. Rechts ist die entsprechende Leistungsanalyse für ein Solarmodul mit einem EDLC mit der Kapazität von 2,5 F dargestellt.

tragung und damit die Anzahl der Restfluktuationen nimmt merklich ab. Die längeren Fluktuationen zwischen 100 s und 1000 s sind in Abb. 7.18 zu geringeren Energieinhalten verschoben, sodass auch hier von einer Glättung gesprochen werden kann. Auch die Inkrementalanalyse zeigt auf verschiedenen Zeitskalen ($\tau = 5$ s, 10 s und 60 s) eine deutliche Glättung der Fluktuationen. Die Glättung ist hinsichtlich der größten auftretenden Leistungsfuktuation ΔP am stark bewölkten 10.06.2017 deutlicher als am 08.06.2017.

7.7 Diskussion und Fazit zum gekoppelten System

Anhand der Ergebnisse soll nun diskutiert werden, ob bzw. unter welchen Randbedingungen eine Kopplung von Solarzellen mit elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren geeignet ist, um die wolkenbedingten Leistungsfuktuationen zu glätten und so Solarenergie netzdienlich bereitstellen zu können.

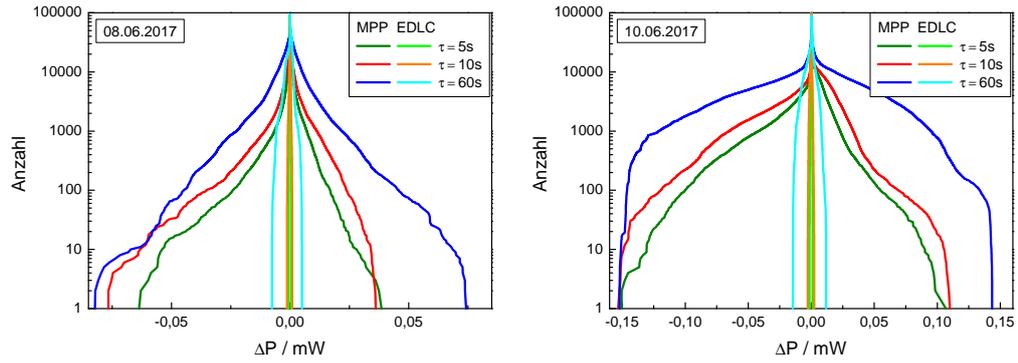


Abb. 7.19: Inkrementalanalyse der gemessenen Daten aus Abb. 7.17 (links). Für die Zeitabstände $\tau = 5\text{ s}$, 10 s und 60 s ist jeweils für das Solarmodul mit EDLC (in der Legende mit *EDLC* bezeichnet und ohne EDLC (in der Legende mit *MPP* bezeichnet) die Analyse für den 08.06.2017 (links) und den 10.06.2017 (rechts) gezeigt. Der verwendete EDLC hat eine Kapazität von $2,5\text{ F}$.

7.7.1 Unterschiede der verschiedenen Solarzelltechnologien

Die Simulationen wurden für kommerziell erhältliche Siliziumsolarzellen sowie ein organisches Solarmodul durchgeführt. Unterschiede zwischen den beiden Solarzelltechnologien beim Betrieb des gekoppelten Systems sind insbesondere die benötigten Lastwiderstände und Kapazitäten des EDLCs.

Optimierte Lastwiderstände

Eine Solarzelle kann zumindest im Bereich nahe der Leerlaufspannung als lineare Spannungsquelle betrachtet werden. Damit kann anhand der folgenden Berechnungen der Lastwiderstand bestimmt werden, mit dem die maximale Leistung aus der Solarzelle gewonnen werden kann. Es wird hier von einer idealen Spannungsquelle mit einem Innenwiderstand R_i ausgegangen, die durch einen Lastwiderstand R_a zu einem Stromkreis erweitert wird. Durch beide Widerstände fließt dann der Strom I , die Spannungen V_i und V_a berechnen sich nach den entsprechenden Widerständen und an der Spannungsquelle liegt die Spannung V_0 an. Der Verbraucher nimmt die Leistung

$$P_a = V_a I \tag{7.2}$$

auf. Der Strom berechnet sich nach:

$$I = \frac{V_i}{R_i} = \frac{V_0 - V_a}{R_i}. \tag{7.3}$$

Daraus ergibt sich die aufgenommene Leistung

$$P_a = \frac{1}{R_i}(V_0V_a - V_a^2). \quad (7.4)$$

Um das Maximum der Leistung zu ermitteln, wird die Ableitung von P_a nach V_a gleich Null gesetzt und es ergeben sich die idealen Größen:

$$V_{a,max} = \frac{V_0}{2}, \quad (7.5)$$

$$I_{a,max} = \frac{V_0}{2R_i}, \quad (7.6)$$

$$R_{a,max} = \frac{V_{a,max}}{I_{a,max}} = R_i. \quad (7.7)$$

Dieses Verhalten, das insbesondere bedingt, dass der ideale Lastwiderstand so groß ist wie der Innenwiderstand, wird als Anpassungsbedingung bezeichnet.

Der Innenwiderstand einer Solarzelle hängt neben den Kontaktwiderständen zwischen verschiedenen Schichten auch von dem Leitungsmechanismus der Ladungsträger ab. Der Hüpftransport nach Bässler [114] in organischen Solarzellen geht mit deutlich höheren Widerständen einher als der Bandtransport in Siliziumsolarzellen. Die unterschiedlichen Funktionsweisen von Silizium- und organischen Solarzellen sind in Anhang A dargestellt. Die Verschaltung zum Modul im Falle des organischen Systems führt zu deutlich höheren MPP-Widerständen. Der zu wählende Lastwiderstand bei dem Betrieb mit einem festen Widerstand (mit oder ohne EDLC) hängt vom Innenwiderstand der Solarzelle ab. Dieser wird nach dem Ohmschen Gesetz aus der Strom-Spannungskennlinie berechnet. Dass bei der Siliziumsolarzelle hohe Ströme fließen und nur die Spannung einer Zelle anliegt, beim organischen Modul hingegen niedrige Ströme und eine Spannung, die aus der Reihenschaltung resultiert und entsprechend höher ist als bei einer Einzelzelle, erklärt die unterschiedlichen optimalen Lastwiderstände der beiden Technologien.

Unterschiede zwischen einzelnen Solarzellen und Solarmodulen

Nach der Gleichung für die Kapazität 6.3 berechneten sich für die hocheffiziente Siliziumsolarzelle und das organische Photovoltaikmodul unterschiedlich große zur Glättung erforderliche Kapazitäten. Dies liegt zum einen daran, dass bei der Siliziumsolarzelle die Leistungsfluktuationen eine deutlich größere Amplitude besitzen, wodurch mehr Energie zwischengespeichert werden muss. Zum anderen ist die Siliziumsolarzelle eine Einzelzelle, während die verwendete organische Solarzelle eigentlich eine Reihenschaltung von mehreren Einzelzellen ist. Die zur Glättung benötigte Kapazität des EDLCs wird auch durch die Spannungsdifferenz ΔV festgelegt, um welche die Spannung des EDLCs während des Entladevorgangs absinken darf. Bei der Reihenschaltung addieren sich die Einzelspannungen der zwölf Solarzellen, sodass insgesamt eine wesentlich höhere Spannung anliegt. Dementsprechend kann mit dem organischen

Solarmodul ein größeres Spannungsfenster des EDLCs genutzt werden. Die Spannung einer einzelnen Siliziumsolarzelle liegt hingegen deutlich unter 1 V. Da der Strom der Siliziumsolarzelle im Vergleich zum organischen Solarmodul relativ hoch ist, muss vom EDLC viel Energie in einem kleinen Spannungsfenster ΔV gespeichert werden. Hieraus berechnet sich eine hohe erforderliche Kapazität. Beim organischen Modul ist der tolerierbare Spannungsabfall des EDLCs größer, während zeitgleich ein geringerer Strom vom Speicher zur Verfügung gestellt werden muss. Es wird demnach eine geringere Kapazität zur Glättung benötigt. Da die momentane EDLC-Spannung auch die an die Solarzelle angelegte Spannung festlegt, kann es sein, dass die Solarzelle weit entfernt vom MPP betrieben wird. Das Spannungsfenster eher klein zu wählen, um mehr Energie aus der Solarzelle nutzen zu können, korreliert dann mit einer höheren Kapazität, die zur Glättung der Fluktuationen benötigt wird.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden untersuchten PV-Technologien besteht in deren Parallelwiderständen. Während dieser bei der Siliziumsolarzelle bei $200\ \Omega$ liegt, beträgt er bei dem organischen Solarmodul $1250\ \Omega$. Dies beeinflusst auch den benötigten Parallelwiderstand des EDLC, wie im folgenden Abschnitt verdeutlicht wird.

7.7.2 Betriebsstrategie

In der Literatur wurde die Kopplung aus Solarzelle und EDLC in einem integrierten Bauteil, dem *photocapacitor*, nicht unter realen Betriebsbedingungen getestet. Stattdessen wurden Lade- und Entladevorgang mit unterschiedlichen Schaltungen realisiert und getrennt voneinander betrachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun mehrere Möglichkeiten untersucht, wie das gekoppelte System mit möglichst geringen Energieeinbußen im Vergleich zur MPP-betriebenen Solarzelle genutzt werden kann.

Zu Beginn dieser Arbeit war der Stand der Technik für den *photocapacitor*, dass zum Nachweis der Glättung verschiedene Verschaltungen genutzt wurden: Geladen wurde der EDLC durch Lichteinfall in einem geschlossenen Stromkreis. Entladen wurde hingegen im Parallelbetrieb der beiden Bauteile durch Zuschalten eines Lastwiderstandes in die Schaltung. Hierbei wurde außer Acht gelassen, dass Solarzellen bzw. -module immer im *Maximum Power Point* betrieben werden sollten. In dem gekoppelten System ist der EDLC ein zusätzlicher veränderlicher Widerstand, der somit einen kommerziell erhältlichen MPP-Tracker stören kann. Für ein integriertes Bauteil muss deshalb eine neue Möglichkeit gefunden werden, um möglichst viel Energie aus dem gekoppelten System zu extrahieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Betriebsstrategien untersucht. Zum einen wurde die Kopplung aus Solarzelle und EDLC mit einem festen Lastwiderstand betrieben, der im Bezug auf die Energieausbeute in einem gegebenen Messzeitraum maximiert wurde. Die andere Betriebsstrategie basiert darauf, dass der EDLC auf einer Zielspannung gehalten werden soll, die nahe an der MPP-Spannung der Solarzelle liegt. Diese Zielspannung wurde durch einen variablen Lastwiderstand realisiert, durch dessen Variation die Zielspannung beibehalten wurde. Die Kopplung von EDLCs mit einem fes-

ten und einem variablen Widerstand zeigt im Bezug auf Glättung und Energieausbeute ähnliche Effekte. Bei Anpassung des festen Lastwiderstandes geht also im Vergleich zum Tracking mittels Zielspannung kaum Energie verloren. Es muss allerdings betont werden, dass in der Simulation für jeden Beleuchtungsverlauf empirisch ein optimaler Lastwiderstand durch Ausprobieren gefunden werden kann. Dabei muss jedoch das gesamte Beleuchtungsprofil bekannt sein. Bei realen Messungen ist dies offensichtlich nicht der Fall. Zudem ist es nicht praktikabel, die Lastwiderstände durch Austauschen an die Beleuchtung anzupassen. Man muss daher vorab einen Widerstand wählen, der für die gesamte Betriebszeit des gekoppelten Moduls konstant bleibt. Im Vergleich zur Simulation werden hier zusätzliche Verluste generiert, da der installierte Widerstand nicht zu allen denkbaren Tagesprofilen passt. Diese Betriebsstrategie bietet sich für reale Messungen also trotz hoher Energieausbeute bei optimierten Bedingungen nicht an.

Für die zweite untersuchte Betriebsstrategie wurde eine Zielspannung für den EDLC und somit das gesamte System gewählt und diese über einen variablen Widerstand geregelt. Letztlich ändert sich aber auch die optimale Spannung der Solarzelle, also die MPP-Spannung, mit der eingestrahnten Lichtleistung, auch wenn die Änderung der Spannung geringer ausfällt als die Änderung des optimalen Widerstands. Somit müsste auch die Zielspannung variabel sein und sich den jeweiligen Bedingungen insbesondere hinsichtlich der Beleuchtung anpassen, um eine maximale Energieausbeute zu erreichen.

In den Simulationen sind die Energieverluste der beiden Betriebsstrategien ähnlich. Aufgrund der diskutierten Einschränkungen bei Nutzung eines festen Widerstandes bietet sich für reale Anwendungen tendenziell die Verwendung einer Zielspannung für den EDLC an. Da sich die optimale Zielspannung mit der MPP-Spannung aufgrund von Beleuchtungsschwankungen ständig ändert, wäre eine mögliche Strategie, eine zusätzliche Solarzelle mit einem MPP-Messgerät auszurüsten und die damit bestimmte MPP-Spannung an das Programm zu liefern, das das gekoppelte System regelt.

7.7.3 Kompromiss zwischen Glättung und Energieverlust

Wie bereits deutlich wurde, ist eine Glättung von schnellen Leistungsfluktuationen bei Solarzellen durch die Kopplung mit einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator möglich. Diese Glättung wird jedoch durch den Verlust von Energie erkauft, der aus zwei verschiedenen Gründen auftritt. Die Nutzung eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators bedeutet das Einbringen eines mit seinem Ladezustand veränderlichen Widerstandes in die elektrische Verschaltung. Da der Betriebspunkt der maximalen Leistungsentnahme von Solarzellen durch Änderung des Lastwiderstands durch den MPP-Tracker gehalten wird, ist die Nutzung eines kommerziell erhältlichen MPP-Trackers für das gekoppelte System nicht ohne Modifikationen möglich. Simulationen mit einem gut gewählten festen Widerstand zeigen durch die auftretenden Energieverluste jedoch das mögliche Optimierungspotenzial durch einen MPP-Tracker. Auch in der Betriebsstrategie mit einem variablen Widerstand und dem Ziel, den EDLC auf einer konstanten Zielspannung zu halten, die möglichst nahe an der MPP-

Spannung liegt, treten jedoch Energieverluste auf. Beispielsweise sind in den Simulationen zu den Tagesverläufen vom Juni 2017 (vgl. Abb. 7.17 sowie Tabellen 7.9 und 7.10) zwischen beiden Nutzungsarten kaum Unterschiede im Energieverlust feststellbar. Auch im Glättungsverhalten gleichen sich die Strategien – zumindest für die beiden untersuchten Junitage.

Der zusätzliche EDLC bewirkt, dass ein Kompromiss zwischen Glättung der Leistungsfluktuationen und dem auftretenden Energieverlust gegenüber dem Betrieb der Solarzelle im MPP getroffen werden muss. Die Güte des gekoppelten Systems wird deshalb mit einem Gütefaktor, der sich nach Gl. 7.1 aus der Glättung der Leistungsfluktuationen und der erzeugten Gesamtenergie des gekoppelten Systems jeweils im Vergleich zu den entsprechenden Werten der MPP-getrackten Solarzelle berechnet. Die im Rahmen dieser Arbeit simulierte Energieausbeute beträgt im besten Falle ungefähr 90 % der Energie einer in der Simulation ideal MPP-getrackten Solarzelle. Der Wert kann aber auch auf unter 70 % fallen. Die Nutzung eines EDLCs muss daher immer nach den Bedürfnissen des Solaranlagenbesitzers abgestimmt sein. Wenn eine konstante Leistung für spezielle Anwendungen, wie das Laden einer Batterie, benötigt wird, bietet sich der Einsatz eines EDLCs an. Wenn aus dem solaren System jedoch möglichst viel Leistung generiert werden soll, sollte auf den EDLC und somit eine geglättete Leistung verzichtet werden. Mit einer weiterentwickelten, optimierten Betriebsstrategie sind in Zukunft auch höhere Energieausbeuten denkbar. Einzig der Energieverlust durch die coulombsche Effizienz des EDLCs bleibt in jedem Fall bestehen. Es besteht die Gefahr, dass durch den Einsatz eines EDLCs an sonnigen Tagen Leistung verloren geht, wenn ineffiziente Betriebsstrategien genutzt werden. Die Strategie der EDLC-Zielspannung wurde mit den optimalen Parametern, also denen mit der höchsten Energieausbeute und der geeignetsten Leistungsglättung, auch für alle anderen Tagesprofile simuliert, die mit dem selben organischen Solarmodul gemessen wurden. Bei der Berechnung des Gütefaktors ergaben sich von den anderen Werten abweichend niedrige Werte für Tage mit geringer Gesamtenergie und geringer Leistung mit nur gelegentlichen Leistungsspitzen. Es handelt sich um Tage mit durchgehender Wolkendecke, durch die nur gelegentlich direkte Sonnenstrahlung auf die Solarzelle einfällt. Der EDLC kommt, da er zu Tagesbeginn ungeladen in die Schaltung eingebracht wird, an Tagen mit so wenig generierter Solarenergie nicht in einen Ladebereich, in dem seine Spannung der MPP-Spannung der Solarzelle entspricht. Es besteht demnach im Vergleich zur MPP-getrackten Solarzelle ein großer Energieverlust. Da an sehr bedeckten Tagen wenig Fluktuationen auftreten, kann der Gütefaktor nicht durch effiziente Glättung von Leistungsfluktuationen verbessert werden und bleibt deshalb an diesen Tagen in einem niedrigen Bereich. Die drei Tage mit dem niedrigsten Wert für den Gütefaktor sind in Abb. 7.20 dargestellt. Für rein sonnige Tage und Tage, die wie die in Abb. 7.20 gezeigten überwiegend bedeckt sind, sollte die Möglichkeit bestehen, den EDLC von der Solarzelle entkoppeln zu können, um Energieverluste zu vermeiden. Zudem sollte darauf geachtet werden, dass der EDLC bereits zu Tagesbeginn vorgeladen ist, sodass ein Betrieb der Solarzelle in einem ineffizienten Betriebspunkt weit entfernt vom MPP vermieden wird.

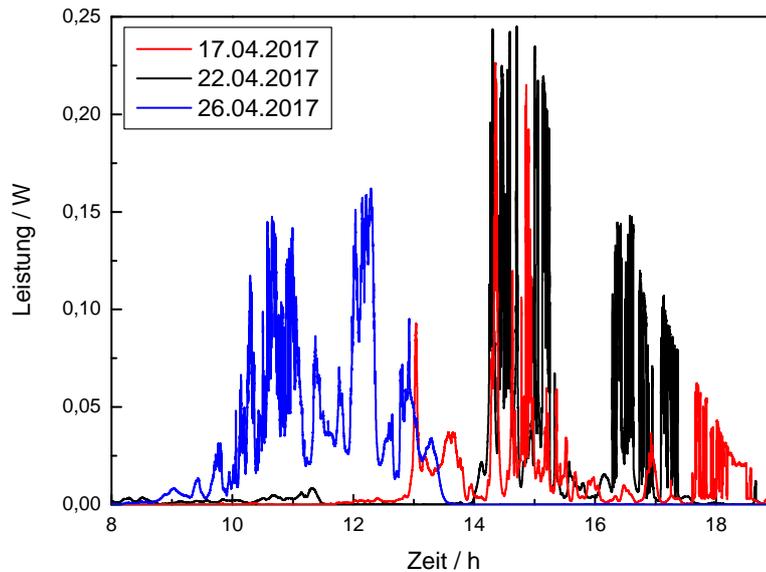


Abb. 7.20: Simulierte MPP-Leistungen für ein organisches Solarmodul an den drei Tagen mit dem niedrigsten Gütefaktor.

7.7.4 Empfehlungen zur Kopplung von Solarzellen und elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren

Ausschöpfung des Spannungsfensters des EDLCs

Die in einem EDLC gespeicherte Energie hängt quadratisch von dem ausgenutzten Spannungsfenster ab. Einzelne Solarzellen können das Spannungsfenster von auf wässrigen Elektrolyten basierenden EDLCs nicht bis zur Zersetzungsspannung von Wasser ausschöpfen, sodass hier eine Serienschaltung von zwei Solarzellen angeraten ist. Anhand der Gleichung für die Kapazität 6.3 wird ersichtlich, dass niedrige Kapazitäten ausreichen, insofern wenig Strom von der Solarzelle bzw. dem Solarmodul generiert wird und gleichzeitig hohe Spannungen geliefert werden. Dies trifft auf organische Kleinmodule zu. Des Weiteren muss auf die Widerstände in Solarzelle und EDLC geachtet werden, damit der EDLC effizient geladen werden kann.

Integrierte Kopplung als *photocapacitor*

Die integrierte Kopplung von Solarzelle und EDLC in einem gemeinsamen Bauteil bringt verschiedene Vor- und Nachteile mit sich, die im Folgenden angesprochen werden sollen.

- Die kalendarische Lebensdauer eines integrierten Bauteils ist durch die Lebensdauer der kürzerlebigen Komponente beschränkt. Es sollte vor einer integrierten Kopplung sicher gestellt werden, dass der EDLC ähnliche Lebensdauern erreicht

wie die entsprechende Solarzelle.

- Die Zyklenstabilität bringt das gleiche Problem mit sich. Wird der EDLC zu oft ge- und entladen, was einer elektrochemischen Alterung entspricht, kann er bereits innerhalb der Lebensdauer der Solarzelle schon nicht mehr funktionieren.
- Auch bei einem integrierten Bauteil sollte die Möglichkeit bestehen, die Komponenten separat voneinander zu betreiben. Dies ist insbesondere für die Solarzelle an wolkenlosen Tagen von Bedeutung, da dann keine Leistungsverluste durch den EDLC in Kauf genommen werden müssen. Als zusätzlicher Abgriff ist daher eine Zwischenelektrode zwischen Solarzelle und EDLC nötig, die von außen elektrisch kontaktiert werden kann.
- Für den vollständigen Druck eines integrierten Bauteils muss zwischen die druckbare Solarzelle, falls sie aus organischen Materialien besteht, und den durch den Polymer-Gel-Elektrolyten wasserhaltigen EDLC eine wasser- und wasserdampfdichte Schicht eingezogen werden.

Die Glättung kommt zustande, da der EDLC als RC-Glied angesehen werden kann, der mit der Zeitkonstante $\tau = RC$ ge- und entladen wird. Die Glättung wird demnach nicht nur durch die Kapazität erreicht, sondern auch durch den entsprechenden Serienwiderstand im Ersatzschaltbild nach Randels. Der Energieverlust jedoch ist abhängig vom Wirkungsgrad (das Verhältnis von nutzbarer zu gespeicherter Energie) des EDLCs, sowie von dessen Widerstand. Je mehr Leistung am Widerstand abfällt, desto geringer ist die Gesamteffizienz des Systems. Die Gleichung für die Kapazität 6.3 beachtet lediglich, welche Zeitspanne mit welchem Strom durch den EDLC überbrückt werden soll und berechnet die dafür nötige Kapazität. Dass größere Kapazitäten zu Beginn des Tages länger brauchen, um vom ungeladenen Zustand bis zur Betriebsspannung der Solarzelle aufgeladen zu werden, wird nicht in Betracht gezogen. Es ist hier zu erwägen, den EDLC abends nicht vollständig zu entladen, was aber eine zusätzliche Steuerelektronik nötig macht.

Empfehlungen zur Wahl der Einzelkomponenten

Für eine effiziente Funktionsweise des gekoppelten Systems müssen einige Voraussetzungen hinsichtlich der Anpassung der Widerstände in der Schaltung beachtet werden, die im Folgenden aufgeführt sind.

- Die Kapazität des elektrochemischen Doppelschichtkondensators wird nur geladen, solange Strom auf die Elektroden fließt. Da die Kapazität als veränderlicher Widerstand betrachtet werden kann, ist intuitiv ersichtlich, dass Strom nur zur Aufladung führt, solange der Parallelwiderstand des EDLCs größer ist als der veränderliche Widerstand der Kapazität. Es ist deshalb auf einen hohen Parallelwiderstand zu achten.

- Damit sich bei abfallender Beleuchtung die Kapazität nicht über den Parallelwiderstand des EDLCs oder der Solarzelle entlädt, ist der Lastwiderstand – unabhängig davon, ob dieser als fester oder variabler Widerstand vorliegt – jeweils kleiner zu wählen als die Parallelwiderstände in der Schaltung.
- Der Parallelwiderstand des EDLCs sollte zudem deutlich größer sein als der Parallelwiderstand der Solarzelle, da sonst eine Entladung des EDLCs über seinen eigenen Parallelwiderstand stattfinden kann, was zu erheblichen Energieeinbußen führt.

Die Spannung am EDLC, die sich je nach Ladezustand ändert, gibt dem gekoppelten System die Spannung vor. Bei der Entladung des EDLCs während Bewölkung verschiebt sich der Betriebspunkt der Solarzelle zunächst nur hinsichtlich des erzeugten Stromes, da bei gleicher Spannung und weniger Beleuchtung weniger Strom generiert wird. Solange die Solarzelle jedoch im vierten Quadranten der Strom-Spannungskennlinie (vgl. Abb. 7.21) betrieben wird, erzeugt sie Energie. Erst wenn die Spannung des EDLCs über die Leerlaufspannung der Solarzelle steigt, vernichtet die Diode Energie. Dieser Fall kann jedoch nicht eintreten, da sich die Leerlaufspannung nur wenig lichtabhängig ändert, also trotz Beleuchtungsänderung vom EDLC nicht überschritten wird. Bei Bewölkung kann dennoch Strom vom EDLC durch die Solarzelle fließen, wenn der Lastwiderstand so groß ist, dass nicht die gesamte Leistung an ihm abfällt. Dies ist in den untersuchten Kopplungen nicht der Fall und tritt nicht ein, wenn der Lastwiderstand an den MPP-Widerstand angeglichen wird.

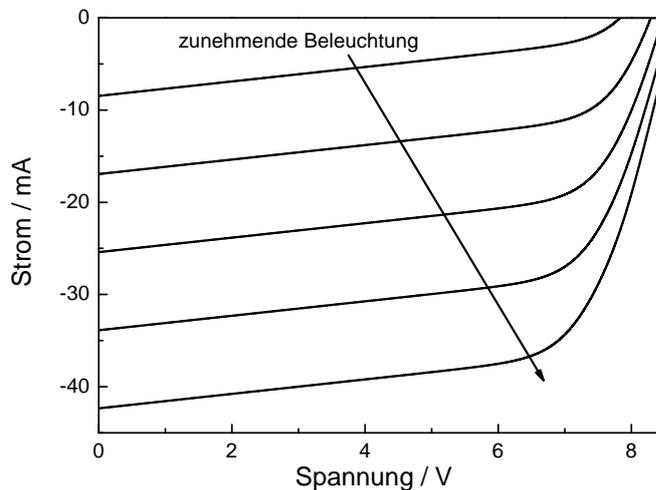


Abb. 7.21: Simulierte Strom-Spannungskennlinien des organischen Solarmoduls bei verschiedenen Beleuchtungsstärken zwischen 200 W/m^2 und 1000 W/m^2 .

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Doppelschichtkondensatoren zur Glättung von Leistungsfluktuationen

Der Ausbau der regenerativen Energien benötigt neue Lösungsansätze zur Integration volatiler Energiequellen ins Stromnetz. Um eine stabile Energieversorgung zu gewährleisten müssen Leistungsschwankungen auf verschiedenen Zeitskalen mit Energiespeichern ausgeglichen werden. Für sehr schnelle Leistungsfluktuationen im Sekunden- und Minutenbereich, die bei Photovoltaik durch Verschattung durch vorüberziehende Wolken zustande kommen, eignen sich elektrische Kurzzeitspeicher mit hoher Zyklusstabilität. Der elektrochemische Doppelschichtkondensator ist hier eine geeignete Wahl. Durch seine rein elektrostatische Ladungsspeicherung – in Form von Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht aus an der Elektrode angelagerten Ionen des Elektrolyten – und deren Reversibilität hat er eine ausreichende Zyklusstabilität. In der Literatur wurde neben der modularen Kopplung von Solarzellen und EDLCs auch der Vorschlag aufgebracht und untersucht, die Solarzelle und den EDLC flächig aufeinander zu prozessieren und somit ein gekoppeltes integriertes System aufzubauen. Bei entsprechender Wahl der Komponenten wäre eine druckbare und somit kostengünstige Variante dieses integrierten Bauteils denkbar. In den wissenschaftlichen Veröffentlichungen zu diesem sogenannten *photocapacitor* wurde nicht darauf geachtet, die Solarzelle im Punkt der maximalen Leistungsentnahme zu betreiben, was für den realen Betrieb unabdingbar ist.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob elektrochemische Doppelschichtkondensatoren auf der Basis von Polymer-Gel-Elektrolyten als geeignete elektrische Kurzzeitspeicher zur Glättung von Fluktuationen der elektrischen Leistung von Solarzellen betrachtet werden können. Ausgehend vom aktuellen Stand der Wissenschaft und Technik wurde hierbei insbesondere eruiert, ob ein vollständig gedrucktes integriertes Bauteil möglich ist, welche besonderen Herausforderungen die Integration mit sich bringt und welche Vor- und Nachteile sich daraus ergeben.

Die in dieser Dissertation bearbeitete Forschungslücke umfasst also die Frage, ob ein in einem Bauteil integriertes gekoppeltes System aus Solarzelle und EDLC (druckbar) umsetzbar ist und wie ein solches Bauteil geeignet betrieben werden kann, um möglichst wenig Energie der Solarzelle bei gleichzeitiger Glättung der Leistungsschwankungen zu verlieren. Dazu wurden im Einzelnen die folgenden Fragestellungen untersucht.

Druckbarkeit des elektrochemischen Doppelschichtkondensators

Für komplett druckbare EDLCs wurde zunächst der übliche Flüssigelektrolyt durch einen vakuumfiltrierten – später festen – Polymer-Gel-Elektrolyten ersetzt. Dieser basiert auf Polyvinylalkohol mit entweder Phosphor- oder Schwefelsäure. Da mit Polymer-Gel-Elektrolyten, die intuitiv nicht die gesamte Oberfläche einer porösen Elektrode benetzen können, teilweise ähnlich hohe Kapazitäten erreicht werden wie mit dem entsprechenden Flüssigelektrolyten, besteht der Verdacht, dass die Mikroporen Flüssigkeit aus dem Elektrolyten aufsaugen und somit zur Ladungsspeicherung beitragen können. Im Zusammenspiel mit gedruckten Elektroden auf Basis eines kommerziell erhältlichen aktivierten Kohlenstoffs konnte festgestellt werden, dass die Polymer-Gel-Elektrolyte nicht in die gesamte poröse Struktur der Elektrode eindringen können. Die geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten als Hindernis für die Kapazitätserhöhung wurde nachgewiesen, indem mehr Ionen ins System eingebracht wurden. Erhöht man die Ionenanzahl durch Verbreiterung der Elektrolytschichtdicke, erhöht sich die Kapazität nicht. Werden jedoch bei der Prozessierung des Polymer-Gel-Elektrolyten stärker konzentrierte Säuren genutzt, hat dies einen geringen, aber sichtbaren Einfluss und die Kapazität steigt leicht an.

Alterung des elektrochemischen Doppelschichtkondensators durch Umwelteinflüsse

Zur integrierten Kopplung in einem gemeinsamen Bauteil muss der elektrochemische Doppelschichtkondensator den Umweltbedingungen standhalten, denen er später in direktem Kontakt mit der Solarzelle unterworfen ist. Dies betrifft einerseits erhöhte Temperaturen und andererseits wechselnde Luftfeuchtigkeiten. Durch Bestimmung der Kapazität bei Temperaturen von bis zu 100 °C konnte beobachtet werden, dass eine Verkapselung das Absinken der Kapazität deutlich verzögert. Insofern kann die Kapazitätsabnahme auf ein Austrocknen des Elektrolyten zurückgeführt werden. Verkapselt steigt die Kapazität zunächst an, was mit der erhöhten Leitfähigkeit des Elektrolyten bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur zu erklären ist. Wesentlich für die Leitfähigkeit ist dabei die Anwesenheit von Wasser, weshalb mit der Zeit die Kapazität auch für verkapselte EDLCs abnimmt.

In einem Test, bei dem die EDLCs bei wechselnder relativer Luftfeuchte gelagert wurden, konnte festgestellt werden, dass sowohl die Masse des Elektrolyten und somit des gesamten EDLCs als auch die Kapazität der relativen Luftfeuchte folgen. Es wird also Wasser eingelagert, das zu einem schnelleren Ionentransport im Elektrolyten führt.

Die Kapazitätsabnahme bei Austrocknung durch erhöhte Temperaturen oder durch trockene Umgebungsluft ist reversibel. Der EDLC auf Basis eines Polymer-Gel-Elektrolyten ist somit prinzipiell auf lange Sicht stabil gegenüber den Umwelteinflüssen, die ihn in der Realität erwarten. Für die Anwendung ist eine gute Verkapselung aber erforderlich.

Anforderungen an Kenngrößen des EDLCs durch Analyse der Leistungsfluktuationen einer Solarzelle

Zur Wahl der richtigen Kapazität des EDLCs muss bekannt sein, welche Energiemengen für welche Zeiten gespeichert werden müssen. Deshalb wurden über einen Zeitraum von zwei Jahren die von organischen Solarmodulen auf einem Außenmessstand generierten Leistungen gemessen und analysiert. Die meisten Fluktuationen sind nur sehr kurz und enthalten wenig Energie. Die benötigte Kapazität zur Leistungsglättung hängt insbesondere von der Spannungsdifferenz ΔV ab, um die die Spannung des EDLCs während seiner Entladung absinken darf. Für organische Solarmodule reichen daher Kapazitäten von ca. 100 F (für eine Solarzellenfläche von ca. 60 cm²), während eine einzelne hocheffiziente Siliziumsolarzelle wesentlich höhere Kapazität über 1000 F (für eine Solarzellenfläche von ca. 156 cm²) zu einer zufriedenstellenden Glättung benötigt.

Untersuchung des gekoppelten Systems durch Simulationen und Messungen

Der EDLC stellt in der Kopplung des integrierten Systems während seiner Ladung einen veränderlichen Widerstand dar. Kommerziell erhältliche MPP-Tracker sind darauf nicht ausgelegt. Es wurden deshalb verschiedene Betriebsstrategien in Simulationen und Messungen für Siliziumsolarzellen und organische Module untersucht. Hierbei wurde zunächst festgestellt, wie groß die Energieverluste sind, wenn eine Solarzelle statt mit MPP-nachgeführtem Widerstand mit einem festen Widerstand betrieben wird. Der Widerstand kann in der Simulation für verschiedene Beleuchtungsprofile dahingehend optimiert werden, dass die generierte Leistung der Solarzelle möglichst groß wird. In den Simulationen konnten Energieerträge bis ca. 85 % der Energie einer MPP-getrackten Solarzelle erreicht werden. Es wurden zwei verschiedene Ansätze untersucht: Einerseits wurde mit einem EDLC und einem festen Widerstand gearbeitet, andererseits mit einem EDLC und einem eigens entwickelten MPP-Tracking. Dabei wird eine Zielspannung für den EDLC vorgegeben, die nahe an der MPP-Spannung der Solarzelle liegt und durch einen variablen Lastwiderstand auf dieser Zielspannung gehalten wird. Somit unterliegt das ganze System dieser Zielspannung. Beide Varianten erzielen ähnliche Energieausbeuten und ähnliches Glättungsverhalten, jedoch ist in der Anwendung das MPP-Tracking einem festen Lastwiderstand vorzuziehen. Zur Quantifizierung wurde ein Gütefaktor eingeführt, der Glättung und Energieverlust zueinander ins Verhältnis setzt. Mit den optimalen Parametern für einen ausführlich ausgewerteten Tag wurden auch einige andere Tage simuliert und der jeweilige Gütefaktor berechnet. Es stellte sich heraus, dass an bedeckten Tagen, an denen die Sonne nur zeitweise die Solarzelle beleuchtet, der Gütefaktor schlechter ist als an anderen Tagen. Dies liegt daran, dass bei wenig Beleuchtung der morgens leere EDLC nicht bis zur Zielspannung geladen werden kann und somit das System ineffizient weit ab des MPPs betrieben wird. Dies führt zu großen Energieverlusten, die behoben werden können, indem der EDLC beispielsweise aus dem Stromnetz vorgeladen oder über Nacht nicht

vollständig entladen wird.

Prinzipiell ist die gewünschte Glättung bei beiden Betriebsstrategien erkennbar, es treten allerdings immer Energieverluste auf. Es muss also für den Einzelfall entschieden werden, ob eine Leistungsglättung unter gleichzeitigem Verzicht auf Energie sinnvoll ist.

8.2 Nächste Schritte

Im Hinblick auf eine kommerzielle Verwertung der Kopplung von Solarzelle und EDLC besteht noch weiterer Optimierungsbedarf. So muss insbesondere die Betriebsstrategie des gekoppelten Systems weiter entwickelt werden, um die Energieverluste noch weiter zu reduzieren und so die Wirtschaftlichkeit des Systems zu erhöhen. Hierzu muss ein schnelleres Programm entweder zur Fixierung der Zielspannung oder für eine andere, neue Art des MPP-Trackings implementiert werden. Zudem muss eine Strategie entwickelt werden, sodass der EDLC nicht vollständig entladen wird. Die Solarzelle kann sonst aufgrund der geringen Spannung am EDLC nicht im MPP betrieben wird. Die daraus resultierenden Energieverluste sind mit einer entsprechenden Vorladung des EDLCs vermeidbar.

Auch einige grundlegende wissenschaftliche Fragen sollten in weiterführenden Arbeiten untersucht werden. Hierzu zählt unter anderem der Ionentransport in Polymer-Gel-Elektrolyten und seine Abhängigkeit von Temperatur und Wassergehalt im Polymer. Außerdem ist noch nicht vollständig geklärt, warum Polymer-Gel-Elektrolyte teilweise höhere Kapazitäten erreichen können als entsprechende Flüssigelektrolyte gleicher Molarität. Im Hinblick auf die integrierte, vollständig druckbare Version des *photocapacitors* muss der wasserhaltige Polymer-Gel-Elektrolyt entweder durch andere druckbare Elektrolyte ersetzt werden oder durch eine entsprechende Sperrschicht von einer organischen Solarzelle getrennt werden.

Durch das Einbringen von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren in Photovoltaik-Anlagen wird eine kurzzeitige Bereitstellung höherer Leistung als der Nennleistung an das Stromnetz ermöglicht. Dies kann zu einer erhöhten Netzstabilität führen und sorgt für eine bessere Planbarkeit volatiler Energiequellen. Das Potential dieser Integration erneuerbarer Energie mit der gleichzeitigen Stabilisierung des Stromnetzes sollte im Hinblick auf die angestrebte Energiewende grundlegend untersucht werden.

Appendix

A. Funktionsweise von Solarzellen

Als das klassische Beispiel einer Solarzelle soll zunächst die Siliziumsolarzelle betrachtet werden. Sie besteht im Wesentlichen aus einem p-n-Übergang, also zwei in Kontakt stehenden Bereichen von positiv und negativ dotiertem Silizium. Dieser ist in Abb. A.1 dargestellt. An der Kontaktfläche kombinieren die aus der Dotierung überschüssigen freien positiven und negativen Ladungsträger miteinander. Dort entsteht ein Bereich ohne freie Ladungsträger, die sogenannte Verarmungszone oder auch Raumladungszone. Die übrig bleibenden dotierten Kristalle sind nun geladen, weshalb sich ein elektrisches Feld ausbildet, das einen Driftstrom hervorruft, der die weitere Diffusion von Ladungsträgern aus den dotierten Bereichen verhindert. Auftreffendes Sonnenlicht erzeugt Elektron-Loch-Paare in der Raumladungszone, welche durch das interne elektrische Feld getrennt werden. Schließt man den Stromkreis extern, fließen Elektronen vom n-dotierten Bereich durch das angelegte Kabel zu den Löchern im p-dotierten Bereich.

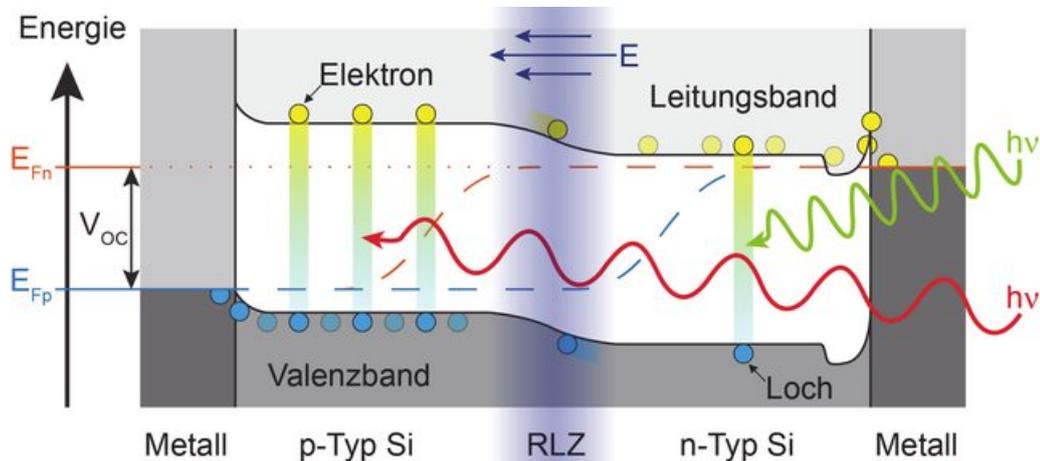


Abb. A.1: Schematische Darstellung des p-n-Übergangs einer Siliziumsolarzelle mit der Raumladungszone. Entnommen aus [115].

Organische Solarzellen unterscheiden sich hiervon deutlich in ihrer Funktionsweise. Den grundlegenden Unterschied stellt die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r dar, die in organischen Halbleitern mit deutlich kleineren Werten zwischen 3 und 4 [116] (zum Vergleich: Silizium hat eine relative Dielektrizitätskonstante von 11,7 [117]) für eine stärkere Coulombbindung zwischen den Ladungsträgern eines Exzitons verantwortlich ist. Die Coulombbindung beträgt gemäß der Coulombkraft zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 im Abstand r mit der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ :

$$F_c = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon} \frac{q_1 q_2}{r^2}. \quad (\text{A.1})$$

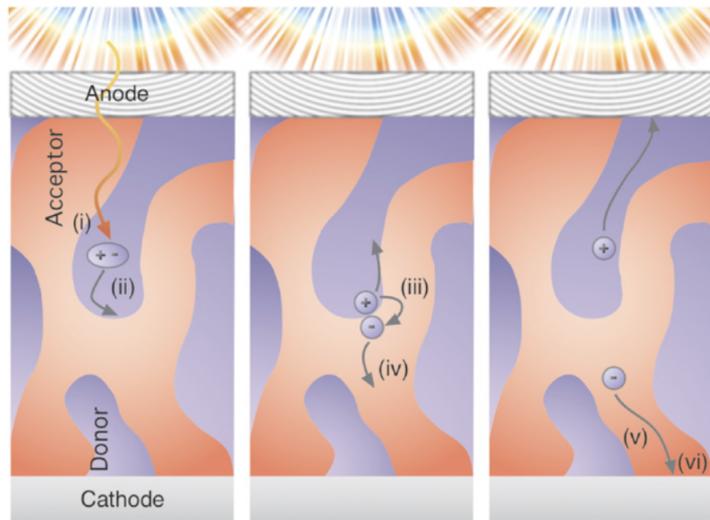


Abb. A.2: Schematische Darstellung der Funktionsweise einer organischen Solarzelle: links: Generation eines Exzitons und Bewegung zur Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor, Mitte: Trennung des Exzitons an der Grenzfläche, rechts: Bewegung der Ladungsträger zu den Elektroden und Extraktion. Entnommen aus [34].

Um diese Bindung zu trennen, reicht die thermische Energie (zumindest bei Raumtemperatur) nicht aus. Deshalb werden, wie in Abb. A.2 dargestellt, in organischen Solarzellen zwei Materialien mit unterschiedlich hohen Energieniveaus verwendet. Für das entstehende Exziton (i) ist es nach der Diffusion zur Grenzfläche (ii) energetisch günstig, sich zu trennen, indem das Elektron vom Donator- auf das Akzeptormolekül übergeht (iii). Nach der Trennung der noch coulombgebundenen Ladungsträger (iv) driften die nun freien Ladungsträger zu den Elektroden (v), wo sie extrahiert werden können (vi). Damit das Exziton während seiner relativ kurzen Lebensdauer von 1 ns getrennt werden kann, muss es eine Grenzfläche zwischen den beiden Materialien erreichen können [34]. Eine gute Durchmischung der Materialien ist also nötig, um eine möglichst große Grenzfläche zur Verfügung zu stellen. In der organischen Solarzelle kann man dies beispielsweise durch die Mischung beider Materialien zu einer Lösung erreichen. Nach der Flüssigprozessierung bilden sich bei der Trocknung selbstständig durchmischte Phasen aus. Man spricht in diesem Fall von einer Hetero-Gemisch-Solarzelle. (engl. *bulk hetero junction*). Ihre Beschreibung findet sich in [118], die effizienz einschränkenden Rekombinationsmechanismen sind in [119] ausführlich dargestellt.

B. MPP-Tracking

Die organischen Solarmodule wurden für den Vergleich zwischen MPP-Tracking und der Messung des gekoppelten Systems mit einer vorgegebenen Zielspannung mit dem in Abb. B.1 dargestellten Schaltplan gemessen. Es wurden zwei ähnliche Solarmodule genutzt, eines davon mit einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator gekoppelt, das andere ohne eine Speichereinheit. Diese wurden im Lauf der Messungen einmal vertauscht, um Einflüsse der Solarzellen (beispielsweise unterschiedliche Degradation) auf die Messungen auszuschließen. Um die maximale Leistung entnehmen zu können, wurden die Solarzelle mit einem veränderlichen Widerstand betrieben. Abbildung B.1 zeigt das Ersatzschaltbild für die Schaltung mit der Kapazität C des EDLCs, die andere Schaltung wurde nach einem analogen Ersatzschaltbild betrieben, nur eben ohne die Kapazität C . In beiden Fällen wurde der Lastwiderstand R_L dynamisch variiert und angepasst, damit die Solarzelle im MPP betrieben wird. Die Spannungen V_1 und V_2 wurden gemessen und daraus die Gesamtleistung $P = \frac{V_1 V_2}{R_L}$ berechnet. Ein durch Software kontrollierter Analog-Digital-Konverter passt die Spannung V_{Gate} an und variiert so den Widerstand des MOSFETs T . Ohne zusätzlichen EDLC erfolgt das MPP-Tracking durch Anpassung des Lastwiderstand mittels eines sogenannten Bergsteiger-Algorithmus, so dass die gemessene Leistung maximiert wird. Für die Solarzelle mit EDLC besteht der Tracking-Algorithmus darin, die Spannung V_1 , die am EDLC anliegt, nahe an einer konstanten Spannung V_{target} zu halten, die gleich der MPP-Spannung der organischen Solarzelle gewählt wird. Auch dieser Ansatz wird durch die Anpassung der Gate-Spannung V_{Gate} realisiert.

In Abb. B.2 sind die Unterschiede zwischen Simulation und Messung dargestellt. Für das Beleuchtungsprofil in den Simulationen wird mit dem MPP-Messgerät sehr genau die MPP-Leistung bestimmt. Für die Messung mit und ohne EDLC hingegen wurde das soeben vorgestellte MPP-Tracking genutzt. Zusätzlich wurde mit drei baugleichen Solarzellen gleichzeitig gemessen. Diese unterscheiden sich sowohl in ihrer Position auf dem Dachmesstand leicht als auch in ihrer Effizienz. Ein quantitativer Vergleich ist daher aufgrund der verschiedenen Messmethoden und Solarzellen nicht durchführbar.

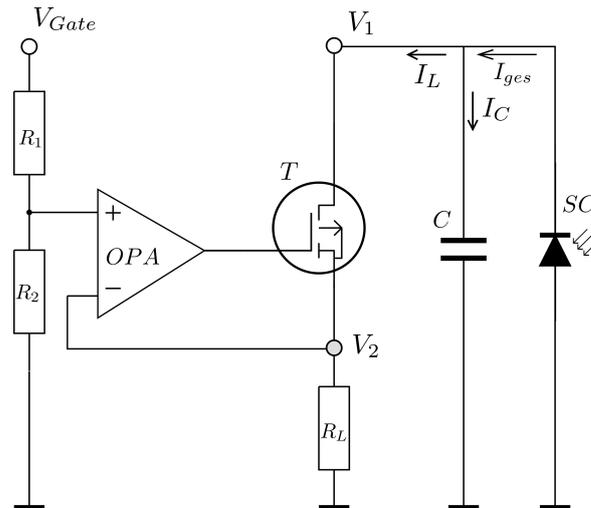


Abb. B.1: Schaltung zur Messung der Solarzelle SC im Außenmessstand mit EDLC. Für die MPP-Tracking-Messung wird ohne die mit C bezeichnete Kapazität des EDLCs mit der ansonsten unveränderten Schaltung, bestehend aus einem Transistor T , einem Operationsverstärker OPA , den Widerständen R_1 und R_2 sowie dem Lastwiderstand R_L , gemessen.

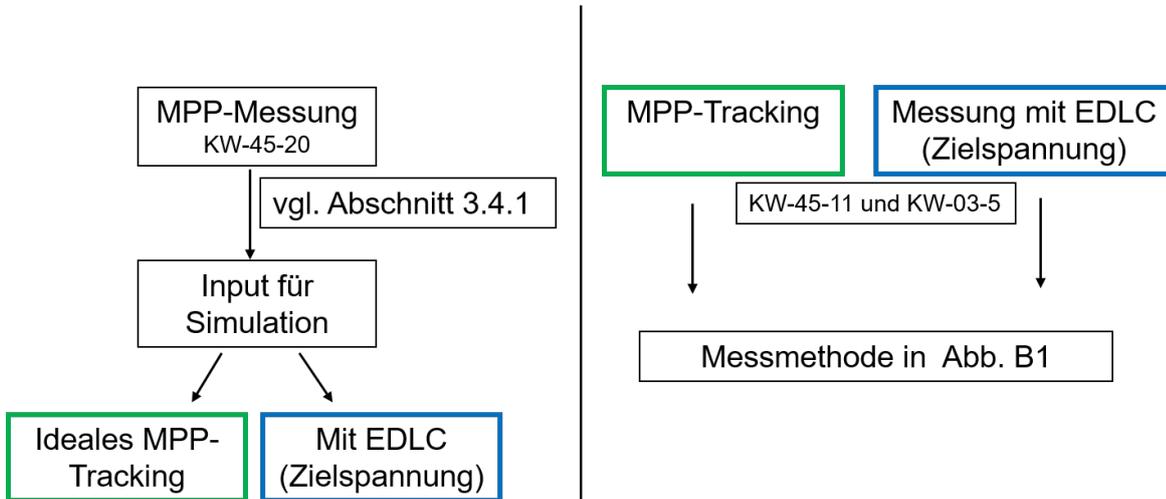


Abb. B.2: Darstellung des Vorgehens in Simulation und Messung. Die farbigen Kästen deuten an, welche Simulationen und Messungen miteinander verglichen werden können.

C. Strukturparameter

In Tabelle C.1 sind die aus Stickstoffsorptionsmessungen gewonnenen Strukturparameter (externe Oberfläche S_{ext} , BET-Oberfläche S_{BET} und Mikroporenvolumen V_{mic}) aller verwendeten Elektrodenmaterialien aufgeführt.

Tab. C.1: Aus Stickstoffsorptionsmessungen bestimmte strukturelle Kenngrößen der verwendeten Elektroden.

Elektrode	S_{ext} [m ² /g]	S_{BET} [m ² /g]	V_{mic} [cm ³ /g]
JR1	190	583	0,16
JR2	60	484	0,17
JR3	19	419	0,16
IL1	100	485	0,16
KA1	81	461	0,15
KA2	55	497	0,18
KA3	290	677	0,16
LW1	191	640	0,18
GFF30	181	1379	0,52
Messgenauigkeit	± 5	± 5	± 0,01

D. Befeuchtungsmessreihe

Bei hohen Feuchten ab ca. 70 % r.h. waren die Stromabnehmer nach der Messung mit Feuchtigkeit benetzt, die durch pH-Papier als sauer bestimmt wurde (vgl. Abb. D.1). Es wurde also säurehaltige Flüssigkeit, die für die Leitfähigkeit sorgt, aus dem Elektrolyten gedrückt.

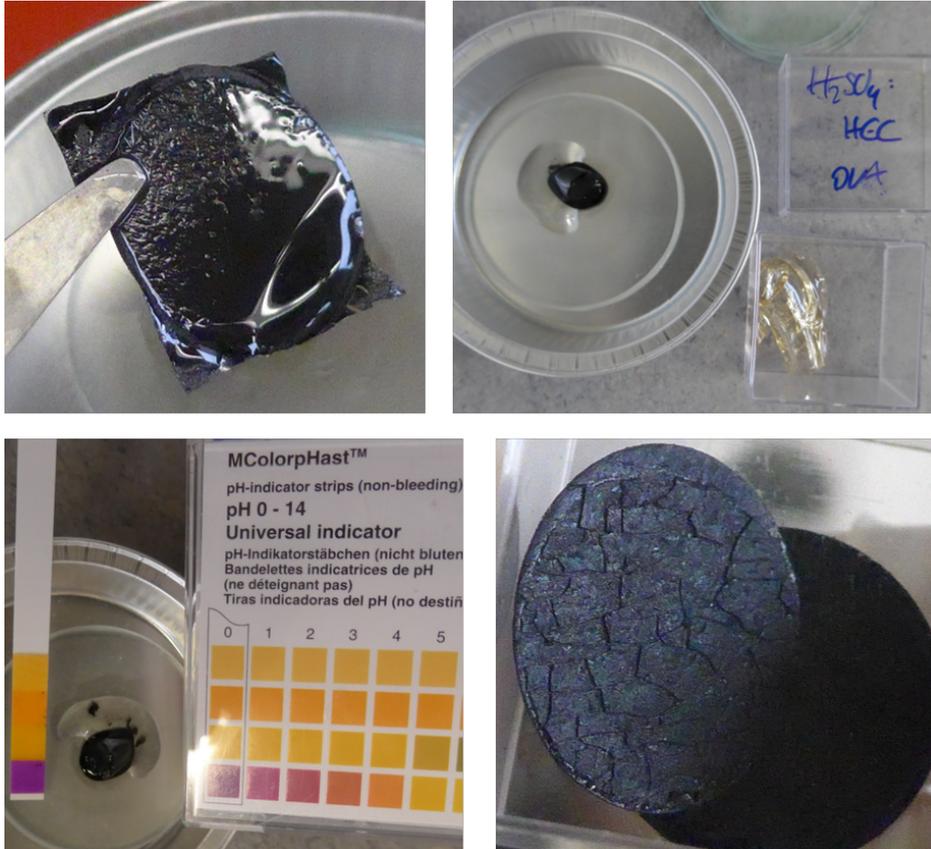


Abb. D.1: Foto eines EDLCs nach Konditionierung auf eine relative Feuchte von 70 % (oben links) Elektrolyten vor und nach der dreifachen Austrocknung und Befeuchtung (oben rechts) zusammen mit dem pH-Papier, das zeigt, dass die austretende Flüssigkeit sauer ist, was auf die Schwefelsäure im Polymer-Gel-Elektrolyten zurückzuführen ist (unten links). EDLC nach der Feuchtebehandlung mit anschließender Austrocknung auf 0 % r.h. (unten rechts).

E. Zyklovoltammogramme

Die Kapazitäten in Abb. 4.2 wurden aus den hier gezeigten Rohdaten (Abb. E.1) aus Zyklischer Voltammetrie bei einer Scanrate von 10 mV/s bestimmt. Die Messung wurde im Spannungsfenster von -1 V bis 1 V durchgeführt.

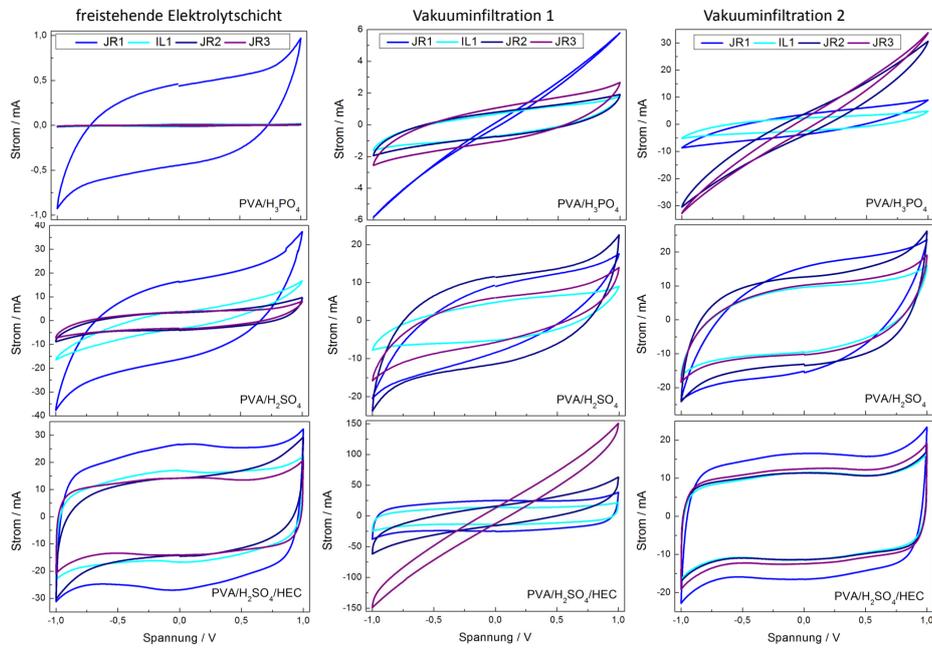


Abb. E.1: Zyklovoltammogramme, aus denen die Kapazitäten in Abb. 4.2 berechnet wurden für die drei Prozessiermethoden (von links nach rechts) und die drei verwendeten Elektrolyte (von oben nach unten).

F. Messzelle

Für die Vermessung der am ZAE Bayern erstmals untersuchten EDLCs auf Basis von Polymer-Gel-Elektrolyt wurden kontinuierlich verbesserte Messzellen aufgebaut. Für den Vergleich der Kapazitäten verschiedener Doppelschichtkondensatoren ist die Reproduzierbarkeit ein wichtiges Kriterium, da die Kapazität stark von der Kontaktierung abhängt. Abbildung F.1 zeigt die verschiedenen Messzellen. Zunächst wurde auf die bereits am ZAE Bayern vorhandene Messvorrichtung zur Messung von flüssigelektrolytbasierten EDLCs zurückgegriffen (Abb. F.1 links). Die beiden Elek-

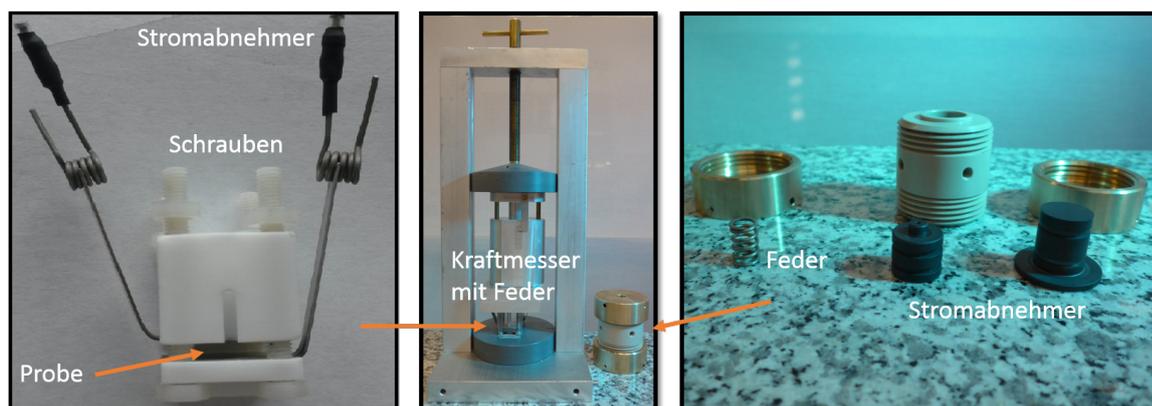


Abb. F.1: Fotos der verschiedenen verwendeten Messzellen. Die Beschreibung findet sich im Fließtext.

troden werden in dieser Konfiguration mit Titanblech kontaktiert und zwischen zwei Plexiglasblöcken von vier Schrauben zusammengedrückt. Das manuelle Zudrehen der Schrauben führt leicht zu unterschiedlichen Anpressdrücken an den vier Eckpunkten, an denen die Schrauben sitzen und variiert zudem je nach ausführender Person. Um diese Unwägbarkeiten zu eliminieren wurden die Plexiglasblöcke in einem weiteren Messaufbau mit Führungsschrauben fixiert. Damit konnte der Anpressdruck dank einer Drehvorrichtung mit Federkraftmesser reproduzierbar eingestellt werden (Abb. F.1 Mitte).

Für die Messungen zur thermischen Alterung wurde eine eigene Messvorrichtung (siehe Abb. 5.2) für einen Rohrofen entwickelt, um Störungen der Messung durch Probenentnahme aus dem Ofen zu verhindern. Aufgrund des größeren Durchmessers durch die Verkapselung konnten diese Doppelschichtkondensatoren nicht in der üblichen Messzelle vermessen werden. Deshalb wurden je zwei von mit Graphitspray beschichteten Kupferronden kontaktierten Elektroden durch zwei miteinander verschraubte elektrisch isolierte Aluminiumprofile zusammengedrückt. Es besteht hier keine Möglichkeit, den Anpressdruck zu kontrollieren und zu reproduzieren. Da die Doppelschichtkondensatoren aber über den gesamten Messzeitraum eingebaut waren und somit keine Veränderung des Anpressdrucks auftreten konnten, hat dieser keinen Einfluss auf die qualitative Analyse des Temperatureinflusses auf die Kapazität.

Insbesondere für eine exakte Bestimmung der inneren Widerstände darf die Messung nicht durch Kontaktwiderstände zwischen Stromabnehmer der Messzelle und der Elektroden des zu vermessenden EDLCs beeinflusst werden. Um dem vorzubeugen, wurde im Jahr 2018 vom Leibniz Institut für Neue Materialien in Saarbrücken eine Messzelle gekauft, die von der Gruppe von Prof. Volker Presser entworfen wurde. Um die bisher üblichen Korrosionsprobleme der Stromabnehmer zu umgehen, wurde die Messzelle mit Graphitstempeln als Stromabnehmer ausgestattet. Da die Messzelle, die bis zu einem Anschlagpunkt zuge dreht werden muss, eine Feder beinhaltet, ist von einem reproduzierbaren Anpressdruck bei gleichbleibender Probendicke auszugehen.

Literaturverzeichnis

- [1] *Erneuerbare Energien Gesetz (EEG) 2017*. <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Gesetze/Energie/EEG.html> aufgerufen am 17.03.2019
- [2] *Strommix in Deutschland*. <https://1-stromvergleich.com/strom-report/strommix/> aufgerufen am 17.03.2019
- [3] HEINBERG, Richard ; FRIDLEY, David: *Our renewable future. Laying the path for one hundred percent clean energy*. Marsteon Book Services Ltd, Oxfordshire, 2016. – ISBN 978 1 61091 779 7
- [4] *Agora Energiewende*. https://www.agora-energiewende.de/service/agorameter/chart/power_generation/09.04.2017/13.04.2017/ aufgerufen am 04.02.2019
- [5] ANVARI, M. ; LOHMANN, G. ; WÄCHTER, M. ; MILAN, P. ; LORENZ, E. ; HEINEMANN, D. ; TABAR, M. Reza R. ; PEINKE, Joachim: Short term fluctuations of wind and solar power systems. In: *New Journal of Physics* 18 (2016), Nr. 063027
- [6] LOHMANN, Gerald M. ; MONAHAN, Adam H. ; HEINEMANN, Detlev: Local short-term variability in solar irradiance. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (2016). <http://dx.doi.org/10.5194/acp-2016-2>. – DOI 10.5194/acp-2016-2
- [7] LOHMANN, Gerald M.: Irradiance Variability Quantification and Small-Scale averaging in space and time. A short review. In: *Atmosphere* 9 (2018), S. 264
- [8] WIEMKEN, E. ; BEYER, H.G. ; HEYDENREICH, W. ; KIEFER, K.: Power characteristics of PV ensembles: Experiences from the combined power production of 100 grid connected PV systems distributed over the area of germany. In: *Solar Energy* 70 (2001), Nr. 6, S. 513
- [9] MERTENS, K.: *Photovoltaik. Lehrbuch zu Grundlagen, Technologie und Praxis*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2011. – ISBN 3446421726
- [10] ZEHNER, Mike ; WEIGL, Toni ; WEIZENBECK, Josef ; MAYER, Bernhard ; WIRTH, Georg ; GIESLER, Bodo ; GOTTSCHALG, Ralph ; BECKER, Gerd ; MAYER, Oliver: *Poster: Systematische Untersuchung und Auswertung meteorologischer Einstrahlungsereignisse*. Version: 2011. <http://www.mike-zehner.de/publications/index.html> aufgerufen am 23.05.2019

- [11] WOYTE, Achim ; BELMANS, Ronnie ; NIJS, Johan: Localized Spectral Analysis of Fluctuating Power Generation from Solar Energy Systems. In: *EURASIP Journal on Advances in Signal Processing* 2007 (2007), Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.1155/2007/80919>. – DOI 10.1155/2007/80919
- [12] LAZAROV, Vladimir ; ZARKOV, Zahari ; KANCHEV, Hristiyan ; STOYANOV, Ludmil ; FRANCOIS, Bruno: Compensation of power fluctuations in PV systems with supercapacitors. In: *Alternative Energy Sources* 9-10 (2012), S. 48
- [13] BODACH, Mirko ; WOYTE, Achim ; HILLER, W. ; MEHLICH, H. ; LUTZ, J.: Supercaps schon jetzt in PVSysteme integrieren? In: *19. Symposium Photovoltaische Solarenergie, Kloster Banz, Bad Staffelstein*, 2004. – ISBN 3-934681-32-8
- [14] KURZWEIL, Peter ; DIETLMEIER, Otto K.: *Elektrochemische Speicher - Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015. – ISBN 978-3-658-10899-1
- [15] *Maxwell Technologies*. <http://investors.maxwell.com/investors/news-and-events/press-releases/2018/default.aspx> aufgerufen am 22.05.2019
- [16] MIYASAKA, T. ; MURAKAMI, T. N.: The photocapacitor - an efficient self-charging capacitor for direct storage of solar energy. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 17. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1810630>. – DOI 10.1063/1.1810630
- [17] WEE, Grace ; SALIM, Teddy ; LAM, Yeng M. ; MHAISALKAR, Subodh G. ; SRINIVASAN, Madhavi: Printable photo-supercapacitor using single-walled carbon nanotubes. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2010), S. 413
- [18] WESTOVER, Andrew S. ; SHARE, Keith ; CARTER, Rachel ; COHN, Adam P. ; OAKES, Landon ; PINT, Cary L.: Direct integration of a supercapacitor into the backside of a silicon photovoltaic device. In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 213905. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4880211>. – DOI 10.1063/1.4880211
- [19] KAMEYA, Takaki ; UDDIN, Jamal ; KEZUKA, Hiroshi ; SUZUKI, Genji ; KATSUMA, Hidetoshi: Demonstration experiment for Energy Storage and Rapid Charge System for the Solar Light Rail. In: *Energy Procedia* 57 (2014), S. 906
- [20] INGANAS, O. ; ADMASSIE, S.: 25th anniversary article: organic photovoltaic modules and biopolymer supercapacitors for supply of renewable electricity: a perspective from Africa. In: *Advanced Materials* 26 (2014), Nr. 6, S. 830
- [21] ZAHEDI, A.: Maximizing solar PV energy penetration using energy storage technology. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), S. 866

- [22] VOORDEN, Arjan M. ; ELIZONDO, Laura M. R. ; PAAP, Gerard. C. ; VERBOOMEN, Jody ; SLUIS, Lou van d.: The Application of Super Capacitors to relieve Battery-storage systems in Autonomous Renewable Energy Systems. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.864.3704&rep=rep1&type=pdf>
- [23] LI, Jie ; CHEN, Yu ; LIU, Yunda: Research on a Stand-alone Photovoltaic System with a Supercapacitor as the Energy Storage Device. In: *Energy Procedia* 16 (2012), S. 1693
- [24] ANAND, V. P. ; INDUMATHI, S. ; PESALA, Bala: Solar power intermittency reduction using supercapacitors integrated with solar panels. In: *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 7 (2015), Nr. 043140. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4929590>. – DOI 10.1063/1.4929590
- [25] MURAKAMI, T. N. ; KAWASHIMA, N. ; MIYASAKA, T.: A high-voltage dye-sensitized photocapacitor of a three-electrode system. In: *Chemical Communications* (2005), Nr. 26, S. 3346
- [26] SKUNIK, Magdalena ; KULESZA, Pawel J. ; VLACHOPOULOS, Nickolas ; HÄGGMAN, Leif ; HAGFELDT, Anders: Development of Hybrid Organic-Inorganic Materials for Efficient Charging/Discharging in Electrochemical and Photoelectrochemical Capacitors. In: *ECS Transactions* 35 (2011), Nr. 25, S. 93
- [27] SKUNIK-NUCKOWSKA, Magdalena ; GRZEJSZCZYK, Katarzyne ; KULESZA, Pawel J. ; YANG, Lei ; VLACHOPOULOS, Nick ; HÄGGMAN, Leif ; JOHANSSON, Erik ; HAGFELDT, Anders: Integration of solid-state dye-sensitized solar cell with metal oxide charge storage material into photoelectrochemical capacitor. In: *Journal of Power Sources* 234 (2013), S. 91
- [28] COHN, A. P. ; ERWIN, W. R. ; SHARE, K. ; OAKES, L. ; WESTOVER, A. S. ; CARTER, R. E. ; BARDHAN, R. ; PINT, C. L.: All silicon electrode photocapacitor for integrated energy storage and conversion. In: *Nano Letters* 15 (2015), Nr. 4, S. 2727
- [29] CHEN, T. ; YANG, Z. ; PENG, H.: Integrated devices to realize energy conversion and storage simultaneously. In: *ChemPhysChem* 14 (2013), Nr. 9, S. 1777
- [30] SCHMIDT, Daniel ; HAGER, Martin D. ; SCHUBERT, Ulrich S.: Photo-Rechargeable Electric Energy Storage Systems. In: *Advanced Energy Materials* 6 (2015), S. 1500369
- [31] BEGUIN, F. ; PRESSER, V. ; BALDUCCI, A. ; FRACKOWIAK, E.: Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors. In: *Advanced Materials* 26 (2014), Nr. 14, S. 2219

- [32] KREBS, Frederik C.: Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009), Nr. 4, S. 394
- [33] KREBS, Frederik C. ; ESPINOSA, Nieves ; HÖSEL, Markus ; SØNDERGAARD, Roar R. ; JØRGENSEN, Mikkel: 25th Anniversary Article: Rise to Power - OPV-Based Solar Parks. In: *Advanced Materials* 26 (2014), Nr. 1, S. 29
- [34] DEIBEL, Carsten ; DYAKONOV, Vladimir: Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Reports on Progress in Physics* 73 (2010), Nr. 9, S. 096401
- [35] HÜBLER, Arved ; TRNOVEC, Bystrik ; ZILLGER, Tino ; ALI, Moazzam ; WETZOLD, Nora ; MINGEBACH, Markus ; WAGENPFAHL, Alexander ; DEIBEL, Carsten ; DYAKONOV, Vladimir: Printed Paper Photovoltaic Cells. In: *Advanced Energy Materials* 1 (2011), Nr. 6, S. 1018
- [36] KANG, H. ; KIM, G. ; KIM, J. ; KWON, S. ; KIM, H. ; LEE, K.: Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells: Five Core Technologies for Their Commercialization. In: *Advanced Materials* 28 (2016), Nr. 36, S. 7821
- [37] KIM, Jin Y. ; LEE, Kwanghee ; COATES, Nelson E. ; MOSES, Daniel ; NGUYEN, Thuc-Quyen ; DANTE, Mark ; HEEGER, Alan J.: Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. In: *Science* 317 (2007), S. 222
- [38] MENG, Lingxian ; ZHANG, Yamin ; WAN, Xiangjian ; LI, Chenxi ; ZHANG, Xin ; WANG, Yanbo ; KE, Xin ; XIAO, Zuo ; DING, Lining ; XIA, Ruoxi ; YIP, Hin-Lap ; CAO, Yong ; CHEN, Yongsheng: Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency. In: *Science* 361 (2018), S. 1094
- [39] AMERI, Tayebah ; DENNLER, Gilles ; LUNGENSCHMIED, Christoph ; BRABEC, Christoph J.: Organic tandem solar cells: A review. In: *Energy & Environmental Science* 2 (2009), Nr. 4, S. 347
- [40] BERNY, S. ; BLOUIN, N. ; DISTLER, A. ; EGELHAAF, H.J. ; KROMPIEC, M. ; LOHR, A. ; LOZMAN, O. R. ; MORSE, G. E. ; NANSON, L. ; PRON, A. ; SAUERMAN, T. ; SEIDLER, N. ; TIERNEY, S. ; TIWANA, P. ; WAGNER, M. ; WILSON, H.: Solar Trees: First Large-Scale Demonstration of Fully Solution Coated, Semitransparent, Flexible Organic Photovoltaic Modules. In: *Advanced Science* 3 (2016), Nr. 5, S. 1500342
- [41] Merck. https://www.merckgroup.com/en/stories/organic_photovoltaics_generating_power_and-creating_shade.html aufgerufen am 22.02.2019
- [42] LEHOVEC, K.: The Photovoltaic effect. In: *Physical Review* 74 (1948), Nr. 4, S. 463

- [43] SHOCKLEY, William ; QUEISSER, Hans J.: Detailed Balance Limit the Efficiency of p-n junction solar cell. In: *Journal of Applied Physics* 32, S. 510
- [44] STEVENS, Laura ; HAUSER, Hubert ; HÖHN, Oliver ; TUCHER, Nico ; WELLEN, Christine ; JAHN, Rainer ; GLAUBITT, Walther ; MÜLLER, Claas ; BLÄSI, Benedikt: Nanoimprinted sol-gel materials for antireflective structures on silicon solar cells. In: *SPIE Photonics Europe*, Proc. SPIE 10688, S. 10
- [45] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY: *Best Research-Cell Efficiencies*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> aufgerufen am 17.04.2019
- [46] ALSADI, Samer ; ALSAYID, Basim: Maximum Power Point tracking simulation of photovoltaic systems using perturb and observe algorithm. In: *International Journal of Engineering and Innovative Technology* 2 (2012), Nr. 6, S. 80
- [47] SHOCKLEY, William: The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. In: *The Bell System Technical Journal* 28 (1949), Nr. 3, S. 435
- [48] NIGHTINGALE, E. R., JR.: Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. In: *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959), Nr. 9, S. 1381
- [49] CONWAY, B. E.: *Electrochemical Supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. New York : Kluwer/Plenum, 1999. – ISBN 0306457369
- [50] HELMHOLTZ, Hermann von: Studien über elektrische Grenzschichten. In: *Annalen der Physik und Chemie* 243 (1879), S. 337
- [51] GOUY, M.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. In: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9 (1910), Nr. 1, S. 457
- [52] CHAPMAN, David L.: A contribution to the theory of electrocapillarity. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25 (1913), Nr. 148, S. 475
- [53] DEBYE, P. ; HÜCKEL, E.: Zur Theorie der Elektrolyte. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. In: *Physikalische Zeitschrift* 24 (1923), S. 185
- [54] STERN, Otto: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 30 (1924), Nr. 21-22, S. 508
- [55] GRAHAME, David C.: The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. In: *Chemical Reviews* 41 (1947), Nr. 3, S. 441

- [56] *Schema zu Modellen der Doppelschicht.* https://elektroniktutor.de/bauteilkunde/bt_pict/goldcap1.png aufgerufen am 07.02.2019
- [57] RANDELS, J.E.B.: Kinetics of rapid electrode reactions. In: *Discussions of the Faraday Society* 1 (1947), S. 11
- [58] POONAM ; SHARMA, Kriti ; ARORA, Anmol ; TRIPATHI, S. K.: Review of supercapacitors: Materials and devices. In: *Journal of Energy Storage* 21 (2019), S. 801
- [59] ARICO, Antonino S. ; BRUCE, Peter ; SCROSATI, Bruno ; TARASCON, Jean-Marie ; SCHALKWIJK, Walter V.: Nanostructured materials for energy conversion and storage devices. In: *Nature Materials* 4 (2005), S. 366
- [60] KIM, Byung C. ; HONG, Jin-Yong ; WALLACE, Gordon G. ; PARK, Ho S.: Recent Progress in Flexible Electrochemical Capacitors: Electrode Materials, Device Configuration, and Functions. In: *Advanced Energy Materials* 5 (2015), Nr. 22, S. 1500959
- [61] LEWANDOWSKI, A. ; ZAJDER, M. ; FRACKOWIAK, E. ; BEGUIN, F.: Supercapacitor based on activated carbon and polyethylene oxide–KOH–H₂O polymer electrolyte. In: *Electrochimica Acta* 46 (2001), S. 2777
- [62] PRÖBSTLE, H. ; WIENER, M. ; FRICKE, J.: Carbon Aerogels for Electrochemical Double Layers. In: *Journal of Porous Materials* 10 (2003), S. 213
- [63] ZELLER, Mario ; LORRMANN, Volker ; REICHENAUER, Gudrun ; WIENER, Matthias ; PFLAUM, Jens: Relationship Between Structural Properties and Electrochemical Characteristics of Monolithic Carbon Xerogel-Based Electrochemical Double-Layer Electrodes in Aqueous and Organic Electrolytes. In: *Advanced Energy Materials* 2 (2012), Nr. 5, S. 598
- [64] KARAKAYA, Mehmet ; ZHU, Jingyi ; RAGHAVENDRA, Achyut J. ; PODILA, Ramakrishna ; PARLER, Samuel G. ; KAPLAN, James P. ; RAO, Apparao M.: Roll-to-roll production of spray coated N-doped carbon nanotube electrodes for supercapacitors. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), Nr. 26, S. 263103
- [65] SIGNORELLI, R. ; KU, D. C. ; KASSAKIAN, J. G. ; SCHINDALL, J. E.: Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures. In: *Proceedings of the IEEE* 97 (2009), Nr. 11, S. 1837
- [66] FRANCOIS, Beguin ; RAYMUNDO-PINERO, Encarnacion ; FRACKOWIAK, Elzbieta: *Electrical Double-Layer Capacitors and Pseudocapacitors.* In: *Beguin. F und Frackowiak E. (Editoren): Carbons for electrochemical energy storage and Conversion Systems.* 2010 (Advanced Materials and Technologies Series)
- [67] KE, Qingqing ; WANG, John: Graphene-based materials for supercapacitor electrodes – A review. In: *Journal of Materiomics* 2 (2016), Nr. 1, S. 37

- [68] XIAO, F. ; YANG, S. ; ZHANG, Z. ; LIU, H. ; XIAO, J. ; WAN, L. ; LUO, J. ; WANG, S. ; LIU, Y.: Scalable synthesis of freestanding sandwich-structured graphene/polyaniline/graphene nanocomposite paper for flexible all-solid-state supercapacitor. In: *Scientific Reports* 5 (2015), S. 9359
- [69] WEBER, Christian: *Electrochemical Energy Storage: Carbon Xerogel-Manganese Oxide Composites as Supercapacitor Electrode Materials*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2015
- [70] JIANG, Hao ; MA, Jan ; LI, Chunzhong: Mesoporous Carbon Incorporated Metal Oxide Nanomaterials as Supercapacitor Electrodes. In: *Advanced Materials* 24 (2012), Nr. 30, S. 4197
- [71] REICHSTEIN, Jakob: *Superkondensatoren auf der Basis von Kohlenstoff-Komposit-Elektroden und Feststoffelektrolyten*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2016
- [72] GAO, Han ; LIAN, Keryn: Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review. In: *RSC Advances* 4 (2014), Nr. 62, S. 33091
- [73] BALDUCCI, A.: Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article. In: *Journal of Power Sources* 326 (2016), S. 534
- [74] BHAD, Shital N. ; V.S.SANGAWAR: Synthesis and Study of PVA Based Gel Electrolyte. In: *Chemical Science Transactions* 1 (2012), Nr. 3, S. 653
- [75] MOHAMAD, A.A. ; MOHAMED, N.S. ; YAHYA, M.Z.A. ; OTHMAN, R. ; RAMESH, S. ; ALIAS, Y. ; AROF, A.K.: Ionic conductivity studies of PVA alkline solid polymer electrolyte and its use in nickel-zinc cells. In: *Solid State Ionics* 156 (2003), S. 171
- [76] HANY, A. ; MOUSA, M.A. ; EL-ESSAWY, T.: Studies on AC Electrical Conductivity, Dielectric Properties and Ion Transport in PVA polymeric Electrolytes. In: *Journal of Basic and Environmental Sciences* 4 (2017), S. 298
- [77] GOLODNITSKY, D. ; STRAUSS, E. ; PELED, E. ; GREENBAUM, S.: On order and disorder in polymer electrolytes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015), Nr. 14, S. A2551
- [78] AGMON, Noam: The Grotthuss mechanism. In: *Chemical Physics Letters* 244 (1995), Nr. 5-6, S. 456
- [79] CHENG, Xunliang ; PAN, Jian ; ZHAO, Yang ; LIAO, Meng ; PENG, Huisheng: Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage. In: *Advanced Energy Materials* 8 (2018), Nr. 7, S. 1702184

- [80] AGRAWAL, S. L. ; AWADHIA, Arvind: DSC and conductivity studies on PVA based proton conducting gel electrolytes. In: *Bulletin of Materials Science* 27 (2004), Nr. 6, S. 523
- [81] BHAD, Shital N. ; SANGAWAR, V. S. ; MALDHURE, A. K. ; TAYADE, D. P. ; YERAWAR, G. R.: Study of proton conducting PVA based gel electrolyte. In: *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* 2 (2013), Nr. 11
- [82] HERRMANN, Willy O. ; HAEHNEL, Wolfram: Über den Poly-vinylalkohol. In: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 60 (1927), S. 1658
- [83] CHOUDHURY, N. A. ; SAMPATH, S. ; SHUKLA, A. K.: Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview. In: *Energy & Environmental Science* 2 (2009), Nr. 1, S. 55
- [84] *Ragone-Plot.* <https://www.utdallas.edu/~ferraris/research.html#supercapacitors> aufgerufen am 22.05.2019
- [85] THOMMES, Matthias ; KANEKO, Katsumi ; ALEXANDER, V. N. ; JAMES, P. O. ; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco ; ROUQUEROL, Jean ; KENNETH, S. W. S.: *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. 2015
- [86] PEKALA, R. W. ; KONG, F. M.: A Synthetic Route to Organic Aerogels - Mechanism, Structure, and Properties. In: *Journal De Physique* 50 (1989), Nr. C-4, S. C433
- [87] WIENER, Matthias: *Synthese und Charakterisierung Sol-Gel-basierter Kohlenstoff-Materialien*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2009
- [88] PETRICEVIC, R. ; GLORA, M. ; FRICKE, Jochen: Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. In: *Carbon* 39 (2001), S. 857
- [89] NALWA, H.S.: *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials, Five-Volume Set*. Elsevier Science, 2001. – ISBN 9780080533827
- [90] OEHM, Niclas: *Superkondensatoren auf der Basis von gedruckten Kohlenstoffelektroden und Polymerelektrolyten*, Projektarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2017
- [91] OEHM, Niclas: *Superkondensatoren im Druckverfahren auf der Basis von Kohlenstoffelektroden und Polymergelelektrolyten*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2018

- [92] CHEN, Qiao ; LI, Xinming ; ZANG, Xiaobei ; CAO, Yachang ; HE, Yijia ; LI, Peixu ; WANG, Kunlin ; WEI, Jinquan ; WU, Dehai ; ZHU, Hongwei: Effect of different gel electrolytes on graphene-based solid-state supercapacitors. In: *RSC Advances* 4 (2014), Nr. 68, S. 36253
- [93] ROSI, M. ; ISKANDAR, F. ; ABDULLAH, M. ; KHAIRURRIJAL: Hydrogel-Polymer Electrolytes Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyethylcellulose for Supercapacitor Applications. In: *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014), S. 4251
- [94] ANNESER, Katrin ; REICHSTEIN, Jakob ; BRAXMEIER, Stephan ; REICHENAUER, Gudrun: Carbon xerogel based electric double layer capacitors based on polymer gel electrolytes - Improving the performance by adjusting the type of electrolyte and its processing. In: *Electrochimica Acta* 278 (2018), S. 196–203
- [95] GOLDSTEIN, J.I. ; NEWBURY, D.E. ; JOY, D.C. ; ECHLIN, P. ; LYMAN, C.E. ; LIFSHIN, E. ; SAWYER, L.: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: Third Edition*. Springer US, New York, 2003. – ISBN 9780306472923
- [96] REICHENAUER, Gudrun: *Structural characterization of Aerogels*. In: Aegerter M., Leventis N., Koebel M. (Editoren): *Aerogels Handbook. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*. 2011
- [97] NIEDERAUER, Klaus ; SCHÄFER, Wolfgang: Das Rasterelektronenmikroskop. In: *Physik in unserer Zeit* 16. Jahrg. (1985), Nr. 6, S. 180
- [98] ROUQUEROL, F. ; ROUQUEROL, J. ; SING, K.: *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*. London : Academic Press, 1999. – ISBN 978-0-12-598920-6
- [99] BALZER, Christian: *Adsorption Induced Deformation of Nanoporous Materials — in-situ Dilatometry and Modeling*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2017
- [100] REICHENAUER, Gudrun ; STUMPF, C ; FRICKE, Jochen: Characterization of SiO₂, RF and carbon aerogels by dynamic gas expansion. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 186 (1995), S. 334
- [101] BRUNAUER, Stephen ; EMMETT, P. H. ; TELLER, Edward: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), Nr. 2, S. 309
- [102] LIPPENS, B. C. ; BOER, J. H.: Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. In: *Journal of Catalysis* 4 (1965), Nr. 3, S. 319
- [103] MAGEE, R. W.: Evaluation of the External Surface Area of Carbon Black by Nitrogen Adsorption. In: *Rubber Chemistry and Technology* 68 (1995), Nr. 4, S. 590

- [104] HAMANN, C.H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005. – ISBN 9783527310685
- [105] WALD, Lukas: *Kopplung eines Superkondensators mit einer Silizium-Solarzelle – Aufbau eines Demonstratormoduls*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2018
- [106] CHOI, Keun-Ho ; YOO, JongTae ; LEE, Chang K. ; LEE, Sang-Young: All-inkjet-printed, solid-state flexible supercapacitors on paper. In: *Energy & Environmental Science* 9 (2016), Nr. 9, S. 2812
- [107] KURZWEIL, Peter: *Chemie. Grundlagen, Aufbauwissen, Anwendungen und Experimente*. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2015. – ISBN 978-3-658-08660-2
- [108] LI, Tong ; HU, Jingzhi ; WEI, Bingqing: Understanding of Anion Transport in Polymer Electrolytes for Supercapacitors. In: *Advanced Theory and Simulations* 2 (2018), Nr. 2, S. 1800140
- [109] LIAN, Keryn ; WU, Haoran ; GENOVESE, Matthew ; VIRYA, Alvin ; LI, Jak ; TON, Kevin: Sustainable Materials for Solid Flexible Supercapacitors. In: *Conference: International Flexible Electronics Technology Conference (IFETC)* (2018). <http://dx.doi.org/10.1109/IFETC.2018.8583951>. – DOI 10.1109/IFETC.2018.8583951
- [110] KAEMPGEN, M. ; CHAN, C. K. ; MA, J. ; CUI, Y. ; GRUNER, G.: Printable thin film supercapacitors using SWCNT. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 5, S. 1872
- [111] ANNESER, Katrin ; BRAXMEIER, Stephan ; REICHENAUER, Gudrun: *Vortrag: Influence of micropores to the capacitance of electric double layer capacitors based on polymer gel electrolytes and porous carbon xerogel electrodes*. 6th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2019
- [112] HUPP, Nils: *Experimentelle Charakterisierung von PVT-Kollektoren für Strom-, Wärme- und Kälteproduktion*, Bachelorarbeit, HTWG Konstanz, 2018
- [113] FRITSCHER, Miriam: *Organische Photovoltaik und die Potentiale der Anwendung im Gebäude*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2016
- [114] BÄSSLER, H.: Charge transport in disordered organic photoconductors – A Monte Carlo simulation study. In: *Physica Status Solidi B* 175 (1993), S. 15
- [115] *Banddiagramm Silizium*. https://www.researchgate.net/profile/Sebastian_Joos/publication/272355895/figure/fig1/AS:669389934317584@1536606405391/Abbildung-13-Schematisches-Banddiagramm-einer-kristallinen-Silizium-p-Typ-Solarzelle_W640.jpg aufgerufen am 04.02.2019

- [116] BRÜTTING, W. ; ADACHI, Ch.: *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, Weinheim, 2012. – ISBN 9783527410538
- [117] *Dielektrizitätskonstante von Silizium*. <https://www.pveducation.org/ko/pvcdrom/general-properties-of-silicon> aufgerufen am 07.02.2019
- [118] ANNESER, Katrin: *Untersuchung der Mobilität in organischen Solarzellen mittels beleuchtungsabhängigen Photostromtransienten*, Masterarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2014
- [119] ANNESER, Katrin: *Der Einfluss von Lösungsmitteladditiven auf die Dynamik photogenerierter Ladungsträger in Polymer-Fulleren-Heterogemisch-Solarzellen*, Bachelorarbeit, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2012

Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde mit großartiger Unterstützung durchgeführt, für die ich mich ganz herzlich bedanken möchte.

Ich danke Prof. Dr. Vladimir Dyakonov für die Möglichkeit, dieses spannende Thema im Rahmen einer Promotion zu erforschen. Trotz der räumlichen Distanz habe ich mich an deinem Lehrstuhl immer willkommen gefühlt.

Dr. Volker Behr danke ich für die interessierte Zweitbegutachtung dieser Arbeit und Prof. Gerhard Sextl für die Bereitschaft, als Drittprüfer am Promotionskolloquium teilzunehmen.

Dr. Hans-Peter Ebert danke ich für die Aufnahme ans ZAE Bayern und die aufmerksame Begleitung meiner Arbeit.

Dr. Gudrun Reichenauer danke ich für die Betreuung dieser Arbeit und die vielen Freiheiten, die meine Eigenständigkeit maßgeblich geprägt haben.

Dr. Andreas Baumann bin ich für die Unterstützung bei Photovoltaikfragen, die fachliche Begleitung dieser Arbeit und die motivierenden Gespräche in schwierigen Phasen dankbar. Deine aufbauende und optimistische Art wird mir fehlen!

Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) hat meine Arbeit im Rahmen eines Promotionsstipendiums unterstützt. Des Weiteren habe ich mit Dr. Hedda Schlegel-Starmann eine weitere Betreuungsinstanz gewonnen, deren beständiger Rückhalt immer spürbar war und für den ich sehr dankbar bin.

Stephan Braxmeier hat mit Interesse, Begeisterung und vielen guten Ideen diese Arbeit maßgeblich voran gebracht. Ich danke dir für die vertrauensvolle Zusammenarbeit, deine fachliche und moralische Unterstützung und deine grenzenlose Hilfsbereitschaft – besonders in den Stunden kurz vor Einreichungsdeadlines, in denen Ko-Autorenschaft erlebbar war.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden Messungen von vielen jungen Menschen durchgeführt: Meinen Studenten Jakob Reichstein, Niclas Oehm, Simon Brohm, Lukas Wald und Miriam Fritscher danke ich für die bereichernde Zusammenarbeit. Ich danke Philipp Potsch für REM-/Sorptions-/CV-Messungen und die Programmierung der Fluktuationsanalyse und Leslie Ullerich für weitere Sorptions- sowie CV-Messungen und Unterstützung bei Synthese und Prozessierung im Chemielabor.

Florian Machui von der Solarfabrik der Zukunft danke ich für das Bereitstellen der gedruckten organischen Solarmodule.

Dank gebührt Stephan Braxmeier und Dr. Matthias Wiener für die Unterstützung im Labor und die vielen Einweisungen in Geräte und Messmethoden und den wissenschaftlichen Austausch, Dr. Christian Balzer und Ingo Lederer für den Zusammenhalt unter Doktoranden, Michael Brütting für das bereitwillige Teilen seines grenzenlosen Wissens über Endnote, Origin und manch andere Programme, Thomas Stark für die Erstellung der Inventorzeichnung des Proben Tellers für die Aufdampfanlage, Valentin Baianov für die Konzipierung und den Aufbau verschiedener Beleuchtungssetups, Andre Thiem-Riebe für die Inbetriebnahme der Glovebox am ZAE und Daniel Gerstenlauer für das Beheben aller Computerprobleme.

Im Rahmen des Förderprogramms Scientia der Universität Würzburg durfte ich während meiner Promotion an einem Mentoringprogramm teilnehmen. Ich danke der Programmleiterin Dr. Rose Liebert und meiner Mentorin Dr. Lena Weigold, die mich unterstützend durch die Promotion begleitet haben.

Allen, die mich während der letzten Jahre privat unterstützt haben, bin ich zutiefst dankbar. Jedoch bedanke ich mich bei euch lieber persönlich.