



Neue Super-Kondensatoren als Energiespeicher (*Super-Kon*)

Schlussbericht*

Förderperiode: 1. November 2010 – 31. Oktober 2012

Förderkennzeichen: 03FO3262

Stand April 2013, 29 Seiten

Projektleiter: Privatdoz. Dr. Hartmut S. Leipner
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg



* Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor (Projektleiter).

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Das Ziel des Projektes bestand in der Entwicklung und Nutzbarmachung neuartiger Super-Kondensatoren für die Energiespeicherung. Es ging dabei um die Entwicklung eines Super-Kondensator-Moduls in einer Dünnschichtbauweise auf der Basis von Kompositmaterialien als ein effektives, flexibles, ökologisches und sicheres System zur Energiespeicherung mit besonderem Fokus auf regenerative Energien (Windenergie, *Energy harvesting*, Photovoltaik). Es sollten neuartige Komposite als dielektrische Schichten mit eingebetteten ferroelektrischen Nanoteilchen (sogenannte 0–3-Komposite) realisiert werden. Das verwendete physikalische Prinzip der Speicherung von elektrischer Energie in Form von elektrischer Ladung in Kondensatoren stellt die Basis einer neuen Generation von robusten und flexiblen Bauelementen zur kurz- und längerfristigen Speicherung von elektrischer Energie dar. Damit können Millionen von Lade- und Entladezyklen durchlaufen werden, ohne dass merkliche Alterungserscheinungen auftreten.

Mit den neuartigen Kompositkondensatoren sollen ähnliche Energiedichten wie die von bereits auf dem Markt befindlichen Doppelschichtkondensatoren (*Supercaps*) erreicht und dabei die spezifischen Vorteile des Konzeptes der reinen Ladungsspeicherung (ohne Ionen, Elektrolyte *etc.*) nutzbar gemacht werden. So benötigen unsere Kondensatoren keine Kühlvorrichtungen, was einher geht mit der Robustheit der Baueinheiten. Letztlich kann pro Volumen bzw. Gewicht mehr Energie gespeichert werden. Im Gegensatz zu Doppelschichtkondensatoren erwarten wir für die 0–3-Kompositkondensatoren bedingt durch den Aufbau keine nennenswerten Alterungserscheinungen. Damit sollten sich Laufzeiten erreichen lassen, die größer sind als die Einsatzzeit der gesamten Baugruppe, in der die Kondensatoren eingesetzt werden. Die Systeme werden somit wartungsfrei. Weitere baubedingte Vorteile unserer Kondensatoren liegen in den deutlich höheren Ladespannungen ($> 10\text{ V}$), der thermischen Stabilität und den schnellen Lade- und Entladezyklen. So sollten Betriebstemperaturen oberhalb 60 °C realisierbar sein.

Bisher besteht der hauptsächliche Nachteil von Kondensatoren in den nur geringen gespeicherten elektrischen Energiemengen. Dagegen können Kondensatoren – im Gegensatz zu Akkumulatoren – sehr schnell ge- und entladen werden. Sie kommen deshalb bevorzugt dort zum Einsatz, wo kurzfristig hohe Ströme benötigt werden bzw. anfallen. Dies betrifft z. B. die Überbrückung bzw. Abpufferung von Leistungsspitzen. Um den Hauptnachteil der geringen Energiespeichermengen von Kondensatoren zu beseitigen, bestand die Hauptaufgabe des Vorhabens in der Entwicklung von Kompositdielektrika mit

einer hohen Permittivität (Dielektrizitätskonstante), einer möglichst hohen Durchbruchspannung, sowie geringem spezifischem Gewicht.

Innerhalb des Innovationslabors sollte ein Demonstrator für den mW-Bereich auf der Basis von dielektrischen Kompositmaterialien entwickelt und aufgebaut werden. Ausgangspunkt für den Demonstrator ist die Realisierung von Dünnschichtkondensatoren hoher Energiedichte auf der Basis der 0–3-Komposite als ein Hybridsystem von bisher auf dem Markt befindlichen Folien- und Keramikkondensatoren.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Innerhalb der materialwissenschaftlichen F&E in Halle bilden ferroelektrische Funktionskeramiken seit langem ein anerkanntes Forschungsgebiet der Martin-Luther-Universität (MLU). Für die Energiespeicherung mittels ferroelektrischer Dünnschichten bzw. Komposite ist bisher noch keine industrielle Umsetzung der F&E-Ansätze vorhanden; hier hatte das *Screening* in der vorangegangenen Phase I des *Super-Kon*-Projekts angesetzt. Eine Analyse des zu entwickelnden Super-Kondensators und entsprechender Module (*Super-Kon*-Module) wurde bezüglich seiner wirtschaftlichen Bedeutung und seines Potentials, die Bedürfnisse der Kunden zu erfüllen, durchgeführt. Hierzu wurden anwendungsspezifische Informationen recherchiert und die Erfahrung von technischen und Branchenexperten genutzt. Der vom Projektteam initiierte 1. Innovationsworkshop „Energiespeicherung und deren zukünftige Applikationen“ lud vor allem Vertreter der Bereiche erneuerbare Energien, Elektromobilität, Medizintechnik, mobile Elektronik und Technologie zu Vorträgen und Diskussionen ein, um die jeweiligen Anforderungen an Kondensatoren für die Energiespeicherung zu erörtern. Der Workshop gab dem Projektteam nützliche Informationen und Hinweise für die Projektfortführung in Phase II, des Innovationslabors. Daneben wurden wertvolle Praxiskontakte geknüpft, die das Team in der Projektbearbeitung genutzt und ausgebaut hat.

Aus der engen Zusammenarbeit von drei AG der Martin-Luther-Universität (Fachgruppe Festkörperchemie am Institut für Anorganische Chemie, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Fachgruppe Ferroische Materialien/Funktionale oxidische Grenzflächen am Institut für Physik) resultierte die Festlegung von Zielen und die Definition von Wegen zur Realisierung marktfähiger neuer Super-Kondensatoren als Energiespeicher. Die Fachgruppe Festkörperchemie beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Synthese und Untersuchung anorganischer Dielektrika. Der besondere Schwerpunkt liegt dabei auf der Entwicklung oxidischer Funktionsmaterialien. Das Interdisziplinäre Zentrum für Materialwissenschaften als zentrale Einrichtung der MLU konzentriert sich auf das Gebiet der nanostrukturierten Materialien und der Mikro- und Nanoanalytik mit dem Schwerpunkt auf Konzepte für regenerative Energien. Am Institut für Physik befasst sich

die Fachgruppe Physik ferroischer Materialien (jetzt Fachgruppe Funktionale oxidische Grenzflächen) mit der Charakterisierung und Modellierung ferroischer Materialien (Einkristalle, Keramiken, Verbundwerkstoffe, Gradientenmaterialien und dünne Schichten).

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das innerhalb der BMBF-Innovationsinitiative Unternehmen Region (Förderprogramm ForMaT – Forschung für den Markt im Team) geförderte Vorhaben „Neue Super-Kondensatoren als Energiespeicher (*Super-Kon*)“ bestand aus einer vorangegangenen Phase I mit dem *Screening* des wirtschaftlichen Potentials eines auf 0–3-Kompositen beruhenden Superkondensators und der Erarbeitung verschiedener Konzepte und Verwertungsstrategien. Mit dem Abschluss des *Screenings* begann Phase II des *Super-Kon*-Projekts mit den Arbeiten im Innovationslabor.

Der prinzipielle Ablauf der Forschung im *Super-Kon*-Innovationslabor lässt sich in den drei Schritten Materialsynthese/Schichtdeposition, Kontaktierung/Prototyping und Charakterisierung mit einer direkten Rückkopplung zur Schicht- bzw. Bauelementeoptimierung entsprechend Abb. 1 angeben.

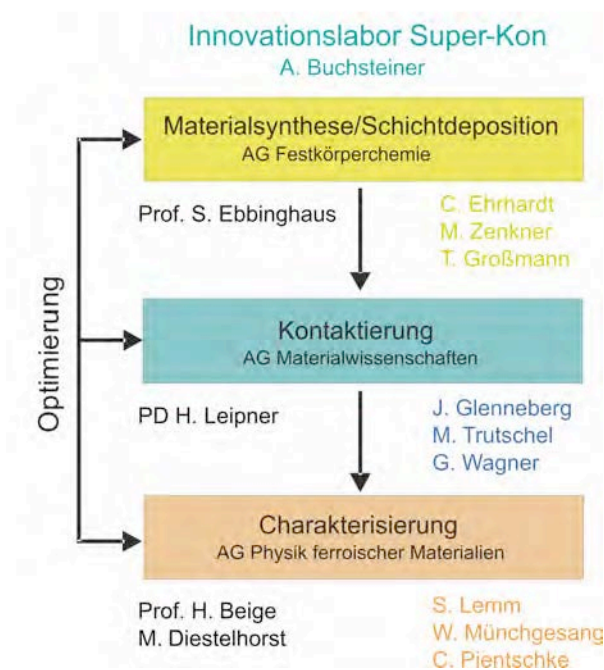


Abb. 1. Struktur des *Super-Kon*-Innovationslabors mit den einzelnen Arbeitsgruppen

Neben der Forschungstätigkeit stellte die betriebswirtschaftliche Projektunterstützung eine wesentliche Komponente der Arbeit im Innovationslabor dar. Ihr oblag die Begleitung der Forschungsarbeiten im Innovationslabors und den damit verbundenen Aufgaben des Projekt-, Verwertungs-, Netzwerk-, Marketingmanagements und Controlling. Die Einbeziehung der Projektunterstützung in die wissenschaftlichen Arbeiten des

Innovationslabors garantierte eine Marktorientierung der Entwicklungsarbeiten. Der Projektunterstützung oblag auch die Öffentlichkeitsarbeit des *Super-Kon*-Projekts.

Die Verantwortung zur Festlegung der Material- und Bauelementestrategie sowie zur Definition der weiterzuverfolgenden Verwertungsoptionen der erzielten Ergebnisse lag in Abstimmung mit den Leitern der drei Arbeitsgruppen bei der Leiterin des Innovationslabors. Die Forschungsarbeiten wurden unter Koordination der Laborleiterin in abgestimmter Form in den drei AG Materialsynthese/Schichtdeposition, Kontaktierung und Charakterisierung durchgeführt.

In der Screening-Phase I des *Super-Kon*-Projekts wurde ein langfristiges Strategiekonzept erarbeitet, das in eine über die bisherige BMBF-Förderperiode (ForMaT-Projekt) hinausreichende *Roadmap* zur Entwicklung von Superkondensatoren auf der Basis von 0–3-Komposit-Dünnschichten mündete, die in Abb. 2 schematisch dargestellt ist.

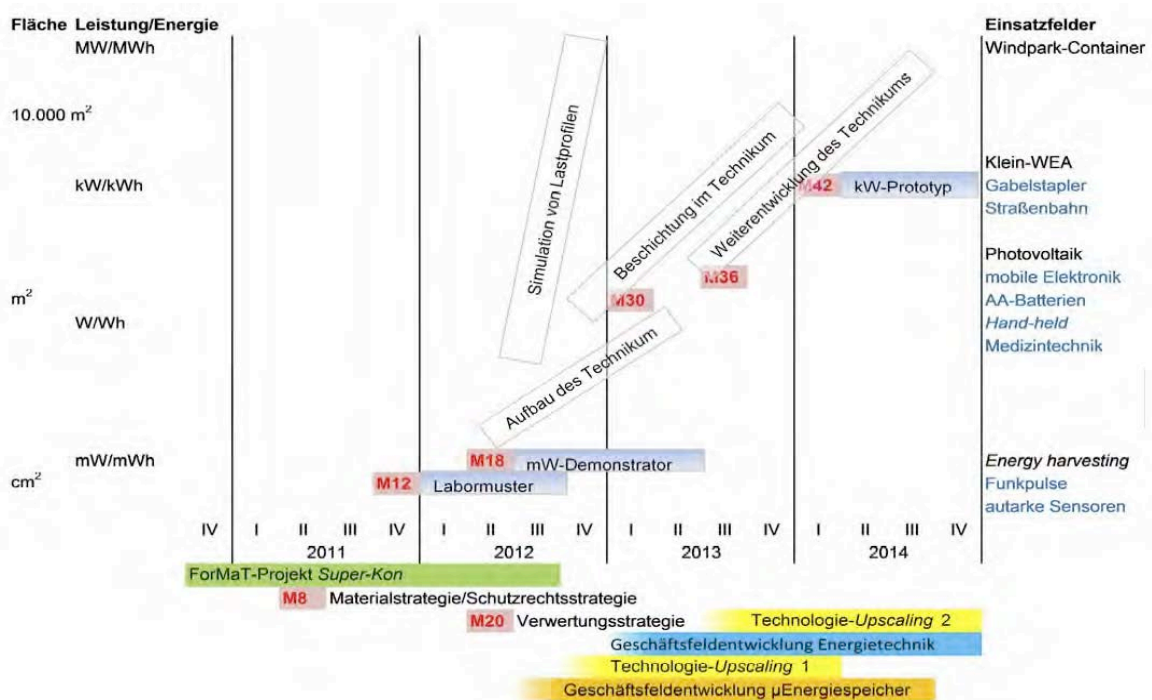


Abb. 2. Langfristiger Entwicklungsplan (*Roadmap*) von Superkondensatoren auf der Basis von 0–3-Komposit-Dielektrika

Die grundlegenden Meilensteine¹ des aus der *Roadmap* abgeleiteten Projektphase von *Super-Kon* innerhalb der ForMaT-Förderung waren folgende:

M8 Entscheidung der grundlegenden Materialstrategie, Bewertung von Schutzrechten zu Kompositmaterialien. 2. Innovationsworkshop.

¹ Die Meilensteine sind nach den Monaten nach Projektbeginn bezeichnet. **M8** bezeichnet demnach den Meilenstein im Monat 8 nach Beginn des Innovationslabors.

- M12** Fertigung erster Labormuster. Vorarbeiten für das Technikum.
- M18** Erster mW-Demonstrator. Beginn des Aufbaus eines Technikums zur Herstellung kleinerer beschichteter Flächen.
- M20** Definition der *Super-Kon*-Module, Festlegung der Verwertungs- und Patentstrategie zum Kondensatordesign, Abgleich mit gesetzlichen Rahmenbedingungen. 3. Innovationsworkshop.
- M24** Ende des ForMaT-Projekts. Weiterführung mit verschiedenen Anschlussprojekten.

Ausgehend von der Meilensteinplanung wurden die einzelnen Arbeitspakete für die Arbeitsgruppen und die Projektunterstützung definiert. Die Gesamtübersicht über durchgeführten Arbeitspakete des Innovationslabors gibt Tab. 1. Durch die gute Vernetzung der AG, eine regelmäßige Kontrolle des Standes der Arbeiten durch die Leiterin des Innovationslabors in Gruppenmeetings gelang es, die Zeitplanung mit sehr geringen Abweichungen wie geplant einzuhalten.

In der Projektlaufzeit wurden nach einem Auftaktworkshop innerhalb der Screeningphase I noch zwei weitere Innovationsworkshops durchgeführt, deren Ziel es war, mit wichtigen Industrie- und Forschungspartnern über aktuelle Entwicklungen zu diskutieren und daraus eigene Zielvorstellungen abzuleiten. Die Begleitung des Projektes durch einen Projektbeirat, der vor allem aus lokal ansässigen Unternehmen bestand, war ein wichtiger Baustein für eine Netzwerkbildung.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Bisher dienen hauptsächlich Akkumulatoren als Speicher von Elektroenergie. Es gibt verschiedene, technisch ausgereifte Systeme wie Pb-, Ni–Cd- und Ni–MeH-Akkumulatoren, sowie die sich stark auf dem Vormarsch befindlichen Lithiumionenakkumulatoren. Da in allen diesen Systemen chemische Reaktionen stattfinden, treten charakteristische Probleme auf. So haben Akkus in der Regel nur eine recht begrenzte Lebensdauer, d. h. die Anzahl von Lade- und Entladezyklen ist beschränkt. Probleme bereiten Überlastspitzen und Tiefentladungen, der Memoryeffekt und die Erwärmung beim schnellen Laden bzw. Entladen. Bei den Li-Ionen-Akkumulatoren kann es außerdem bei einer Beschädigung der Verkapselung zu Unfällen kommen. Daneben sind Akkumulatoren nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzbar, da bei zu tiefen Temperaturen die ablaufenden chemischen Reaktionen zu langsam werden, während bei zu hohen Temperaturen Nebenreaktionen auftreten, die zu einer Entladung oder sogar Beschädigung des Akkus führen können

Kondensatoren können – im Gegensatz zu Akkus – sehr schnell ge- und entladen werden und erlauben viele Tausende Lade-/Entladezyklen. Als Kondensatorsysteme werden derzeit hauptsächlich keramische Vielschichtkondensatoren (*Multi Layer Ceramic Capacitors*) und Folienkondensatoren eingesetzt. Beide Typen besitzen spezifische Vor- und Nachteile. Keramische Kondensatoren zeigen hohe Permittivitäten, sind temperaturstabil und geeignet für hohe Frequenzen. Andererseits sind sie spröde und lassen sich nur schwer verarbeiten. Polymer-Folienkondensatoren hingegen zeigen auf der einen Seite höhere Spannungsfestigkeiten, eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit und lassen sich leicht in verschiedenste Formen bringen. Auf der anderen Seite besitzen Kunststoffe nur geringe Permittivitäten.

Als weitere Kondensatortypen werden heute Doppelschichtkondensatoren (sogenannte *Supercaps* oder *Goldcaps*) eingesetzt. Diese erreichen derzeit schon sehr hohe Kapazitätswerte, haben aber deutliche, bauartbedingte Nachteile: So kann man sie nur mit geringen Spannungen laden, und ihre Betriebstemperatur ist ähnlich wie bei Batterien sehr begrenzt. Aus diesem Grund erfordern *Supercaps* einen erheblichen technischen Aufwand für ihre Kühlung und für ihre Regelelektronik. Das erhöht die Kosten der Speichereinheiten (sowohl für Anschaffung als auch Wartung) und verringert andererseits die pro Volumen bzw. Gewicht der Baugruppe speicherbare Energiemenge.

Während der gesamten Förderperiode wurde eine defensive Schutzrechtsstrategie verfolgt. Nachdem der aktuelle Bestand an relevanten Patenten zu Beginn der Projektlaufzeit aufgenommen und für das vorliegende Projekt detailliert analysiert und bewertet wurde, erfolgte anschließend eine kontinuierliche Beobachtung und Recherche von Patent-Neuanmeldungen auf dem Gebiet der physikalischen Energiespeicher. Damit

war es sowohl möglich, eigene Entwicklungen klar abzugrenzen, als auch etwaige Konkurrenzentwicklungen frühzeitig wahrzunehmen.

Die Patentrecherche erfolgte hauptsächlich mittels folgender Datenbanken und Fachinformationszentren: depatis (Deutsches Patent- und Markenamt), espacenet/*Open Patent Services* (Europäisches Patentamt), Patent-Datenbank des *United States Patent and Trademark Office*, *freepatentsonline*, FIZ Karlsruhe/STN International.

Es wurden zudem auf dem Gebiet der Schutzrechtsstrategie Weiterbildungsmaßnahmen der Univations GmbH (Institut für Wissens- und Technologietransfer der Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg) wahrgenommen, deren Ergebnisse für die *Roadmap* des *Super-Kon*-Projekts aufbereitet wurden.

Neben der Patentrecherche fand ebenfalls eine permanente Literaturrecherche zu den relevanten Themengebieten statt. Dabei wurden hauptsächlich die folgenden Datenbanken verwendet, die in ihrer Kombination ein fast vollständiges Abbild der in *Peer-Review*-Zeitschriften erschienen wissenschaftlichen Artikel unseres Fachgebietes ergaben: *ISI Web of Science*, *Science Direct*, *Google Scholar*.

Es sind aus den obigen Recherchen oder aus sonstigen Quellen wie Konferenzbesuchen *etc.* keine Ergebnisse bekannt geworden, die die Durchführung des Vorhabens negativ beeinflussen hätten können.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des *Super-Kon*-Projektes wurden mehrere Unteraufträge vergeben. Im Wesentlichen konnten mit diesen Unteraufträgen zusätzliche Kompetenzfelder abgedeckt werden, für die noch keine Erfahrungen bzw. eigene Expertise vorlagen.

Der Auftrag an die MABA Spezialmaschinen GmbH Bitterfeld–Wolfen beinhaltete die Einweisung in die komplexe Technologie großflächiger Beschichtungen mit polymeren Materialien, die auf dem Prinzip der Linearbeschichtung basieren. Darüber hinaus wurde der im Rahmen des Projektes beschaffte Linearbeschichter sowie die Beschichtungsparameter in Zusammenarbeit mit der MABA optimiert und speziell an die Materialien des *Super-Kon*-Projektes angepasst.

Die Hörmann IMG GmbH Nordhausen führte an ersten vollständigen Labormustern der entwickelten Speichermodule Umwelt- und Belastungstests sowie Tests zur elektromagnetischen Verträglichkeit durch. Dabei wurde mittels Beaufschlagung mit verschiedenen Temperatur- und Feuchteprofilen die Belastbarkeit der Speichermodule unter realen Umweltbedingungen untersucht. Diese Untersuchungen stellten einen wichtigen Baustein für die später geplante Überführung zur Serienreife entsprechender Speichermodule dar.

Vom Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Halle wurden spezielle Untersuchungen mittels *Lock-In*-Thermographie zur Leckstromlokalisierung sowie mittels *Focused Ion Beam*/Rasterelektronenmikroskopie zur Identifizierung möglicher Mikrodefekte innerhalb der dielektrischen Schichten an speziell ausgewählten Proben durchgeführt. Diese Messungen zur Defektlokalisierung und Defektidentifizierungen an den Komposit-Proben ermöglichten eine Korrelation mit Ergebnissen aus eigenen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen nach dem *Electron-beam-induced-current*-Verfahren und führten zu wertvollen Erkenntnissen zum Durchbruchverhalten der 0–3-Kompositschichten.

Das Super-Kon-Projektteam wurde von der Technologieberatung Ueltzen mit folgenden Leistungen unterstützt: Aufbau von Beziehungen zu Firmenpartnern, Diskussion und Bewertung alternativer Verwertungsstrategien, Weiterentwicklung der Schutzrechtsstrategie und bei der Formulierung eigener Schutzrechte.

Weitere Zusammenarbeiten ergaben sich im Rahmen des Projekts mit der Organisation der Innovationsworkshops.

II. Eingehende Darstellung

1. Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse im Einzelnen

Im Projekt *Super-Kon* wurden Kondensatoren mit neuartigen 0–3-Kompositdielektrika zur Anwendung als Energiespeicher entwickelt. Diese Kompositmaterialien bestehen aus oberflächenmodifizierten Nanopartikeln keramischer Materialien, die in eine Glas- bzw. Polymermatrix eingebettet werden. Durch diese Kombination werden die positiven Eigenschaften der Einzelmaterialien (hohe Permittivitäten, hohe Durchbruchfeldstärken und dadurch hohe Energiedichten) vereint und gleichzeitig wird eine gute Prozessierbarkeit der Materialien erreicht.

Grundlagen

Um eine möglichst hohe Energiedichte $q = \epsilon_0 \epsilon_r E^2 / 2$ (ϵ_0 Permittivität des Vakuums, ϵ_r relative Permittivität des Dielektrikums, E Durchbruchfeldstärke) der 0–3-Kompositmaterialien zu erreichen, ist eine Optimierung bzw. Maximierung der Permittivität sowie der Durchbruchfeldstärke notwendig. Gleichzeitig ist eine möglichst geringe elektrische Leitfähigkeit erforderlich, um eine große Speicherdauer zu erzielen.

Nanopartikel aus perowskitartigen Metalloxiden wie Bariumtitanat (BaTiO_3) und Calciumkupfertitanat ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) sowie daraus abgeleiteten Mischoxiden werden in eine Glas-Matrix bzw. eine Polymermatrix eingebettet. Die Nanopartikel werden zuvor mit einer spezifischen Oberflächenbeschichtung versehen, die für eine stabile und homogene Verteilung der Partikel im Matrixmaterial sorgen sowie eine Agglomeration der Partikel verhindern soll. Die so erzeugten Kompositdielektrika wurden anschließend hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen und elektrischen Eigenschaften untersucht und optimiert.

BaTiO_3 besitzt in seiner ferroelektrischen tetragonalen Phase (zwischen 288 K und 393 K) eine hohe Permittivität ($\epsilon_r > 2000$), die von der vorliegenden Mikrostruktur (einkristallin, polykristallin, Partikelgrößenverteilung) abhängig ist. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ kann extrem hohe Permittivitätswerte über 100 000 aufweisen und ist deshalb ein interessanter Kandidat für geplante Weiterentwicklungen. Dieser Effekt ist als *giant dielectric constant* bekannt und basiert im Wesentlichen auf Polarisierungseffekten an inneren und äußeren Grenzflächen.

Simulationsrechnungen zu 0–3-Kompositen

Die für verschiedene Volumenanteile gemessenen effektiven Permittivitäten von BaTiO₃-Kompositen wurden mit verschiedenen analytischen Näherungsformeln angepasst, deren Ergebnisse aber starke Limitierungen aufweisen. Es wird vermutet, dass die den Näherungsformeln zugrundeliegenden Annahmen (Kugelform, zufällige Verteilung, lineares Materialverhalten, gleiche Bedingungen für alle Volumenanteile) für das betrachtete System verletzt sind. Aus den Strukturuntersuchungen wurde ermittelt, dass die Einschlüsse tetragonal sind. Daraus muss abgeleitet werden, dass sie ferroelektrische Eigenschaften aufweisen. Das würde bedeuten, dass die Annahme linearer Materialgesetze das System nicht adäquat beschreibt. Für verschiedene Konfigurationen (Teilchenform, Verteilung) wurden Modellierungen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) durchgeführt. Es zeigte sich, dass die effektive Permittivität bei kleinen Volumenanteilen (bis etwa 35 %) sehr gut durch die bekannten analytischen Näherungsformeln beschrieben werden kann. Für höhere Volumenanteile ist das aber nicht mehr der Fall. Hier ist die mit der FEM berechnete Permittivität zwischen verschiedenen aus der Literatur bekannten Näherungsformeln angesiedelt. Bei der FEM-Modellierung wirkt sich das zugrundeliegende Gitter aus. Die experimentellen Strukturen mit zufälliger Partikelanordnung zeigen jedoch einen anderen Verlauf für die effektive Permittivität, als er mit einfachen Elementarzellen modelliert werden kann. Bei kleinen Volumenanteilen zeigen Kugeln und Würfel ein ähnliches Verhalten. Bei Volumenanteilen ab etwa 20 % zeigen die Elementarzellen mit um 45° gedrehten Würfeln eine deutlich höhere effektive Permittivität als die Kugeln und ungedrehten Würfel. Aus der Annahme wechselwirkungsfreier sphärischer Einschlüsse lässt sich schlussfolgern, dass die Feldstärke in ihrem Inneren homogen ist und niedriger als die Feldstärke im umgebenden Komposit.

Herstellung

Nanopartikel wurden über verschiedene chemische Syntheseverfahren wie Sol-Gel-, Pechini-, Oxalat- oder die Mischoxidmethode synthetisiert. Die Morphologie von Pulvern, die mit diesen Methoden hergestellt wurden, zeigt Abb. 4.

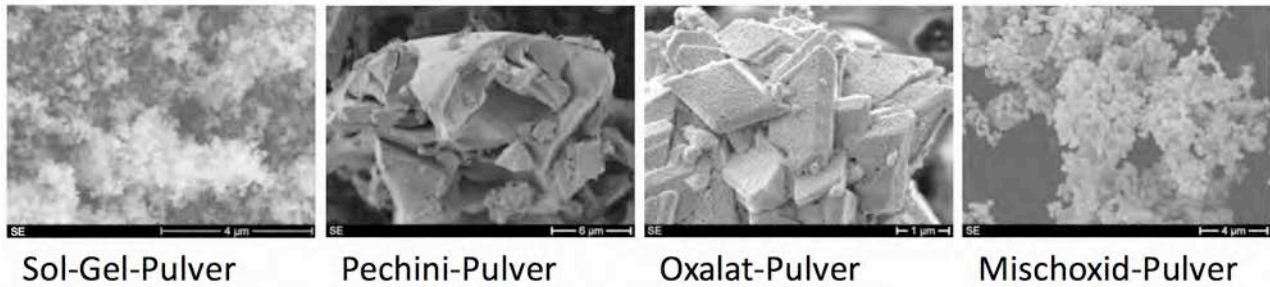


Abb. 4. Morphologie von BaTiO₃-Pulvern nach verschiedenen Syntheseverfahren

Die Umhüllung mit oberflächenaktiven Substanzen zur Verbesserung der Einbettung in eine Polymer- bzw. Glasmatrix erfolgte im Zuge einer Fällungsreaktion bzw. durch Sprühtrocknung. Die umhüllten Partikel wurden in verschiedene Polymere (z. B. P(VDF-HFP)) oder Gläser (Al₂O₃/MgO, E-Glas, Borosilikatglas) eingebettet. Zur Schichtherstellung wurden verschiedene Verfahren erprobt: Rotationsbeschichtung (*Spincoating*), Pressen und Sintern der Ausgangspulver und die Linearbeschichtung (Abb. 5). Mit dem letzteren Verfahren konnten wir im Technikumsmaßstab mehrere 100 cm² Kondensatorflächen reproduzierbar beschichten.



Abb. 5. Linearbeschichtungsmaschine im Technikums des *Super-Kon*-Projekts (*links*) und mittels Linearbeschichtung hergestellte Kompositschicht (*rechts*).

Die verbesserte Homogenität unserer Einzelschichten im Vergleich zu Verwendung von kommerziellen Pulvern zeigt Abb. 6. In dieser Abbildung sind weiterhin Querschnittsaufnahmen von Mehrschichten gezeigt.

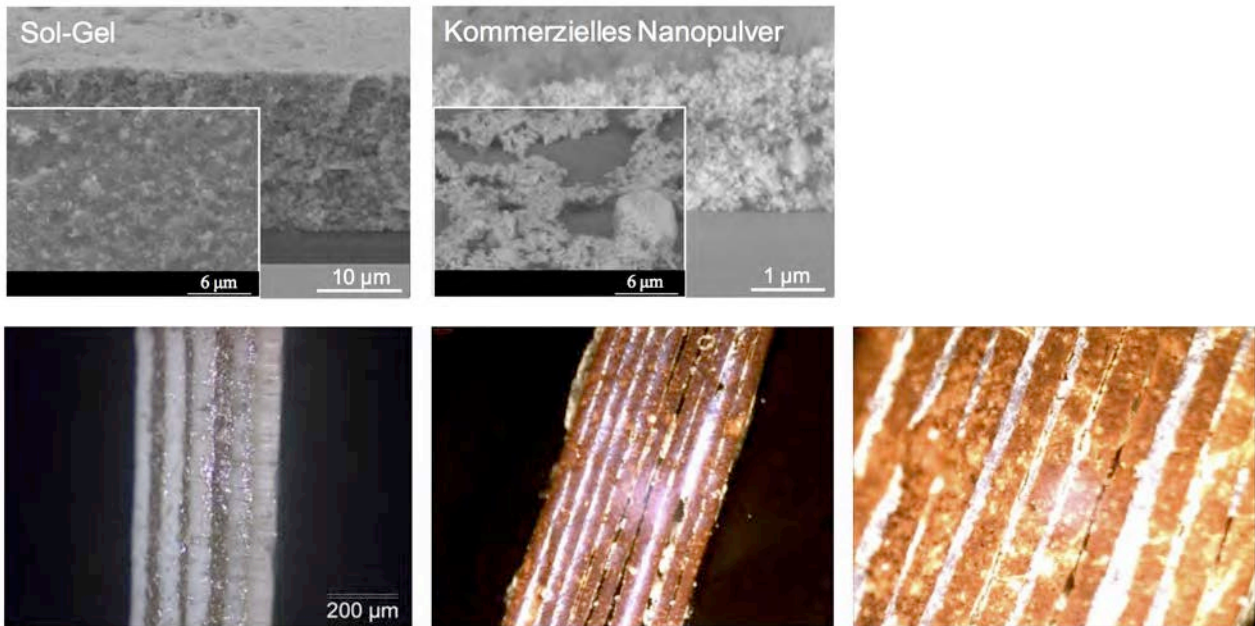


Abb. 6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Einzelschichten (*oben*) und Mehrschichten (*unten*).

In der weiteren Prozessierung wurden die Schichten mit Metallkontakten versehen und testweise verkapselt. Abb. 7 zeigt Teststrukturen mit aufgedampften Aluminiumkontakten, die 36 Einzelkondensatoren bilden, die zur elektrischen Charakterisierung benutzt wurden, und vier Testkondensatoren in einem Standard-DIL-Gehäuse.

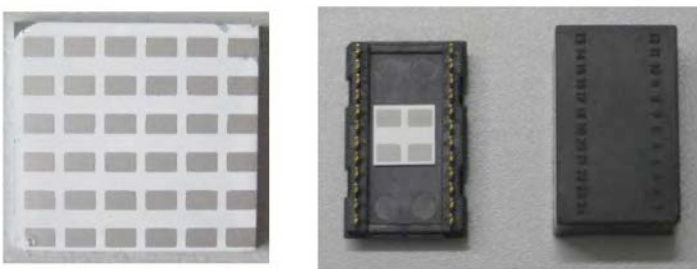


Abb. 7. Aufgedampfte Al-Kontakte für 36 Einzelkondensatoren und Testkondensatoren in einem DIL-Gehäuse

Das vollständige Prozessierungsschema im Technikum des Super-Kon-Projekts zeigt Abb. 8.

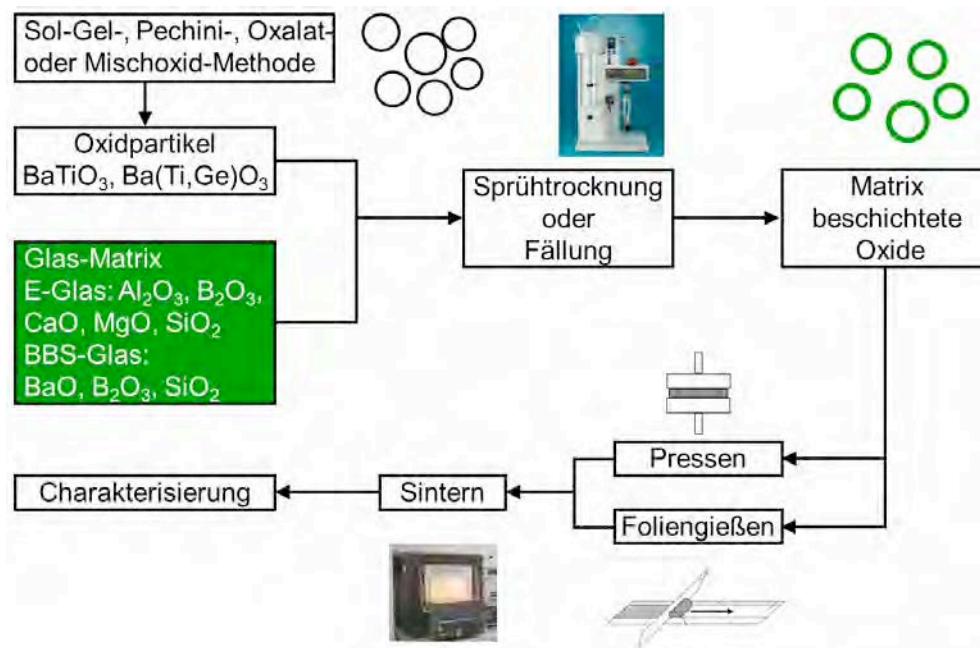


Abb. 8. Schema der chemischen Prozessführung im Technikum des Super-Kon-Projektes

Als organische Matrix kamen Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (P(VDF-HFP)) und Bisphenol-A-Polycarbonat (PC) zum Einsatz, wobei sich das PC auf Grund der Defektanfälligkeit bei der Schichtbildung als ungünstig erwiesen hat. Zur Vereinigung beider Komponenten, der hydrophilen oxidischen Nanopartikel mit der hydrophoben Polymermatrix, wurden Phosphonsäuren als *Surfactant* zur Oberflächenmodifikation der Oxidpartikel verwendet, um die Agglomeration der Partikel zu unterdrücken und eine chemische Anpassung zur Polymermatrix zu erzeugen. Insbesondere die 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzylphosphonsäure erzielte bei beiden Oxiden eine stabile Oberflächenbindung und gute Anpassung zur organischen Matrix. Im Falle des BaTiO_3 tritt bei der Oberflächenmodifikation jedoch eine Bariumphosphonat-Fremdphase auf, die im Weiteren isoliert und charakterisiert wurde, sodass der Waschprozess im Anschluss an die Oberflächenmodifikation zur Vermeidung dieser Fremdphase optimiert wurde. Komposite, die eine Bariumphosphonat-Fremdphase enthalten, kennzeichnen sich durch eine mit dem Füllgrad des Oxides steigende Permittivität. Komposite, die eine solche Fremdphase nicht enthalten, zeigen hingegen gesteigerte Leitfähigkeiten, sodass ihr Einsatz als Dielektrikum bisher nicht als sinnvoll eingeschätzt werden kann. Die untersuchten Kompositschichten entstanden zunächst durch Rotationsbeschichtung und wurden an Luft oder bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Danach erfolgte ein Übergang auf die Fertigung von Dünnschichten mittels Rakeln an einer Linearbeschichtungsanlage (Abb. 5). Die daraus hervorgegangenen Kompositschichten zeichnen sich durch eine größere Toleranz der

Zusammensetzung aus, was sich darin äußert, dass verschiedene viskose Gemische alle zu gut haftenden homogenen Schichten führten. Bei der Rotationsbeschichtung ist dafür eine sehr genau Abstimmung der Viskosität zur Erzielung homogener defektfreier Filme notwendig, die entsprechend des Füllgrades Oxides optimiert wurde. Zusätzlich dazu entstanden Bariumtitanat–P(VDF-HFP)-Komposite aus Nanopulver, welches nicht durch eine Phosphonsäure oberflächlich modifiziert wurde. Insbesondere für diese Komposit-schichten konnte eine gute Partikelverteilung und im Vergleich zu oberflächlich modifi-zierten Oxiden sogar verdoppelte Permittivität bei 1 kHz festgestellt werden. Somit erweist sich der Einsatz eines *Surfactants*, als Vermittler zwischen hydrophiler Oxidoberfläche und hydrophober Polymermatrix, eher als ineffektiv für das resultieren Bariumtitanat-Kompositmaterial. Neben Bariumtitanat wurde auch Kalziumkupfertitanat untersucht. Dazu war es zunächst nötig, geeignete *Surfactants* zu finden, die es ermöglichen die Oberfläche des $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ so zu modifizieren, dass Agglomerate vermieden werden können und eine homogene Verteilung der Partikel im Komposit zu realisieren ist. Auf ihre Fähigkeit zur Oberflächenmodifikation wurden Carbonsäuren, Silyle, Sulfonsäuren und Phosphon-säuren untersucht, wobei nur die Phosphonsäuren eine stabile Bindung zur Oberfläche ermöglichen, wie es auch schon für das BaTiO_3 bekannt war. Insbesondere die 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl-Phosphonsäure wurde in weiteren Untersuchungen eingesetzt, da hier eine gute strukturell chemische Anpassung zum viel verwendeten Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (P(VDF-HFP)) als organische Matrix vorliegt. Zur Herstellung von Kalziumkupfertitanat–Polymer-Kompositen wurden verschiedene Oxidsynthesen unter-sucht, um phasenreine sphärische Partikel zu generieren. Dazu wurden Pulver ausgehend aus einer Mischoxidsynthese, sowie über Oxalat-, Citrat-, und Lactat-Precusoren dar-gestellt, wobei das aus dem Citratprecursor hervorgegangene Pulver phasenrein vorlang und schlüssige dielektrische Eigenschaften hervorbringen konnte. Das Kalzium-kupfertitanat ausgehend von einem Citratprecursor konnte schon bei moderaten Tempera-turen von 800 °C phasenrein erhalten werden, wobei sich eine elektronenmikroskopisch poröse schwammartige Überstruktur scheinbar zusammengesinterter Partikel zeigt. Kompositschichten aus derart zusammengesinterter Partikel führten zu einer inhomogenen Schichtmorphologie, die sich durch einen Feinmahlprozess der Partikel vor der Oberflächenmodifikation optimieren lies. Zur Oberflächenummantelung diente hierbei auch die PFBPA, welche in diesem Fall keinerlei Fremdphasen hervor brachte. Der Füllgrad der Kalziumkupfertitanat–P(VDF-HFP)-Komposite wurde zwischen 10 und 50 Vol.

% variiert und zeigte wie auch schon bei Bariumtitanatkompositen einen Anstieg der Permittivität mit steigendem Oxidanteil.

Morphologie

Die Mikrostruktur der Komposite ist entscheidend für die resultierenden elektrischen Eigenschaften und damit für die erreichbare Speicherkapazität der 0–3-Komposit-Kondensatoren. Eine homogene Verteilung der Nanopartikel mit möglichst monomodaler Größenverteilung zeigte sich in durchgeführten Simulationsrechnungen mittels Finiter Elemente Methode als am Besten geeignet. Dabei sollte eine Aggregation der Nanopartikel weitgehend verhindert werden, um die mögliche Ausbildung von langreichweitigen Leitfähigkeitspfaden (Perkolation) und damit eine Verringerung der Durchbruchfeldstärke zu vermeiden (Abb. 9).

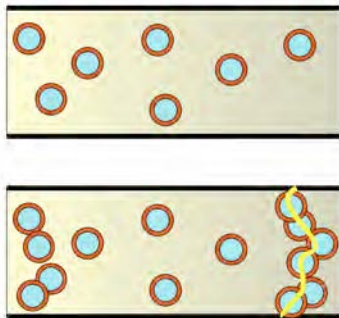


Abb. 9. Homogen verteilte Nanopartikel (oben) und Aggregation mit der möglichen Ausbildung von Leitfähigkeitspfaden (unten)

Zur Charakterisierung kamen in der Kombination von mikroskopischen, analytischen und elektrischen Verfahren zum Einsatz: Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie unter atmosphärischen Bedingungen (ESEM), energiedispersive Röntgenmikroanalyse, Transmissionselektronenmikroskopie, Barrierenstrom- und Leitfähigkeitsmessungen, Röntgendiffraktion, Raman- und IR-Absorptionsmessungen.

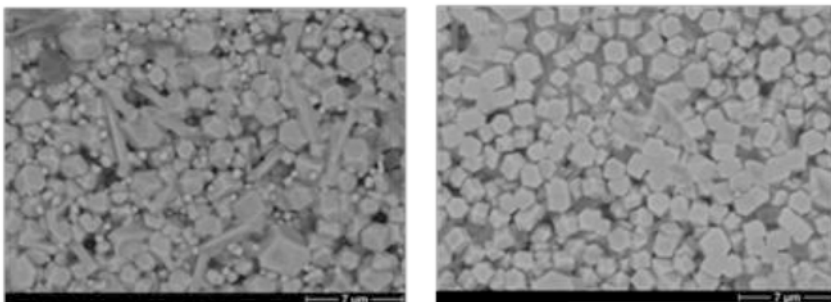


Abb. 10. Morphologie zweier Glaskomposite. *Links:* multimodale Verteilung, *rechts:* weitgehend monomodale Verteilung.

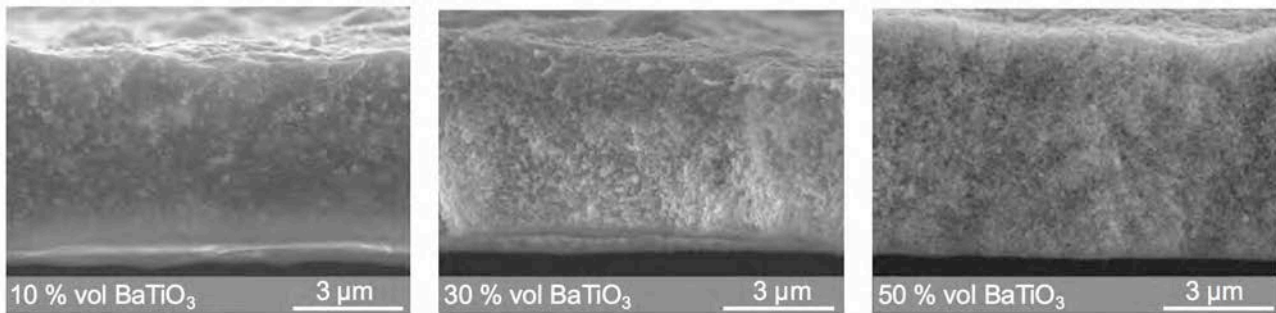


Abb. 11. Morphologie von drei verschiedenen Einzelschichten mit unterschiedlichem Füllgrad

Abb. 10 und 11 zeigen Ergebnisse von morphologischen Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie zur Homogenität in Abhängigkeit vom Füllgrad.

Im Zuge der elektronenmikroskopischen Charakterisierung stellte sich in der Tat die Agglomeration der einzelnen Nanopartikel als allgemeines Problem bei BaTiO₃-Kompositen in organischer Matrix heraus. Diese konnte weder durch geringe Füllgrade, noch durch den Einsatz zusätzlicher, dispergierend wirkender Additive vollständig unterbunden werden. Selbst bei extrem niedrigen Füllgraden von maximal 0,5 Vol.% agglomerierten die Partikel, wobei sich typisch „blumenförmige“ Cluster ausbildeten. Dies spricht dafür, dass ein vollständiges Dispergieren der Partikel mit derzeitigen Mitteln nicht zu erreichen ist. Zu klären bleibt, wie entscheidend sich die Agglomerate auf die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften des fertigen Bauteils auswirken.

Homogene Schichten ließen sich bei erwünscht hohen Füllgraden von 40 oder 50 Vol.% nur durch das Entfernen jeglicher dispergierender Medien realisieren. Komposite bestehend aus reinem BaTiO₃ und Polymer ergaben aus morphologischer Sicht die gleichmäßigsten Schichten, wobei die Partikelagglomeration auf ein Minimum reduziert werden konnte. Entgegen der Theorie hatten weder Dispergieradditive noch *Surfactants* einen positiven Einfluss auf die Verteilung der Nanopartikel in der Schicht.

Zu 0–3-Kompositen aus BaTiO₃ mit anorganischer Matrix lässt sich aus der strukturellen Charakterisierung schlussfolgern, dass aufgrund der homogenen Korngrößenverteilung und Korngrößen um 1 µm im Ausgangspulver, diejenigen, die mit der Sol–Gel-Methode synthetisiert wurden, am vielversprechendsten sind. Außerdem hat sich herausgestellt, dass BBS-Glas im Vergleich zu E-Glas die deutlich bessere Umhüllungskomponente darstellt. Die bei der Verwendung von E-Glas entstehenden kristallinen Nebenphasen wirken sich negativ auf die elektrischen Parameter des späteren Kondensators aus, womit sich die weitere Nutzung der E-Glasmatrix ausschließt. Im Gegensatz dazu zeigen die Keramiken mit BBS-Glas einen guten Umhüllungsgrad und keine Anzeichen von Fremdphasenbildung, was das große Potential der BBS-Glasmatrix

unterstützt.

Aus den strukturellen Untersuchungen an Kalziumkupfertitanat in anorganischer Matrix ist abzuleiten, dass bis auf wenige Ausnahmen homogene Korngrößenverteilungen in den einzelnen Proben auftreten, wobei die Kalziumkupfertitanat-Kristallite stets von einer amorphen Matrix umhüllt sind und so die Agglomeration unterbunden werden kann.

Das große Problem dieses Materialsystems sind die vielen Nebenphasen, die während des Sinterprozesses entstehen, sowie die Inhomogenität des Matrixmaterials. In fast allen Fällen ist eine halbleitende $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ -Phase aufgetreten, welche sich negativ auf den elektrischen Widerstand der Keramik auswirkt. Außerdem existieren Ausscheidungen von Bleiborat, wobei nicht geklärt ist, inwiefern diese Bereiche die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen.

Weiterhin ist anzumerken, dass die Matrixzusammensetzungen der einzelnen Kalziumkupfertitanat-Proben oftmals deutliche Inhomogenitäten aufweisen. Diese Inhomogenitäten führen zu Unregelmäßigkeiten in den elektrischen Eigenschaften der Matrix, d. h. eine Isolation der halbleitenden Kalziumkupfertitanat-Kristallite ist nicht vollständig gegeben und führt somit zu erhöhten elektrischen Leitfähigkeiten, was die Anwendung der Keramiken für Kondensatoren unmöglich macht.

Eine Ausnahme bildet hierbei eine Keramik mit vier Matrixbestandteilen (Si, Pb, B, Al – SPBA-Matrix). Trotz des Ausbildens einer Kupferoxidphase, lagen alle Matrixelemente homogen verteilt vor. Dies spiegelt sich in dem, im Verhältnis zu den anderen Matrices, hohen Widerstand von $9 \cdot 10^9 \Omega/\text{m}$ wider. Somit konnte nachgewiesen werden, dass die SPBA-Matrix als Umhüllungskomponente für Kalziumkupfertitanat beste Voraussetzungen bildet, ein effizientes Kondensatorsystem aufzubauen.

Charakterisierung

Die Untersuchung und Charakterisierung der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften der Kompositdielektrika erfolgten sowohl unter Wechselfeld- als auch Gleichfeldbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur, der Feuchte sowie der angelegten Spannung. Zusätzlich wurden Lade- und Entladezyklen gemessen (Abb. 12) und die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften vom Ladezustand der Kondensatoren ermittelt.

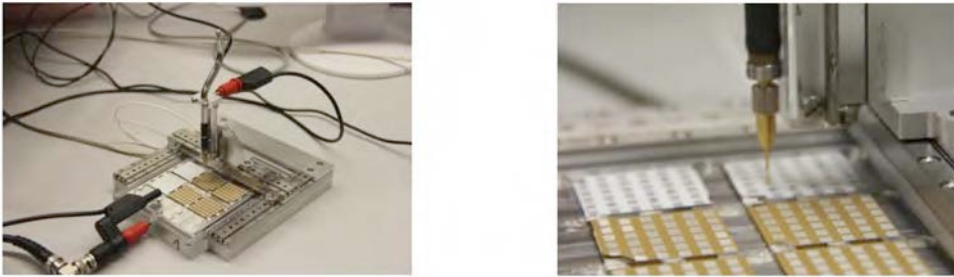


Abb. 12. Testmessungen elektrischer und dielektrischer Eigenschaften

Es konnte zunächst für die Polymerkomposite gezeigt werden, dass die Permittivität mit steigendem BaTiO₃-Anteil ansteigt. Dagegen erwies sich überraschenderweise der Einfluss der Umhüllungskomponente als nicht signifikant. Es wurden Energiedichten von bis zu 7 J cm⁻³ erreicht. Bei den Glas-Kompositen wurden Permittivitätswerte von bis zu 4 000 (bei 1 kHz) ermittelt. Abb. 13 zeigt exemplarisch Messergebnisse zur dielektrischen Funktion von BaTiO₃-Glas-Kompositen mit unterschiedlichen Matrixkomponenten.

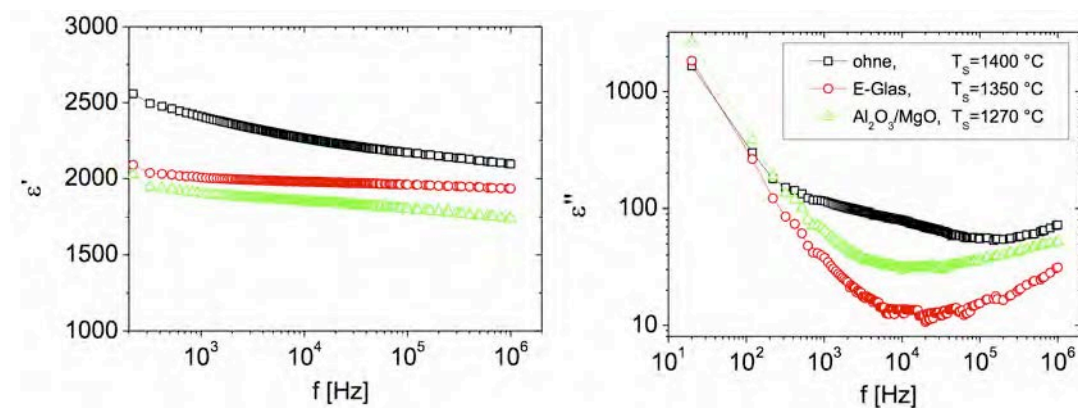


Abb. 13. Komponenten ϵ' und ϵ'' der dielektrischen Funktion von BaTiO₃-Glas-Kompositen mit unterschiedlichen Matrixkomponenten.

Aus den ermittelten strukturellen und elektrischen Eigenschaften der Kompositdielektrika konnten verschiedene, sehr gut geeignete Zusammensetzungen sowie Präparationsmethoden für die weitere Prozessierung in Kondensatorbausteinen identifiziert werden.

Zusammenfassung der erzielten Leistungsdaten des Proof of Concept in Demonstrator-kondensatoren

Für Polymer- bzw. Glaskomposite sind die erreichten Kennwerte mit Aluminiumelektroden in nachfolgender Tabelle zusammengefasst. Die erreichte höhere Durchbruchfeldstärke und die daraus resultierende hohe Energiedichte lässt mit weiteren Vorteilen in Hinblick

auf eine Dünnschichtprozessierbarkeit und ein damit mögliches *Upscaling* auf größere Flächen die Polymerkomposite auf Bariumtitanatbasis für die weitere Umsetzung in Kondensatormodule als die aussichtsreichste Variante erscheinen.

Im Verlaufe des Projektes wurden eine Vielzahl von Proben zur Energiespeicherung untersucht. Es wurden gegenüber dem Projektbeginn deutliche Verbesserungen hinsichtlich der erreichbaren Werte für die Energiedichte erzielt. Es konnte jedoch kein Material identifiziert werden, das in allen untersuchten Eigenschaften deutlich besser als alle anderen Materialien war. Die Kondensatoren in Tablettenform waren hinsichtlich der Eigenentladung durch Gleichstromleitfähigkeit den Filmkondensatoren überlegen, auch wenn sie nur deutlich geringere Energiedichten erzielten. Ein Energiespeicher soll aber Energie über einen längeren Zeitraum speichern können, so dass ein Optimum je nach spezieller Anwendung definiert werden muss.

Es gibt Anzeichen, dass mit einer weiteren Optimierung der Herstellung die nutzbare Energiedichte der Kondensatoren in Tablettenform noch um einen Faktor in der Größenordnung von 10 erhöht werden kann, was sie in die Region der Filmkondensatoren bringen würde. Der beste Wert der erreichten Energiedichte liegt für Polymerkomposite auf Bariumtitanatbasis bei 7 J cm^{-3} , was ca. $0,5 \text{ Wh/kg}$ entspricht.

Tab. 1. Kennwerte der Demonstrator-Kondensatoren

| | Polymerkomposite | Glaskomposite |
|--|-------------------------|--|
| Nanopartikel | BaTiO ₃ | Ba(Ti,Ge)O ₃ |
| Matrixmaterial | P(VDF-HFP) | BBS-Glas |
| maximale Permittivität (1 kHz) | 57 | 4 000 |
| maximale Durchbruchfeldstärke (V/μm) | 164 | 1,7 (max. angelegte Feldstärke im Experiment) |
| max. Energiedichte (J cm ⁻³) | 6,7 | 1,15 |

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Laut Verwendungsnachweis zum Vorhaben sind folgende Positionen realisiert worden:

| | | |
|------|--------------|--|
| 0812 | 905.249,97 € | Personalausgaben für Wissenschaftler |
| 0822 | 96.229,45 € | Ausgaben für wissenschaftliche Hilfskräfte |
| 0831 | 2.133,23 € | Gegenstände bis 410 € |
| 0835 | 68.514,25 € | Vergabe von Aufträgen |

| | | |
|------|--------------|-----------------------|
| 0843 | 105.401,08 € | Verbrauchsmaterialien |
| 0846 | 20.309,40 € | Dienstreisen |
| 0850 | 285.144,08 € | Geräte |

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Bearbeitung der Aufgabenstellung erforderte die abgestimmte Aktion in drei Arbeitsgruppen, die sich den gestellten Schwerpunkten der chemischen Synthese, der Kontaktierung und Dünnfilmprozessierung, sowie der strukturellen und elektrischen Charakterisierung widmeten.

Der Charakter eines wissenschaftlichen Vorprojekts mit hohen Anforderungen an Herstellung, Prozessierung und Charakterisierung bedurfte der Bearbeitung einer großen Zahl von möglichen Materialvarianten, der Auswahl geeigneter Dünnfilmprozessierungstechniken, die Entwicklung von Kontaktierungsverfahren, sowie erste Schritte in einer Aufbau- und Verbindungstechnik und die Realisierung von Charakterisierungsverfahren, die einen großen Probendurchsatz ermöglichen. Die wissenschaftlich-technischen Herausforderungen des *Super-Kon*-Projekts lagen in der Demonstration der herausragenden Materialeigenschaften von 0–3-Kompositen und der Realisierung von Testmodulen. In dieser frühen Phase der Realisierung von Schichten und Labormustern war eine direkte Finanzierung durch Industrieunternehmen nicht gegeben.

4. Voraussichtlicher Nutzen

Die Entwicklung verschiedener Speichertechnologien spielt für den Ausbau der regenerativen Energien eine Schlüsselrolle. Das Projekt *Super-Kon* widmete sich im Rahmen des ForMaT-Programmes des BMBF der Entwicklung eines neuartigen kapazitiven Speichersystems, das neben vorhandenen Speicherlösungen spezifische Vorteile besitzt. Zunächst zeichnen sich Kondensatoren aufgrund ihres physikalischen Wirkprinzips der reinen Ladungsspeicherung dadurch aus, dass außerordentlich hohe Leistungsdichten erreicht werden, die elektrochemisch arbeitende Speicher grundsätzlich nicht erreichen können. Spezifische Anwendungen, die auf hohe Leistungsdichten abzielen sind z. B. mobile elektronische Geräte mit der Möglichkeit sie sehr schnell laden zu können, die Netzstabilisierung im Sekundenbereich und darunter oder die Rekuperation von Antriebsenergie in Fahrzeugen. Weitere Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich für die Energieversorgung autarker Sensorsysteme (u. a. für längere Zeiträume an

unzugänglichen Bereichen) bzw. die Speicherung von Elektroenergie in Photovoltaik- oder Windkraftanlagen.

Neben mechanischen, thermischen und chemischen Speichern spielen kapazitive Speicher aufgrund ihrer großen Flexibilität eine herausgehobene Rolle. Im Projekt *Super-Kon* wurden Kondensatoren mit neuartigen 0–3-Kompositdielektrika zur Anwendung als Energiespeicher entwickelt. Diese Kompositmaterialien bestehen aus oberflächenmodifizierten Nanopartikeln keramischer Materialien, die in eine Glas- bzw. Polymermatrix eingebettet werden. Durch diese Kombination werden die positiven Eigenschaften der Einzelmaterialien (hohe Permittivitäten, hohe Durchbruchfeldstärken und dadurch hohe Energiedichten) vereint und gleichzeitig wird eine gute Prozessierbarkeit der Materialien erreicht. Kondensatoren auf Basis von 0–3-Kompositdielektrika mit optimierten Eigenschaften besitzen folgende Vorteile: Robustheit, keine nennenswerte Alterung, sehr hohe Lebensdauer, hohe Ladespannungen, thermische und chemische Stabilität, schnelle Lade- und Entladezyklen, ökologische Unbedenklichkeit und hoher Wirkungsgrad.

Speichermodule aus Kompositkondensatoren haben den Vorteil, dass eine Anpassung an unterschiedlichste Anforderungen möglich ist. In der Zukunft erscheint die Entwicklung eines Hybridspeichers in der Verbindung eines Kondensatormoduls mit einem geeigneten Akkumulator realisierbar, um die Vorteile einer sehr hohen Leistungsdichte mit einer hohen Energiedichte miteinander zu kombinieren. Die Entwicklung eines Modulsystems unterstützt die Übertragung der Ergebnisse in weitere Branchen, wie die Photovoltaik, Elektromobilität, Medizintechnik oder mobile Elektronik.

Bisher bestand der hauptsächlichste Nachteil von Kondensatoren in den geringen speicherbaren elektrischen Energiemengen. Das *Super-Kon*-Projekt hat gezeigt, dass mit geeigneten Materialkombinationen in 0–3-Kompositen weitaus höhere Energiedichten als in konventionellen Systemen möglich sind. Daraus werden zwar keine direkten Konkurrenzprodukte zu herkömmlichen Akkumulatoren als Energiespeicher zu erwarten sein. Andererseits gibt es eine Reihe von Anwendungen, die kritisch für die Nachteile von elektrochemischen Akkumulatoren sind (Zyklusfestigkeit, Lebensdauer, Temperaturbeständigkeit u. a.), die mit solchen Kondensatoren bedient werden können, wie mit den innerhalb des *Super-Kon*-Projekts als Demonstratorlösung gezeigten. Die Verwendung von anorganischen Nanokompositen als Dielektrikum aus der eigenen Syntheselinie stellt dabei ein Alleinstellungsmerkmal des Projektes dar.

Die prognostizierbaren Vorteile der Kondensatoren auf Basis der 0–3-Komposite wie Sicherheit, ökologische Unbedenklichkeit (die verwendeten Materialien sind toxikolo-

gisch sowie sicherheitstechnisch unbedenklich und als Rohstoffe im ausreichenden Maß vorhanden), hohe Lebensdauer, schnelle Lade-/Entladezyklen und hohe thermische Stabilität (mit einer daraus resultierenden beständigen Leistungsfähigkeit auch bei starken Temperaturschwankungen) ohne externe Kühleinrichtungen bieten einen entscheidenden Mehrwert gegenüber bisher eingesetzten Technologien. Geringe Herstellungskosten, niedrige Wartungskosten und Verschleißfreiheit bieten für den Aufbau des Produktes und im Hinblick auf die zukünftige Kostenstruktur weitere Vorteile, die dem Endanwender zugute kommen. Die Projektarbeiten haben sowohl aus technischer als auch betriebswirtschaftlicher Sicht gezeigt, dass ein beträchtliches Marktpotential zur Speicherung erneuerbarer Energien (insbesondere als Kurzzeitspeicher für Wind- und Solarenergie), aber auch für Anwendungen im Bereich der mobilen Elektronik, der Medizintechnik, des *Energy Harvestings* etc. besteht. Die avisierte Modularisierbarkeit der Kondensatoren mit einer hohen Flexibilität in der zu speichernden Energiemenge stellt eine ideale Grundlage für eine anpassungsfähige Verwertung dar. Damit wird ebenfalls eine Risikominimierung bezüglich des wirtschaftlichen Erfolgs erreicht, indem verschiedene Zwischenstufen der Entwicklungen bereits kommerziell genutzt werden können. Auf diesem Wege kann zudem der geringen Risikobereitschaft von Industrie und Wirtschaft wirksam begegnet werden, indem die Anwendbarkeit und das Potential der Kondensatormodule zunächst in Zwischenschritten genutzt werden kann. Die optimale Strategie der wirtschaftlichen Verwertung stellt sich auf der Grundlage der dargestellten physikalischen, technischen und betriebswirtschaftlichen Eigenschaften der Kondensatoren mit 0–3-Komposit-Dielektrika als mehrstufiger Prozess dar. Ausgehend von der Speicherung von Energiekleinstmengen und dem Nachweis der Anwendbarkeit des neuen Speichers für erste industriellen Anwendungsfelder (z. B. für ein elektronisches Sensorbauteil mit drahtloser Signalübertragung) soll eine schrittweise Skalierung zu höheren Energiemengen und der Erschließung adäquater Anwendungsfelder bis hin zu sehr großen Farmen von Speichermodulen erfolgen, die letztlich für die Speicherung von Windenergie geeignet sein werden. Die schrittweise Weiterentwicklung von Speicherbausteinen zu Modulen und Modulfarmen zeigt die in Abb. 14 dargestellte Wertschöpfungskette. Jeder Entwicklungsschritt baut einerseits auf den vorhergehenden Stufen auf, muss jedoch andererseits auch separat optimiert und angepasst werden. Die obere Reihe in Abb. 14 stellt den erreichten Entwicklungsstand (*Proof of principle*) zum Ende des ForMaT-Projektes dar, die untere Reihe den Übergang zu vermarktungsfähigen Produkten.

Durch den modularen Aufbau und die adaptierbaren Herstellungsschritte wird es möglich sein, Speichermodule unterschiedlichster Leistungsdaten zu fertigen. Dieses ist für das geplante *Upscaling* der Module bis hin zu Speichern fluktuierender erneuerbarer Energien aus Wind und Sonne unbedingt erforderlich. Für das Gebiet der weiteren Technologieentwicklung sowie der Überführung in kommerziell anwendbare Produkte werden bestehende Kontakte zu regionalen mittelständischen Unternehmen und Forschungseinrichtungen ausgebaut. Mit der MABA-Spezialmaschinen GmbH Wolfen wird ausgehend von der bisherigen Kooperation die Beschichtung von größeren Flächen (~ m²; im eigenen Labor- bzw. Technikumsmaßstab werden nur bis zu einigen 100 cm² erzielt) erprobt.

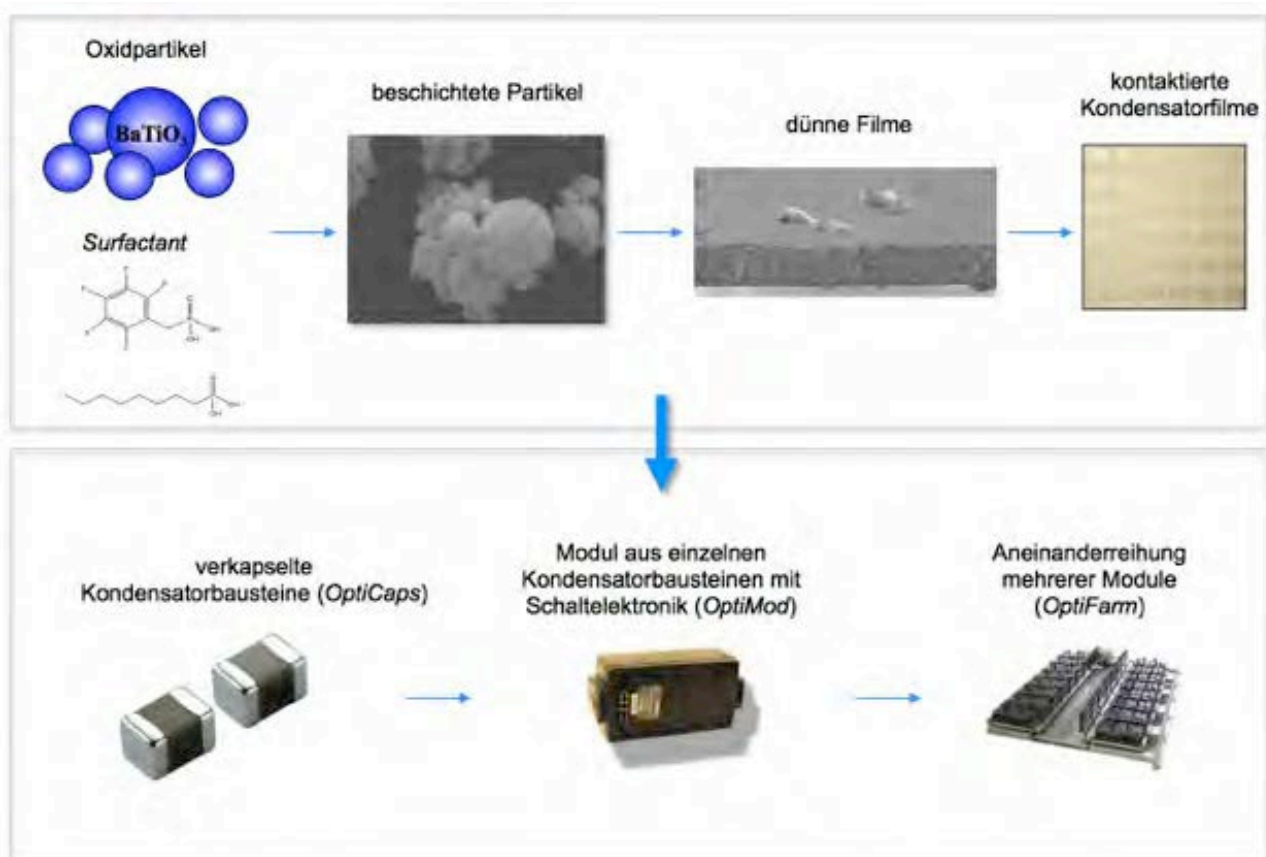


Abb. 14. Wertschöpfungskette von den Ausgangschemikalien bis zu verschalteten Modulen mit Nanokompositkondensatoren. Die untere Reihe repräsentiert den zu Übergang vom ForMaT-Projekt mit dem gezeigten *Proof-of-Principle* in Richtung zu anwendbaren Bauteilen. (Die gezeigten Bilder sind nur exemplarisch.)

Bei der Optimierung der Filmeigenschaften, insbesondere in Hinblick auf Spannungsfestigkeit und der Analyse lokaler Durchbrüche setzen wir auf die Fortsetzung der Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle. Zur Erprobung

und Bewertung der Möglichkeiten zur Aufbau- und Verbindungstechnik wurden Kontakte zur TEPROSA GmbH Barleben angebahnt. Für die Evaluation der Umweltverträglichkeit und der Durchführung von Bauelemente-Stresstests sollen Untersuchungen an der Hörmann IMG GmbH Nordhausen weitergeführt werden.

Das avisierte schrittweise Upscaling zeigte bereits die *Technologie-Roadmap* in Abb. 2 auf, wo die geplanten Entwicklungsschritte und mögliche Einsatzgebiete der Nanokompositkondensatoren exemplarisch für die nächsten Jahre dargestellt sind. Das Potential unserer Kondensatoren liegt in der weiteren Verbesserung der Nanokomposit-Schichteigenschaften aus dem wachsenden *Know-How* über Material und Aufbau. Um die nach Abschluss der ForMaT-Förderperiode angestrebte weitere Erhöhung der speicherbaren Energiemenge erreichen zu können, sind Anschlussprojekte auf verschiedenen Ebenen zwingend erforderlich. So hat das *Super-Kon*-Projektteam einen Antrag auf Förderung im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme „Validierung des Innovationspotenzials wissenschaftlicher Forschung – VIP“ gestellt. Wir beteiligen uns mit unseren Nanokompositkondensatoren am Initialkonsortium „Batterie 2.0“ in einem Antrag zur Zwanzig20-Initiative. Darüber hinaus verfolgen wir die Initiierung von Industrieprojekten. Die langjährigen Beziehungen zur Micropelt GmbH, zur TEC COM GmbH und zur HighTech Consulting Halle soll zur Bewertung der Möglichkeiten der Integration in thermoelektrischen *Energy-Harvesting*- bzw. Sensorbauteilen genutzt werden. Mit der BMW Peugeot Citroën Electrification GmbH München und der TEPROSA GmbH werden mögliche Automotive-Anwendungen bewertet. Die bestehende Verzahnung aus gemeinsamen Photovoltaikprojekten mit dem Netzwerk Solarvalley Mitteldeutschland e. V. und der SolarWorld Innovations Freiberg wird herangezogen, um Energiespeicheranwendungen in der Solarbranche zu identifizieren. Weitergehende Erkenntnisse zur Berücksichtigung der Anforderungen der Windenergienutzung werden von den in der ForMaT-Projektlaufzeit aufgebauten Beziehungen zum Cluster Erneuerbare Energien Sachsen-Anhalt eingebracht. Die mit den Innovationsworkshops aufgebauten Kontakte zur Universität Erlangen–Nürnberg (Prof. Roosen), zur Fachhochschule Jena (Prof. Ploss), zur Universität Jena (Prof. Kremer) und zur TU Braunschweig (Prof. Garnweitner) werden ausgebaut, um Beiträge zur Evaluierung der Beschichtung großer Flächen, bzw. der Optimierung von Kompositmaterialien und Elektrodenstrukturen zu erhalten. Die genannten Partner haben Interesse zur Initiierung eines Verbundprojektes zur Lösung aufgekommener grundlegender wissenschaftlicher Problemstellungen gezeigt, das höchstwahrscheinlich bei der DFG beantragt wird.

Als eine wichtige Komponente der Verwertungsstrategie wird die Ausgründung eines *Start-up*-Unternehmens nachdrücklich verfolgt. Die Basis dafür wird gegenwärtig im Rahmen einer Gründerwerkstatt „Nanowerkstoffe (NanoWerk)“ geschaffen. In diesem Vorhaben der MLU gemeinsam mit der Univations GmbH geht es darum, das vorhandene Potential der Grundlagenforschung auf dem Gebiet der nanostrukturierten Materialien in Verbindung mit der Kompetenz in der Förderung von Innovationen und Ausgründungen aus der Wissenschaft nutzbar zu machen für die Unterstützung von neuen *Spin-off*-Unternehmen in Bereich der neuen Werkstoffe/Nanotechnologie. Die Gründerwerkstatt Nanowerkstoffe wird durch zwei miteinander eng verbundene Bereiche gebildet: ein Nanotechnologielabor und ein *Business Development Center*. Die Verwertungsmöglichkeiten im Anwendungsbereich der Kompositmaterialien zur Energiespeicherung spielen eine herausgehobene Rolle in dieser Gründerwerkstatt.

5. Bekannt gewordener Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens

Die innerhalb der Projektlaufzeit durchgeführten Innovationsworkshops hatten u. a. das Ziel, die Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen kennenzulernen. Demselben Zweck dienten auch eine Reihe von Konferenzbesuchen. Es zeigte sich, dass Kondensatorlösungen zur Energiespeicherungen innerhalb der Projektlaufzeit zwar von Grundlagenseite bearbeitet werden, die Umsetzung in vermarktungsfähige Lösungen aber ausschließlich mit Doppelschichtkondensatoren verfolgt wurde (z. B. von den Firmen Fischle, WIMA).

Parallel zu unseren Arbeiten gab es einige Veröffentlichungen zu Keramik–Polymer-Kompositen, die im wesentlichen aber keine neuen Erkenntnisse über unseren Wissensstand hinaus lieferten². Die Patentierungssituation zeigte sich gegenüber der Ausgangslage unverändert.

6. Veröffentlichungen

- C. Ehrhardt, C. Fettkenhauer, J. Glenneberg, W. Münchgesang, C. Pientschke, T. Grossmann, M. Zenkner, G. Wagner, H. S. Leipner, A. Buchsteiner, M. Diestelhorst, S. Lemm, H. Beige, S. G. Ebbinghaus: *BaTiO₃-P(VDF-HFP) Nanocomposite Dielectrics – Influence of Surface Modification and Dispersion Additives*. Mater. Sci. Eng. B. **178** (2013) 881.

² z. B. K. Yu *et al.*: J. Appl. Phys. **113** (2013) 03410; B.-H. Fan *et al.*: Appl. Phys. Lett. **100** (2012) 012903; T. Hanemann *et al.*: Microsystem Technol. **17** (2011) 195; S. Krohns *et al.*: Nature Mater. **10** (2011) 899; Q. Wang, L. Zhu: J. Polymer Sci. B **49** (2011) 142; T. Schneller *et al.*: J. Mater. Chem. **21** (2011) 7953; S. Yoon *et al.*: J. Eur. Cer. Soc. **31** (2011) 1723; M. Spreitzer, D. Suvorov: J. Am. Cer. Soc. **94** (2011) 1.

- C. Pientschke: *Numerische Untersuchungen zur Verteilung von Feldgrößen in piezoelektrischen Fasern und inhomogenen Dielektrika*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg (2013).
- O. V. Malyshkina, A. A. Movchikova, K. Penzov, M. Shashkov, R. Steinhausen, H. T. Langhammer, H. Beige: *The Polarization Distribution in BTS Ceramics with Different Tin Concentration Profile*. *Ferroelectr.* **429** (2012) 110.
- C. Fettkenhauer: *CaCu₃Ti₄O₁₂/P(VDF-HFP)-Kompositschichten: Herstellung, Struktur und dielektrische Eigenschaften*. Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg (2012).
- M. Below: *Untersuchung an neuartigen Kondensatoren zur Energiespeicherung von 0–3-Kompositen*. Bachelorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg (2012).
- A. Buchsteiner, M. Zenkner, T. Großmann, C. Ehrhardt, M. Diestelhorst, S. Lemm, W. Münchgesang, C. Pientschke, J. Glenneberg, H. Beige, S. G. Ebbinghaus, H. S. Leipner: *Investigation of 0–3 composites for novel capacitors and energy storage*. *Proc. SPIE* **8102** (2011) 81021A.
- C. Pientschke, R. Steinhausen, S. Kern, H. Beige: *Modelling of the measured longitudinal piezoelectric coefficient of single ceramic fibres with annular electrodes*. *Smart Mater. Struct.* **20** (2011) 2011.
- M. Zenkner: *Synthese und Charakterisierung polykristalliner und keramischer Proben von BaTiO₃–BaSnO₃–BaGeO₃*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg (2011).
- P. Fiorenza, V. Raineri, S. G. Ebbinghaus, R. Lo Nigro: *CaCu₃Ti₄O₁₂ Single Crystals: Insights on Growth from Nanoscopic Investigation*. *Cryst. Eng. Comm.* **13** (2011) 3900.
- M. Zenkner, R. Köferstein, S. G. Ebbinghaus, L. Jäger: *The Influence of BaGeO₃ on the Properties of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ Ceramics on the Basis of Sol–Gel Powders*. *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 2456.
- C. Ehrhardt, B. Fuhrmann, M. Diestelhorst, S. G. Ebbinghaus: *BaTiO₃–polymer composites*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636** (2010) 2114.
- P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. G. Ebbinghaus, A. Reller, A. Loidl: *Colossal dielectric constants in transition-metal oxides*. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **180** (2010) 61.

- R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, S. G. Ebbinghaus: *Phase Transition and Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics Containing 10 mol% BaGeO₃*. Chem. Phys. **119** (2010) 118.
- R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, T. Müller, S. G. Ebbinghaus: *The Influence of the Additive BaGeO₃ on BaTiO₃ Ceramics*. J. Eur. Cer. Soc. **30** (2010) 1419.
- J. Sebald, S. Krohns, P. Lunkenheimer, S. G. Ebbinghaus, S. Riegg, A. Reller, A. Loidl: *Colossal Dielectric Constants: A Common Phenomenon in CaCu₃Ti₄O₁₂ related Material*. Sol. State Commun. **150** (2010) 857.
- R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, F. J. García García, S. G. Ebbinghaus: *Synthesis and Sintering of Nano-Sized BaSnO₃ Powders Containing BaGeO₃*. J. Mater. Sci. **45** (2010) 3784.
- S. G. Ebbinghaus, S. Riegg, T. Götzfried, A. Reller: *Co-operative and Frustration Effects in Novel Perovskite-Related Phases*. Eur. Phys. J. Spec. Top. **180** (2010) 91.
- R. Köferstein, L. Jäger, S. G. Ebbinghaus: *Sintering Behaviour of Fine-grained BaCeO₃ Powder Obtained from a Co-Precipitation Method*. J. Mater. Sci. **45** (2010) 6521.
- O. V. Malyschkina, A. A. Movchikova, K. N. Penzov, R. Steinhausen, H. T. Langhammer, H. Beige: *Investigation of Thermal and Dielectric Properties of Tin-Doped Piezoelectric Ceramics Based on Barium Titanate*. Phys. Sol. State **52** (2010) 121.
- K. Barz, M. Diestelhorst, H. Beige: *Amplitude Frequency Characteristics of Ferroelectric Thin Film Structures*. Ferroelectr. **396** (2010) 27.