

Polyoxometallate als Aktivmaterial in Lithium-Ionen Batterien

-

Untersuchung der Hybridisierung mit Aktivkohle und Optimierung der Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Georg-Maximilian Bosch

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
2. Referentin: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2021

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 09.06.2021

Georg-Maximilian Bosch

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Arbeit unterstützt und zum Gelingen beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung dieser Arbeit im Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS) und seine stetige Unterstützung mit all seiner Erfahrung. Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Annie Powell für die Übernahme und das Erstellen des Zweitgutachtens.

Einen ebenso großen herzlichen Dank möchte ich meiner Betreuerin Dr. Sonia Dsoke aussprechen, die mich mit einer positiven Einstellung und neuen Anregungen in zahlreichen Diskussionen beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt hat. Vielen Dank auch für das familiäre Klima in der Gruppe und das Vertrauen.

Des Weiteren möchte ich allen danken, die mich durch Messungen und Auswertungen, aber auch Diskussionen mit Ihrer Hilfe unterstützt haben. Liuda Mereacre möchte ich für das Messen von Proben mittels Thermogravimetrie und Raman-Spektroskopie sowie für die stetige Hilfe bei technischen Fragen danken. Bei Dr. Angelina Sarapulova möchte ich mich für die Hilfe bei der Auswertung von Röntgenbeugungsmessungen und die vielen fachlichen und tiefen Diskussionen bedanken. Ebenso geht ein großer Dank an Dr. Qiang Fu für die fachlichen Diskussionen. Dr. Noha Sabi und Hannes Radinger möchte ich für das Messen von FTIR- und Raman-Spektren danken. Dr. Susana Darma, Udo Geckle und Dr. Kristina Pfeifer möchte ich für das Vermessen von Proben mit Hilfe der TGA, HT-XRD und REM danken. Dem Deutschen Elektronensynchrotron DESY danke ich für die Zuteilung von Strahlzeit, den Verantwortlichen der PETRA-III-Beamline P02.1 für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Messungen.

Ein großer Dank geht auch an Prof. Pawel Kulesza und Dr. Magdalena Skunik-Nuckowska von der Universität Warschau in Polen für das Ermöglichen eines Forschungsaufenthalts in ihrem Labor. Dr. Jon Ajuria, Dr. Maria Arnaiz und Dr. Daniel Carriazo vom CIC Energigune in Spanien danke ich ebenso für die Möglichkeit des Forschungsaufenthaltes und die Bereitstellung dort hergestellter Materialien, die zu dieser Arbeit beigetragen haben. Ich möchte mich in diesem Zusammenhang auch bei allen anderen Mitarbeitern von CIC EnergiGUNE bedanken, mit denen ich in dieser Zeit zusammenarbeiten durfte. Ebenso geht ein großer Dank an das Karlsruher House of Young Scientists (KHYS), wodurch diese Forschungsaufenthalte in Warschau und Vitoria finanziert wurden. Ich danke zudem den Studierenden Patrick Treffehn, Michaela Sassadeck, Ilona Wagner und Sandra Schrade für die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Für die Hilfe bei allen anfallenden administrativen und organisatorischen Fragen bedanke ich mich sehr bei Almut Kriese. Ein Dank geht auch an Dr. Johannes Schnaidt für die administrative Begleitung meiner Teilnahme an der Graduierten Schule „Electrochemical Energy Storage“ (GS-EES).

Ich möchte dem gesamten IAM-ESS für die schöne und fruchtbare Zeit danken, die ich zusammen mit allen erlebt habe. Besonders möchte ich Julian Hansen danken, der mir eine sehr große Hilfe war und mich bei vielen technischen Fragen unterstützt hat. Ebenso danke ich Dr. Björn Schwarz und Dr. Andy Fiedler für die große Unterstützung und die fachlichen Diskussionen meiner Arbeit.

Ebenso geht ein großer Dank an meine Freunde außerhalb des Instituts für die Unterstützung, den Spaß und viel Motivation.

Einen besonderen Dank möchte ich meinen Eltern aussprechen, die mich auf meinem ganzen Weg durch das Studium und die Promotion begleitet und unterstützt haben. Ebenso danke ich meinem Bruder, meiner Familie und meiner Freundin Jessica Pfisterer für die schöne Zeit, die Motivation und das Vertrauen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
1. Einleitung.....	4
1.1. Hintergrund der Forschung	4
1.2. Motivation und Zielsetzung	5
1.3. Aufbau der Dissertation	6
2. Grundlagen und Literatur	7
2.1. Lithium-Ionen-Batterie	7
2.1.1. Funktionsprinzip.....	7
2.1.2. Kathode	8
2.1.3. Anode	8
2.1.4. Elektrolyt.....	9
2.1.5. Herausforderungen	9
2.2. Superkondensatoren	10
2.2.1. Funktionsprinzip.....	10
2.2.2. Elektrodenmaterialien	10
2.2.3. Elektrolyt.....	11
2.2.4. Herausforderung.....	11
2.3. Polyoxometallat	12
2.3.1. Eigenschaften	12
2.4. Hybridmaterial	14
2.4.1. Hybridisierungsmethoden	15
2.5. Elektrochemische Techniken	17
3. Experimentelle Untersuchung	20
3.1. Chemikalien	20
3.2. Analysemethoden.....	20
3.2.1. Thermogravimetrische Analyse	20
3.2.2. Röntgendiffraktometrie	20
3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	21
3.2.4. Infrarotspektroskopie.....	21
3.2.5. BET-Messung.....	22
3.3. Elektrochemische Untersuchung.....	22
3.3.1. Herstellung der Arbeitselektrode.....	22
3.3.2. Herstellung Gegenelektrode aus Aktivkohle für das wässrige System	23
3.3.3. Herstellung des wässrigen Elektrolyten	23
3.3.4. Zellpräparation einer Testzelle mit Hybridmaterial für das wässrige System.....	23

3.3.5. Zellpräparation einer Testzelle mit POM für das organische System	24
3.3.6. Elektrochemische Analysemethoden.....	25
3.4. Hybridisierungsmethoden von POM mit Aktivkohle	25
3.4.1. Hybridisierung mit Ultraschallbehandlung der Dispersion	25
3.4.2. Hybridisierung durch Rühren/ Mixen der Dispersion	25
3.4.3. Funktionalisierung der Aktivkohle zur Hybridisierung mit POM.....	26
3.4.4. Herstellung des mikroporösen Kohlenstoffs durch alkalische Aktivierung	26
3.4.5. Hybridisierung mit Vakuumbehandlung der Aktivkohle	27
3.5. Modifizierung der POM-Löslichkeit.....	27
4. Ergebnisse und Diskussion.....	28
4.1. Hybridisierung von POM mit Aktivkohle.....	28
4.1.1. Untersuchungen zur Hybridisierungsmethode	28
4.1.1.1. Hybridisierung von Aktivkohle mit HSiW	29
4.1.1.2. Hybridisierung von Aktivkohle mit HPMo und HPW	35
4.1.1.3. Einfluss von funktionellen Oberflächengruppen der Aktivkohle.....	37
4.1.1.4. Validierung der Hybridisierungsmethoden	38
4.1.2. Elektrochemische Untersuchung der Hybridmaterialien.....	40
4.1.2.1. Stabilitätsfensterbestimmung der Aktivkohleelektrode im wässrigen System.....	40
4.1.2.2. Elektrochemische Charakterisierung von AC-HPMo im wässrigen System	43
4.1.2.3. Elektrochemische Charakterisierung von AC-HSiW im wässrigen System.....	50
4.1.2.4. Elektrochemische Charakterisierung von AC-HPW im wässrigen System	52
4.1.2.5. Stabilitätsfenster und Zyklenstabilität im organischen System.....	54
4.1.3. Zwischenergebnis zur Hybridisierung und elektrochemischen Untersuchung	57
4.2. Strategie zur Verbesserung der Hybridmaterial- und POM-Eigenschaften	59
4.2.1. Optimierung der Hybridisierung	59
4.2.1.1. Synthese von Aktivkohle mit definierter Porengröße	60
4.2.1.2. Hybridisierung von HPW mit der hergestellten Aktivkohle	62
4.2.1.3. Hybridisierung von Aktivkohle mit POM im Vakuum.....	64
4.2.1.4. Elektrochemische Untersuchung	67
4.2.2. Modifizierung der POM-Eigenschaften und Verbesserung der Zyklenstabilität im org. Medium	73
4.2.2.1. Verbesserung der Zyklenstabilität in organischem Elektrolyt	74
4.2.2.2. <i>Post mortem</i> Charakterisierung	77
4.2.2.3. Elektrodenoptimierung und elektrochemische Untersuchung.....	79
4.2.3. Kapitelzusammenfassung	82
5. Schlussfolgerung	84
6. Literatur	86

7. Anhang.....	91
8. Abkürzungsverzeichnis	93
9. Symbole und Konstanten.....	96
10. Abbildungsverzeichnis	97
11. Tabellenverzeichnis	101
12. Wissenschaftliche Beiträge.....	102

Zusammenfassung

Der stetig steigende Bedarf an wiederaufladbaren Energiespeichern mit Fokus auf klassische Lithium-Ionen-Batterien lässt in absehbarer Zeit deren Komponenten knapp werden. Daher ist es nötig, neue Materialien zu erforschen, die zusätzlich als Batteriematerial eingesetzt werden können und in Zukunft eine größere Flexibilität bei der Materialauswahl für die elektrochemische Speicherung von Energie ermöglichen.

Diese Arbeit betrachtet die Kombination zweier, für die Energiespeicherung sehr attraktiven Stoffe, Polyoxometallate (POM) und Aktivkohle, in einem Hybridmaterial und deren Verwendung als elektrochemischer Energiespeicher.

Polyoxometallate sind für ihre herausragenden elektrochemischen Eigenschaften bekannt und werden auch als molekulare „Elektronenschwämme“ bezeichnet, fanden bisher aber aufgrund ihrer hohen Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln kaum Anwendung als Elektrodenmaterial. Aktivkohle ist ein gängiges Elektrodenmaterial für Superkondensatoren und bietet eine herausragend große spezifische Oberfläche, sowie gute Adsorptionseigenschaften. Werden beide kombiniert, können die Redoxreaktionen der Polyoxometallate durch Adsorption der Cluster auf der Aktivkohleoberfläche als Elektrodenmaterial nutzbar gemacht und in einem Batterie-Superkondensator-Hybridmaterial vereint werden. Für eine bestmögliche Verbindung dieser beiden Stoffe ist es daher nötig, sich mit der Hybridisierung auseinanderzusetzen. Es werden zwei Herstellungsmethoden zur Hybridisierung untersucht und dabei die Verhältnisse von Aktivkohle zu Polyoxometallat variiert. Die Auswertung der Hybridmaterialzusammensetzung zeigt eine maximale Beladung der kommerziellen Aktivkohle mit POMs von 35 %, die den POM-Anteil im Material und damit die resultierende spezifische Kapazität der Elektrode begrenzt. Die elektrochemische Untersuchung von drei unterschiedlichen Polyoxometallaten als Hybridmaterial in einer wasserbasierten Zelle zeigt das Zusammenspiel der elektrochemischen Reaktionspotentiale der Polyoxometallate mit dem elektrochemischen Stabilitätsfenster des Elektrolyten. Das Hybridmaterial kann die Wasserstoffentwicklung an der unteren Potentialgrenze unterdrücken und das Stabilitätsfenster der Schwefelsäure (1 mol l^{-1}) erweitern. Dennoch befinden sich die meisten Reaktionen nicht im Stabilitätsfenster und können daher nicht zur spezifischen Kapazität der Zelle beitragen. Das wässrige System ist durch das begrenzte Potentialfenster nicht zur weiteren Untersuchung geeignet. Durch Verwendung eines organischen Lösungsmittels kann dieses deutlich erweitert werden. Die Hybridmaterialien werden in dem für eine Kathode relevanten Potentialbereich (1,5 - 4,3 V vs. Li/Li⁺) untersucht. Die Redoxreaktionen der drei Hybridmaterialien aus Aktivkohle und den Polyoxometallaten Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Siliziumwolframsäure können hier beobachtet und elektrochemisch untersucht werden. Es zeigt sich allerdings dabei, dass die bei der Synthese irreversibel adsorbierten Polyoxometallat-Cluster sich im Laufe einer elektrochemischen Messung im organischen Elektrolyt lösen. Durch das Ablösen von der Aktivkohle haben die Cluster keinen Kontakt mehr zur Elektrode und nehmen nicht mehr an der elektrochemischen Reaktion teil, wodurch ein Großteil der Kapazität verloren geht. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die

verwendete kommerzielle Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ eine breite Porengrößenverteilung zeigt. Diese ist nicht optimal für die relativ großen Polyoxometallat-Cluster und führt damit zu der experimentell bestimmten maximalen Beladung von nur 35 % POM-Massenanteil. Ein erster Ansatz, mit einer an den Clusterdurchmesser angepasste Porengröße und einer gezielten Sog-Wirkung der POM-Cluster in die geleerten Aktivkohleporen durch eine vorherige Vakuumbehandlung der Aktivkohle, sollten die Beladung und die Adsorption erhöhen, und eine gezielte Besetzung der geleerten Aktivkohleporen erreichen. Die dafür hergestellte Aktivkohle zeigt eine Porengrößenverteilung im Bereich eines Polyoxometallat-Clusters (1 - 1,2 nm). Es zeigt sich, dass eine vorherige Reinigung der Poren von adsorbierten Gasen und Flüssigkeiten zusammen mit der idealen Porengrößenverteilung zu einer deutlich erhöhten Beladung der Aktivkohle mit POM-Cluster von 71 % führt. Dennoch zeigt die elektrochemische Untersuchung dieser Hybridmaterialien erneut das Ablösen der Cluster von der Aktivkohle während der Zyklierung.

Um das Lösen der Cluster im Elektrolyt zu verhindern, kann neben der Bindung an unlöslichen Trägerstoffen wie der Aktivkohle auch die Löslichkeit der Cluster selbst verändert werden. In einem zweiten Ansatz sollte ein Austausch der Protonen der molekularen Cluster die Löslichkeit der Cluster verringern. Dazu wurde das sterisch anspruchsvolle, organische Tetrabutylammonium- (TBA^+) und das anorganische, große Caesium-Kation (Cs^+), ähnlich wie beim Ausfällen von Salzen, verwendet. Da die Hybridisierung mit Aktivkohle auf einer Lösung der Polyoxometallate beruht, wurde nur das gefällte Polyoxometallat ohne Aktivkohle untersucht. Die thermogravimetrische Untersuchung zeigt, dass Polyoxometallate einen erheblichen Anteil an Kristallwasser enthalten, der durch standardisierte Elektrodentrocknung vor der Zellenpräparation ($120 \text{ }^\circ\text{C}$, Vakuum) nicht entfernt wird und während der Zyklierung einen negativen Einfluss auf die Zyklenstabilität nimmt. Ein Austausch von TBA^+ mit Cs^+ sorgt für eine erhöhte thermische Stabilität und macht eine vollständige Entfernung des Kristallwassers bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich. Durch *post mortem* Analyse der zyklerten Elektrodenoberfläche mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und Materialkontrastanalyse zeigt sich auf der Elektrode des unbehandelten Materials eine deutliche Ablagerungsschicht, die die Cluster an der weiteren Interaktion mit dem Elektrolyten hindern. Das vom Kristallwasser befreite Elektrodenmaterial zeigt dagegen nach der Zyklierung noch deutlich die Polyoxometallat-Cluster an der Oberfläche der Elektrode und eine ebenso erhöhte Zyklenstabilität. Zudem führt das Pressen der Elektrode vor der Messung zu einer Verdichtung aller Partikel der Elektrode und somit zu einem besseren Kontakt. Dadurch kann eine Minimierung des inneren Widerstands der Elektrode und eine Steigerung der Raten-Fähigkeit erzielt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Hybridisierung die Morphologie und Porengrößenverteilung der Aktivkohle einen großen Einfluss auf die Beladung nehmen. Zudem führt eine Befreiung der Poren von adsorbierten Gasen und Flüssigkeiten zu einer deutlich erhöhten Beladung und gleichzeitig zu einer feinen Verteilung der Cluster auf der Oberfläche der Aktivkohle. Trotz der anfänglich festen Adsorption der POM-Cluster auf der Aktivkohle kommt es im Laufe der Zyklierung zu einem Ablösen von der

Aktivkohleoberfläche in den Elektrolyten. Zudem konnte gezeigt werden, dass POMs durch Fällung als Elektrodenmaterial genutzt werden können. Dabei zeigte sich, dass die standardisierte Trocknung für fest gebundenes Kristallwasser nicht ausreichend ist und durch vollständige Trocknung die Zyklenstabilität des Materials verbessert werden kann.

Mit diesen Erkenntnissen können POMs in Zukunft weiter erforscht werden. Um neben der Zyklenstabilität zukünftig mehr Aktivmaterial zu nutzen und die Kapazität zu erhöhen, können diese Erkenntnisse kombiniert werden. Durch den Ionenaustausch der Protonen mit Cs^+ auf einer mit POMs beladenen Aktivkohle kann eine feine Verteilung und gute Kontaktierung der Cluster realisiert werden. Das kann Polyoxometallate einen Schritt näher an die Verwendung als zukünftiges Aktivmaterial in Elektroden bringen.

1. Einleitung

1.1. Hintergrund der Forschung

Das Verlangen der Menschen nach Mobilität, Unabhängigkeit und Flexibilität war noch nie so groß wie heute. Immer noch schnellere und größere Fahrzeuge, leistungsfähigere Smartphones und Computer und auch Roboter und Geräte mit künstlicher Intelligenz halten stetig Einzug in unseren Alltag. Vieles heutzutage geschieht online und die meisten können und wollen auf all diese kleinen Helfer nicht mehr verzichten.

Dieser gewohnte hohe Standard der letzten Jahre setzt dabei voraus, dass die nötige Energie für all diese Produkte immer vorhanden ist und einfach gespeichert und transportiert werden kann. Ein Großteil stützt sich dabei bisher auf fossile Brennstoffe wie das Erdöl, welches unter anderem zu Heizöl, Diesel und Benzin weiterverarbeitet wird. Diese können in Tanks nahezu verlustfrei gelagert werden und haben zudem eine sehr hohe Energiedichte. Durch die flüssige Form ist Benzin beispielsweise ideal zum betanken eines Autos, ohne dabei Energie zu verlieren. Das sogenannte „schwarze Gold“ stellt aus dieser Sicht quasi einen idealen Energieträger dar.

Durch den intensiven Abbau von fossilen Brennstoffen in den letzten Jahrzehnten und deren Nutzung als eine relativ günstige Energiequelle, führte das zur Freisetzung von großen Mengen an Abgasen, welche sich in der Atmosphäre angesammelt haben.

Seit einigen Jahren gibt es daher ein Umdenken in Gesellschaft und Politik, was ein umweltbewussteres Handeln zur Folge hat.^[1] Fossile Brennstoffe sollen als Energiequelle abgeschafft und durch erneuerbare Energiequellen wie Solar, Wasserkraft und Windkraft ersetzt werden. Die Herausforderung besteht darin, einen Ausgleich zwischen der Überproduktion und Unterversorgung von Energie durch flexibles Speichern und Abrufen zu ermöglichen. In den letzten Jahren wurden dafür zahlreiche Speichermethoden entwickelt, welche die Energie elektrisch, aber auch thermisch oder als potentielle oder kinetische Energie speichern. Dazu zählen unter anderem Flussbatterien, Superkondensatoren, Schwungradspeicher, Pumpspeicher, Wärmespeicher und Druckluftspeicher.^[2] Das wohl prominenteste Beispiel ist aber die Lithium-Ionen-Batterie (LIB). Durch ihre hohe Energiedichte und lange Lebensdauer, ist die LIB zum wichtigsten Speichermedium für den Einsatz in mobilen Anwendungen wie Smartphones, Laptops und auch Elektroautos geworden bzw. hat diese Anwendungen zum Teil erst ermöglicht.^[3] Leistungsfähige wiederaufladbare Batterien, insbesondere die LIB spielen damit eine wichtige Rolle, um fossile Energiequellen in Zukunft zu ersetzen und neue Technologien zu ermöglichen.^[1]

Die Realisierung wird dabei allerdings von hohen Kosten und einem endlichen Rohstoffvorkommen der Bestandteile in LIB begrenzt.^[3-6] Daher ist es notwendig, neben der Nutzung der klassischen Speichermaterialien in LIB, neue alternative Elektrodenmaterialien zu entwickeln, um der steigenden Nachfrage nach Hochleistungsenergiespeichern gerecht zu werden.^[3] Gerade in der Elektromobilität werden sowohl eine große Kapazität sowie eine schnelle Speicherung und Abrufbarkeit der Energie benötigt. Für diese hohen Anforderungen, die die Kombination der schnellen Energiespeicherung eines

Superkondensators, mit der hohen Energiedichte einer Batterie vereinen, sind vor allem Kombinationen von Materialien und nanostrukturierte Oberflächen sehr vielversprechend.^[7,8] In Hybridmaterialien können Eigenschaften ausgesuchter Materialien kombiniert und Nachteile kompensiert werden.^[9] Durch eine breite Auswahl an Elektrodenmaterialien können Batterien in Zukunft speziell auf Anwendungen angepasst werden und für einen flächendeckenden Einsatz in den verschiedensten Bereichen zur Verfügung stehen.

1.2. Motivation und Zielsetzung

Die Eigenschaften von Polyoxometallaten sind sehr vielversprechend. Polyoxometallate sind bereits in vielen verschiedenen Bereichen, wie der Katalyse,^[10] in antibakteriellen Produkten,^[11] der Wasserspaltung,^[12,13] der Synthese organischer Verbindungen^[14] und der Energieumwandlung^[15-17] gut erforscht. Eine spezielle Unterklasse der Polyoxometallate, die Keggin-Cluster, im Weiteren mit POMs bezeichnet, weisen eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber Reduktion und Oxidation auf und können bis zu 24 Elektronen in schnellen und reversiblen Ein- oder Multielektronenreaktionen aufnehmen und freisetzen. Sie werden auch als "Elektronenschwämme" bezeichnet und gelten als ideale Kandidaten für Elektrodenmaterialien.^[18,19] Darüber hinaus werden POMs aufgrund ihrer guten Löslichkeit von $0,8 \text{ mol l}^{-1}$ in Wasser ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) häufig als Salz für wässrigen Elektrolyte in ihrer sauren Form verwendet.^[20-22] Im Vergleich zu gängigen Batteriematerialien bestehen Polyoxometallate vom Keggin-Typ aus molekularen Clustern, welche über gemeinsame Protonen miteinander verbrückt sind. Bei der Reduktion der POMs, werden die im Cluster enthaltenden Übergangsmetalle reduziert, wobei der Cluster allerdings seine ursprüngliche Form kaum verändert und Gegenionen am Cluster angelagert werden. Im Gegensatz zu Interkalationsmaterialien können POMs nicht durch Amorphisierung inaktiv werden und ihre Speicherfähigkeit verlieren. Fest an eine Oberfläche gebunden können sie so schnelle und reversible Multielektronenreaktionen ausführen und als Aktivmaterial in der Elektrode eines elektrochemischen Speichers, abhängig von der Zellspannung, große Energiemengen speichern. In Kombination mit Trägermaterialien, welche eine ausreichend große Oberfläche besitzen, um die Cluster aufzunehmen und zu binden, und zudem eine gute Leitfähigkeit aufweisen, können die schnellen Reaktionen der Cluster für die Energiespeicherung genutzt werden. Ebenso können POMs, die unterschiedliche Übergangsmetallatome enthalten, beliebig in einem Material kombiniert, und so Einfluss auf den Potentialbereich genommen werden. Aktivkohle ist bereits von Superkondensatoren bekannt und besitzt eine große spezifische Oberfläche mit einer hohen Adsorptionseigenschaft. Ebenso weist sie eine gute Leitfähigkeit und eine lange Lebensdauer auf. Aktivkohle kann relativ günstig hergestellt werden, ist chemisch inert gegenüber den Elektrolyten und kann im Hybridmaterial, zusätzlich zur elektrochemischen Kapazität der POM-Cluster, durch ihre Doppelschichtkapazität zur Speicherfähigkeit beitragen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Hybridisierung von POM-Clustern mit Aktivkohle zur Verwendung des Hybridmaterials als elektrochemischer Speicher. Dabei sollte zunächst das Zusammenspiel der beiden Materialien in Bezug auf Immobilisierung der Cluster untersucht und in

elektrochemischen Messungen das Verhalten des Hybridmaterials bestimmt werden. Im weiteren Verlauf sollten die daraus gewonnenen Erkenntnisse zur Verbesserung der Hybridisierung und der Hybridmaterialeigenschaften genutzt und das elektrochemische Verhalten verbessert werden.

1.3. Aufbau der Dissertation

Die Dissertation ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 werden die Funktionsprinzipien von LIB und SC, sowie die Eigenschaften von POMs als Materialklasse kurz beschrieben. Zudem wird ein kleiner Literaturüberblick über LIB, SC und die Verwendung von POMs als Hybridmaterial in Energiespeichersystemen gegeben. In Kapitel 3 werden alle verwendeten Techniken zur Synthese und Herstellung, zur Charakterisierung und Analyse, sowie zur Auswertung beschrieben. Kapitel 4.1 zeigt die Ergebnisse der Hybridisierung und gibt in einer ersten Bewertung weitere Ansätze zur Verbesserung. Darauf aufbauend werden in Kapitel 4.2 Strategien zur Verbesserung der Adsorptionseigenschaften der Aktivkohle und der Zyklenstabilität der POMs unter Verwendung des für LIB gängigen Elektrolyten (LP30) gezeigt und diskutiert. In Kapitel 5 wird ein Fazit der gesamten Forschungsarbeit gezogen und mögliche weiterführende Arbeiten aufgezeigt.

2. Grundlagen und Literatur

2.1. Lithium-Ionen-Batterie

2.1.1. Funktionsprinzip

Eine Lithium-Ionen-Batterie (LIB) ist eine wiederaufladbare Batterie, die 1991 von Sony Corporation erstmals vermarktet wurde. Sie ist kompakter, leistungsfähiger und flexibler als andere sekundäre Batterietypen und hat seit ihrer Einführung durch eine hohe Speicherfähigkeit, eine gute Leistung und einer langen Lebensdauer den Batteriemarkt revolutioniert.^[23,24] Wie in Abb. 2.1 zu sehen, besteht die LIB durch ihre hohe Energiedichte und ist damit für tragbare Geräte und vor allem Elektrofahrzeuge zu einer Schlüsseltechnologie geworden.^[25,26]

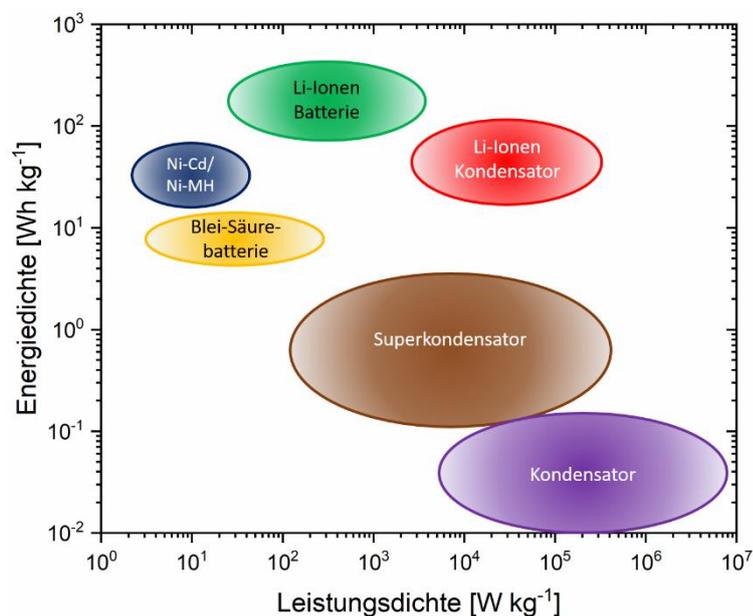


Abbildung 2.1: Ragone-Diagramm: Vergleich von Leistungs- und Energiedichte einiger Energiespeicher (Nickel-Cadmium-Akkumulator (Ni-Cd), Nickel-Metallhydrid-Akkumulator (Ni-MH)) (Daten aus Ref. [25, 26])

Sie besteht (siehe Abb. 2.2) aus einer Kathode, einer Anode, einem organischen Elektrolyten mit gelöstem Leitsalz, wie zum Beispiel $LiClO_4$ oder $LiPF_6$, und einem Abstandshalter.

Das Prinzip der LIB ist das reversible Reduzieren und Oxidieren an der positiven und negativen Elektrode sowie das jeweilige Einlagern der Lithium-Ionen (Li^+) zum Ladungsausgleich in die Schichtmaterialien der beiden Elektroden. Um den vollen Potentialbereich der Elektroden (0,01 - 4,3 V gegen Li/Li^+) nutzen zu können, wird ein organischer Elektrolyt anstelle eines wässrigen verwendet. Durch die Redoxreaktionen und einem optimalen Zusammenspiel aller Komponenten, kann so relativ viel Energie in einem kleinen Volumen gespeichert werden. Durch Kombination verschiedener, mittlerweile entwickelter Kathoden- und Anodenmaterialien, können LIB auf jeweilige Anwendungen angepasst werden, was sie noch einmal einzigartig macht. In dieser Arbeit werden Akkumulatoren, also sekundäre, wiederaufladbare Batterien, kurz als Batterie bezeichnet.

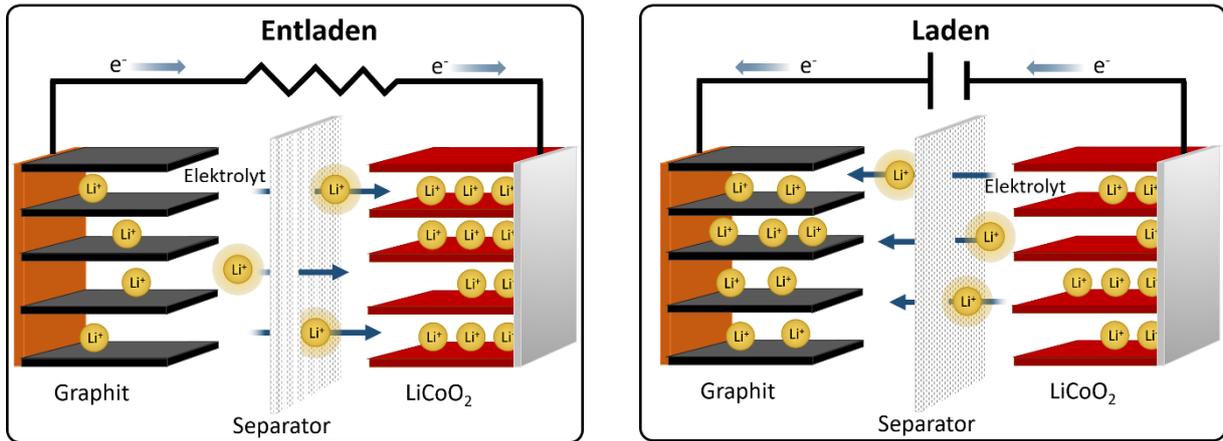


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle (positive Elektrode: $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, ($x > 0$); negative Elektrode: Li-Graphit; e^- : Elektronen; Li^+ : Lithium-Kation)

2.1.2. Kathode

Das Kathodenmaterial, in dem beim Entladen Elektronen und die Li-Ionen gespeichert werden, ist meist auf Aluminium-Folie aufgebracht. Beim Kathodenmaterial handelt es sich um Lithium-haltige Übergangsmetalloxide, wie beispielsweise dem anfänglich verwendeten LiCoO_2 (LCO). Mit einer hohen Energiedichte, aber einer relativ kurzen Lebensdauer und einer geringen Belastbarkeit bei erhöhten Temperaturen und Leistungsspitzen, folgten nach der ersten kommerziellen Nutzung relativ schnell neue Systeme, die unter anderem Nickel und Mangan enthalten und diese Probleme zum Teil beseitigen konnten. Neben LiMn_2O_4 (LMO) und LiFePO_4 (LFP), ist $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ mit $x + y + z = 1$ (NMC) das aktuell erfolgreichste Kathodenmaterial. Es kann sowohl auf elektrische Leistung wie auch auf eine hohe Energiedichte ausgelegt werden und bietet einen guten Kompromiss zwischen einer guten elektrochemischen Leistungsfähigkeit, einer hohen Energiedichte und den Kosten.

Allen gemein ist die Änderung der Oxidationsstufe des je nach Batterietyp vorhandenen Cobalt-, Nickel-, Mangan- oder Eisen-Ions und die Aufnahme/ Abgabe der Li-Ionen in die Metalloxid-Struktur beim Entladen/ Laden.

2.1.3. Anode

Das Anodenmaterial, in dem die Elektronen und die Li-Ionen gespeichert werden, ist meist auf Kupfer-Folie aufgebracht. Hauptsächlich sind hier $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), Silizium (Si) und auf Kohlenstoff basierte Materialien zu nennen, wobei derzeit meist Graphit benutzt wird, da es ein niedriges Potential und eine geringe Ausdehnung in Bezug auf die Interkalation von Li^+ zeigt. Das verwendete Anodenmaterial kann aber je nach Anwendung variiert und mit der entsprechenden Kathode kombiniert werden. So lassen sich mit LTO eine höhere Leistung und Lebensdauer, und mit Si eine deutlich höhere Kapazität bei kürzerer Lebensdauer erreichen.^[27]

2.1.4. Elektrolyt

Der Elektrolyt ist meist ein dissoziiertes Salz in einem Lösungsmittel. Durch die Beweglichkeit der Ionen und dem internen Ionentransport zwischen der Kathode und der Anode, dient er beim Stromspeichern hauptsächlich zum Ladungsausgleich in den Elektroden. Der Elektrolyt steht mit allen Komponenten der Zelle in Kontakt und muss deshalb eine große Stabilität über das gesamte Potentialfenster aufweisen. Das Stabilitätsfenster wässriger Elektrolyte wird durch die Wasserstoffentwicklung bei 0 V gegen NHE sowie durch die Sauerstoffentwicklung bei 1,23 V gegen NHE beschränkt. In LIB werden daher organische Lösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DMC) und weitere Carbonate und deren Gemische verwendet. Durch deren großen Stabilitätsbereich, im Gegensatz zum viel kleineren wässrigen Potentialfenster, kann die hohe Energiedichte der LIB erst genutzt werden. Als Leitsalze werden meist LiClO_4 oder LiPF_6 eingesetzt, welche zusammen mit dem Lösungsmittel einen minimalen Diffusionswiderstand bei einer ausreichend hohen Konzentration zeigen. Es ist bekannt, dass Nebenreaktionen durch LiPF_6 mit geringen Wassermengen auftreten können, welche die Zyklenstabilität erheblich beeinflussen. Daher ist der Einsatz von reinen und wasserfreien Lösungsmitteln und Salzen wichtig.^[28] Additive zum Elektrolyt sollen Nebenreaktion verhindern, wodurch höhere Leistungen und Lebensdauern erzielt werden können.^[29] Der Industriestandard, eine Lösung von LiPF_6 (1 mol l^{-1}) in EC/ DMC (50/ 50, v/ v), wird als LP30 bezeichnet.

2.1.5. Herausforderungen

LIBs sind ausgezeichnete Energiespeicher und bestechen durch ihre Eigenschaften in fast allen Bereichen. Dennoch können LIB allein keinen ausreichenden Ersatz für die große Anzahl an Anwendungen bieten, die aktuell noch von fossilen Energieträgern dominiert werden. Daher müssen Alternativen gefunden werden, um in Zukunft überschüssige Energie aus erneuerbaren Energiequellen flexibel zu speichern und so auf fossile Brennstoffe verzichten zu können.

Durch den Aufbau der Kathode und Anode aus schichtartigen Materialien, kommt es im Laufe der Zeit durch Nebenreaktionen und Volumenarbeit zu einer Zerstörung dieser Struktur, und damit zu einem Verlust der Kapazität in der Batterie. Ebenso sind bei Si die Volumenarbeit des Aktivmaterials, und damit die Amorphisierung der Struktur und der Kontaktverlust zur Elektrode ein großes Problem, welches die Lebensdauer begrenzt.

Da sich NMC in den letzten Jahren zum Standard entwickelt hat, kam damit auch eine Diskussion über Ressourcenknappheit vor allem für die Hauptbestandteile Co, Ni und Li auf. Mittlerweile konnte die Forschung das noch vor wenigen Jahren aktuelle Problem der begrenzten Co-Ressourcen durch die Entwicklung neuer Co-freier Elektrodenmaterialien lösen. Dennoch sind LIB auf bestimmte Materialien beschränkt. Es gilt daher ein möglichst breites Sortiment an Batterietypen mit angepassten und optimierten Eigenschaften für jeden Bereich, parallel zu den klassischen LIB zu entwickeln.

2.2. Superkondensatoren

2.2.1. Funktionsprinzip

Ein Superkondensator (SC) ist eine Weiterentwicklung des klassischen Doppelschichtkondensators (EDLC). Er besteht aus zwei Elektroden, einem Elektrolyten und einer Trennschicht. Durch Anlegen einer Spannung bildet sich an beiden Elektroden je eine Helmholtz-Doppelschicht mit positiven bzw. negativen Ionen aus (Abb. 2.3). Diese Art der Energiespeicherung beruht auf der rein physikalischen Ladungstrennung in den Doppelschichten. Die elektrische Kapazität hängt dabei linear mit der Oberfläche des Elektrodenmaterials zusammen. Da idealerweise keine chemischen Reaktionen involviert sind und somit keine Nebenreaktionen ablaufen können, hat diese statische Speicherung eine viel höhere Lebensdauer als eine Batterie. SC haben nur etwa 10 % der Energiedichte einer Batterie, können die Energie aber 10 - 100-fach schneller aufnehmen und wieder abgeben.

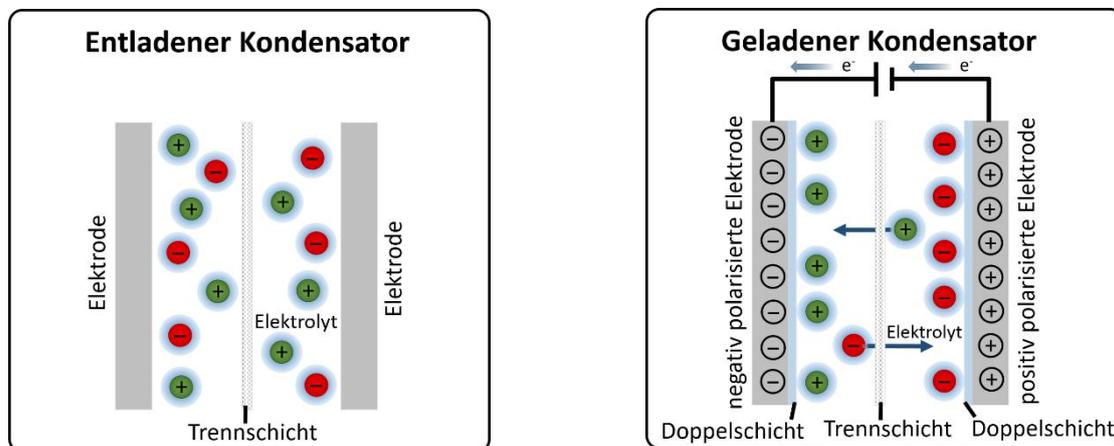


Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines Superkondensators. Im entladenen Kondensator sind die solvatisierten Ionen zufällig verteilt. Im geladenen Kondensator erfolgt die Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht aus Lösungsmittelmolekülen und solvatisierten Ionen jeweils entgegengesetzter Ladung mit den polarisierten Elektroden. (-: Anion; +: Kation; e^- : Elektronen)

Die elektrische Kapazität eines SC kann durch die Verwendung von redox-aktiven Elektrolyten noch einmal erweitert werden. Bei der Anlagerung der Ionen an der Elektrodenoberfläche kommt es, zusätzlich zur Ausbildung der Doppelschicht, zu einer Elektronenübertragung zwischen einem entsprechenden Ion und der Elektrodenoberfläche. Diese zusätzliche elektrochemische Speicherung durch den faradayschen Ladungsaustausch mit Hilfe einer Redoxreaktion wird Pseudokapazität genannt. Sie tritt immer nur zusammen mit der Doppelschichtkapazität auf.

2.2.2. Elektrodenmaterialien

Verwendete Elektrodenmaterialien haben meist eine gute Leitfähigkeit und ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und sind chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten. Typisch dafür sind Kohlenstoffe wie Kohlenstoffnanoröhren (CNT), Graphit oder Aktivkohle (AC). Sie haben eine spezifische Oberfläche von $1000 - 3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, können günstig hergestellt werden und sind

umweltfreundlich.^[31] Abhängig von der Porengröße kann die Oberfläche und damit die elektrische Kapazität, aber auch der Widerstand des Materials variieren.^[32] Eine Aktivkohle-Elektrode mit einer Oberfläche von $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ hat typischerweise eine spezifische Kapazität von 100 F g^{-1} .^[33]

Pseudokapazität kann neben der Doppelschichtkapazität auch bei Aktivkohle bei einer Porengröße von $< 2 \text{ nm}$ auftreten.^[34] Üblicherweise sind aber Übergangsmetalloxide wie RuO_2 oder leitfähige Polymere in diesem Zusammenhang zu nennen. RuO_2 gilt dabei als "Goldstandard" und zeigt, verglichen mit Aktivkohle, eine 10-fach höhere spezifische Kapazität. Der sehr hohe Preis verhindert aber den Einsatz für kommerzielle Anwendungen.^[8,9]

Kombinationen unterschiedlicher Elektroden in einem Hybridkondensator oder das Aufbringen von pseudokapazitivem Aktivmaterial auf kohlenstoffbasierten Elektroden sind weitere Möglichkeiten, die Eigenschaften der Superkondensatoren zu beeinflussen. Dabei werden, zum Beispiel beim Li-Ionen-Kondensator, zur Erhöhung der Gesamtkapazität auch Elektrodenmaterialien, wie sie typischerweise in konventionellen Batterien eingesetzt werden, verwendet.^[37,38]

2.2.3. Elektrolyt

Elektrolyte stehen mit allen Komponenten des Superkondensators in Kontakt und haben daher einen großen Einfluss auf deren Eigenschaften. Ähnlich wie in Batterien dienen sie zum Ionentransport zwischen beiden Elektroden. Sie legen dabei durch ihre Stabilität das Potentialfenster des Superkondensators und durch ihre Zusammensetzung zum Teil die Kapazität fest.

Gängige Elektrolyte sind in Wasser gelöste Salze wie zum Beispiel KOH , LiClO_4 und NaClO_4 oder verdünnte Säuren wie zum Beispiel H_2SO_4 . Auch hier können zur Erweiterung des Potentialfensters organische Elektrolyte, wie beispielsweise dem häufig verwendeten quaternären Ammoniumsalz Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ($\text{N}(\text{Et})_4\text{BF}_4$) in Acetonitril, verwendet werden. Dies hat durch eine erhöhte Viskosität eine geringere Leitfähigkeit, aber eine erhöhte Energiedichte zur Folge.

2.2.4. Herausforderung

Superkondensatoren haben eine ausgezeichnete Leistungsdichte und eine Lebensdauer, die von Batterien bisher nicht erreicht werden kann. So kann elektrische Energie schnell aufgenommen und abgegeben werden. Allerdings sind diese Eigenschaften nicht für alle Anwendungsbereiche geeignet. Es ist daher nötig, an Materialien zu forschen, welche eine deutlich höhere Kapazität besitzen und gleichzeitig die hohe Leistung und die hohe Lebensdauer eines Superkondensators zeigen.

2.3. Polyoxometallat

2.3.1. Eigenschaften

Polyoxometallat bezeichnet eine Stoffgruppe von molekülartigen Metalloxidclustern. Sie sind meist aus Übergangsmetall-Oxyanionen ($M_xO_y^{z-}$) der Gruppe V und VI in hohen Oxidationsstufen aufgebaut, wobei die Größe der Cluster stark variieren kann.^[39] Eine spezielle Unterklasse der Polyoxometallate, welche in dieser Arbeit verwendet werden, sind Keggin-Cluster (Abb. 2.4). Übergangsmetalle wie Molybdän (Mo) und Wolfram (W) sind in den Clustern über Sauerstoff-Atome verbrückt und bilden ein geschlossenes, dreidimensionales Netzwerk. Bei einer speziellen Unterklasse der Polyoxometallate, den Keggin-Clustern, welche in dieser Arbeit verwendet werden und im Weiteren als POMs bezeichnet werden, wird im Cluster meist ein Heteroanion wie etwa das Phosphat- oder das Silicatanion eingeschlossen, was zu einer höheren Stabilität der Heteropolyanionen führt. Die nach außen negative Ladung dieser Cluster wird durch azide Protonen ausgeglichen, weshalb die POMs auch Heteropolysäuren genannt werden. Die Kristallstruktur von POMs ist aus den Clustern aufgebaut und enthält oft eine beträchtliche Menge an gebundenem Wasser, welches zwischen den Clustern als eine Art Brücke fungiert.^[40,41] So können die Cluster eines POMs, welche die Primärstruktur darstellen, intakt sein, jedoch gleichzeitig die Fernordnung, welche die Sekundärstruktur darstellt, unregelmäßig sein und damit als amorphes Material erscheinen. Zur Charakterisierung der POMs ist daher die Verwendung von XRD, was bei klassischen Bulkmaterialien normalerweise zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet wird, nur bedingt möglich. Techniken, welche sich auf Bindungen zwischen Atomen (IR) oder die Nahordnung beziehen sind daher in diesem Fall besser zur Charakterisierung der POM-Cluster geeignet.

Durch den ionischen Charakter und die sehr aziden Protonen, haben die POMs eine hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln.^[20] Eine Fixierung der Cluster sowie deren Nutzung als Feststoff ist durch Adsorption auf geeigneten Oberflächen und durch Fällung der Cluster mit Hilfe von sterisch anspruchsvollen Kationen, wie zum Beispiel Tetrabutylammonium (TBA^+) möglich. Durch die Substitution des organischen TBA^+ mit großen anorganischen Kationen wie Caesium (Cs^+), kann zudem

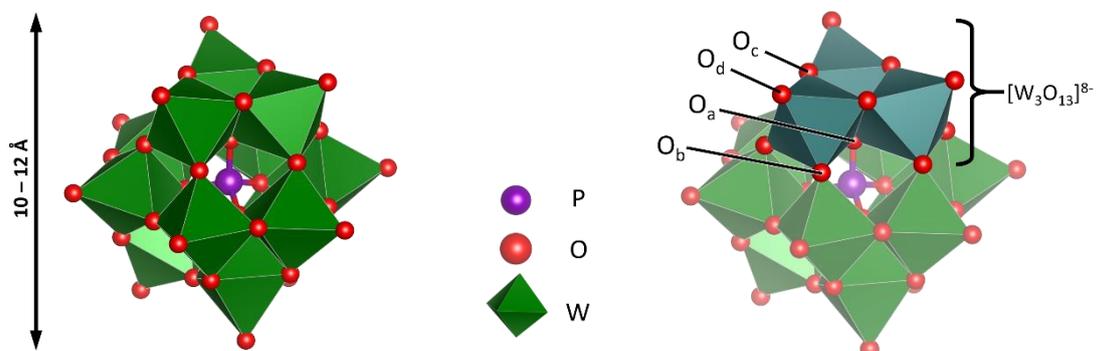


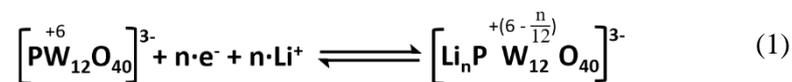
Abbildung 2.4: Polyoxometallat-Cluster vom Keggin-Typ (hier: $H_3PW_{12}O_{40}$). Rechts sind die Untereinheit $[W_3O_{13}]^{8-}$, sowie die Unterscheidung der Sauerstoffatome O_a - O_d hervorgehoben. (rot: Sauerstoff-Atom; grün: Wolfram-Oktaeder; lila: Phosphor-Atom;)

ihre thermische Stabilität deutlich erhöht werden.

POMs sind bereits gut erforscht, weisen eine ausgezeichnete Clusterstabilität gegenüber Reduktion und Oxidation auf und können bis zu 24 Elektronen in schnellen und reversiblen Ein- oder Multielektronenreaktionen aufnehmen und freisetzen. Sie werden daher auch "Elektronenschwämme" genannt ^[18,19] und gelten als ideale Kandidaten für Elektrodenmaterialien.

Der Keggin-Typ in Abb. 2.4 ($[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, X = P⁵⁺, Si⁴⁺, B³⁺; M = Mo⁶⁺, W⁶⁺) ist eine der bekanntesten Polyoxometallatstrukturen, die auch in wässrigen elektrochemischen Speichersystemen verwendet wird.^[21,22,42] Die Molybdato-phosphorsäure H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo) zählt dabei wohl zu den am meisten erforschten, und die Wolframatophosphorsäure H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) zu einer der stabilsten Keggin-Cluster.^[43,44] Bei der Reduktion von gelösten POM-Clustern auf Mo- und W-Basis zeigen sie, ähnlich wie das bekannte Molybdänblau oder auch Heteropolyblau, eine tiefdunkelblaue Färbung der Lösung.^[45-51]

Wang *et al.* untersuchte die elektrochemische Reduktion von TBA-PMo in LP30 mit Hilfe von *in operando* Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS). Dabei konnte zwischen 1,5 und 4 V in einer Knopfzelle mit einer Gegenelektrode aus Li-Metall eine Reduktion aller 12 Mo⁶⁺ Ionen zu Mo⁴⁺ und eine Entladungskapazität von 270 mAh g⁻¹ (theoretische Kapazität: 310 mAh g⁻¹) in den ersten Zyklen gezeigt werden.^[18] Während der ersten Lithiierung erfolgt eine Reduktion der Metallzentren wobei der gesamte Cluster negativ geladen wird. Wie aus der chemischen Reaktion (1) beispielhaft für den HPW-Cluster hervorgeht, wird diese Ladung durch Aufnahme eines positiv geladenen Lithium-Ions ausgeglichen. Dies kann bis zu 24-mal wiederholt werden.^[18,52]



Es wird angenommen, dass die Li-Ionen sich dabei entweder in den Zwischenräumen und an der Oberfläche der POM-Cluster ansammeln, oder in die Cluster eindringen.^[53-55] Bei der Delithiierung erfolgt der Prozess in umgekehrter Reihenfolge. Durch Adsorption der Cluster, oder aber auch einer Kombination verschiedener Cluster an einer Kohlenstoffelektrode können Kompositmaterialien hergestellt und pseudokapazitives Verhalten beobachtet werden.^[56,57]

POMs vereinen die beiden Eigenschaften, der hohen Kapazität einer Batterie, mit der schnellen Speicherung und Abgabe eines Superkondensators. Im Unterschied zu herkömmlichen Bulkmaterialien (Abb. 2.5) bestehen POMs aus sehr stabilen Clustern, welche in ihrer Primärstruktur als Aktivmaterial in der Elektrode eines elektrochemischen Speichers für die Energiespeicherung sorgen. Die Sekundärstruktur, welche die Fernordnung der Cluster beschreibt und übertragen der Schichtstruktur bekannter Interkalationsmaterialien entspricht, hat daher nur wenig Einfluss.^[58] Der Kapazitätsverlust durch Volumenarbeit und Amorphisierung, wie er von der LIB bekannt ist, sollte daher deutlich geringer sein. Es gilt daher die für den Einsatz als Elektrode negativen Eigenschaften der geringen Leitfähigkeit

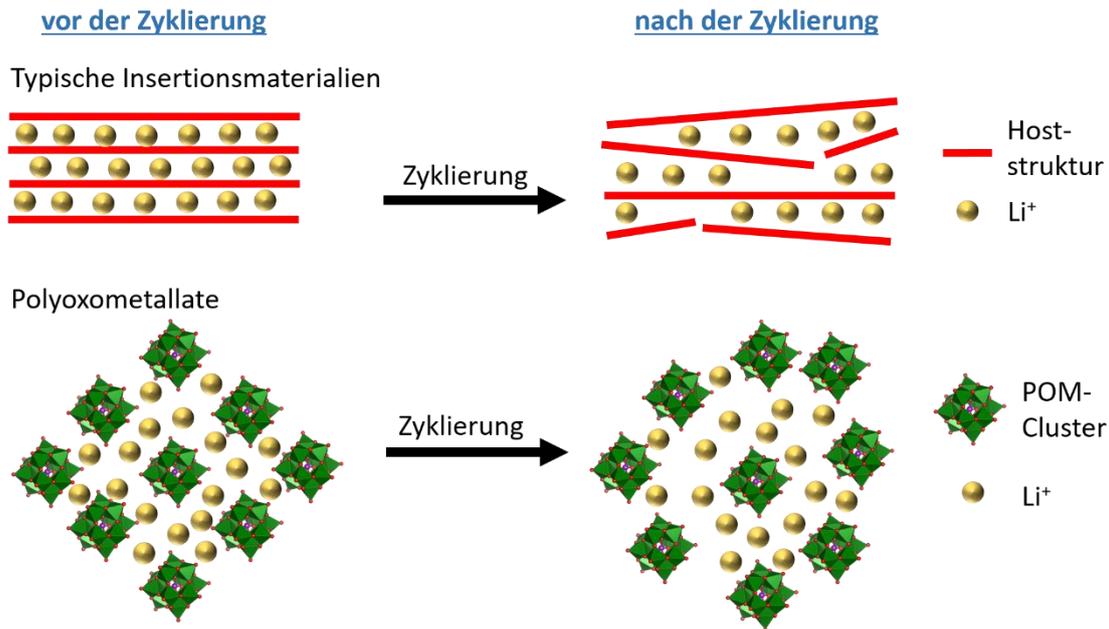


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Folgen der Zyklierung auf das Elektrodenmaterial für schichtartiges Material (oben) und Polyoxometallate (unten). (rot: Hoststruktur; grün: POM-Cluster; gelb: Li⁺)

und der guten Löslichkeit der POMs zu überwinden, um den Einsatz der POMs als flexibler und leistungsstarker Energiespeicher zu ermöglichen.

2.4. Hybridmaterial

Durch Hybridisierung werden Materialien mit unterschiedlichen Eigenschaften so miteinander verbunden, dass jeweils die positiven, gewünschten Eigenschaften beider Materialien bestehen bleiben oder auch neue Eigenschaften entstehen. Im besten Fall werden die negativen, unerwünschten Eigenschaften durch die Verbindung beider kompensiert.

Im Zusammenhang mit POMs ist vor allem die hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln eine Eigenschaft, die sich negativ auf den Einsatz als Elektrodenmaterial in Batterien auswirkt. Lösen sich redox-aktive Stoffe, wie die POM-Cluster aus der Elektrode einer Batterie, können diese sich frei bewegen und so für Nebenreaktionen, oder einen ungewollten Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden sorgen, was zur Selbstentladung der Batterie führt. Ebenso ist es von Vorteil, einzelne Cluster auf einem Trägermaterial zu binden, um für eine gute Kontaktierung der schlecht leitenden Cluster zu sorgen.

Das Trägermaterial kann so gewählt werden, dass es zu den Anforderungen der vorgesehenen Anwendung passt. Eine grundlegende Voraussetzung für Elektroden in Batterien und Superkondensatoren ist eine ausreichende Leitfähigkeit um Elektronen beim Laden und Entladen abzuführen. Verwendete Hilfsmaterialien sollten daher ebenfalls diese Eigenschaft mitbringen. Um ausreichend POM-Cluster aufnehmen zu können und eine gute Zugänglichkeit der POMs zu garantieren, sollte das Material zudem über eine möglichst große Oberfläche verfügen.^[59] Wie bereits von den

Superkondensatoren bekannt, sind Materialien auf Kohlenstoffbasis und leitende Polymere daher besonders naheliegend.

2.4.1. Hybridisierungsmethoden

Um POMs mit Hilfsmaterialien zu verbinden, gibt es etablierte Methoden, von denen im Folgenden einige beschrieben werden.

Die Chemisorption von POM-Clustern auf Kohlenstoffoberflächen gilt als eine feste und irreversible Bindung, die auf der Wechselwirkung der POMs mit der Kohlenstoffoberfläche beruhen.^[60-62] Funktionelle Gruppen wie Carboxyl-Gruppen dienen dabei zur Bindung. Eine gängige Methode ist die Dispersion der Kohlenstoffe in einer wässrigen oder organischen POM-Lösung und dem Mischen durch Rühren oder Ultraschallbehandlung unter Standardbedingungen (Abb. 2.5). Anschließendes Waschen und Trocknen ergibt einfach und effektiv einen Kohlenstoff-POM-Feststoff.^[60-63]

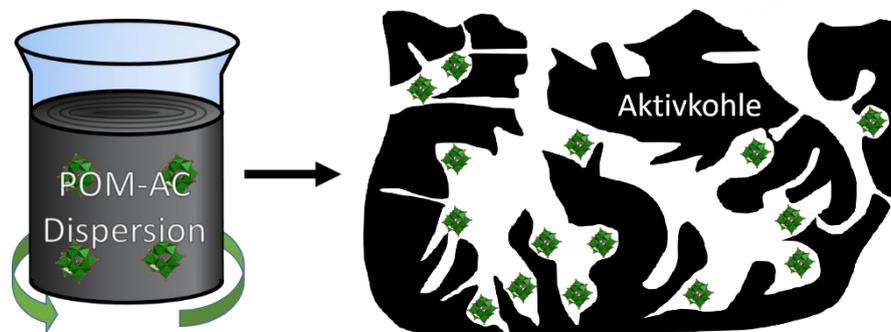


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Hybridisierungsmethode durch Dispersion von Aktivkohle in eine POM-Lösung.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass durch Oxidation der Oberfläche mit H_2SO_4 und das Aufbringen von Carboxyl-Gruppen eine höhere Beladung und eine homogenere Verteilung der POMs auf den Oberflächen von Kohlenstoffnanoröhren (CNT) und Kohlenstoffnanofasern (CNF) erreicht werden kann. Die Carboxyl-Gruppen dienen den Clustern dabei als Ankerpunkte und gehen eine feste Bindung mit ihnen ein.^[64] Hochkonzentrierte POM-Lösungen führen auf der Oberfläche zu ungewolltem Kristallwachstum und damit zu einer verminderten Leitfähigkeit, weshalb verdünnte Lösungen geeigneter sind.^[65] Ebenso konnte gezeigt werden, dass die POM-Cluster in Poren mit einem Durchmesser von $> 0,8$ nm adsorbieren und kleinere Poren aufgrund der Clustergröße gemieden werden.^[66]

Die Chemisorption stellt damit eine effektive Technik zur Immobilisierung von POMs auf verschiedenen Kohlestoffoberflächen dar. Das Mixen der Kohlenstoffe in POM-Lösungen funktioniert ohne komplexe Techniken und Equipment. Bei dieser Methode können große Mengen Material auf einem einfachen Weg hergestellt werden.

Die Immobilisierung von POM-Clustern in einer Polymermatrix (Abb. 2.7) ist ebenso eine gängige Hybridisierungsmethode. Neben der Leitfähigkeit können Polymere zudem eine reversible

Redoxaktivität mitbringen, die zur Kapazität beitragen kann. Sie sind kostengünstig und gut herzustellen und damit für die Integration von POMs bestens geeignet. Beispiele für leitfähige Polymere sind Polypyrrol (PPy), Polyanilin (PANI) und Polythiophen (PT). Die Herstellung kann durch Bildung eines Polymerfilms auf einer Oberfläche erfolgen, welcher anschließend in eine POM-Lösung getaucht wird. Die POM-Cluster können so in die Matrix einlagern.^[67,68] Eine häufiger verwendete Methode ist allerdings die Polymerisation in Anwesenheit der POM-Cluster. Zum einen kann hierbei die Oxidationskraft der Cluster selbst zur Polymerisation genutzt werden und zum anderen können POM-Lösungen als Elektrolyt für elektrochemische Polymerisation dienen und dabei eingebaut werden.^[69,70] Auf diese Weise kann Einfluss auf das Hybridmaterial genommen und dieses angepasst werden. Das Einbinden der Cluster in einer Polymermatrix ist eine einfache Methode. Allerdings erfordert sie im Vergleich zur Chemisorption, vor allem im Fall der elektrochemischen Polymerisation, eine komplexere und teurere Synthese. Zudem befinden sich die POM-Cluster nicht an der Oberfläche, sondern stattdessen im Inneren der Matrix, was eine zusätzliche Oxidationsbehandlung nötig macht, um eine nanoskalige Morphologie zu erhalten.^[71]

Beim Substratschichtverfahren (engl. Layer-by-Layer, LbL) (Abb. 2.7) werden abwechselnd positiv und negativ geladene Schichten auf einer Oberfläche aufgebracht und durch elektrostatische Anziehung stabilisiert.^[72] Abwechselndes Eintauchen des Trägermaterials in verschiedene Lösungen sorgt jeweils für einen Ladungswechsel der Oberfläche, wodurch mehrere Schichten aufgebaut werden können. Da POMs negativ geladen sind, wird meist zunächst eine positive Ladung auf die Oberfläche aufgebracht, um anschließend die POM-Cluster auf der Oberfläche zu fixieren. Durch mehrfaches Wiederholen können so Mehrfach-Schichten aufgebaut werden. Es konnte dadurch gezeigt werden, dass mit der Anzahl der Schichten der Peakstrom und die Kapazität zunimmt und durch Auswahl unterschiedlicher POM-Cluster eine Kombination von Redoxpotentialen erreicht werden kann.^[73,74] Die Abscheidung wird dabei vor allem von einer hohen Ionenstärke beeinflusst, welche eine kompaktere Anlagerung gleichgeladener Teilchen und Polyionenketten begünstigt.^[75]

Durch die kurze Eintauchdauer ist das Schichtverfahren eine einfache und schnelle

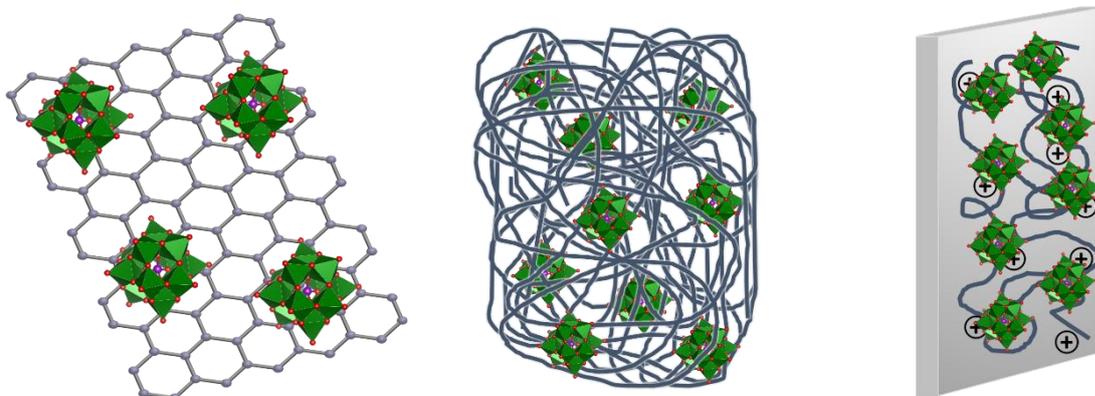


Abbildung 2.7: Schema von Hybridisierungsmethoden von POMs mit Hilfsmaterialien. Gezeigt sind (links) Chemisorption auf Graphen, (Mitte) Immobilisierung in Polymermatrix, (rechts) Substratschichtverfahren der positiv geladenen Polykationen und der negativ geladenen POM-Cluster.

Abscheidungs­möglich­keit, bei der sich die Struktur und Funk­tionalität kon­trollieren lassen. All­er­dings zeigen die meisten verwen­deten Poly­ionen eine be­grenzte elektrochemische Akti­vität und Leit­fä­hig­keit, was deren Verwen­dung in Mehr­fachs­chichten ein­schränkt.

Eine kovalente Anbin­dung der POM-Cluster an Kohlenstoffoberflächen setzt eine Funk­tionalisierung der POMs mit organischen Gruppen voraus. Sie ergeben eine feste Bin­dung, sind aber die Synthese be­treffend herausfordernd und auf bestimmte typische Gruppen be­schränkt.^[76,77] Häufig sind diese organischen funk­tionellen Gruppen zudem nur mit bestimmten Clustertypen kompatibel.

Die schnellen und reversiblen Reaktionen der POMs in Kombination mit der festen Bin­dung an einem geeigneten hochporösen und kostengünstigen Trägermaterial sind für den Einsatz als Energiespeicher vielversprechend. Das Trägermaterial sollte eine große Oberfläche und eine gute Leit­fä­hig­keit besitzen und zudem chemisch inert sein. Zudem sollte die Herstellung gut durchführbar sein und möglichst wenige komplexe Schritte enthalten.

2.5. Elektrochemische Techniken

In der Arbeit werden zur elektrochemischen Untersuchung der Hybridmaterialelektroden vor allem die Zy­klovoltammtrie (CV) und die galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimitierung (GCPL)

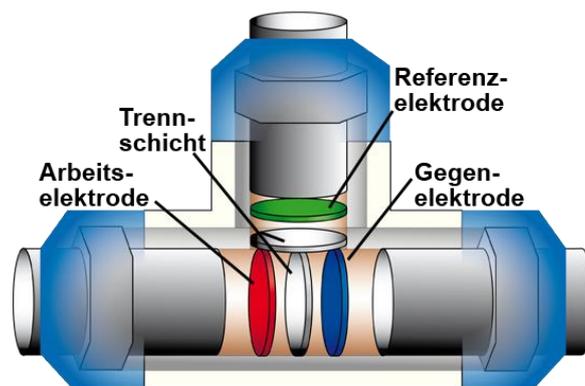


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Dreielektrodenmesszelle, die in dieser Arbeit verwendet wurde. (rot: Arbeitselektrode (AE); blau: Gegenelektrode (GE); grün: Referenzelektrode (Ref.); weiß: Glasfaser-Trennschicht)

verwendet. Diese beiden Methoden sind ideal dafür geeignet, Redoxreaktionen zu verfolgen, Stabilitätsfenster zu bestimmen sowie Zellwiderstände zu vergleichen und Kapazitäten zu ermitteln. Alle Messungen wurden in der Dreielektrodenkonfiguration (Abb. 2.8) für eine Halbzelle gemessen.

2.5.1. Zy­klovoltammtrie

Bei einer CV-Messung wird ein festgelegtes Potentialfenster mit einer konstanten Spannungsänderung $v = \frac{dV}{dt}$ abgetastet. Das entspricht dem Laden und Entladen einer Batterie, bzw. dem Oxidieren und Reduzieren des Elektrodenmaterials. Der dabei fließende Strom wird gemessen und kann wie in Abb. 2.9, gegen das Potential aufgetragen werden. Läuft bei einem bestimmten Potential eine Reaktion

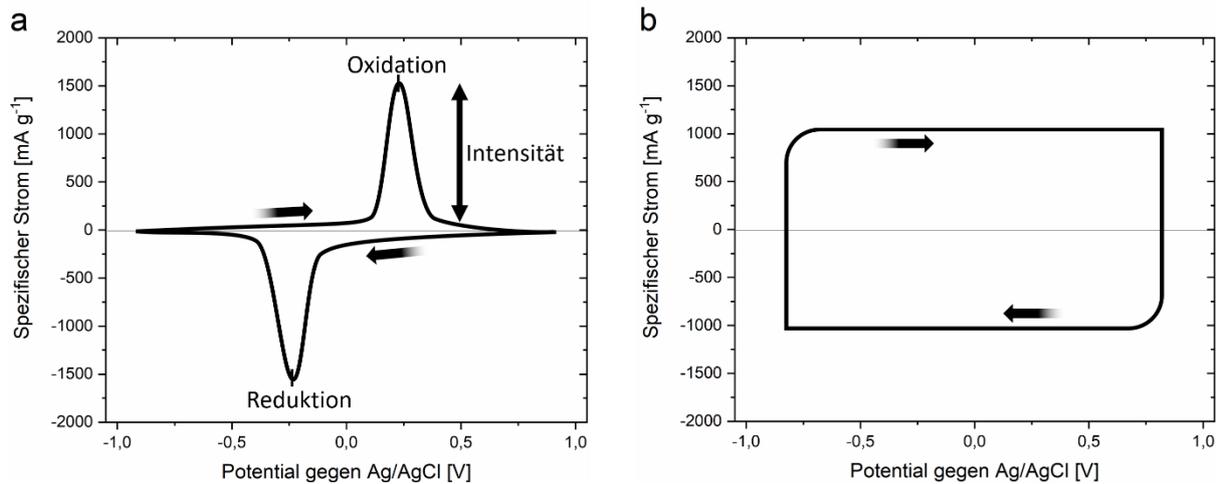


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines Zyklovoltammogramms. a) für eine reversible Redoxreaktion und b) eines reinen Kondensators.

ab, erhöht sich der Stromfluss und im Zyklovoltammogramm erscheint an dieser Stelle ein Reaktionspeak (Abb. 2.9a). Je nach eingestellter Scangeschwindigkeit und der Eigenschaft der Reaktion, erscheint die Hin- bzw. Rückreaktion als scharfer Peak oder wird bei einer höheren Scangeschwindigkeit zu entsprechend höheren Oxidations- bzw. niedrigeren Reduktionspotentialen verschoben. Reversible Redoxreaktionen tauchen im Zyklovoltammogramm in der Oxidations- bzw. der Reduktionskurve auf, und lassen sich so einander zuordnen. Elektrodenmaterialien wie beispielsweise Aktivkohle in Superkondensatoren, zeigen dagegen über das gesamte Potentialfenster durch die Anlagerung von Ionen an der großen Oberfläche einen konstanten Stromfluss. Wie in Abb. 2.9b zu sehen, ähnelt das Zyklovoltammogramm im Idealfall dann einem Rechteck. Durch Widerstände in der Elektrode und unterschiedlicher Porengrößen, kann es aber auch Abweichungen vom diesem Idealfall geben.

Aus einem Zyklovoltammogramm kann durch Integration des Stromflusses über die Zeit die spezifische Kapazität berechnet werden. Diese wird in mAh g⁻¹ angegeben. Für Superkondensatoren kann die spezifische elektrische Kapazität durch Teilen des konstanten Stromflusses durch die Scangeschwindigkeit berechnet werden. Diese wird in F g⁻¹ angegeben.

2.5.2. Galvanostatische Zyklierung mit Potentiallimitierung

Bei der GCPL Messung wird ein festgelegtes Potentialfenster durch einen konstanten Stromfluss abgefahren. Das entspricht ebenso dem Laden und Entladen einer Batterie, bzw. dem Oxidieren und Reduzieren des Elektrodenmaterials. Die Potentialänderung wird gemessen und kann gegen die spezifische Kapazität aufgetragen werden. Läuft bei einem bestimmten Potential eine Redoxreaktion ab, wird der konstant fließende Strom von der Reaktion aufgenommen bzw. abgegeben, was zu einem Verweilen an der Potentialposition führt. Es bildet sich wie in Abb. 2.10a ein Plateau aus. Elektrodenmaterialien wie beispielsweise Aktivkohle in Superkondensatoren, zeigen dagegen über das

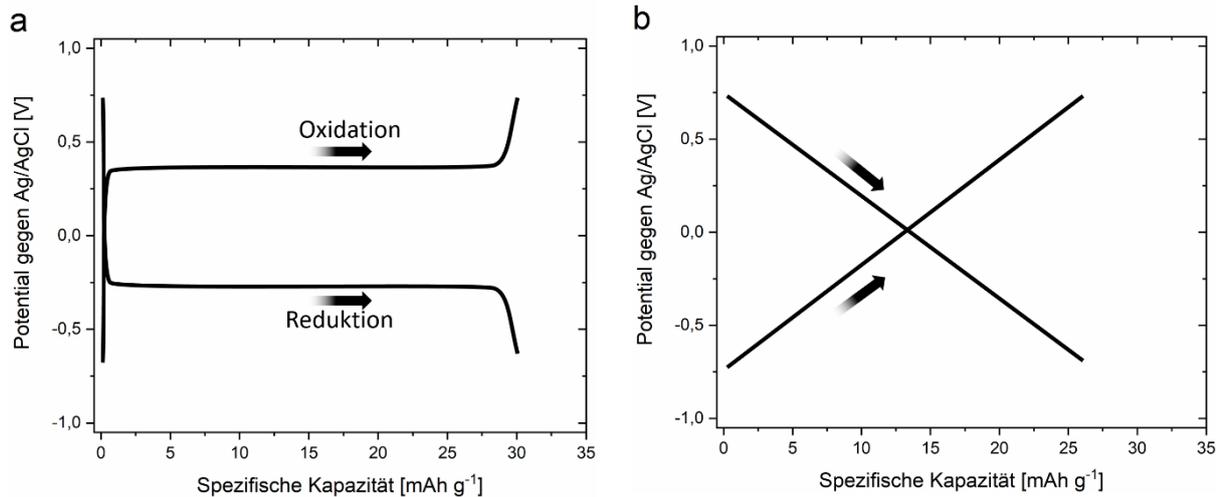


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer galvanischen Zyklierung. a) für eine reversible Redoxreaktion und b) eines reinen Kondensators.

gesamte Potentialfenster durch die Anlagerung von Ionen an der großen Oberfläche eine konstante Kapazitätzunahme (Abb. 2.10b).

Durch den konstant zu- bzw. abgeführten Strom kann eine Auswertung der Potentialänderung Aufschluss über den Widerstand einer Zelle geben. Dazu wird das Potential gegen die Zeit aufgetragen. Nähert sich eine Messung einer Potentialgrenze, sorgt der Widerstand in der Zelle für eine Differenz zwischen dem gemessenen und den tatsächlichem Potential. Beim Wechsel der Stromrichtung kommt es daher wie in Abb. 2.11 zu einem Sprung in der Spannungskurve, welcher als iR -Abfall bezeichnet wird. Die Messung mit umgekehrter Stromrichtung startet also mit einem kleinen Versatz und nicht bei der Potentialgrenze.^[52] Durch Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen dem Potentialmaximum und dem Potential nach einer definierten Zeit können die Widerstände verschiedener Zellen mit sonst identischen Parametern nach dem Ohm'schen Gesetz ($R = \frac{U}{I}$) verglichen werden.

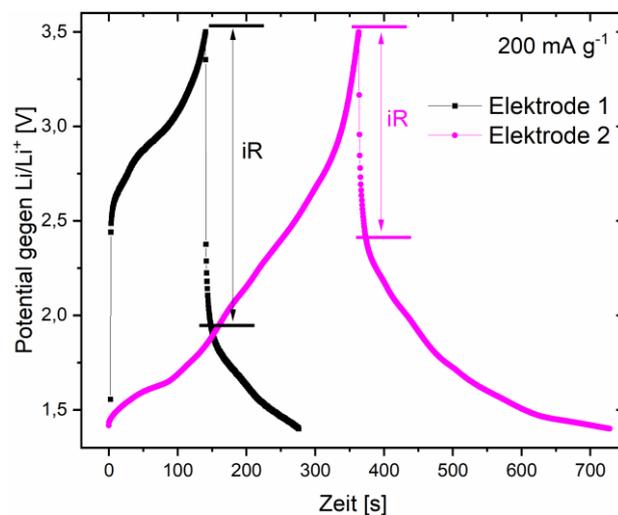


Abbildung 2.11: Darstellung des iR -Abfalls zum relativen Widerstandsvergleich.

3. Experimentelle Untersuchung

3.1. Chemikalien

Die Wolframatophosphorsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9 \%$), N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP, $\geq 99 \%$) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 98%) wurden von der Firma Merck erhalten. Wolframatokieselsäure ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9 \%$), Tetrabutylammoniumchlorid (TBA-Cl, $\geq 97 \%$), Polyvinylidendifluorid-Pulver (PVDF), Lithiumfolie ($99,9 \%$), Polytetrafluorethylen (PTFE, 60% (w/w) wässrige Lösung), Dimethylsulfoxid (DMSO, $\geq 99,5 \%$) und der Standardelektrolyt LP30 (Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat, LiPF₆ (1 mol l^{-1}) in EC/DMC=50/50 (v/v), Batteriequalität) wurden von Sigma-Aldrich gekauft. Caesiumchlorid (CsCl , $\geq 99,5 \%$), Kaliumhydroxid (KOH, $\geq 85 \%$) und Blauband Papierfilter (sartorius stedim, 391) wurde von VWR erhalten. Der Leitruß Super C65 wurde von Timcal erhalten. Poröse Glasfaser Trennschichten (GF/D, Dicke: 0.67 mm) wurden von Whatman geliefert. Aluminiumfolie (Dicke: $15 \mu\text{m}$) und Edelstahlfolie (Dicke: $15 \mu\text{m}$) wurde von Firma Häberle erhalten. Molybdato-phosphorsäure ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9 \%$) wurde von Alfa Aesar bezogen. Die Aktivkohle wurde von HayCarb PLC bezogen. Olivenkernmehl wurde im Institut CIC EnergiGUNE in Vitoria, Spanien aus Olivenkernen hergestellt. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.2. Analysemethoden

3.2.1. Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung der Probenzusammensetzung und deren Stabilität wurden $5 - 10 \text{ mg}$ Probe mit einem NETZSCH STA 449 C thermogravimetrisch analysiert. Dabei wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 K min^{-1} von 25 auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und dabei sowohl die Massenänderung (TGA), wie auch die Energieabgabe bzw. -aufnahme abhängig von der Temperatur aufgezeichnet (DSC). Abhängig von der Probe wurde im Gerät ein Ar: O_2 -Gemisch (2:1) bzw. eine reine Ar-Atmosphäre eingestellt, um gezielt die Oxidationen und die Zersetzungen verfolgen zu können. Zur Korrektur der DSC-Messung wurde der Al_2O_3 Tiegel zunächst leer vermessen.

Zur Auswertung der Daten wurde die Software Netzsch Proteus-Thermal Analysis verwendet. Die eingesetzte Probenmasse wurde um den Anteil des bestimmten Wassergehalts der Proben korrigiert und so der bereinigte POM- und Aktivkohle Anteil der Proben berechnet.

Zur Bestimmung der Zersetzungsprodukte wurde der Abgasstrom parallel durch eine gekoppelte FTIR Spektroskopie analysiert. Dabei konnte während der Verbrennung der Aktivkohle CO_2 und H_2O Banden beobachtet werden.

3.2.2. Röntgendiffraktometrie

In dieser Arbeit wurden die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) Proben, wenn nicht anders beschrieben, mit dem Röntgendiffraktometer STADI-P COMBI von der Firma STOE mit

Mo-K_{α1} Strahlung ($\lambda = 0.70930 \text{ \AA}$) von 2 bis 60 ° [in 2 θ] durchgeführt. Dafür wurden die Proben zu feinem Pulver zermahlen, in Quarzglas Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,5 mm gefüllt und die rotierende Kapillare in Debye-Scherrer Geometrie gemessen.

Hochauflösende Beugungsdaten wurden an der Synchrotron Strahlungsquelle PETRA-III in P02.1 am DESY in Hamburg ($\lambda = 0.2072 \text{ \AA}$) aufgenommen. Diese wurden zur Bestimmung der exakten Kristallstruktur durch Verfeinerung eines Strukturmodells mit Hilfe der Rietveld Methode genutzt.

Durch Erweiterung des Röntgendiffraktometer-Aufbaus mit einer Heizkammer kann die Struktur *in operando* in Abhängigkeit der Temperatur verfolgt werden. Dabei wurde in Kapitel 4.2.2 die Probe in 50 °C Schritten von 25 auf 800 °C aufgeheizt. Nach Erreichen der jeweiligen konstanten Temperatur jeder Stufe wurde die Messung durchgeführt.

Die Proben in Kapitel 4.2.1 wurden mit einem D8 Röntgendiffraktometer der Firma Bruker mit Cu-K_{α1} Strahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) von 10 bis 80 ° [in 2 θ] aufgezeichnet. Dafür wurden die Proben zu feinem Pulver zermahlen und im Reflexionsmodus gemessen.

3.2.3. Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Morphologie und Partikelgröße der Proben wurden mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM) bestimmt. Dafür wurde das Rasterelektronenmikroskop Merlin der Firma Zeiss verwendet. Die Proben wurden auf einen mit Kohlenstoff bzw. Silizium beschichteten Probenträger aufgebracht um Aufladungen der Probe zu vermeiden. Die Beschleunigungsspannung betrug zwischen 1 und 10 keV bei einer Stromstärke von 63 pA. Durch Analyse der rückgestreuten Primärelektronen konnte ebenso ein Materialkontrastbild erstellt werden.

Zur Analyse der Zusammensetzung wurde die Probe bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) durch den Elektronenstrahl zur Emission angeregt. Die so erzeugte Röntgenstrahlung kann spezifischen Elementen an der jeweiligen gerasterten Stelle zugeordnet werden.

3.2.4. Infrarotspektroskopie

Zur Charakterisierung der POM-Cluster wurde die Infrarot Spektroskopie (Fourier-Transform-Infrarot Spektroskopie, FTIR) verwendet. Dabei werden Schwingungen der Atome im Cluster bei diskreten Energien bzw. Wellenzahlen angeregt und so ein Interferogramm erzeugt, das zu einem Absorptionsspektrum, spezifisch für ein Material, umgerechnet wird. Die Messung erfolgte mit einem Nicolet iS20 FTIP Spektrometer im Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹, wobei drei Scans zu einem Spektrum kombiniert wurden.

Die Hybridmaterialproben sowie die Probe der reinen Aktivkohle zeigten einen sehr hohen Streuungsanteil bei niedrigen Wellenzahlen. Daher wurden die Spektren dieser Proben mit Hilfe der

Software OPUS der Firma Bruker Optik einer Grundlinienkorrektur unterzogen. Die Intensität wurde zur besseren Darstellung jeweils der Intensität der reinen POM-Probe angepasst.

3.2.5. BET-Messung

Die BET-Messungen in Kapitel 4.2.1 wurden im Rahmen eines Forschungsaufenthalts am Institut CIC EnergiGUNE in Vitoria, Spanien durchgeführt. N₂-Adsorptionsisothermen wurden bei -195,8 °C mit der ASAP 2020 der Firma Micromeritics für die relativen Druckwerte (p/p_0) zwischen 10⁻⁸ und 0,995 vermessen und die Proben vorher für 24 h bei 200 °C entgast. Die Werte der spezifischen Oberfläche und die Porengrößenverteilung wurden berechnet, indem die kürzlich entwickelte 2D-Behandlung mit nicht-lokaler Dichtefunktionaltheorie (2D-NLDFT) auf N₂-Adsorptions-/ Desorptionsisothermen unter Verwendung der Datenreduktionssoftware SAEIUS angewendet wurde.^[78]

Zum Vergleich wurde ergänzend die Messung der kommerziellen Aktivkohle am KIT, IAM-ESS durchgeführt. Diese Messung wurde mit einem Gemini VII 2390 der Firma Micromeritics für die relativen Druckwerte (p/p_0) zwischen 0,005 und 0,5 mit vorher für 24 h bei 200 °C entgasten Proben vermessen. Die Werte der spezifischen Oberfläche wurden mit Hilfe der Brunauer-Emmett-Teller (BET) Gleichung für den linearen Druckbereich berechnet (ISO 9277).^[79]

3.3. Elektrochemische Untersuchung

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden mit dem Potentiostaten VMP3 der Firma Bio-Logic Science Instruments in einem Klimaschrank bei 25 °C durchgeführt. Dafür wurde die Software EC-Lab verwendet und sowohl das Potential der Arbeits- wie auch das der Gegenelektrode aufgezeichnet. Sofern nicht anders beschreiben bezieht sich die Auswertung ausschließlich auf die Arbeitselektrode.

3.3.1. Herstellung der Arbeitselektrode

Als Arbeitselektrode wurde das hergestellte Hybridmaterial als dünne Schicht auf eine Metallfolie aufgebracht und ausgestanzt. Für das wässrige System wurde Edelstahlfolie und für das organische System Aluminiumfolie verwendet.

Dazu wurden 80 mg Aktivmaterial (Aktivkohle bzw. Hybridmaterial aus Aktivkohle mit POM bzw. POM) mit 10 mg Leitruß Super C65 vermischt und unter Zugabe von 1-2 ml Aceton in einem Mörser mehrfach zu einem homogenen Pulver vermahlen. Das Pulver wurde für 12 h bei 80 °C getrocknet und anschließend mit 200 mg einer 5 %-igen Polyvinylidenfluorid (PVDF) in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und zusätzlich 200 µl NMP zu einer homogenen, hochviskosen Masse verrieben.

Die Masse wurde mit einem Spatel auf eine vorbereitete ebene Metallfolie mit ca. 10 cm Breite und 20 cm Länge gegeben und mit Hilfe eines Rakels mit einer Schichtdicke von 150 µm verstrichen. Anschließend wurde die beschichtete Folie für 12 h bei 60 °C getrocknet.

Mit Hilfe einer Stanze wurden daraus runde Elektroden mit 12 mm Durchmesser ausgestanzt, welche anschließend erneut für 12 h im Vakuum bei 120 °C getrocknet wurden. Die Elektroden für die Untersuchung im organischen Medium wurden unter Schutzgas-Atmosphäre gelagert.

3.3.2. Herstellung Gegenelektrode aus Aktivkohle für das wässrige System

Als Gegenelektrode im wässrigen System wurde eine 1-2 mm dicke Aktivkohleelektrode ohne Trägermaterial verwendet.

Zur Herstellung wurden 2,4 g Aktivkohle mit 0,3 mg Leitruß Super C65 vermischt und unter Zugabe eines Ethanol-Aceton Gemisches (1/ 1; v/ v) in einem Speedmixer 150.1 FVZ der Firma Hausschild bei 1200 rpm für 5 Minuten zu einer hochviskosen Masse verarbeitet. Dazu wurden anschließend 0,5 ml einer wässrigen 60 % Polytetrafluorethylen (PTFE) Lösung gegeben und alles im Speedmixer bei 1000 rpm für 2 Minuten gemischt. Die entstandene formbare Masse wurde zu einer ca. 2 mm dicken Scheibe ausgerollt und für 3 Tage bei 60 °C getrocknet. Danach werden runde, im Durchmesser 12 mm große Elektroden daraus ausgestanzt.

3.3.3. Herstellung des wässrigen Elektrolyten

Als Elektrolyt wurde Schwefelsäure (1 mol l^{-1}) verwendet. Dazu wurde konzentrierte Schwefelsäure (98 %) entsprechend mit destilliertem Wasser verdünnt.

Zu 9 ml destilliertem Wasser wurden 560 μl der Schwefelsäure gegeben und anschließend mit destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt.

3.3.4. Zellpräparation einer Testzelle mit Hybridmaterial für das wässrige System

Als Testzelle mit Dreielektrodenaufbau wurde ein T-Stück der Firma Swagelok zusammen mit 12 mm Edelstahlbolzen mit Anschlussbohrung, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, verwendet.

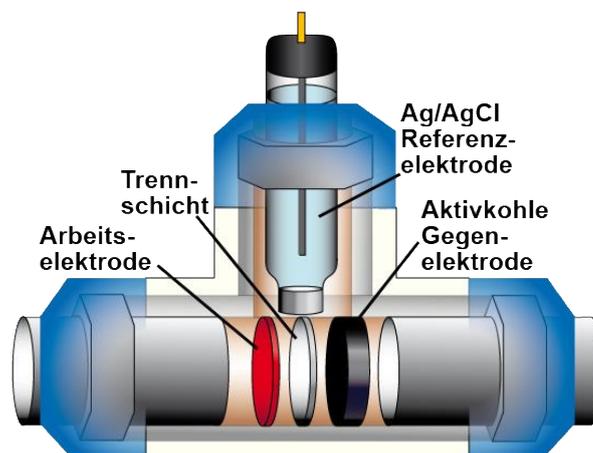


Abbildung 3.1: Aufbau einer Testzelle für die Messung im wässrigen Elektrolyten. (rot: Arbeitselektrode; weiß: Trennschicht (Glasfaser); schwarz: Gegenelektrode; Referenzelektrode: Ag/AgCl ($3 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$) in Glasfritte mit Keramikmembran)

Für die Zellen mit wässrigem Elektrolyt erfolgte die Präparation außerhalb der Argon-Handschuhbox. Als Gegenelektrode wurde eine freistehende Aktivkohleelektrode verwendet. Die Arbeits- und Gegenelektrode wurde dabei in paralleler Anordnung deckungsgleich gegenüber in die Zelle eingelegt und durch eine Glasfaser Trennschicht voneinander getrennt. Es war darauf zu achten, dass die Kapazität

der Aktivkohlelektrode die der Arbeitselektrode deutlich übersteigt. Über die dritte Öffnung wurde anschließend 2 ml Elektrolyt eingefüllt und dafür gesorgt, dass sich keine Luftblasen zwischen den Elektroden befinden. Anschließend wurde die Ag/AgCl (NaCl (3 mol l⁻¹), 0,209 V gegen NHE, 25 °C) Referenzelektrode in die Zelle eingesetzt, sodass diese sich direkt über den beiden Elektroden befindet und mit der Keramikmembran Kontakt zum Elektrolyten hat.

Die fertige Zelle wurden in einen Klimaschrank bei 25 °C an den Potentiostaten angeschlossen und vermessen.

Zur Untersuchung des Stabilitätsfensters der Aktivkohlelektrode wurde der gleiche Aufbau wie für die Untersuchung des Hybridmaterials verwendet. Anstelle der Aktivmaterial-Elektrode wurde die Aktivkohlelektrode eingesetzt. Dabei war darauf zu achten, dass die Kapazität der Gegenelektrode die der Arbeitselektrode mehrfach übersteigt.

3.3.5. Zellpräparation einer Testzelle mit POM für das organische System

Als Testzelle mit Dreielektrodenaufbau wurde ein T-Stück der Firma Swagelok zusammen mit 12 mm Edelstahlbolzen mit Anschlussbohrung, wie in Abbildung 3.2 gezeigt, verwendet. Für die Zellen mit organischem Elektrolyt erfolgte die Präparation innerhalb der Argon-Handschuhbox.

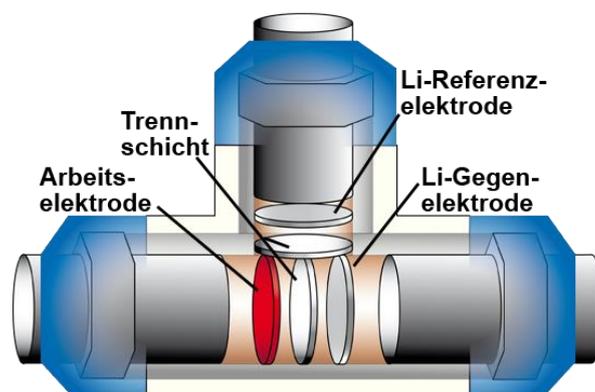


Abbildung 3.2: Aufbau einer Testzelle für die Messung im organischen Elektrolyten. (rot: Arbeitselektrode; weiß: Trennschicht (Glasfaser); grau: Li-Gegenelektrode und Referenzelektrode)

Als Gegenelektrode wurde eine 12 mm Lithiumscheibe aus einer polierten Lithiumfolie ausgestanzt und auf die Edelstahlstempel aufgespresst. Die Arbeits- und Gegenelektrode wurden in paralleler Anordnung deckungsgleich gegenüber in die Zelle angeordnet und durch eine Glasfaser Trennschicht voneinander getrennt. Über die dritte Öffnung wurden anschließend 600 µl Elektrolyt eingefüllt und dafür gesorgt, dass keine Gasblasen zwischen den Elektroden verbleiben. Sofern nicht anders beschrieben, wurde hierfür LP30 (1 mol l⁻¹ LiPF₆ in EC/ DMC (50/ 50; v/ v)) verwendet. Anschließend wurde eine weitere Glasfaser Trennschicht eingelegt und der Edelstahlstempel der Referenzelektrode mit der Lithiumscheibe in die Zelle eingesetzt, sodass diese sich direkt über den beiden Elektroden befindet. Nach der Präparation wurde die fertige Zelle in einen Klimaschrank bei 25 °C an den Potentiostaten angeschlossen und vermessen.

3.3.6. Elektrochemische Analysemethoden

Zur Analyse der hergestellten Materialien wurden die Zyklovoltammetrie (CV) und die galvanostatische Zyklierung mit Potentiallimitierung (GCPL) verwendet.

Für die CV der wässrigen Zellen wurde eine Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} , bei den Messungen im organischen Lösungsmittel eine Scangeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} verwendet. Die jeweiligen Potentialgrenzen sind entsprechend angegeben. Die CV-Messung bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten wurde mit 0,1; 1; 5; 10; 50; 100 mV s^{-1} durchgeführt.

Die galvanostatischen Messungen wurden in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}) bei 100 mA g^{-1} und im organischen System mit 5 mA g^{-1} gemessen. Die Messung bei unterschiedlichem Stromfluss erfolgte bei 5, 10, 20, 40, 80, 100, 200 und 5 mA g^{-1} .

3.4. Hybridisierungsmethoden von POM mit Aktivkohle

Die Hybridmaterialien in Kapitel 4 wurden nach den folgenden Methoden hergestellt. Dafür wurden die POMs $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (Sigma-Aldrich), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Merck) und $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ (Alfa Aesar) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Ebenso wurde die Aktivkohle (HayCarb PLC) ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die hier gezeigte Rezeptur beschreibt das Mischverhältnis für einen Massenanteil (20/ 80) von 20 % Aktivkohle und 80 % POM. Dieser wurde jeweils für die Mischverhältnisse 50/ 50 und 80/ 20 (w/ w) angepasst.

3.4.1. Hybridisierung mit Ultraschallbehandlung der Dispersion

Zur Herstellung des Hybridmaterials mit Hilfe der Ultraschallbehandlung wurde in einer Chemikalienflasche mit Deckel 0,6 g Aktivkohle in 25 ml destilliertem Wasser dispergiert und eine Lösung aus 2,4 g POM in 25 ml destilliertem Wasser dazugegeben und mit 15 ml destilliertem Wasser nachgespült. Die Flasche wurde anschließend für 3 h im Ultraschallbad bei 35 kHz behandelt.

Nach der Behandlung wurde mit beiden Proben gleich verfahren. Die Dispersion wurde mit Hilfe eines Blauband Papierfilters über einer Vakuumsaugflasche von der Lösung getrennt und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen zunächst an Luft für 3 h getrocknet und vom Filterpapier abgetrennt. Das Pulver wurde dann bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ für weiter 24 h getrocknet und im Mörser gemahlen.

Auch hier beziehen sich die Mengenangaben auf das Mischverhältnis (20/ 80) mit 20 % Aktivkohle und 80 % POM und wurde für die Mischverhältnisse 50/ 50 und 80/ 20 (w/ w) entsprechend angepasst.

3.4.2. Hybridisierung durch Rühren/ Mixen der Dispersion

Zur Herstellung des Hybridmaterials durch Rühren der Dispersion wurde in einem Becherglas 0,6 g Aktivkohle in 25 ml destilliertem Wasser dispergiert und eine Lösung aus 2,4 g POM in 25 ml destilliertem Wasser dazugegeben und mit 15 ml destilliertem Wasser nachgespült. Das Becherglas wurde abgedeckt und die Dispersion für 24 h mit einem Magnetrührer gerührt.

Nach der Behandlung wurde mit beiden Proben gleich verfahren. Die Dispersion wurde mit Hilfe eines Blauband Papierfilters über einer Vakuumsaugflasche von der Lösung getrennt und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Filterkuchen zunächst an Luft für 3 h getrocknet und vom Filterpapier abgetrennt. Das Pulver wurde dann bei 60 °C für weiter 24 h getrocknet und im Mörser gemahlen.

Ebenso wurden auch hier die gezeigten Mengenangaben für das Mischverhältnis (20/ 80) mit 20 % Aktivkohle und 80 % POM auf die Mischverhältnisse 50/ 50 und 80/ 20 (w/ w) angepasst.

3.4.3. Funktionalisierung der Aktivkohle zur Hybridisierung mit POM

Zur Funktionalisierung mit Oberflächengruppen wurde Aktivkohle von HayCarb verwendet. Die funktionellen Gruppen wurden durch Oxidationsbehandlungen mit konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) und Wasserstoffperoxid (H₂O₂) eingeführt. Zum Vergleich wurde die Aktivkohle durch Reduktion mit Hilfe eines Argon/ Wasserstoff Gemisches (Ar/ H₂) defunktionalisiert.^[80]

- a) 3 g Aktivkohle wurde in 30 ml Wasserstoffperoxidlösung (20 %) gegeben und in einem Autoklav für 8 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde der Rückstand filtriert und mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Das resultierende Pulver wurde für 12 Stunden bei 120 °C unter Vakuum getrocknet.
- b) 5 g Aktivkohle wurde in 50 ml konzentrierter Schwefelsäure (72 %) gegeben und für 48 Stunden bei 90 °C gerührt. Danach wurde der Rückstand filtriert und mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Das resultierende Pulver wurde für 12 Stunden bei 120 °C unter Vakuum getrocknet.
- c) 5 g Aktivkohle wurde in einem Hochtemperaturofen (Gero) mit einer Heizrate von 10 °C min⁻¹ von 25 auf 700 °C unter einem Argon/ Wasserstoffstrom (Ar/ H₂ (95/ 5; v/ v)) defunktionalisiert. Währenddessen wurde bei 120 °C und 500 °C die Temperatur jeweils für 15 Minuten gehalten, um eine vollständige Reduktion sicherzustellen.

3.4.4. Herstellung des mikroporösen Kohlenstoffs durch alkalische Aktivierung

Die Aktivierung von Kohlenstoffen wurde nach der Karbonisierung von rohem Olivenkernmehl (die Karbonisierungsausbeute für Olivenkerne betrug 27 %) in einem Rohrofen durchgeführt, indem unter einem Ar-Fluss von 125 ml min⁻¹ mit einer Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 700 °C erhitzt und die Temperatur für weitere 2 Stunden gehalten wurde. Nach der Karbonisierung wurde die resultierende Kohle mit gemörsertem Kaliumhydroxid in variablen Massenverhältnissen gemischt (Tabelle 3.1). Die mit KOH gemischte Kohle wurden in ein Inconel - Schiffchen gegeben und durch Erhitzen auf 700 °C unter Ar-Strom (125 ml min⁻¹) in einem horizontalen Edelstahlrohr in einem Rohrofen aktiviert. Die Heizrate betrug 5 K min⁻¹ und die Haltezeit bei 700 °C betrug 2 Stunden. Das KOH/ Kohlenstoff-Verhältnis wurde variiert und die Proben entsprechend der KOH-Menge mit AC10, AC6 und AC2 gekennzeichnet. Nach der Aktivierung wurden die mikroporösen Kohlenstoffe mit verdünnter Salzsäure bis zur pH-

Tabelle 3.1: Ausbeuten der Aktivierung mit variierendem KOH-Anteil.

	Kohle	KOH	Ausbeute
AC 10	1 g	10 g	~ 70 %
AC 6	1 g	6 g	~ 70 %
AC 2	1 g	2 g	~ 70 %

Neutralität gewaschen und bei 120 °C unter Vakuum getrocknet. In Tabelle 3.1 sind die Aktivierungsausbeuten für die unterschiedlichen KOH/ Kohle-Verhältnisse aufgeführt.

3.4.5. Hybridisierung mit Vakuumbehandlung der Aktivkohle

Zur Herstellung wurden 0,5 mg Aktivkohle in einem Rundhalskolben unter Vakuum für 2 h bei 160 °C von adsorbierten Rückständen befreit und so die Poren gereinigt. Mit Hilfe einer Kanüle wurden 1,1 ml einer H₃PW₁₂O₄₀-Lösung (0,5 mol l⁻¹) unter Vakuum zu der Aktivkohle gegeben und solange bei 60 °C im geschlossenen Gefäß gerührt, bis die Flüssigkeit vollständig aufgenommen wurde. Anschließend wurde der Kolben geöffnet, für 1 h bei 100 °C gerührt und für weitere 3 h auf 250 °C geheizt.

Der erhaltene Feststoff wurde auf einen Papierfilter gegeben und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Pulver bei 120 °C im Vakuum für weitere 24 h getrocknet und im Mörser gemahlen.

3.5. Modifizierung der POM-Löslichkeit

In Kapitel 4.2.2 wurde die Löslichkeit von H₃PW₁₂O₄₀ durch den Austausch der Protonen durch TBA- bzw. Cs-Kationen verringert.

TBA-PW wurde nach einer bereits beschriebenen Methode hergestellt.^[81] Es wurden 20 ml einer TBA-Cl Lösung (0,072 mol l⁻¹) zu 15 ml einer HPW Lösung (0,02 mol l⁻¹) unter Rühren zugetropft. Nach 24 Stunden, nachdem sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurde der Niederschlag durch Zentrifugation von der Lösung getrennt und mit destilliertem Wasser mehrfach gewaschen. Das weiße Pulver wurde bei 120 °C im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

Auf die gleiche Weise wurde Cs-PW durch tropfenweise Zugabe von 10,5 ml einer CsCl-Lösung (0,48 mol l⁻¹) zu 25 ml einer HPW Lösung (0,067 mol l⁻¹) unter Rühren hergestellt, um eine monodisperse Kristallisation und kleine Partikel zu gewährleisten. Nach 30 Minuten wurde der Niederschlag durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt und mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen. Das weiße Pulver wurde bei 120 °C im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

Um wasserfreies Material zu erhalten, wurde Cs-PW-120 in einem Muffelofen (Nabertherm P480) einer Hitzebehandlung unterzogen und mit einer Heizrate von 100 °C h⁻¹ an Luft auf 600 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 4 Stunden gehalten.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Hybridisierung von POM mit Aktivkohle

4.1.1. Untersuchungen zur Hybridisierungsmethode

In dieser Arbeit wurden Polyoxometallate für die Verwendung als elektrochemischer Energiespeicher untersucht und deren Eigenschaften für eine Einsetzbarkeit angepasst.

Aufgrund der nahezu endlosen Anzahl an Clustermodifikationen und den bereits vorhandenen Erkenntnissen über deren Unterklasse vom Keggin-Typ, wurde die Arbeit auf diesen Typ fokussiert. Beispielhaft für den Keggin-Typ wurden die kommerziell erhältlichen Wolframatokieselsäure ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$), die Wolframatophosphorsäure ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) und die Molybdato-phosphorsäure ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) verwendet.

Diese POMs wurden mit Aktivkohle als Trägermaterial kombiniert.

POMs zeigen eine hohe Cluster-Stabilität gegen Reduktion und Oxidation und können schnelle und reversible Mehrfach-Elektronenreaktionen ausführen. Aktivkohle kann dabei die POMs mit ihrer sehr großen spezifischen Oberfläche, der starken Adsorptionseigenschaft, einer guten Leitfähigkeit, einem geringen Gewicht, sowie einer zusätzlichen Doppelschichtkapazität unterstützen. Als Hybridmaterial sollen so die positiven Eigenschaften beider Materialien vereint, und die negativen Eigenschaften wie die geringe Leitfähigkeit und die hohe Löslichkeit der POMs kompensiert werden.

Um elektrochemische Messergebnisse des Hybridmaterials besser interpretieren zu können, bzw. um Nebenreaktionen anderer Komponenten zuordnen zu können, wird Schwefelsäure (1 mol l^{-1}) bzw. LP30 als Elektrolyt gewählt. Hier sind Wechselwirkungen aber auch Nebenreaktionen mit Batteriekomponenten bereits erforscht und gut zuordenbar.

Ausgehend von einer Reduktion des Übergangsmetalls von M(VI) auf M(IV) im Potentialbereich zwischen 1,5 und 4 V kann die theoretische Kapazität ($Q_{\text{theoretisch}}$) nach der Gleichung (2) in mAh g^{-1} berechnet werden.

$$Q_{\text{theoretisch}} = \frac{n \cdot F}{3600 \cdot M_w} \quad (2)$$

Die Anzahl der übertragenen Elektronen ist dabei n , F die Faraday-Konstante und M_w die molare Masse der Polyoxometallate. Für die zwölf Metallkationen pro Cluster werden bei der Reduktion 24 Elektronen aufgenommen, was eine theoretische Kapazität des reinen POM-Clusters von 223 mAh g^{-1} für das wolframbasierte bzw. 352 mAh g^{-1} für das molybdänbasierte ergibt. Diese Werte sind höher als die gängiger Materialien in LIB, wie LiCoO_2 (137 mAh g^{-1}), LiFePO_4 (170 mAh g^{-1}) und NMC ($150\text{-}200 \text{ mAh g}^{-1}$).^[82]

Zur Hybridisierung wurde Aktivkohle in destilliertem Wasser dispergiert und mit einer wässrigen POM-Lösung versetzt. Die adsorbierte Menge an POM sollte dabei maximiert werden. Die Ultraschallbehandlung ist eine literaturbekannte Methode,^[83] bei der die POM-Cluster durch die hohe

Energie der Schallwellen bis in die Poren des Kohlenstoffs vordringen.^[84] Zudem werden durch den Ultraschall größere Aktivkohlepartikel aufgebrochen, und durch Anlagerung der negativ geladenen POM-Cluster in eine stabile Dispersion überführt.^[61] Dadurch ist diese Methode sehr effektiv und sorgt für eine bestmögliche Beladung der Aktivkohle. Im Vergleich dazu soll durch Rühren der Dispersion, im Folgenden als „mischen“ bezeichnet, die große spezifische Oberfläche und die hohe Adsorptionseigenschaft genutzt werden,^[33,85] um die POM-Cluster auf der Oberfläche zu verteilen und in die Poren einzubinden.^[56,66] Dies bringt eine deutlich erleichterte Handhabung, sowie eine Vereinfachung des Versuchsaufbaus mit sich, und ist auch für ein stufenloses Skalieren der Methode geeignet.

Es sollte dabei zunächst die maximal auf der Aktivkohle adsorbierbare Menge an POM bestimmt werden und die Hybridisierung so optimiert werden, dass eine möglichst geringe Menge an POM als Rest in der Lösung verbleibt. Ebenso sollte die Beständigkeit der Adsorption untersucht werden, indem die Proben nach der Behandlung mehrfach ausgewaschen wurden. Dazu wurde zunächst $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (HSiW) verwendet um die Hybridisierungsmethode zu untersuchen. Die Proben wurden dafür mittels TGA auf ihre Zusammensetzung untersucht. Zusätzlich wurden zur Charakterisierung DSC, REM, EDX, FTIR, XPS, sowie XRD gemessen.

4.1.1.1. Hybridisierung von Aktivkohle mit HSiW

Das hergestellte Hybridmaterial besteht aus Aktivkohle, auf deren Oberfläche die POM-Cluster adsorbiert sind. Dazu wurde HSiW verwendet. Um eine Aussage über die Effektivität der Adsorption treffen zu können, bzw. um die beiden Hybridisierungsmethoden aussagekräftig validieren zu können, musste die adsorbierte Menge an POM möglichst genau bestimmt werden.

Bei der thermogravimetrischen Analyse kann die Gewichtsänderung eines Stoffes während einer definierten Heizdauer und unter definierten Bedingungen gemessen werden. In Abb. 4.1.1 kann dies am Beispiel reiner Aktivkohle verfolgt werden. Beim Erhitzen der Aktivkohle (AC) unter Anwesenheit von Sauerstoff wird diese ab 450 °C unter Abgabe von Wärmeenergie (DSC) oxidiert und in gasförmige,

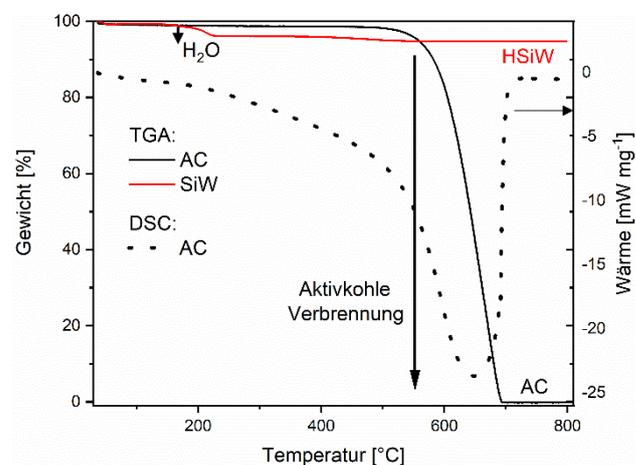


Abbildung 4.1.1: TGA und DSC von unbehandelter Aktivkohle sowie unbehandeltem HSiW. (Heizrate: 10 K min⁻¹; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))

flüchtige Produkte wie beispielsweise Kohlendioxid und Wasserdampf umgewandelt. Dies führt zwischen 450 und 700 °C zu einer Gewichtsabnahme der Probe um 100 %. Dagegen führt das Erhitzen der HSiW POM-Cluster unter Anwesenheit von Sauerstoff zu keiner Änderung der chemischen Zusammensetzung und zeigt eine thermische Stabilität bis mindestens 800 °C. Die in Abb. 4.1.1 gezeigte geringe Gewichtsabnahme der POM-Probe um 5 % ist dem Verdampfen von Oberflächen- und Kristallwasser zuzuordnen. Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Stoffe erlaubt eine selektive und quantitative Bestimmung ihrer Zusammensetzung und macht die TGA zur Analysemethode der Wahl.

Ziel war es, die Menge der aus der Lösung adsorbierten POM-Cluster auf der Aktivkohle zu maximieren. Dennoch sollte dieser Vorgang möglichst effizient gestaltet werden, sodass nur eine geringe Menge an Abfällen anfällt. Zur Untersuchung der Effektivität der beiden Hybridisierungsmethoden wurden die Verfahren auf Proben mit jeweils 20, 50 und 80 % POM Edukt-Massenanteil angewendet. Die Proben sind jeweils als US, für die Ultraschallbehandlung und Mix, für die gemixte Probe mit dem entsprechenden Massenanteil der eingesetzten POM bezeichnet. In Abb. 4.1.2 und in Tabelle 4.1.1 sind die erhaltenen Zusammensetzungen der Proben aus der TGA-Messung dargestellt.

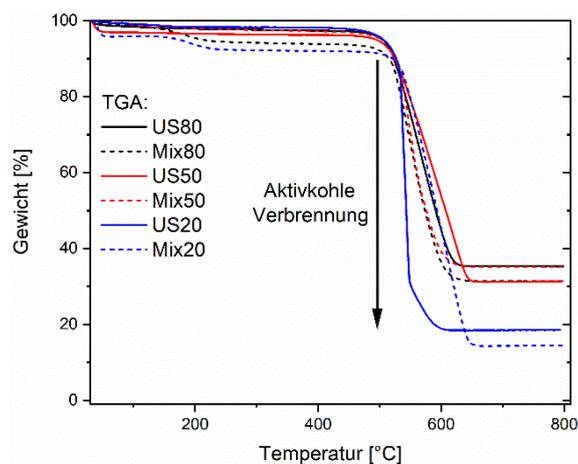


Abbildung 4.1.2: TGA von den Hybridmaterialien die durch Ultraschallbehandlung bzw. mixen mit jeweils einem POM-Edukt-Massenanteil von 20, 50 und 80 % hergestellt wurden. (Heizrate: 10 K min⁻¹; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))

US20 und Mix20 zeigen eine Beladung von 18,8 % bzw. 15,6 % und damit einen Verlust von 6 bzw. 22 % des eingesetzten POM-Edukts im Filtrat. US50 und Mix50 zeigen dabei eine Beladung von 32,5 bzw. 34,5 %, was einen Verlust von 35 bzw. 31 % des eingesetzten POM-Edukts bedeutet. Um ein Auswaschen der POM-Cluster während der Aufreinigung auszuschließen, wurde versucht die POM-Cluster durch zusätzliches intensives Waschen zu entfernen. Dabei konnte kein weiterer Gewichtsverlust beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung des eingesetzten POM-Anteils auf 80 % führte allerdings für US80 und Mix80 zu einer Beladung von nur 36,1 bzw. 33,3 %, und damit einem wesentlich höheren Verlust von 54,9 bzw. 58,4 % des eingesetzten POM-Edukts, welches nicht an der Aktivkohle gebunden und mit dem Filtrat entsorgt wurde. Es ist zu erkennen, dass US20 und US80 im

Tabelle 4.1.1: Auswertung der TGA-Daten für AC-HSiW aus Abb. 4.1.2.

POM-Anteil [%]	US [%]	Verlust-US [%-POM]	Mix [%]	Verlust-Mix [%-POM]
20	18,8 (± 1,5)	6	15,6 (± 1,2)	22
50	32,5 (± 2,5)	35	34,5 (± 2,7)	31
80	36,1 (± 2,8)	54,9	33,3 (± 2,6)	58,4

Vergleich zu Mix20 und Mix80 eine höhere Beladung zeigen, US50 im Vergleich zu Mix50 hingegen eine geringere Beladung. Unter Einbeziehung der Abweichung der Messwerte kann daher davon ausgegangen werden, dass die Proben beider Messreihen unabhängig von der Methode eine entsprechend ähnliche Beladung ergeben.

Wie in Abb. 4.1.3 zu erkennen ist, erfolgt keine vollständige Adsorption der POM-Cluster bei höheren Konzentrationen auf der Aktivkohle. Ab einem Anteil von etwa 20 % weicht die Masse in den Proben zunehmend von der Einwaage ab und nähert sich einer Sättigung von etwa 35 % an. Dabei ist für alle Proben zu erkennen, dass ein POM-Überschuss nötig ist um eine höhere Beladung zu erreichen. Der zunehmend größere Verlust der Proben ab 20 % und eine Annäherung der Beladung an die Sättigung ab etwa 50 % lassen auf ein Optimum zwischen maximaler Beladung und minimalem Verlust in diesem Bereich schießen. Im weiteren Verlauf wird daher ein POM-Anteil von 50 % im Edukt als das bevorzugte Verhältnis verwendet.

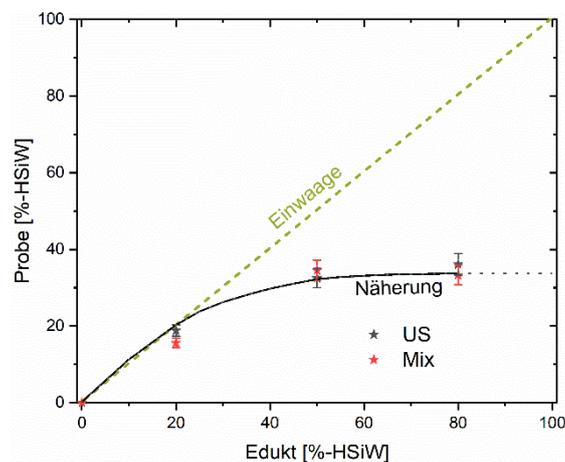


Abbildung 4.1.3: Sättigungskurve der Hybridmaterialien die durch Ultraschallbehandlung bzw. Mixen mit jeweils einem POM-Edukt-Massenanteil von 20, 50 und 80 % hergestellt wurden. (Näherungskurve aus Messwerten berechnet)

Die durch die in der TGA-Messung bestimmte Zusammensetzung der Proben mit etwa 65 % Aktivkohle und 35 % POM kann verwendet werden, um eine theoretische Besetzung der Oberfläche der Aktivkohle zu berechnen. Unter der Annahme eines POM-Clusterdurchmessers von 1,2 nm (Abb. 2.4) kann die benötigte Fläche eines einzelnen Clusters mit der adsorbierten POM-Menge multipliziert und so die theoretisch benötigte Fläche mit Gleichung (3) berechnet werden.

$$A_{\text{POM-theoretisch}} = \frac{d_{\text{Cluster}}^2 \cdot m_{\text{POM}} \cdot N_A}{M_{\text{POM}}} \quad (3)$$

$A_{\text{POM-theoretisch}}$ steht für die berechnete theoretisch benötigte Fläche der POM-Cluster, d_{Cluster} für den Durchmesser eines Clusters von 1,2 nm, m_{POM} die Masse der POM-Cluster in der Probe ($m_{\text{Probe}} \cdot$ Massenanteil der POM-Cluster), N_A die Avogadro-Konstante und M_{POM} die molare Masse des POM. Für 1 g des Hybridmaterials ergibt sich daraus eine theoretisch besetzte Fläche von 105 m², was nur einer Besetzung von 10 % entspricht. Wie in Kapitel 4.2.1 zu sehen, ist dieser berechnete Wert deutlich unter der durch die BET-Messung bestimmten Flächenbesetzung (55 %). Es ist daher davon auszugehen, dass die Besetzung der Poren von Aktivkohle nicht auf diese Weise berechnet werden kann.

Durch Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie kann die Partikelgröße, die Oberflächenmorphologie und die elementare Zusammensetzung des Materials untersucht werden. Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.1.4a und b zeigt die unbehandelten Aktivkohlepartikelprobe mit einer Größe von 0,5 bis 15 µm. Die Partikel bestehen aus großen Bruchstücken und haben zum Teil scharfe Kanten mit rauen Bruchflächen, auf denen einzelne Poren erkennbar sind. Ebenso zeigen einige Oberflächen, wie in Abb. 4.1.4b die Vergrößerung der Oberfläche des abgebildeten Partikels im eingebetteten Bild, eine sehr glatte Struktur. In Abbildung 4.1.4c und d sind REM-Aufnahmen der mit Ultraschall behandelten Aktivkohlepartikel zu sehen. Im Vergleich zur

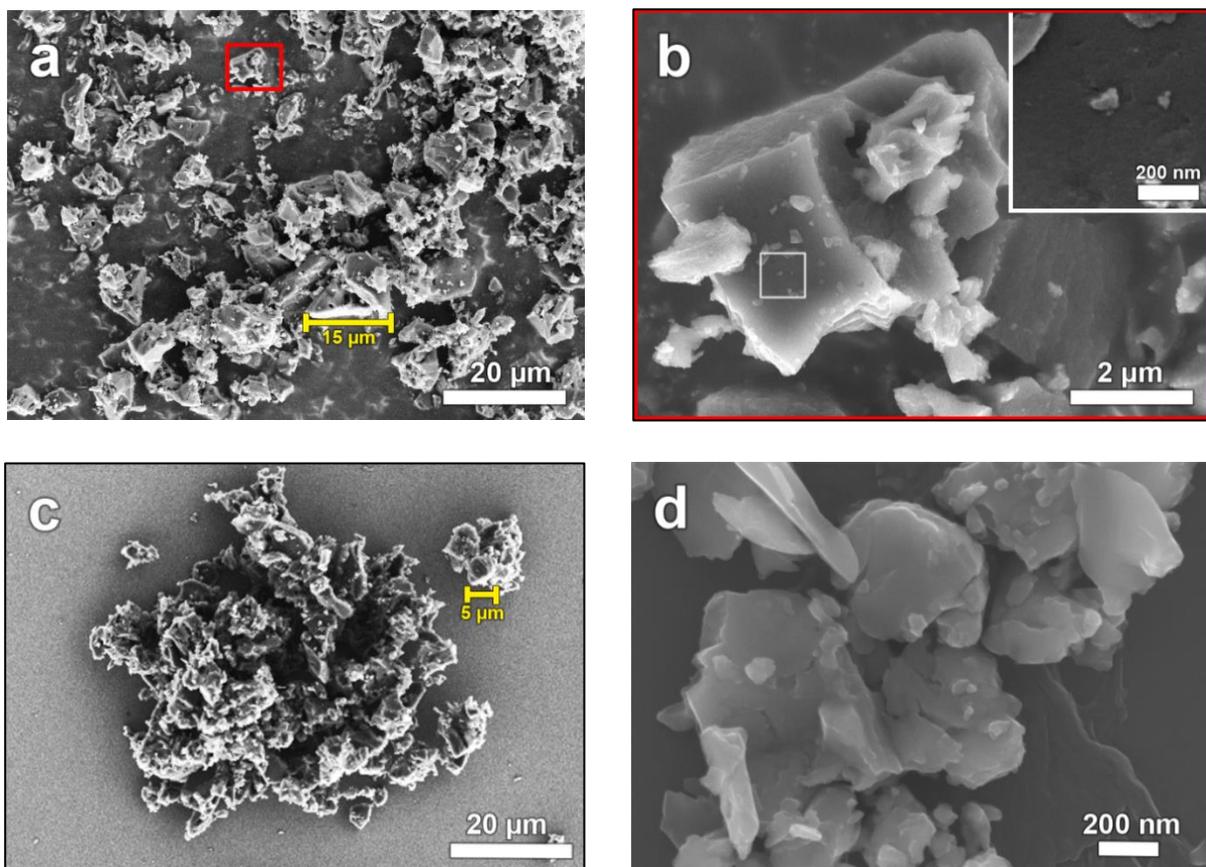


Abbildung 4.1.4: REM-Aufnahme in a) und b) von unbehaltener AC und in c) und d) von AC nach Ultraschallbehandlung. ((b) stellt den roten Bereich in (a) dar)

unbehandelten Probe in Abb. 4.1.4a, sind in Abb. 4.1.4c hauptsächlich Agglomerate aus kleineren Partikeln und nur vereinzelt Partikeln bis 5 μm zusehen. Die Agglomerate der Probe bestehen aus Partikeln mit einer Größe von 50 bis 600 nm mit glatter Oberfläche und zum Teil scharfen Bruchkanten. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Ultraschallbehandlung die Partikel in kleinere aufgebrochen hat.

In Abb. 4.1.5a ist eine Aufnahme der Probe des Hybridmaterials ohne Ultraschallbehandlung (Mix50) zu sehen. Die Größe der Partikel hat sich nach der Hybridisierung im Vergleich zu den unbehandelten Aktivkohlepartikeln in Abb. 4.1.4b nicht verändert. In der Vergrößerung im eingebetteten Fenster (Abb. 4.1.5a) zeigt deren Oberfläche eine leicht raue Struktur mit einzelnen Poren, wobei Kristalle der POM-Cluster nicht zu sehen sind. Abbildung 4.1.5b zeigt auf der linken Seite eine REM-Aufnahme der Hybridmaterialpartikel ohne Ultraschallbehandlung, mit der entsprechenden EDX-Zuordnung für Wolfram-Atome auf der rechten Seite. Die Anwesenheit der Wolfram-Atome zeigt stellvertretend die Verteilung der HSiW-Cluster an. Die Partikelkonturen im linken Teil sind auch im rechten Teil wiederzufinden. Die POM-Cluster sind auf der gesamten Oberfläche der Aktivkohlepartikel zu erkennen und gleichmäßig verteilt.

Dieses Ergebnis stellt eine nahezu vollständig besetzte Oberfläche durch die POM-Cluster dar und bestätigt zudem die Annahmen der TGA-Messungen, dass annähernd eine Sättigung erreicht wurde.

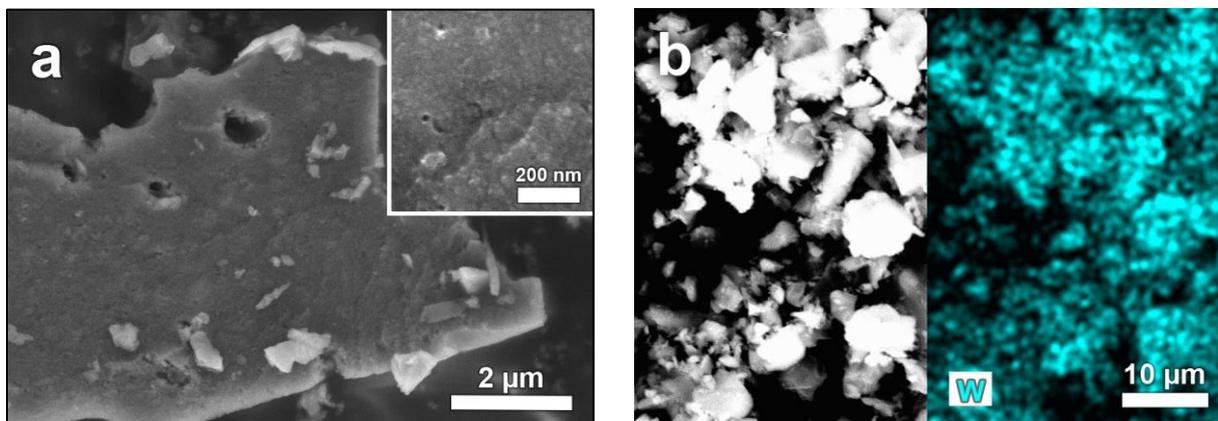


Abbildung 4.1.5: a) REM-Aufnahme des Hybridmaterials ohne Ultraschallbehandlung, b) zeigt den Vergleich der REM und EDX-Aufnahme des Hybridmaterials in (a) für Wolfram.

Um die Unversehrtheit der POMs auch nach der Hybridisierung zu überprüfen, wird mit Hilfe von Röntgenbeugung und Infrarot Spektroskopie deren Struktur bestimmt. In Abbildung 4.1.6a ist das Diffraktogramm von unbehandelten HSiW und der Aktivkohle, sowie des Hybridmaterials AC-HSiW (Mix50) mit einer Beladung von etwa 35 % dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt die Aktivkohleprobe keine geordnete Kristallstruktur. Die Reflexe des unbehandelten HSiW sind dagegen zu erkennen, weisen aber auch einen ungeordneten Anteil auf. Das Hybridmaterial zeigt ebenfalls eine ungeordnete Kristallstruktur in der keine Reflexe des POMs zu erkennen sind. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von Wang *et al.* gemacht, die Monolagen von POM-Clustern auf einer mesoporösen Siliziumoxid-Oberfläche befestigt hatten.^[86] Durch die ungeordnete Kristallstruktur der

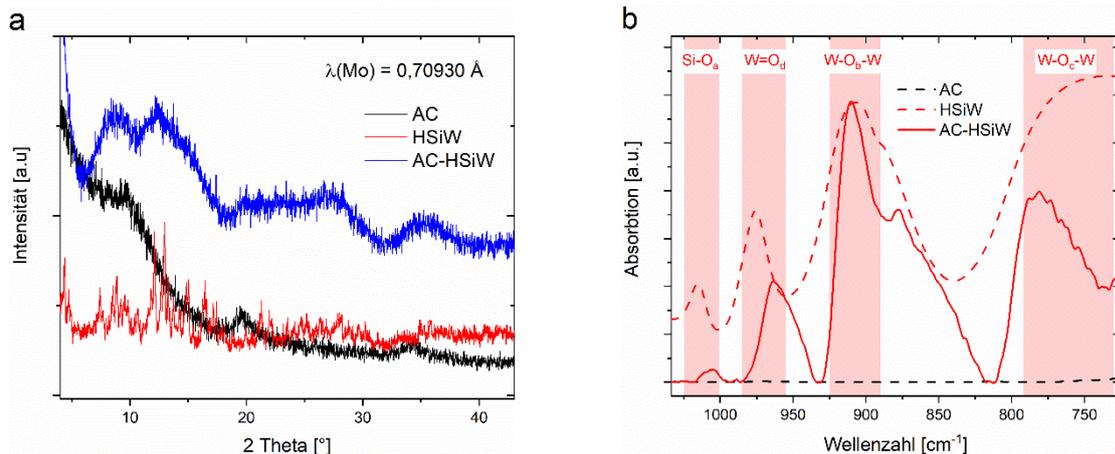


Abbildung 4.1.6 a) XRD und b) FTIR-Messung von unbehandelter Aktivkohle und HSiW, sowie des Hybridmaterials AC-HSiW. In (b) sind die für HSiW charakteristischen Schwingungsbanden Si-O_a, W-O_b-W, W-O_c-W und W=O_d dargestellt.

XRD-Messung zusammen mit der in Abb. 4.1.5b gezeigten flächendeckenden Beladung der Aktivkohle mit POM-Clustern, kann daher ebenso auf eine feine Verteilung der Cluster bzw. auf eine ungeordnete Monolage auf der Aktivkohleoberfläche geschlossen werden.

Abbildung 4.1.6b zeigt den Ausschnitt von 1035 bis 725 cm⁻¹ der FTIR-Spektren der Ausgangsmaterialien HSiW und Aktivkohle sowie des Hybridmaterials AC-HSiW (Mix50). Die Wellenzahlen der charakteristischen Banden sind in Tabelle 4.1.2 aufgeführt. Aktivkohle zeigt nahezu keine Absorption. Für das unbehandelte HSiW sind die charakteristischen Banden bei 1015 cm⁻¹ für $\nu_{as}(\text{Si-O}_a)$, 976 cm⁻¹ für $\nu_{as}(\text{W=O}_d, \text{terminal})$, 908 cm⁻¹ für $\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W, Ecken-Verknüpfung der } \text{W}_3\text{O}_{13}\text{-Einheiten})$ und 731 cm⁻¹ für $\nu_{as}(\text{W-O}_c\text{-W, Kanten-Verknüpfung der } \text{W}'\text{s})$ (Zuordnung der Bindungen in Abb. 2.4) zu erkennen.^[87-89] Im Hybridmaterial mit einer Beladung von etwa 35 % sind diese ebenfalls vorhanden, weisen aber zusammen mit dem Aktivkohleanteil eine deutlich geringere Intensität auf. Die Banden der asymmetrischen Si-O_a (1005 cm⁻¹) sowie der W=O_d (964 cm⁻¹) Schwingung sind leicht zu geringeren Wellenzahlen, die der W-O_c-W-Schwingung (780 cm⁻¹) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die W-O_b-W-Schwingungsbande ist unverändert.

Tabelle 4.1.2: Auswertung der FTIR-Daten für AC-HSiW aus Abb. 4.1.6.

	HSiW [cm ⁻¹]	AC-HSiW [cm ⁻¹]	Verschiebung [cm ⁻¹]
Si-O _a	1015	1005	- 10
W=O _d	976	964	- 12
W-O _b -W	908	908	0
W-O _c -W	731	780	+ 49

Das Ergebnis der XRD-Messung zeigt eine amorphe Probe, wodurch allerdings keine Aussage über die primäre Struktur des POMs nach der Hybridisierung getroffen werden kann. Zusammen mit dem Ergebnis der FTIR Spektren, kann allerdings auf intakte POM-Cluster im Hybridmaterial geschlossen werden. Die leichte Verschiebung der Schwingungsbanden, vor allem die schwächere Bindung der an

der Cluster-Oberfläche befindlichen Sauerstoffatome (O_d), deutet auf eine bindende Wechselwirkung mit der Aktivkohle hin.

4.1.1.2. Hybridisierung von Aktivkohle mit HPMo und HPW

Aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 4.1.1.1 wurde die Hybridisierung ohne Ultraschallbehandlung entsprechend mit einem POM-Massenanteil von 50 % auf die Keggin-Cluster $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) und $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) angewendet und die so erhaltenen Proben charakterisiert. Die Hybridmaterialproben sind jeweils mit AC-HPMo bzw. AC-HPW bezeichnet. Zur Bestimmung des POM-Massenanteils wurde mit Hilfe von TGA die Aktivkohle verbrannt und das Restgewicht bestimmt. REM, EDX, XRD und FTIR wurden zur Bestimmung der Morphologie, Partikelverteilung und der Struktur der Cluster gemessen.

In Abbildung 4.1.7a sind die TGA-Messungen zu den Hybridmaterial Proben AC-HPW und AC-HPMo sowie deren Ausgangsstoffe HPW, HPMo und AC zum Vergleich dargestellt. HPW zeigt zwischen 50 und 300 °C einen Gewichtsverlust von 11 %, der adsorbiertem Wasser zuzuordnen ist, und keine weitere

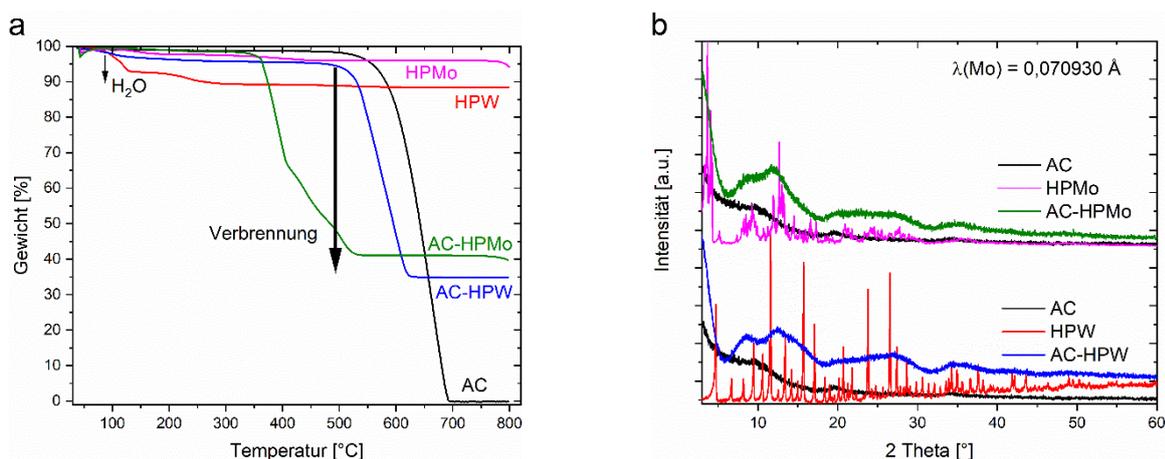


Abbildung 4.1.7: a) TGA und b) XRD zeigen die Massenanteile bzw. die Beugungsmuster der Hybridmaterialien AC-HPMo und AC-HPW, sowie deren Ausgangsstoffe. (Heizrata: 10 K min^{-1} ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))

Abnahme bis 800 °C. HPMo zeigt zwischen 50 und 450 °C einen Gewichtsverlust von 4 % durch adsorbiertes Wasser und ebenfalls keine weitere Abnahme bis 800 °C. Die Massenanteile der Hybridmaterialien sind in Tabelle 4.1.3 dargestellt. AC-HPW zeigt ähnlich wie AC-HSiW im Kapitel 4.1.1.1 und wie die Aktivkohleprobe eine Gewichtsabnahme ab 450 °C und einen Massenanteil von 36,4 % POM. Im Unterschied dazu zeigt das Hybridmaterial AC-HPMo bereits bei einer Temperatur von 350 °C eine Gewichtsabnahme um 57,5 % durch die Verbrennung des Kohlenstoffes.

Tabelle 4.1.3: Auswertung der TGA-Daten für AC-HPMo und AC-HPW aus Abb. 4.1.7a.

	POM-Anteil [%]	Verlust-Mix [%-POM]
AC-HPW	36,4 ($\pm 2,9$)	27,3
AC-HPMo	41,6 ($\pm 3,3$)	16,7

Diese Abweichung kann im weiteren Verlauf der Arbeit in Abb. 4.1.9b ebenfalls für alle AC-HPMo Proben mit modifizierter Oberflächenfunktionalität der Aktivkohle beobachtet werden. Es kann daher vermutet werden, dass die frühere Verbrennung aufgrund einer katalytischen Eigenschaft des HPMo hervorgerufen wird. Der POM-Massenanteil ist mit 41,6 % im Vergleich zu den anderen beiden Hybridmaterialien erhöht.

Abbildung 4.1.7b zeigt das Diffraktogramm zu den beiden Hybridmaterialien AC-HPMo und AC-HPW. Ähnlich wie in Abb. 4.1.6a (XRD, AC-HSiW), sind die Reflexe der unbehandelten POMs deutlich von den Reflexen der Aktivkohle zu unterscheiden. Die Hybridmaterialien zeigen, ähnlich der AC-HSiW Probe in Abb. 4.1.6a, keine langreichweitig geordnete Kristallstruktur, wobei keine Reflexe der POMs zu erkennen sind. Die Reflexe der drei Hybridmaterialien sind im Gegensatz zu ihren Ausgangsstoffen relativ ähnlich und zeigen eine ungeordnete Struktur.

Die REM-Aufnahmen der beiden Proben im jeweils linken Teil von Abb. 4.1.8a und b zeigen Partikel einer Größe bis etwa 15 μm . Der jeweils rechte Teil stellt die entsprechende EDX-Zuordnung für Molybdän- bzw. Wolfram-Atome dar, welche stellvertretend die Verteilung der Cluster zeigen. Auch bei diesen Aufnahmen sind die Partikelkonturen im jeweils linken Teil auch im rechten Teil

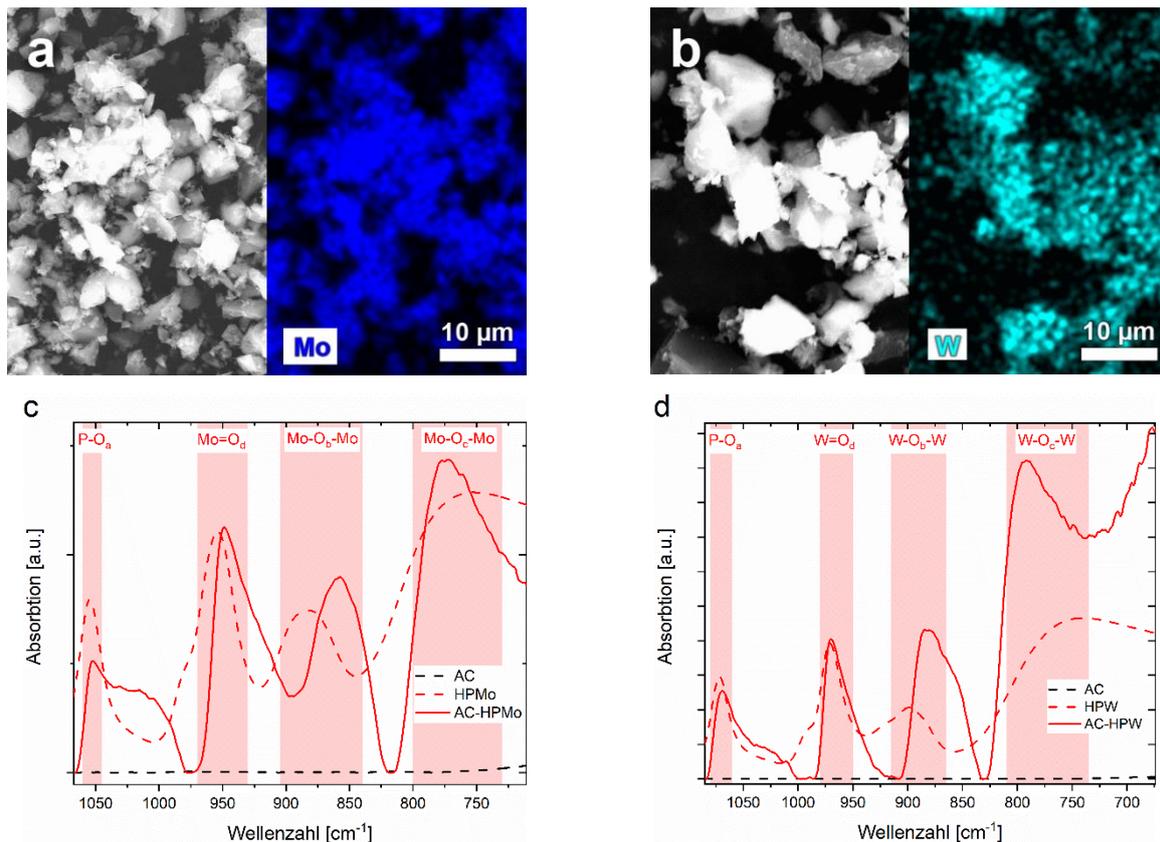


Abbildung 4.1.8: a) und b) REM und EDX-Aufnahmen der Hybridmaterialien AC-PMo und AC-HPW. Die Verteilung von Mo und W auf der Aktivkohle sind stellvertretend für POM-Cluster gezeigt. c) und d) FTIR-Messung von unbehandelter Aktivkohle, HPMo bzw. HPW, sowie der Hybridmaterialien AC-HPMo bzw. AC-HPW. In c) und d) sind die für HPMo bzw. HPW charakteristischen Schwingungsbanden P-O_a, Mo-O_b-Mo, Mo-O_c-Mo und Mo=O_d bzw. P-O_a, W-O_b-W, W-O_c-W und W=O_d dargestellt.

wiederzufinden. Die POM-Cluster sind auf der gesamten Oberfläche der Aktivkohle zu erkennen und gleichmäßig verteilt.

Abbildung 4.1.8c und d zeigen die FTIR-Messung zu den Hybridmaterialien AC-HPMo und AC-HPW sowie deren Ausgangsmaterialien. Die charakteristischen Banden sind in Tabelle 4.1.4 aufgeführt. Das unbehandelte HPMo zeigt dabei die charakteristischen Absorptionsbande bei 1054 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$, 951 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{Mo=O}_d, \text{ terminal})$, 880 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_b\text{-Mo, Ecken-Verknüpfung der Mo}_3\text{O}_{13}\text{-Einheiten})$ und 751 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c\text{-Mo, Kanten-Verknüpfung der Mo's})$.^[90] Diese sind deutlich schwächer auch im Hybridmaterial AC-HPMo zu erkennen. Zudem kann eine leichte Verschiebung der Mo=O_d (948 cm^{-1}) und $\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$ (858 cm^{-1}) Banden zu kleineren sowie der $\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$ (774 cm^{-1}) Bande zu höheren Wellenzahlen beobachtet werden. Die P-O_a Bande ist unverändert. HPW zeigt entsprechend Absorptionsbanden bei 1072 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}_a)$, 971 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{W=O}_d, \text{ terminal})$, 896 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b\text{-W, Ecken-Verknüpfung der W}_3\text{O}_{13}\text{-Einheiten})$ und 737 cm^{-1} für $\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W, Kanten-Verknüpfung der W's})$.^[91,92] Auch hier sind die charakteristischen Schwingungen für das Hybridmaterial sichtbar. Dieses zeigt eine Verschiebung der P-O_a (1069 cm^{-1}) sowie der $\text{W-O}_b\text{-W}$ (882 cm^{-1}) Schwingungsbande zu kleineren und eine leichte Verschiebung der $\text{W-O}_c\text{-W}$ (791 cm^{-1}) Schwingungsbande zu höheren Wellenzahlen. Die Schwingungsbande W=O_d ist unverändert.

Tabelle 4.1.4: Auswertung der FTIR-Daten für AC-HPMo und AC-HPW aus Abb. 4.1.8

	HPW [cm^{-1}]	AC-HPW [cm^{-1}]	Verschiebung [cm^{-1}]		HPMo [cm^{-1}]	AC-HPMo [cm^{-1}]	Verschiebung [cm^{-1}]
P-O_a	1072	1069	-3	P-O_a	1054	1054	0
W=O_d	971	971	0	Mo=O_d	951	948	-3
$\text{W-O}_b\text{-W}$	896	882	-14	$\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$	880	858	-22
$\text{W-O}_c\text{-W}$	737	791	+54	$\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$	751	774	+23

Der Vergleich der gezeigten Verschiebungen der Schwingungsbanden in Tabelle 4.1.2 (AC-HSiW) und Tabelle 4.1.4 (AC-HPMo und AC-HPW) zeigt eine Wechselwirkung der Cluster mit der Aktivkohle. Bei allen drei Proben wird die $\text{M-O}_c\text{-M}$ ($\text{M} = \text{W/Mo}$) Schwingungsbande jeweils zu höheren Wellenzahlen verschoben, was einer Verstärkung der Bindungen und damit einer Verkürzung des M-O_c -Abstandes entspricht. Im Ausgleich dazu werden jeweils zwei weitere Schwingungsbanden zu kleineren Wellenzahlen verschoben, bzw. deren Bindung geschwächt, was auf eine leichte Verzerrung der Cluster hindeutet. Die Clusterstabilität bleibt dennoch weiterhin erhalten.

4.1.1.3. Einfluss von funktionellen Oberflächengruppen der Aktivkohle

Von Cuentas-Gallegos *et al.* wurde berichtet, dass funktionelle Gruppen einen Einfluss auf die Beladung von CNT haben und besonders Hydroxyl- ($-\text{OH}$) und Carboxyl- ($-\text{COOH}$) Gruppen POM-Cluster irreversibel binden.^[64] Daher wurde der Einfluss von Oberflächengruppen auf die Beladung der Aktivkohle durch Modifizierung der unbehandelten Aktivkohle untersucht. Die Aktivkohle wurde dabei zum einen durch Behandlung mit Wasserstoff-Gas (H_2) entfunktionalisiert und zum anderen mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert und mit funktionellen Gruppen ergänzt.

In Abb. 4.1.9a ist die Auswertung der XPS-Messung der Aktivkohlepulver gezeigt.^[80,93] Es ist zu sehen, dass durch die Behandlung mit H₂ die vorhandenen funktionellen Gruppen auf der Aktivkohle reduziert wurden und deren Anzahl abgenommen hat. Die Behandlung mit H₂O₂ bzw. H₂SO₄ führte dabei zu einer Oxidation der Oberfläche und einem deutlichen Anstieg der Carboxyl-, Carbonyl- und Hydroxyl-Gruppen.

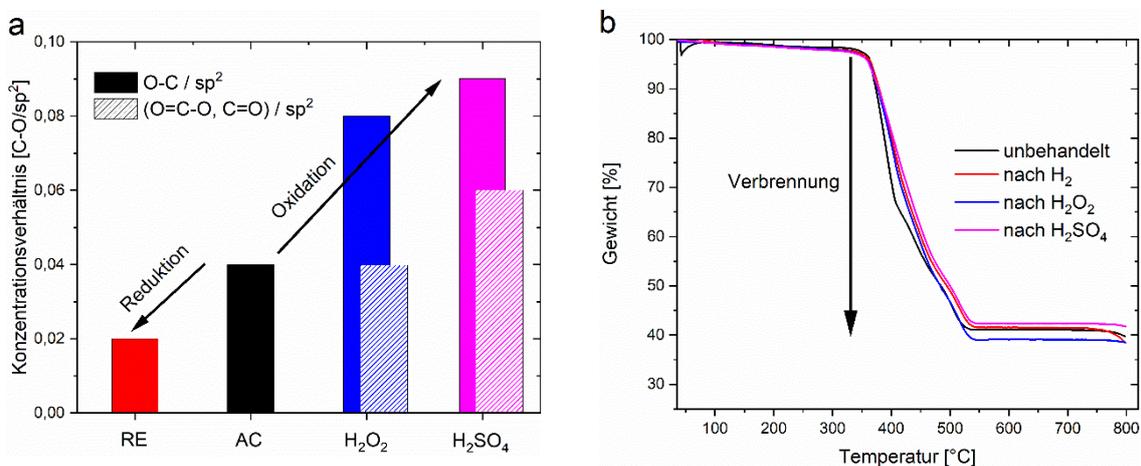


Abbildung 4.1.9: a) Auswertung der XPS-Daten relativ zur Intensität der sp²-Bindung bei 284.4 eV; b) TGA-Messungen von AC-HPMo mit un behandelter sowie mit H₂, H₂O₂ und H₂SO₄ behandelter Aktivkohle; Heizrate: 10 K min⁻¹; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1) ((a) reproduziert aus der Veröffentlichung von Z. Ding *et al.*^[80], CC 4.0^[93])

Diese behandelten Aktivkohleproben wurden mit einem POM-Edukt-Massenanteil von 50 % hybridisiert und anschließend mit Hilfe der TGA vermessen. In Abb. 4.1.9b und Tabelle 4.1.5 sind die erhaltenen Zusammensetzungen der funktionalisierten Hybridmaterialien der TGA im Vergleich mit der unbehandelten Probe aus Abb. 4.1.7a dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl die modifizierten Proben wie auch die unmodifizierte Probe einen POM-Anteil von 39,7 - 42,9 % aufweisen und damit diese Veränderung der Oberfläche kaum einen Einfluss auf die Beladung von Aktivkohle mit POM-Clustern nimmt.

Tabelle 4.1.5: Auswertung der TGA-Daten für AC-HPMo aus Abb. 4.1.9b.

AC-HPMo	POM-Anteil [%]
H ₂ -Gas	42,1 (± 3,3)
unbehandelt	41,6 (± 3,3)
H ₂ O ₂	39,7 (± 3,1)
H ₂ SO ₄	42,9 (± 3,4)

4.1.1.4. Validierung der Hybridisierungsmethoden

In Kapitel 4.1.1 wurden zwei Methoden zur Hybridisierung von POM mit kommerzieller Aktivkohle untersucht. Dabei wurde die Hybridisierung aus einer Dispersion mit und ohne Ultraschallbehandlung miteinander verglichen und unterschiedliche POM-Massenanteile sowie funktionalisierte Aktivkohleoberflächen zur Adsorptionsverbesserung untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die

Ultraschallbehandlung die Aktivkohlepartikel in kleinere Partikel aufbrechen kann, diese aber keine erhöhte Beladung mit POM-Clustern zeigen. Für beide Methoden stellt ein POM-Massenanteil von 50 % im Edukt ein Optimum zwischen maximaler Beladung und minimalem Verlust dar. Dabei kann eine maximale Beladung der Aktivkohle mit einem Massenanteil von ca. 35 - 42 % POM erreicht werden. Struktur- und Oberflächenmessungen zeigen für beide Methoden die gewünschte gleichmäßige und feine Verteilung der intakten POM-Cluster auf der Aktivkohle.

Diese Erkenntnisse zeigen, dass bei der Hybridmaterialherstellung auf die Ultraschallbehandlung verzichtet werden kann und dennoch eine gute Verteilung der POM-Cluster und eine hohe Beladung der Aktivkohle erreicht wird. Das erlaubt die Herstellung größerer Mengen und damit einer konstanten Probenzusammensetzung für alle Folgeuntersuchungen. Um aber auch Effekte der beiden Methoden auf das elektrochemische Verhalten der Materialien zu untersuchen, werden in Kapitel 4.1.2 die mit und ohne Ultraschallbehandlung und mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellten Materialien noch einmal dahingehend untersucht.

Des Weiteren kann aus den Ergebnissen geschlossen werden, dass die verwendeten Herstellungsmethoden einen weitaus kleineren Einfluss auf die Hybridisierung haben als erwartet wurde bzw., dass die hohe Energie der Ultraschallbehandlung keinen Vorteil gegenüber dem Mixen der Dispersion bietet und nicht zielgerichtet auf die Hybridisierung einwirkt. Ebenso zeigt das Aufbringen von funktionellen Gruppen auf die Aktivkohle keinen Einfluss auf die Beladung. Aufgrund der Sättigung des Hybridmaterials ist daher davon auszugehen, dass die Oberflächenmorphologie der verwendeten Aktivkohle und deren Aufbau dabei eine größere Rolle spielen. In Kapitel 4.2.1 dieser Arbeit wird daher die Oberfläche und Porenstruktur der Aktivkohle an den POM-Clusterdurchmesser angepasst und mit einer zielgerichteten Methode weitere Untersuchungen zur Hybridisierung durchgeführt.

4.1.2. Elektrochemische Untersuchung der Hybridmaterialien

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen der Hybridmaterialien dargestellt. Für die Anwendung als Energiespeicher ist dabei neben der Kapazität, der Lebensdauer und der Energiedichte, vor allem auch das Zusammenspiel des Potentialfensters mit den Redoxreaktionen des Aktivmaterials entscheidend.

Zur elektrochemischen Untersuchung wurden die Hybridmaterialien zu Elektroden verarbeitet. Der Aktivmaterial-Anteil (Hybridmaterial aus Aktivkohle und POM) wurde dabei auf 80 % gesetzt, um eine möglichst realistische Elektrodenzusammensetzung zu erhalten. Der übrige Teil besteht zu 10 % aus Leitrüß, welcher die elektronischen Eigenschaften der Elektrode verbessern soll, und zu 10 % aus dem Binder PVDF, welcher die einzelnen Partikel vernetzt und nach dem Trocknen für eine stabile Beschichtung sorgt. Aus dieser Beschichtung wurden Elektroden ausgestanzt und als Arbeitselektroden benutzt.

Aufgrund der annähernd inerten Eigenschaft, der großen spezifischen Oberfläche und der damit hohen Doppelschichtkapazität, werden Aktivkohleelektroden als Gegenelektrode für das wässrige System verwendet. Dazu wurden ca. 2 mm dicke Elektrodenscheiben aus Aktivkohle hergestellt, die etwa die 20-fache Dicke der Arbeitselektrode haben und damit dick genug sind, um ohne Trägermaterial ihre Form zu behalten.

Als Referenzelektroden werden Ag/AgCl ($3 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$) Elektroden mit einem quasi-konstanten Potential von 0,209 V vs. NHE (25 °C) benutzt.

Die Arbeits- und Gegenelektrode werden parallel gegenüber in einer Swagelok T-Zelle (Abb. 3.1) angeordnet und zur Vermeidung eines Kurzschlusses durch eine Trennschicht aus Glasfaser separiert. Die Zelle wird mit Schwefelsäure (1 mol l^{-1}) als Elektrolyt befüllt und die Referenzelektrode bis zum Kontakt in den Elektrolyten eingetaucht. Die Messung erfolgt in einem Wärmeschrank bei einer konstanten Temperatur von 25 °C.

4.1.2.1. Stabilitätsfensterbestimmung der Aktivkohlelektrode im wässrigen System

Wässrige Elektrolyte haben aufgrund der Wasserzersetzungspotentiale theoretisch ein Stabilitätsfenster von etwa 1,2 V. Je nach Zusammensetzung, Konzentration und der Art der Elektrode können die Wasserstoff- und Sauerstoffbildung durch Überspannung auch bei anderen Potentialen auftreten, wodurch das Potentialfenster variieren kann.^[94] Zum Beispiel besitzt Glaskohlenstoff (GC) in H_2SO_4 -Elektrolyt (1 mol l^{-1}) ein Stabilitätsfenster von 2,1 V,^[95] das von Platin ist 1,5 V^[96] und das von porösen Kohlenstoffen, wie Aktivkohle-Fasern etwa 0,8 V.^[97] Um zu gewährleisten, dass die Gegenelektrode bei der Untersuchung des Hybridmaterials dieses nicht beeinflusst, wird zunächst das Stabilitätsfenster der Aktivkohlelektrode bestimmt. Dazu wird die Aktivkohlelektrode in einer Zelle wie in Abb. 3.1 gezeigt als Arbeitselektrode und Gegenelektrode verwendet und bei einer niedrigen Scangeschwindigkeit schrittweise das Potentialfenster, beginnend von der Leerlaufspannung in die positive sowie in die negative Richtung erweitert. Eine Abweichung vom idealen Verlauf eines

klassischen Doppelschichtkondensators (Abb. 2.9b) deutet dabei auf eine Nebenreaktion hin. Die Bestimmung orientiert sich an der Änderung des Stabilitätswertes S (Gleichung 4), welcher aus den Ladungsmengen der Oxidations- (Q_{pos}) und Reduktionskurve (Q_{neg}) berechnet wird.

$$S_{pos} = \frac{Q_{pos}}{Q_{neg}} - 1 \qquad S_{neg} = \frac{Q_{neg}}{Q_{pos}} - 1 \qquad (4)$$

Ist die Änderung von S zweier aufeinander folgender Messungen (dS) im Verhältnis zur Änderung des Potentialfensters (dV) größer als 5 %, zeigt das erste negative Effekte an. Dieses Potential wird dann als Stabilitätsgrenze (Gleichung 5) festgelegt.^[98]

$$\text{Schwellenwert: } \frac{dS}{dV} < 0,05 \qquad (5)$$

In Abbildung 4.1.10 ist die Bestimmung des Potentialfensters der Aktivkohleelektrode mit Hilfe der Zyklovoltammetrie Potentialfenstererweiterung bei einer Scangeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} gezeigt. Für die Messung der negativen und positiven Seite wurden jeweils unterschiedliche Elektroden benutzt, die ein Startpotential von 0,17 (negative Seite) bzw. 0,15 V (positive Seite) gegen Ag/AgCl zeigen. Nach jeder Erweiterung des Potentialfensters um 0,1 V wurden die Aktivkohleelektroden für fünf

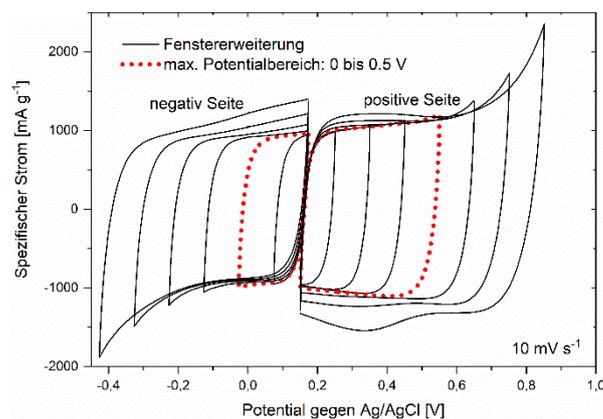


Abbildung 4.1.10: Bestimmung des Potentialfensters durch CV Potentialfenstererweiterung bei 10 mV s^{-1} . Die gepunktete Linie beschreibt die maximale Potentialöffnung. Positive und negative Seite jeweils mit neuer Elektrode. (AE und GE: Aktivkohle; RE: Ag/AgCl; Elektrolyt: H_2SO_4 (1 mol l^{-1}))

Zyklen mit dem gleichen Potential zyklisiert, um zunächst einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die erste Erweiterung der negativen und die ersten drei Erweiterungen der positiven Seite zeigen einen linearen Verlauf, wie es für einen Doppelschichtkondensator (Abb. 2.8b) zu erwarten ist. Es ist zu erkennen, dass ab den Potentialen $-0,03$ bzw. $0,55 \text{ V}$ der Stromfluss mit Erweiterung des Potentialfensters zunimmt und eine Abweichung vom linearen Verlauf auftritt. Ebenso zeigt die Berechnung des S -Wertes (Tabelle 4.1.6) eine erste Abweichung bei diesen Potentialgrenzen an. Da es bei Aktivkohleelektroden aufgrund der amorphen Struktur zu einer gewissen Abweichung kommen

Tabelle 4.1.6: Berechnete S-Werte zur Potentialfenstererweiterung aus Abb. 4.1.10 mit jeweiliger Änderung.

negative Seite		Pot. [V]	positive Seite			
- 0,03 V	0,07 V		0,25 V	0,35 V	0,45 V	0,55 V
0,019	0,014	S	0,003	0,005	0,009	0,015
0,05	0,00	dS/dV	0,00	0,03	0,04	0,06

kann, müssen diese Werte mit einer gewissen Toleranz betrachtet werden. Für das Potentialfenster der Aktivkohlelektroden wurde daher der Potentialbereich von 0 bis 0,5 V festgelegt.

In Abbildung 4.1.11 wurde die Aktivkohlelektrode im bestimmten Stabilitätsfenster mittels galvanostatischer Zyklierung (GCPL) für 200 Zyklen bei 100 mA g^{-1} vermessen. Die GCPL-Messung in diesem Bereich zeigt einen linearen Anstieg der elektrischen Kapazität zum Potential und eine sehr gute Zyklenstabilität.

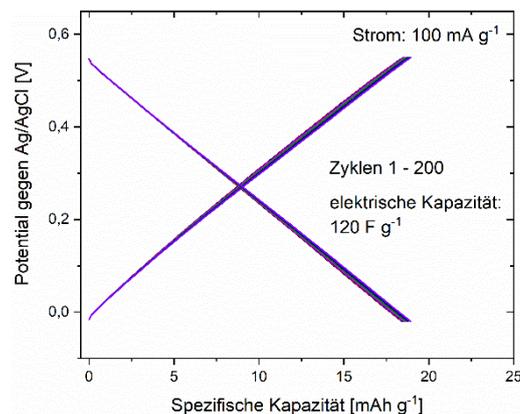


Abbildung 4.1.11: GCPL Messung bei 100 mA g^{-1} . (AE und GE: Aktivkohle; RE: Ag/AgCl; Elektrolyt: H_2SO_4 (1 mol l^{-1}))

Da die Hybridmaterialien in dieser Arbeit die Doppelschichtkapazität der Aktivkohle mit der elektrochemischen Kapazität der POM-Cluster verbinden und diese durch eine Messung nicht einfach voneinander zu trennen sind, werden im Folgenden beide als Kapazität zusammengefasst und in der Einheit mAh g^{-1} angegeben. Da es sich in Abb. 4.1.11 um die Messung eines reinen Kondensators handelt, beträgt die Speicherfähigkeit 120 F g^{-1} , was einer Kapazität von 18 mAh g^{-1} entspricht.

Die Aktivkohlelektrode zeigt damit im Potentialbereich zwischen 0 und 0,5 V eine ausreichende Stabilität, um sie als Gegenelektrode für die Untersuchung der Hybridmaterialien zu verwenden. Durch Anpassen der Aktivkohlemenge bzw. der Dicke der Elektrode kann die elektrische Kapazität eingestellt werden, sodass ein Verlassen dieses Stabilitätsbereiches für die Gegenelektrode verhindert werden kann. Die Kapazität der Gegenelektrode beträgt in den folgenden Messungen ein Vielfaches der Arbeitselektrode und ist damit kein begrenzender Faktor.

Im Bezug auf die Hybridmaterialien, welche aus Aktivkohle mit POM-Clustern bestehen und als Batteriematerial eingesetzt werden sollen, stellt das Stabilitätsfenster der reinen Aktivkohle ein sehr

geringes Potentialfenster dar. Da in Batteriespeichern alle enthaltenden Komponenten zusammenwirken müssen, kann eine Eigenschaft wie die Limitierung des Potentialfensters große Auswirkungen auf die Kapazität und den Einsatz der gesamten Batterie haben. Ebenso ist dabei das Zusammenspiel der Lage des Stabilitätsfensters mit den Redoxpotentialen des Aktivmaterials von entscheidender Bedeutung.

Beispielsweise sind Kathodenmaterialien in LIB im Potentialbereich oberhalb von etwa 0,6 V (gegen NHE) aktiv, und liegen damit theoretisch im Stabilitätsfenster für wässrige Elektrolyte. Der Aktivitätsbereich von Graphit als Anodenmaterial liegt allerdings bei etwa unterhalb von -3 V (vs. NHE) und ist damit im wässrigen für diese Anwendung unbrauchbar. Um dennoch den vollen Spannungsbereich der beiden Materialien nutzen zu können, wurde bei LIB auf organische Lösungsmittel mit einem deutlich größeren Stabilitätsfenster zurückgegriffen, wodurch sich die hohe Leistung und der große Erfolg dieser Batterie ergab. Ebenso könnte das Verwenden von organischem Lösungsmittel auch in diesem Fall für ein größeres Potentialfenster sorgen.

Trotz des theoretischen Stabilitätsfensters von Wasser mit 1,2 V, werden auch Batteriespeicher wie beispielsweise der Blei-Akku mit einem größeren Potentialfenster von 2 V im wässrigen Medium betrieben. Überspannungen, wie diese auch bei GC und Platin zusehen sind, führen zu einer Verschiebung der Zersetzungspotentiale von Wasser und damit zu einer Erweiterung des theoretischen Stabilitätsfensters, im Falle der Bleibatterie auf etwa 2,7 V.

Suárez-Guevara *et al.* berichteten bei der Verwendung von POMs im Zusammenhang mit Aktivkohle von einer ergänzenden Wirkung, bei der das Stabilitätsfenster in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}) durch die POM-Cluster auf 1,6 V erweitert werden konnte. Zudem wurden die Kohlenstoffoberflächen durch die Anwesenheit der Cluster nicht irreversibel oxidiert, was eine höhere Stabilität ergab.^[84]

Überpotentiale können durch unterschiedlichste Gründe hervorgerufen werden, die eine Hemmung von Transportvorgängen oder von Teilreaktionen verursachen. Daher ist es nicht möglich, diese zuverlässig vorherzusagen. Trotz des geringen Stabilitätsfensters der Aktivkohlelektrode, soll deshalb ebenso der Einfluss des Hybridmaterials, welches Aktivkohle enthält, auf das Stabilitätsfenster untersucht werden.

Zur Untersuchung der Stabilitätsfenster der hergestellten Hybridmaterialien AC-PMo, AC-HSiW und AC-HPW, werden diese zykl voltammeterisch im Bereich von -1 bis +1 V untersucht. Durch Abfahren des Potentialfensters mit einer konstanten Spannungsänderung können Redoxreaktionen der Materialien sowie Nebenreaktionen einfach und schnell bestimmt werden. Kommt es dabei zu einem sprunghaften Anstieg des Stromflusses oder einem Ausbleiben einer Rückreaktion, kann durch schrittweise Verkleinerung des Potentialfensters das Stabilitätsfenster auf die reversiblen Reaktionen des Materials begrenzt werden.

4.1.2.2. Elektrochemische Charakterisierung von AC-HPMo im wässrigen System

Im Unterschied zur CV-Messung ändert sich bei der GCPL das Potential nicht in konstanten Schritten. Durch den konstanten Stromfluss der GCPL werden so auch langsamere Reaktionen sichtbar, welche

durch die konstante Potentialänderung der CV nicht sichtbar werden und unbeachtet bleiben. Zur Verfeinerung der in der CV-Messung erhaltenen Potentialgrenzen wird daher anschließend eine GCPL gemessen.

In Abbildung 4.1.12a und b ist das Zyklovoltammogramm bzw. der Verlauf der spezifischen Kapazität der zur Bestimmung des Stabilitätsfensters dargestellten Zellen von AC-HPMo gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Skalierung der Ordinate in Abb. 4.1.12a aufgrund des hohen Stromflusses durch die Zersetzung des Elektrolyten angepasst ist. Für die drei gezeigten Zellen in Abb. 4.1.12a wurden jeweils neue Elektroden benutzt. Für die erste Zelle (schwarze Kurve) erstreckt sich das Potentialfenster von -1 bis +1 V. Zwischen dem Startpotential (OCV) bei 0,5 V und der oberen Potentialgrenze 1 V ist zunächst kein Reaktionspeak und nur ein sehr geringer Stromfluss zu erkennen. Bei der anschließenden Reduktion werden ab 0,5 V, im Unterschied zur reinen Aktivkohlelektrode in Abb. 4.1.10 fünf Redoxreaktion mit einer Schulter bei -0,15 V sichtbar. Diese Reaktionspeaks zwischen 0,5 und -0,4 V können den Reaktionen des HPMo zugeordnet werden.^[21] Ab -0,4 V ist ein extremer Anstieg des Stromflusses erkennbar, welcher untypisch für eine Redoxreaktion der POM-Cluster ist und somit der Zersetzung des wässrigen Elektrolyten zugeordnet wird. Es ist erkennbar, dass die Rückreaktion der ersten Zelle im Potentialbereich von -0,4 bis 0,5 V flachere Reaktionspeaks im Vergleich zur Hinreaktion zeigt. Ein Vergleich mit den Zyklen von Zelle 2 und 3, bei denen der Potentialbereich angepasst wurde, lässt auf eine Überlagerung der Reaktionspeaks durch weitere Reaktionen schließen. Ebenso zeigt sich im Bereich von 0,4 bis 0,8 V ein deutlich erhöhter Stromfluss. Die Ursache für diese erhöhte Intensität kann in der starken Nebenreaktion im unteren Potentialbereich vermutet werden, weshalb die Zelle nach 10 Zyklen gestoppt wurde. Für Zelle 2 (rote Kurve) wurde die Zersetzungsreaktion im unteren Potentialbereich ausgegrenzt und entsprechend mit dem verkleinerten Potentialfenster von -0,4 bis 1 V gemessen. Dabei zeigt sich keine weitere Nebenreaktion dieser Art. Die Reaktionspeaks der Hin- und Rückreaktion dieses Zyklus sind im Vergleich zur ersten Zelle deutlicher sichtbar und scheinen nicht von anderen Reaktionen überlagert zu sein. Sie können mit einer

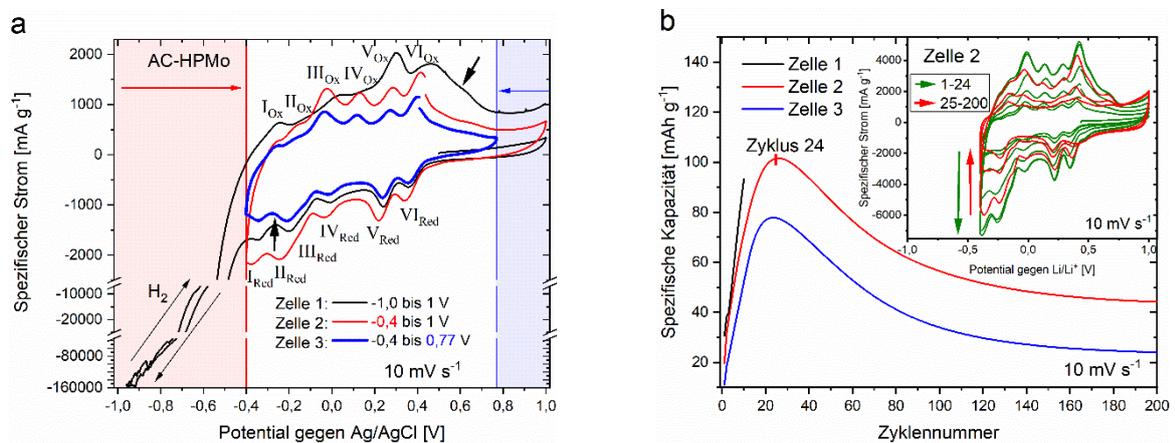


Abbildung 4.1.12: a) Bestimmung des Stabilitätsfensters des Hybridmaterials AC-HPMo durch CV-Messungen. b) Verlauf der spezifischen Kapazitäten; eingebettet CV von Zelle 2 aus (a). (10 mV s^{-1} in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}); AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

elektrochemischen Polarisation von ca. 0,05 V Redoxpaaren zugeordnet werden. In Abb. 4.1.12b ist der weiteren Verlauf der Zelle 2 aus Abb. 4.1.12a gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Kapazität sich in den ersten 24 Zyklen von 20 auf 101 mAh g⁻¹ vervielfacht und anschließend wieder auf 44 mAh g⁻¹ abfällt. Da die obere Stabilitätsgrenze der reinen Aktivkohle (Abb. 4.1.10) auf 0,5 V bestimmt wurde und im oberen Potentialbereich (eingebettetes Bild in Abb. 4.1.12b) zwischen 0,77 und 1 V ausschließlich Doppelschichtkapazität und keine Redoxreaktion zu beobachten war, wurde die unerwarteten Zunahme der Kapazität der Überlagerung der POM-Redoxpeaks durch eine Nebenreaktion und damit der Veränderung der Elektrode zugeschrieben. Der Potentialbereich wurde daher entsprechend angepasst, um unnötige Nebenreaktionen zu vermeiden. Die dritte Zelle (blaue Kurve) zeigt ebenfalls die fünf Redoxpaare. Im Unterschied zu Zelle 2 ist hier die Intensität insgesamt geringer. Vor allem aber ist im Bereich von -0,1 bis -0,4 V eine deutliche Abnahme im Stromfluss zu sehen. Trotz der erneuten Verkleinerung des Potentialfensters im oberen Bereich, tritt auch bei Zelle 3 in Abb. 4.1.12b wieder eine Zu- und Abnahme der Kapazität auf. Das CV von Zelle 3 ist dem von Zelle 2 ähnlich, weshalb ein negativer Effekt auf die Elektrode ausgeschlossen und mit der Verfeinerung durch die GCPL-Messung fortgeföhren wurde.

In Abbildung 4.1.13 sind die GCPL-Messungen von AC-HPMo zur feineren Abstimmung der Stabilitätsgrenzen gezeigt. Der erste Zyklus (schwarze Kurve) in Abb. 4.1.13 zeigt die Messung im angepassten Potentialfenster zwischen -0,4 bis 0,77 V. Vom OCV bei 0,4 V bis zur oberen Potentialgrenze ist wie in Abb. 4.1.12a nur ein geringer Stromfluss und eine Kapazität von 8 mAh g⁻¹ zu sehen. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich die Mo-Atome des POM-Clusters in der höchsten Oxidationsstufe befinden. Die erste Reduktion zeigt bereits bei -0,37 V, d.h. vor Erreichen der Potentialgrenze von -0,4 V, eine spezifische Kapazität von über 750 mAh g⁻¹ und einen unruhigen Verlauf. Dieses Muster deutet auf eine Gasentwicklung an der Arbeitselektrode wie etwa H₂ hin. Bei der Bildung von H₂ aus einer wässrigen Lösung kann es an der Oberfläche der Elektrode durch einen Mangel an Protonen zu einer lokalen Änderung des pH-Wertes in den basischen Bereich kommen. Zudem ist bekannt, dass POM-Cluster im basischen eine geringere Stabilität zeigen. Die Reduktion

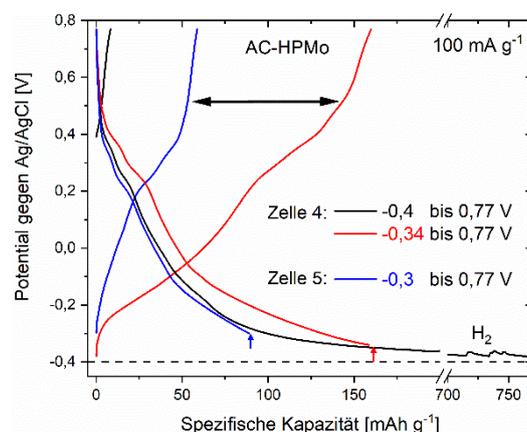


Abbildung 4.1.13: Bestimmung des Stabilitätsfensters des Hybridmaterials AC-HPMo durch GCPL-Messungen bei 100 mA g⁻¹ in H₂SO₄ (1 mol l⁻¹). (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

dieses Zyklus wurde daher manuell beendet und mit der gleichen Zelle mit der Oxidationsreaktion im zweiten Zyklus (rote Kurve) fortgefahren. Die untere Potentialgrenze wurde dafür auf $-0,34$ V gesetzt. Wie auch schon in Abb. 4.1.12a im ersten Zyklus zu sehen war, zeigt diese Rückreaktion im Vergleich zur Reaktion der neuen Zelle mit reduziertem Potentialgrenzen (Abb. 4.1.13, blaue Kurve, 59 mAh g^{-1}), eine deutlich erhöhte Kapazität von 160 mAh g^{-1} , die auch hier als eine Folge der starken Nebenreaktion vermutet werden kann. Es ist anzunehmen, dass ein Teil des gebildeten Wasserstoffs in der Elektrode verbleibt, wieder oxidiert wird und so zur Steigerung der Kapazität beiträgt. Aufgrund der weiterhin sichtbaren Redoxreaktionen des POMs in Abb. 4.1.12 und Abb. 4.1.13 kann zudem davon ausgegangen werden, dass die H_2 -Entwicklung und der vermutete pH-Wert Anstieg an der Elektrode keinen großen Einfluss auf die Stabilität der Cluster nimmt.

Die Auswertung der zu Zelle 4 (Abb. 4.1.13) gehörigen Gegenelektrode ist in Abb. 4.1.14a zusammen mit den Kurven der Arbeitselektrode und dem bestimmten Potentialfenster der Aktivkohleelektrode gezeigt. Aufgrund der Kapazitätzunahme der Arbeitselektrode im ersten Zyklus, ist ein fortlaufender Anstieg des Potentials der Aktivkohleelektrode bis auf $0,75$ V zu sehen, was außerhalb des bestimmten Stabilitätsfensters der Gegenelektrode von $0 - 0,5$ V (grüner Bereich) liegt. Der zweite Zyklus der Gegenelektrode startet aufgrund der großen Scheinkapazität bereits bei $0,75$ V und kann durch die anschließende Reduktion, begrenzt durch die Reaktion der Arbeitselektrode, nur bis $0,53$ V abfallen. Deshalb kann darauf geschlossen werden, dass bei der Gasentwicklung im ersten Zyklus ein großer Teil des Gases entweicht und nicht wieder oxidiert werden kann. Die Gegenelektrode kann somit nicht durch weitere Reduktion zurück in das Stabilitätsfenster gebracht werden.

Da in Abb. 1.4.12a (CV von AC-HPMo) im Potentialbereich zwischen $-0,3$ und $-0,4$ V ein deutlicher Reaktionspeak zu sehen ist, handelt es sich bei der starken Nebenreaktion um eine Überlagerung der Redoxreaktion des POM-Clusters und der Wasserstoffbildung als Nebenreaktion. Obwohl zunächst kein Verlust der Aktivität des POMs in Folge der Gasentwicklung festgestellt werden kann und die Kapazität dadurch scheinbar erhöht wird, führt die Nebenreaktion auf Dauer zum Abbau des Elektrolyten und zu

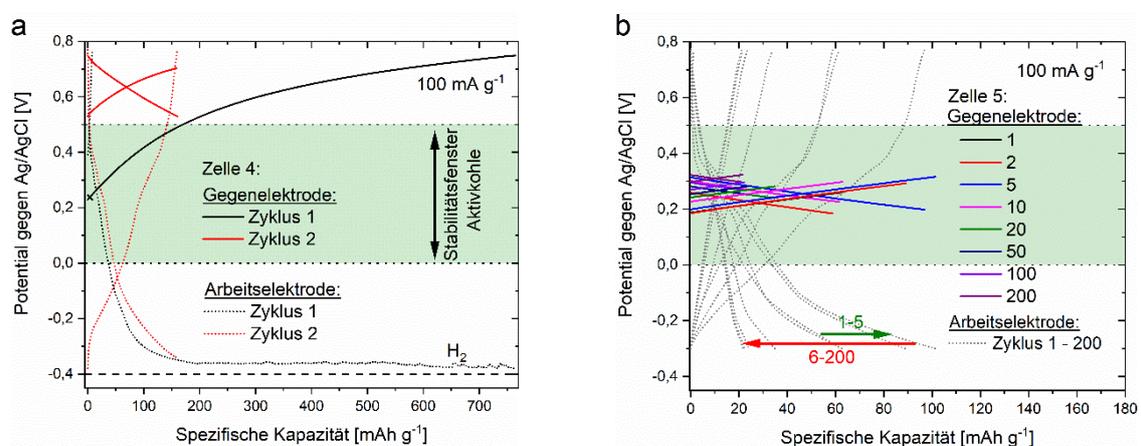


Abbildung 4.1.14: Bestimmung des Stabilitätsfensters des Hybridmaterials AC-HPMo. GCPL-Messungen der Gegenelektroden für c) Zelle 4 und d) Zelle 5 bei 100 mA g^{-1} in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}). Stabilitätsfenster der Aktivkohleelektrode in grün. (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

einer Potentialerhöhung der Gegenelektrode. Die Nebenreaktion nimmt damit einen negativen Einfluss auf den weiteren Verlauf der Zyklenstabilität und muss zusammen mit der Redoxreaktion des POMs ausgegrenzt werden. Die untere Potentialgrenze wurde daher erneut auf $-0,3$ V verkleinert und die GCPL-Messung einer neuen Elektrode (Zelle 5) zum Vergleich in Abb. 4.1.13 (blaue Kurve) dargestellt.

In Abb. 4.1.14b ist die GCPL-Messung von Zelle 5 aus Abb. 4.1.13 noch einmal für die Gegen- und Arbeitselektrode gezeigt. Es kann beobachtet werden, dass die Gegenelektrode sich im Potentialbereich von $0,18$ bis $0,32$ V bewegt und über 200 Zyklen das Stabilitätsfenster (grüner Bereich, $0 - 0,5$ V) nicht verlässt.

Trotz des angepassten Stabilitätsfensters der Arbeits- und Gegenelektrode, ist im Verlauf dieser Messung wieder eine Zu- und Abnahme der Kapazität zu beobachten. Die galvanische Zyklisierung für die Arbeitselektrode von Zelle 5 ist in Abb. 4.1.15b noch einmal im Detail dargestellt.

Abbildung 4.1.15a zeigt die CV und Abb. 4.1.15b die galvanostatische Messung für AC-HPMo im bestimmten Potentialbereich von $-0,3$ bis $0,77$ V. In Abb. 4.1.15a sind die Peaks der fünf reversiblen Redoxpaare (Reduktion/Oxidation) bei (II) $-0,25/ -0,15$, (III) $-0,13/ -0,03$, (IV) $-0,02/ 0,12$, (V) $0,22/ 0,28$ und (VI) $0,36/ 0,4$ V (gegen Ag/AgCl) von HPMo erkennbar.^[21] Auch hier ist eine Zunahme des Stromflusses während der ersten 37 Zyklen und eine erneute Abnahme auf die Anfangsintensität während der weiteren Zyklen zu erkennen. Die Redoxpeaks der POMs bleiben dabei über den gesamten Verlauf sichtbar. Besonders fällt dabei der Bereich der Reduktion zwischen $-0,1$ und $-0,3$ V auf. In diesem Potentialbereich steigt die Intensität der Reaktionen in den ersten 37 Zyklen im Verhältnis zu den übrigen Reaktionspeaks deutlich stärker an, wobei eine vergleichbare Oxidationsreaktion nicht beobachtet werden kann. Ebenso nimmt im Verlauf die Intensität bei einem Potential von $0,5$ V zu. Dieses Potential entspricht der bestimmten oberen Stabilitätsgrenze der Aktivkohlelektrode in Abb. 4.1.10.

Abbildung 4.1.15 zeigt erneut die Messung aus Abb. 4.1.14b (Zelle 5) mit einer anfänglichen Kapazität von 62 mAh g^{-1} , welche im Verlauf der ersten fünf Zyklen auf 104 mAh g^{-1} zunimmt. Obwohl die

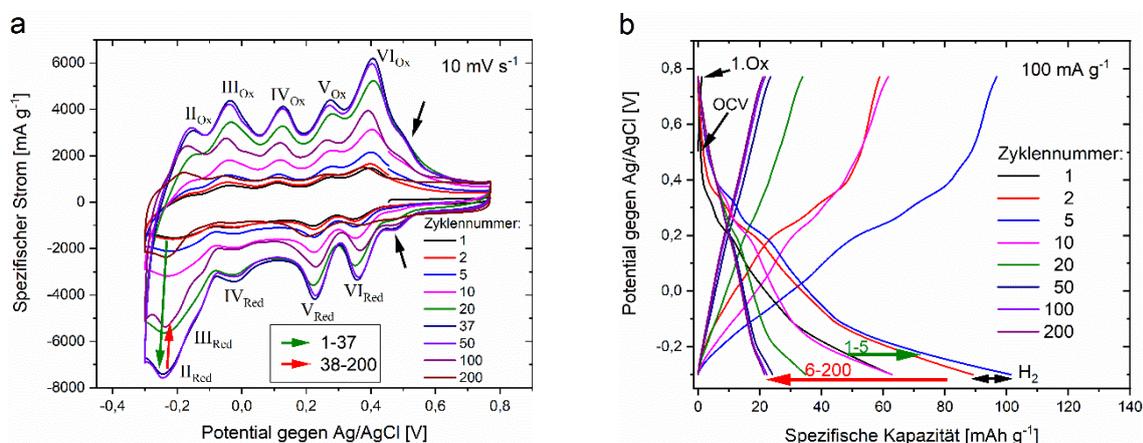


Abbildung 4.1.15: Anpassung des Potentialfensters durch a) CV und b) GCPL. CV wurde bei 10 mV s^{-1} und GCPL bei 100 mA g^{-1} in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}) gemessen. (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

Gegenelektrode eine sehr hohe Stabilität zeigt, ist im weiteren Verlauf eine kontinuierliche Abnahme der Kapazität auf 21 mAh g⁻¹ zu beobachten. Ähnlich wie in der CV-Messung in Abb. 4.1.15a ist auch hier eine geringe Zunahme der Kapazität im Bereich von -0,2 bis -0,3 V zu sehen. Dies wird vor allem beim Vergleich von Zyklus 2 mit Zyklus 5 (Abb. 4.1.15b) deutlich. Der Verlauf der beiden Kurven ist bis -0,2 V annähernd parallel. Im letzten Teil zeigt die Kurve von Zyklus 5 eine Zunahme an Kapazität die vom parallelen Verlauf zu Zyklus 2 abweicht.

Es wird vermutet, dass wie in Abb. 4.1.12a im Potentialbereich von -0,3 bis -0,4 V, auch in Abb. 4.1.15a im unteren Potentialbereich eine Wasserstoffbildung stattfindet, die zunächst für zusätzliche Kapazität sorgt und im weiteren Verlauf einen Einfluss auf die Zyklenstabilität nimmt. Ein indirekter Hinweis auf eine Gasentwicklung konnte allerdings in diesem Fall in der GCPL-Messung nicht beobachtet werden. Ebenso deutet der Anstieg der Intensität bei 0,5 V auf Reaktionen mit der Aktivkohle hin.^[99]

Um Informationen über die Reaktionskinetik zu erhalten, wurden Zyklovoltammogramme bei 0,1; 1; 5; 10; 50 und 100 mV s⁻¹ aufgenommen und entsprechend ausgewertet.^[100] In Abbildung 4.1.16a sind diese für das Hybridmaterial AC-HPMo dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit einer Erhöhung der Rate der Stromfluss der jeweiligen Messung und damit auch die Fläche unter der Kurve zunimmt. Die Maxima der Reaktionspeaks werden dabei etwas weiter vom Reaktionspotential weg verschoben. Eine Auswertung der Stromstärke relativ zu der Geschwindigkeit kann dabei Aufschluss über die Eigenschaft der ablaufenden Reaktion geben. Zur Auswertung wurden daher aus dem Stromfluss nach Gleichung (6) der oberflächenkontrollierte und diffusionskontrollierte Anteil berechnet und in Abb. 4.1.16b dargestellt.^[100]

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (6)$$

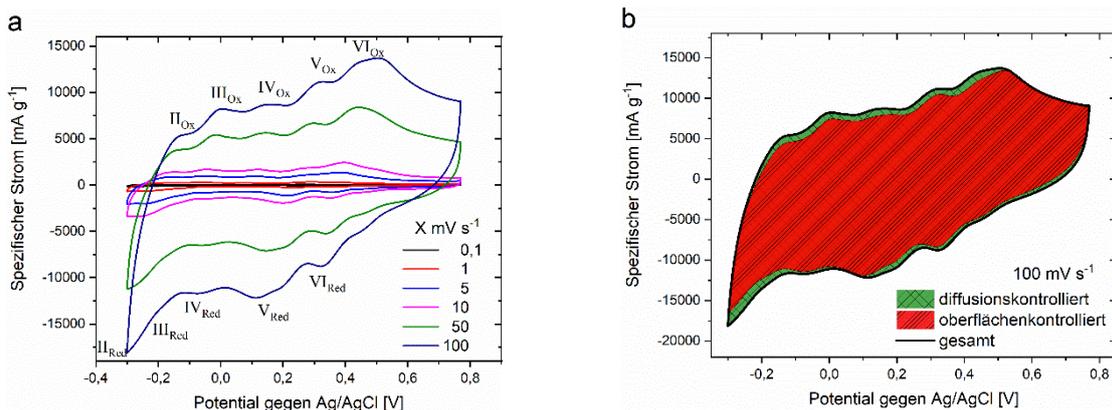


Abbildung 4.1.16: a) Ratentest von AC-HPMo b) Auswertung der Reaktionseigenschaften. Scangeschwindigkeiten: 0,1; 1; 5; 10; 50 und 100 mV s⁻¹ in H₂SO₄ (1 mol l⁻¹). (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

Dabei ist $i(V)$ der Strom bei einem bestimmten Potenzial, k_1 und k_2 stehen für die Anteile an oberflächenkontrollierten bzw. diffusionskontrollierten Prozessen und v ist die Scangeschwindigkeit. Es ist zu erkennen, dass es sich über das gesamte Potenzialfenster um einen hauptsächlich oberflächen-gesteuerten Prozess handelt und der diffusionskontrollierte Teil nur sehr gering ist. Die Verschiebung

der Reaktionspeaks, sowie die Zu- und Abnahme der Kapazität während der ersten Zyklen (siehe Abb. 4.1.15a) wurden dabei nicht berücksichtigt.

Ein Vergleich des Stabilitätsfensters der reinen Aktivkohlelektrode aus Abb. 4.1.10 von 0 bis 0,5 V mit dem des Hybridmaterials AC-HPMo von -0,3 - 0,77 V, zeigt eine Erweiterung für beide Potentialgrenzen. Da im oberen Potentialbereich keine Redoxreaktionen des HPMo auftreten, ist hierbei vor allem die untere Potentialgrenze interessant. Wie in Kapitel 2.3 in Gleichung (1) für den HPW-Cluster gezeigt, werden entsprechend beim HPMo-Cluster die Mo-Kationen reduziert und die entstandene negative Ladung durch Kationen, in diesem Fall Protonen, ausgeglichen. Wie in Abb. 4.1.16b zu sehen ist, handelt es sich um einen überwiegend oberflächen-gesteuerten Prozess, welcher eine schnelle und sehr gute Zugänglichkeit der Protonen in die POM-Cluster zeigt. Das lässt auf eine Anlagerung der Protonen an der Oberfläche der Cluster schließen. Die Reduktion der Cluster scheint dabei nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Die Anlagerung der Protonen kann dazu führen, dass die Wasserstoffbildung durch die Wechselwirkung der Protonen mit dem reduzierten POM-Cluster verzögert wird (Abb. 4.1.17). Zudem kann die Anlagerung der Protonen zum Ladungsausgleich als Konkurrenzreaktion zur Wasserstoffbildung angesehen werden, da die formale H^+ -Konzentration zur Wasserstoffbildung geringer ist. Das erweiterte Stabilitätsfenster scheint allerdings nicht dauerhaft stabil zu sein und zeigt über mehrere Zyklen dennoch Wasserstoffbildung. Dieser scheinbar stabile Zustand nimmt mit Erweiterung der unteren Potentialgrenze und zunehmender Zyklenzahl ab.

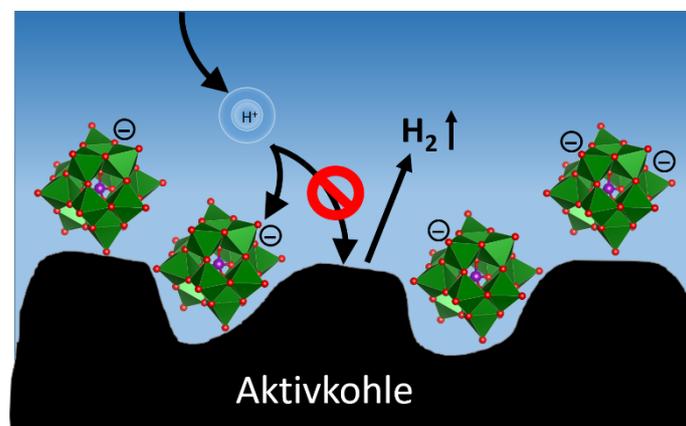


Abbildung 4.1.17: Schematische Darstellung der verzögerten H_2 -Entwicklung. Abfangen der Protonen durch die negativ geladenen POM-Cluster.

Dieses Verfahren zur Stabilitätsfensterbestimmung wurde ebenso für die beiden Hybridmaterialien AC-HSiW und AC-HPW ausgeführt.

4.1.2.3. Elektrochemische Charakterisierung von AC-HSiW im wässrigen System

In Abbildung 4.1.18a und b sind Zyklovoltammogramme und deren Verlauf der spezifischen Kapazität zur Bestimmung des Stabilitätsfensters von AC-HSiW (Hybridmaterial aus Aktivkohle mit $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Skalierung der Ordinate in Abb. 4.1.18a und b aufgrund des hohen Stromflusses bzw. der hohen Kapazität durch die Zersetzung des Elektrolyten angepasst ist. Für die vier gezeigten Zyklen in Abb. 4.1.18a wurden jeweils neue Elektroden benutzt. Für die Zellen 2, 3 und 4 ist zur besseren Veranschaulichung jeweils der zweite Zyklus dargestellt. Die erste Zelle (schwarze Kurve) wurde im Potentialbereich von -1 bis +1 bei 10 mV s^{-1} zyklisiert. Das Material zeigt beginnend bei der Leerlaufspannung von 0,3 V bis zur oberen Potentialgrenze, ähnlich wie AC-HPMo in Abb. 4.1.12a, kaum einen Stromfluss. Es kann also auch hier von W-Atomen im höchsten Oxidationszustand ausgegangen werden. Die erste Reduktion in Abb. 4.1.18a zeigt bei (I_{Red}) -0,59 V, (II_{Red}) -0,44 V und (III_{Red}) -0,24 V (gegen Ag/AgCl) Reaktionspeaks, welche vom HSiW-Cluster stammen.^[48] Ab einem Potential von -0,6 V zeigt sich eine starke H_2 -Gasentwicklung. Der erste Zyklus wurde daher unterbrochen und die untere Potentialgrenze auf -0,6 V so verringert, dass die drei Reaktionspeaks noch im Potentialfenster enthalten sind. Die zweite Zelle (rote Kurve) zeigt wieder die Reaktionspeaks, wobei diesmal keine heftige Reaktion durch Gasentwicklung im unteren Bereich beobachtet werden kann. Bei der Rückreaktion können ebenfalls die zugehörigen Oxidationsreaktionen bei (I_{Ox}) -0,55, (II_{Ox}) -0,4 V (gegen Ag/AgCl) beobachtet werden. Im weiteren Verlauf (Abb. 4.1.18b) zeigt Zelle 2 eine Zunahme der Kapazität von 42 auf 79 mAh g^{-1} und nach etwa 26 Zyklen eine starke Wasserstoffentwicklung. Da im oberen Potentialbereich keine Reaktionen der Cluster zu erkennen sind und sich bei etwa 0,5 V eine Kohlenstoffoxidationsreaktion andeutet,^[99] wurde zunächst der obere Potentialbereich (blauer Bereich) auf die obere Potentialgrenze 0 V verringert, um diese Nebenreaktionen auszuschließen. Anschließend wurde der Potentialbereich erneut, aufgrund von auftretenden Nebenreaktionen bei -0,6 und 0 V (siehe Abb. 4.1.18b, Zelle 3), auf -0,5 bis -0,2 V (Zelle 4) begrenzt. In diesem Potentialbereich zeigt sich eine höhere Zyklenstabilität, wobei die Zelle über 200 Zyklen nur eine geringe Änderung des Stromflusses

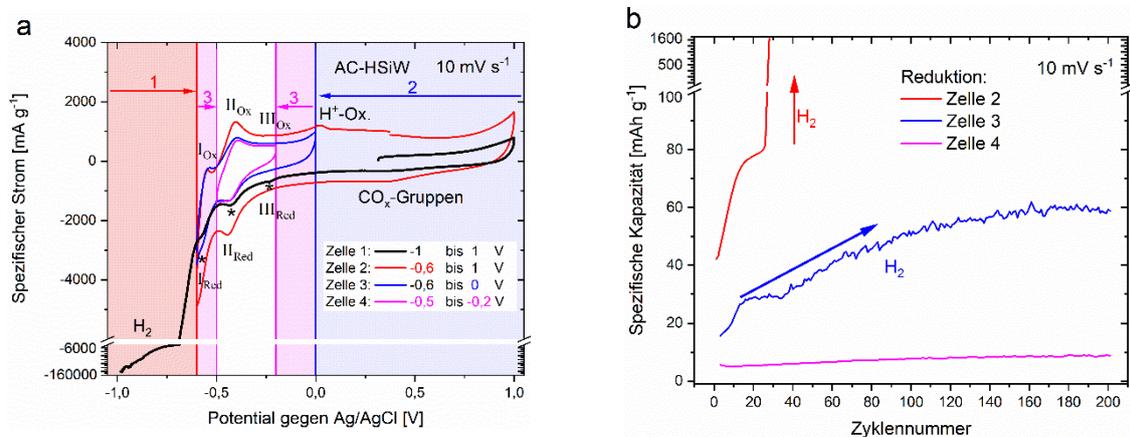


Abbildung 4.1.18: a) Anpassung des Potentialfensters für AC-HSiW durch CV und b) Darstellung der Zyklenstabilität der Zellen aus (a). (CV bei 10 mV s^{-1} in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}); AE: AC-HSiW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

zeigt. Die Kapazität der Zelle nimmt dabei von 6,6 auf 8,8 mAh g⁻¹ zu (Abb. 4.1.18, Zelle 3). Obwohl in den jeweiligen Zyklen von Zelle 2 und 3 zunächst keine heftige Nebenreaktion mehr beobachtet werden kann, kommt es jeweils nach wenigen Zyklen zu einem deutlichen Anstieg des Stroms an der jeweils unteren Potentialgrenze. In Zelle 2 und 3 kommt es zudem mit der Zunahme der Wasserstoffbildung auch zu einer Zunahme einer Oxidationsreaktion bei 0 V, welche sich in der roten und blauen Kurve bereits andeutet. Das gemeinsame Auftreten dieser beiden Reaktionen lässt einen Zusammenhang vermuten, welcher die Wasserstoffentwicklung bzw. die Oxidation von Wasserstoff sein kann.

In Abbildung 4.1.19a ist die galvanostatische Messung für den bereits eingeschränkten Potentialbereich von -0,5 bis -0,2 V dargestellt. Da die OCV der Zelle 0,4 V beträgt, ist hier die Reduktion als erster Schritt zu sehen. Im ersten Zyklus (pinke Kurve) kommt es noch vor Erreichen der unteren Potentialgrenze (-0,5 V) bei -0,42 V zur Wasserstoffbildung, welche zu einer Erhöhung des Elektrodenpotentials führt und bei -0,3 V in einer kontinuierlichen Stromabgabe endet. Der zweite Zyklus (grüne Kurve) zeigt eine Messung mit erneuter Verringerung des Potentialfensters auf -0,35 V. Letztendlich zeigt dieses Potentialfenster in Abb. 4.1.19b und c eine höhere Zyklenstabilität über 200 Zyklen. Der anfänglich schwach sichtbare Reaktionspeak bei (III_{Red}) -0,24 V kann hier allerdings

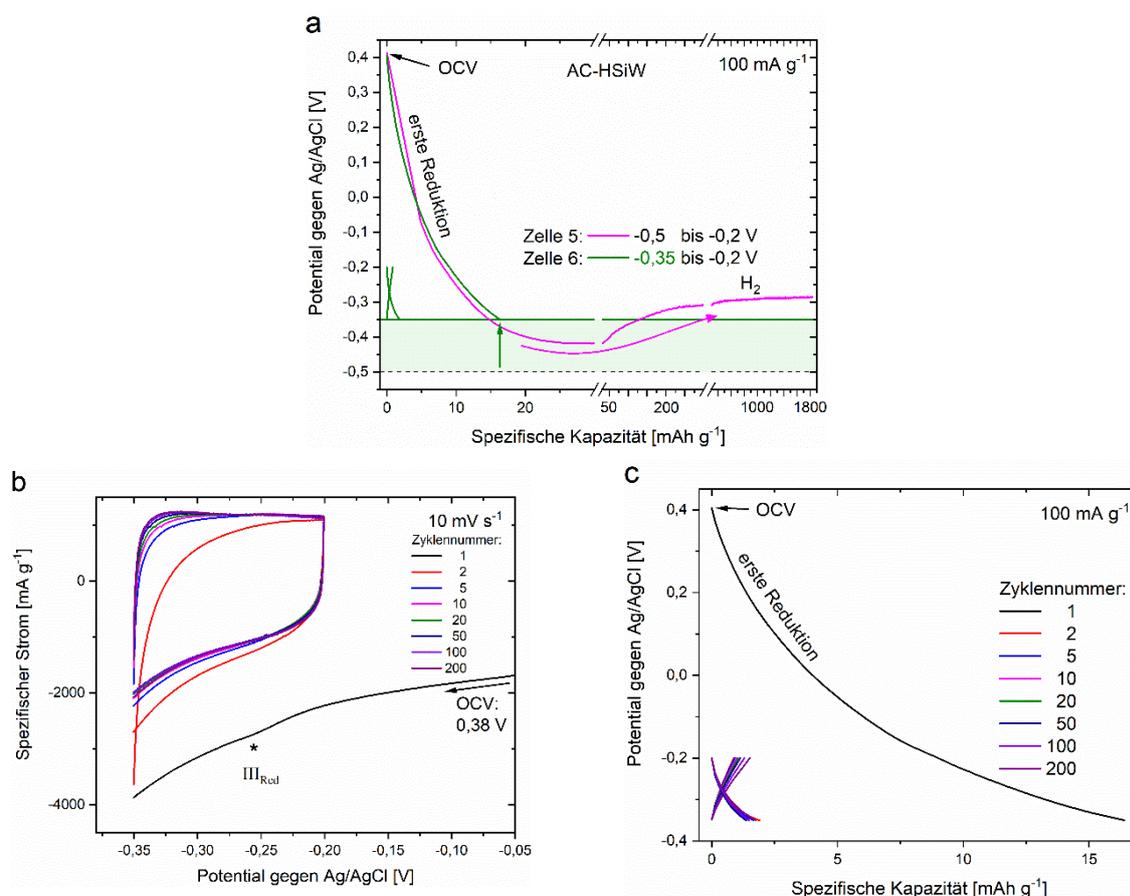


Abbildung 4.1.19: a) Anpassung des Potentialfensters für AC-HSiW durch GCPL. b) CV und c) GCPL im Stabilitätsfenster von -0,35 bis -0,2 V. (CV bei 10 mV s⁻¹ und GCPL bei 100 mA g⁻¹ in H₂SO₄ (1 mol l⁻¹); ; AE: AC-HSiW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

kaum noch beobachtet werden.

Wie auch schon in Abb. 4.1.12 gezeigt, wird ein großer Bereich der Reduktionsreaktion des HSiW-Clusters von der Wasserstoffbildung begleitet. Die Redoxpotentiale liegen außerhalb des Stabilitätsfensters des wässrigen Elektrolyten, weshalb der Potentialbereich stark eingeschränkt wurde. Das resultierende sehr kleine Potentialfenster in Abb. 4.1.19c und d zeigt daher lediglich den charakteristischen Verlauf der reinen Aktivkohle mit einer Kapazität von 2 mAh g^{-1} . Wie bei AC-HPMo, kann aber auch hier eine Verzögerung der Wasserstoffbildung beobachtet werden, sodass bis $-0,6 \text{ V}$ keine starke Wasserstoffbildung auftritt.

4.1.2.4. Elektrochemische Charakterisierung von AC-HPW im wässrigen System

In Abbildung 4.1.20a und b ist das Zyklovoltammogramm bzw. der Verlauf der spezifischen Kapazität zur Bestimmung des Stabilitätsfensters von AC-HPW (Hybridmaterial aus Aktivkohle mit $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) gezeigt. Es ist zu beachten, dass die Skalierung der Ordinate in Abb. 4.1.20a und der Abszisse in Abb. 4.1.20b unterbrochen dargestellt ist. Für die drei gezeigten Zyklen in Abb. 4.1.20a wurden jeweils neue Elektroden benutzt. Für die Zellen 2 und 3 ist zur besseren Veranschaulichung jeweils der zweite Zyklus dargestellt. Wie bei beiden Stabilitätsfensterbestimmungen zuvor wurde die erste Zelle (schwarze Kurve) im Potentialbereich von -1 bis $+1$ bei 10 mV s^{-1} zyklisiert. Das Material zeigt beginnend an der Leerlaufspannung von $0,35 \text{ V}$ bis zur oberen Potentialgrenze, ähnlich wie AC-HPMo in Abb. 4.1.12a kaum einen Stromfluss. Die erste Reduktion zeigt Reaktionspeaks bei (Red./Ox.) (I) $-0,59/ -0,53$, (II) $-0,42/ -0,37$ und (III) $-0,24/ -0,18 \text{ V}$ gegen Ag/AgCl , und ab $-0,6 \text{ V}$ die Zersetzungsreaktion des wässrigen Elektrolyten. Auch hier wurden die Potentialgrenzen schrittweise, in Folge von auftretenden Nebenreaktionen an der jeweils unteren Potentialgrenze, ähnlich wie in Abb. 4.1.18 für AC-HSiW, zunächst auf $-0,6$ bis 1 V (roter Bereich) und dann auf $-0,45 \text{ V}$ bis $0,67 \text{ V}$ (blauer Bereich) verringert.

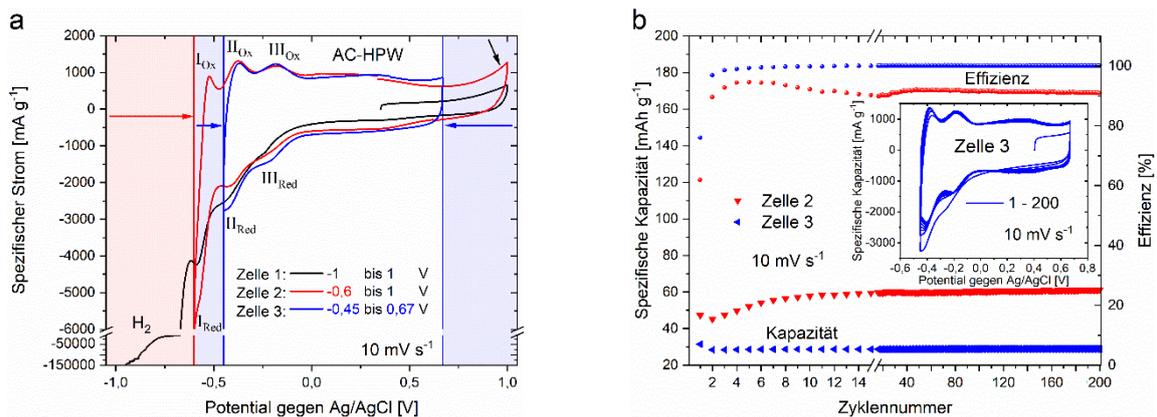


Abbildung 4.1.20: a) Anpassung des Potentialfensters von AC-HPW durch CV-Messungen. b) Verlauf der spezifischen Kapazitäten und Effizienz; eingebettet CV von Zelle 3 aus (a). (CV bei 10 mV s^{-1} in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}); AE: AC-HPW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

Bei diesem Potentialfenster trat eine höhere Zyklenstabilität auf, sodass diese Zelle über 200 Zyklen (Abb. 4.1.20b) mit einer Effizienz von nahezu 100% fast keinen Kapazitätsverlust zeigte.

In Abb. 4.1.21a ist die weitere Bestimmung des Stabilitätsfensters mit Hilfe der GCPL-Messung gezeigt.

Es wurde erneut eine Elektrode (Zelle 4) im bestimmten stabilen Bereich aus Abb. 4.1.20 von -0,45 bis 0,67 V mit 100 mA g^{-1} gemessen. Dabei zeigte sich bereits vor Erreichen der unteren Potentialgrenze (-0,45 V) eine Zersetzungsreaktion. Die untere Potentialgrenze wurde daraufhin erneut auf -0,3 V verringert, was zu einer verbesserten Zyklenstabilität führte.

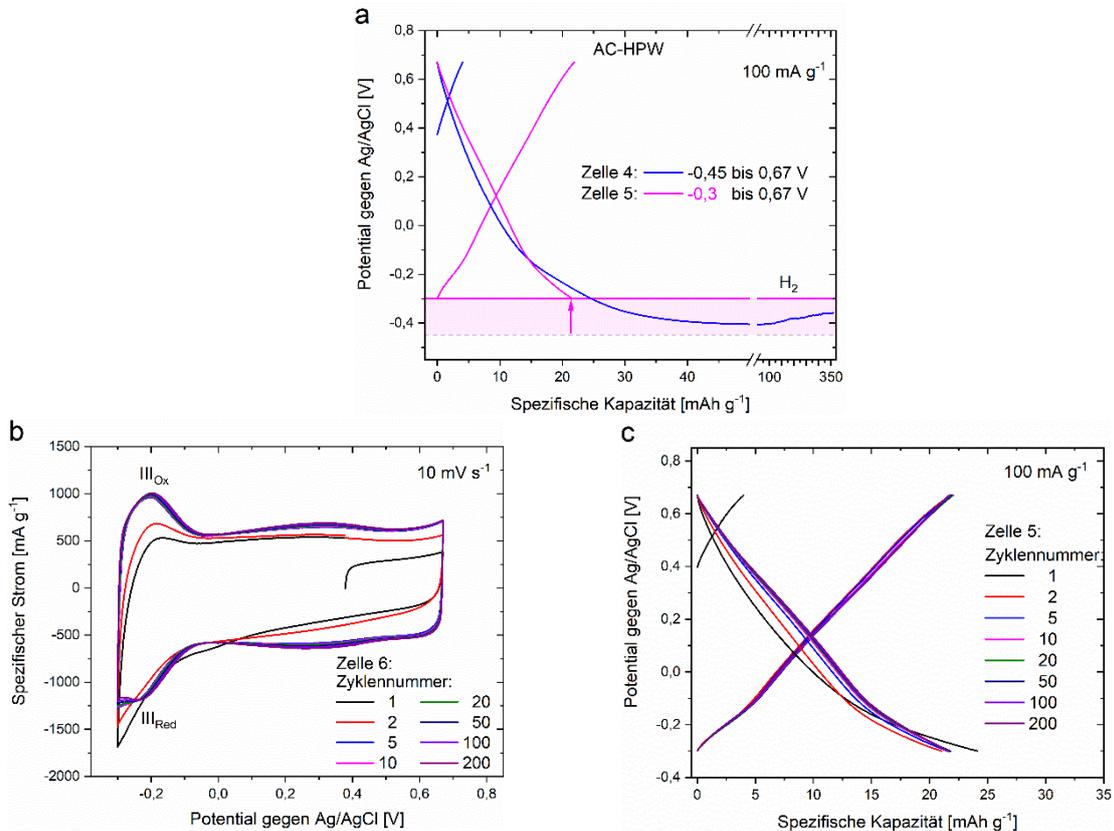


Abbildung 4.1.21: a) Anpassung des Potentialfensters von AC-HPW durch GCPL. b) CV und c) GCPL im Stabilitätsfenster von -0,3 bis 0,67 V. (CV bei 10 mV s^{-1} und GCPL bei 100 mA g^{-1} in H_2SO_4 (1 mol l^{-1}); ; AE: AC-HPW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)

In Abb. 4.1.21b und c sind jeweils 200 Zyklen des in Abb. 4.1.21a bestimmten Stabilitätsfensters als CV- und GCPL-Messung dargestellt. In Abb. 4.1.21b weichen die ersten Zyklen mit einer etwas geringeren Intensität vom weiteren Verlauf ab. Dieses Verhalten zeigt das Einstellen eines Gleichgewichtszustandes und ist daher für Elektrodenmaterialien bekannt. Neben der Redoxreaktion bei (III) -0,24/ -0,18 V ist hauptsächlich ein kapazitiver Verlauf der Aktivkohle erkennbar. In Abb. 4.1.21c lässt sich die Redoxreaktion sowie der kapazitive Verlauf eines Kondensators ebenfalls verfolgen und die Zelle weist eine spezifische Kapazität von 22 mAh g^{-1} auf.

Im Vergleich zur reinen Aktivkohlelektrode in Abb. 4.1.10 mit einem Stabilitätsfenster von 0 bis 0,5 V zeigt AC-HPW eine Erweiterung der Potentialgrenzen auf -0,3 bis 0,67 V. Allerdings liegt auch hier, wie bei AC-HSiW in Abb. 4.1.18, der Großteil der Redoxreaktionen des POMs nicht in diesem Stabilitätsfenster und kann daher nicht genutzt werden, wodurch es zu der sehr kleinen spezifischen Kapazität kommt. Auch kann ab -0,6 V eine Verzögerung der Wasserstoffbildung beobachtet werden.

Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchung im wässrigen System weisen eine große Einschränkung durch die Wasserstoffbildung auf. Die Redoxpotentiale des Hybridmaterials AC-HPMo und vor allem von AC-HSiW und AC-HPW liegen hauptsächlich unterhalb der Stabilitätsgrenze von Wasser. Eine Verschiebung der Wasserstoffbildung kann dabei nur teilweise beobachtet werden, wobei diese stark von der Scangeschwindigkeit abhängt.

Das wässrige System ist deshalb für die Anwendung der Hybridmaterialien ungeeignet, da nicht der volle Kapazitätsbereich der POMs genutzt werden kann.

4.1.2.5. Stabilitätsfenster und Zyklenstabilität im organischen System

Zur Erweiterung des Potentialfensters sollte in diesem Teil der wässrige Elektrolyt durch ein organisches Lösungsmittel ersetzt werden. Hierfür wurde eine Lösung aus $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ LiPF}_6$ in EC/ DMC (50/ 50, v/ v) (LP30) verwendet. Als Gegenelektrode wurde metallisches Lithium verwendet. Das Potentialfenster ist damit nicht mehr auf die Zersetzung des Lösungsmittels durch das anliegende Potential beschränkt. Die Messungen wurden daher im Bereich für das Kathodenmaterial von 1,5 bis 4,3 V gegen Li/Li⁺ durchgeführt.

In Abbildung 4.1.22a ist das Zyklovoltammogramm einer reinen Aktivkohlelektrode bei 1 mV s^{-1} im Potentialfenster 1,5 bis 4,3 V gegen Li/Li⁺ zu sehen. Wie zu erwarten war, zeigt die Aktivkohlelektrode im gesamten Potentialbereich eine hohe Stabilität über 100 Zyklen. Die Form der Kurven ähnelt dabei stark der eines idealen elektrochemischen Doppelschichtkondensators (Abb. 2.9b).

Im Folgenden wurden zunächst die in Kapitel 4.1.1 mit und ohne Ultraschallbehandlung hergestellten Hybridmaterialien mit unterschiedlichem Edukt-POM-Anteil als Elektrodenmaterial dahingehend elektrochemisch untersucht, ob sich durch die beiden Hybridisierungsmethoden eine Auswirkung auf das elektrochemische Verhalten ergibt. In Abb. 4.1.22b ist jeweils der fünfte Zyklus der CVs der Hybridmaterialien AC-HSiW US20, US50 und US80 zu sehen. Bei deren Charakterisierung in Abb. 4.1.2 zeigte sich eine Beladung der Proben US80 von 36,1 %, US50 von 32,5 % und eine Beladung der Probe US20 von 18,8 %. Diese Beladung kann ebenfalls in der Intensität der Reaktionspeaks gesehen werden. Des Weiteren sind bei (Lithiierung/Delithiierung) (I) 2,0/ 2,1 und (II) 2,3/ 2,5 V (gegen Li/Li⁺) deutlich zwei reversible Redoxreaktionen und im oberen Potentialbereich zwischen 3 und 4,3 V erneut der Doppelschichtcharakter der reinen Aktivkohle zu erkennen. Abb. 4.1.22c zeigt den Vergleich der US50 und Mix50 Probe im fünften Zyklus. Die beiden Kurven sind größtenteils deckungsgleich, was anhand der TGA Ergebnisse in Abb. 4.1.2 bereits vermutet wurde. Da im Bereich von 3 bis 4,3 V keine Reaktionen des POMs auftreten, wurde das Potentialfenster auf den Bereich von 1,5 bis 3 V verkleinert. In Abb. 4.1.22d ist der Vergleich der jeweils fünften Zyklen der CVs der Proben Mix20, Mix50 und Mix80 im verringerten Potentialbereich 1,5 bis 3 V gezeigt. Es sind jeweils wieder zwei Redoxreaktionen zu sehen. Deren Intensität stimmt mit der jeweiligen Beladung überein und hat sich von Abb. 4.1.22c (Mix50, (II_{ox}) $139,6 \text{ mA g}^{-1}$) durch die Verkleinerung des Potentialfensters in Abb. 4.1.22d (Mix50, (II_{ox}) $139,7 \text{ mA g}^{-1}$) nicht verringert.

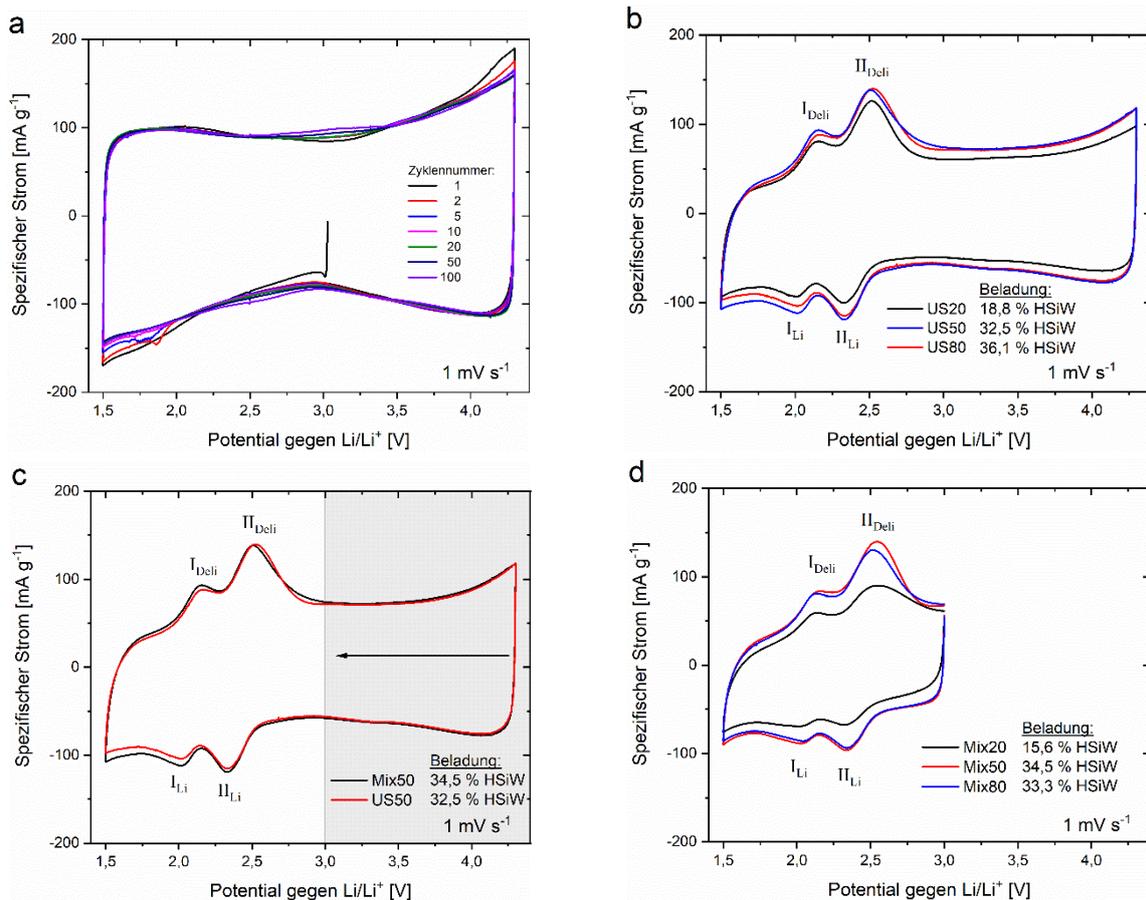


Abbildung 4.1.22: Zyklovoltammogramme von a) Aktivkohle und AC-HSiW. b) Vergleich der US-Proben; c) Vergleich von Mix50 und US50; d) Vergleich der Mix-Proben. (CVs bei 1 mV s^{-1} in LP30; AE: AC bzw. AC-HSiW; GE und Ref.: Li)

Die Untersuchung der Hybridmaterialien haben gezeigt, dass auch elektrochemisch kein Unterschied zwischen der Hybridisierung mit und ohne Ultraschallbehandlung festgestellt werden kann, und die gemixten Proben eine gleich gute Beladung und elektrochemische Eigenschaften zeigen.

Ebenso wurden die Potentialfenster der beiden Hybridmaterialien AC-HPMo und AC-HPW entsprechend auf die Redoxreaktionen angepasst. Abbildung 4.1.23 zeigt die Zyklovoltammogramme von AC-HPMo und AC-HPW im jeweils angepassten Potentialfenster von 1,5 bis 3,6 V für AC-HSiW und 1,4 bis 3,5 V für AC-HPW. Auch hier waren im abgeschnittenen, oberen Potentialbereich keine Redoxaktivitäten der POMs sichtbar. In Abb. 4.1.23a sind zwei breite, teilweise überlappte Redoxpeaks für AC-HPMo bei (Red./ Ox.) (I) 2,86/ 3,04 und (II) 3,0/ 3,27 V zu sehen. Ebenso ist auch hier von 1,5 bis 2,5 V der kapazitive Anteil der Aktivkohle zu erkennen. Abb. 4.1.23b zeigt für AC-HPW fünf deutliche Redoxreaktionen bei (Red./ Ox.) (I) 1,5/ 1,62, (II) 1,76/ 1,83, (III) 2,14/ 2,24, (IV) 2,41/ 2,48, (V) 2,66/ 2,71 V. Diese lassen sich auf die Reaktionspeaks in Abb. 4.1.20a übertragen, wobei durch die Potentialfenstererweiterung drei Reaktionen im unteren Potentialbereich dazugekommen sind. Auch hier kann der kapazitive Charakter der Aktivkohle von 3,0 bis 3,5 V erkannt werden.

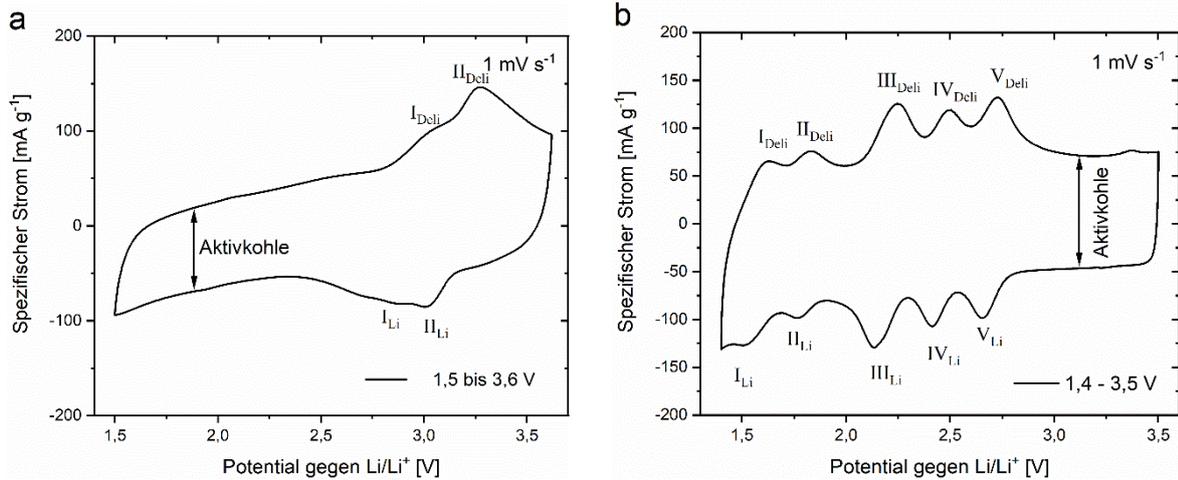


Abbildung 4.1.23: Zyklovoltammogramm von a) AC-HPMo und b) AC-HPW mit jeweils angepasstem Potentialfenster. (CVs bei 1 mV s⁻¹ in LP30; AE: AC-HPMo bzw. AC-HPW; GE und Ref.: Li)

In Abb. 4.1.24 sind die CVs der Hybridmaterialien AC-HSiW, AC-HPMo und AC-HPW Elektroden in LP30 dargestellt. In Abb. 4.1.24a zeigt AC-HSiW vom ersten bis zum 50. Zyklus eine Abnahme der

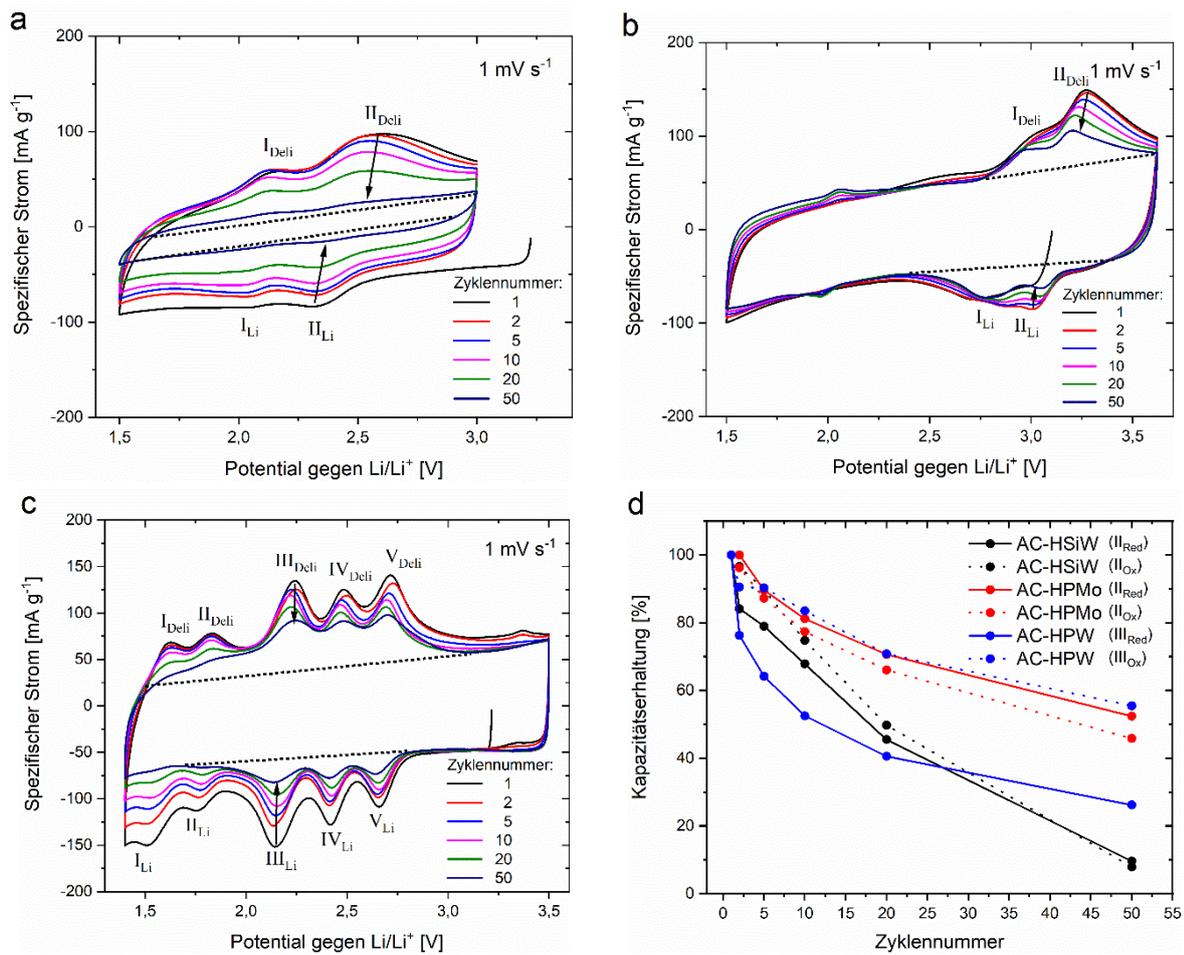


Abbildung 4.1.24: Zyklovoltammogramme von a) AC-HSiW, b) AC-HPMo und c) AC-HPW über 50 Zyklen. d) Auswertung der Stromintensitäten ausgewählter Redoxpotentiale der CVs relativ zum Stromfluss der Aktivkohle (a), (b) und (c). (CVs bei 1 mV s⁻¹ in LP30; AE: AC-HSiW bzw. AC-HPMo bzw. AC-HPW; GE und Ref.: Li)

Stromintensität der Redoxreaktion (I_{Li}) von -83 auf -15 mA g⁻¹ und (I_{Del}) von 98 auf 26 mA g⁻¹ bis hin zum vollständigen Verschwinden der Reaktionspeaks. Wie in Abbildung 4.1.24b und c ersichtlich wird, zeigte sich diese Abnahme auch bei den beiden Hybridmaterialen AC-HPMo und AC-HPW. Beim Zerlegen der zyklisierten Zellen war eine deutliche blaue Färbung der Glasfasertrennschicht bzw. des Elektrolyten zu beobachten. Die blaue Färbung stammt von reduzierten POM-Clustern und wird als „Heteropolyblau“ bzw. „Molybdänblau“ bezeichnet. Die Färbung deutet darauf hin, dass sich POM-Cluster von der Aktivkohleoberfläche während der Zyklisierung abgelöst haben und im reduzierten Zustand im Elektrolyten vorliegen.^[49-51] Dabei verschwinden im Laufe der Zyklisierung die Redoxpeaks, wodurch nur noch der kapazitive Anteil der Aktivkohle sichtbar ist. In Abb. 4.1.24d wurden aus den CV-Messungen jeweils Redoxreaktion ausgewählt und deren Stromfluss im Verlauf der 50 Zyklen ausgewertet. Dabei wurde der kapazitive Anteil (Abb. 4.1.24a, b, c; gepunktete Linie) der Reaktion anhand des typischen Doppelschichtcharakters von der Stromintensität abgezogen. Es zeigt sich dabei ein Rückgang zwischen 45 und 90 %.

4.1.3. Zwischenergebnis zur Hybridisierung und elektrochemischen Untersuchung

Im ersten Kapitel dieser Arbeit wurde ein Hybridmaterial aus Polyoxometallaten und Aktivkohle hergestellt. Negative Eigenschaften, wie die hohe Löslichkeit der POMs und deren schlechte Leitfähigkeit sollten in Verbindung mit den Eigenschaften der Aktivkohle kompensiert werden. Die POMs sollten so auch für den Einsatz als Aktivmaterial in Elektroden verwendet werden können und als Energiespeicher untersucht werden.

Die Untersuchung der Hybridisierung der Aktivkohle mit POM-Clustern aus einer wässrigen Dispersion ergab sowohl durch Mixen wie auch durch die Ultraschallbehandlung ein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Charakterisierung zeigte eine sehr feine und gleichmäßige Verteilung der Cluster über die gesamte Oberfläche der Aktivkohle, welche auch durch mehrfaches Waschen nicht ablösbar waren. Dieser Aufbau lässt eine optimale Kontaktierung der Cluster für das Abfließen der Elektronen vermuten. Ebenso ermöglicht die Adsorption einzelner Cluster eine gute Zugänglichkeit des Elektrolyten während der elektrochemischen Reaktion in der Elektrode. Aufgrund der unterschiedlichen Materialeigenschaften von POM und Aktivkohle konnte die Zusammensetzung der Probe mit Hilfe der TGA bestimmt werden. Durch Untersuchung einer Konzentrationsreihe wurde eine maximale Beladung der Aktivkohle-Oberfläche gefunden und die Synthese dahingehend optimiert. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurden drei verschiedene Hybridmaterialien aus den POM H₄SiW₁₂O₄₀ (HSiW), H₃PMo₁₂O₄₀ (HPMo) und H₃PW₁₂O₄₀ (HPW) mit Aktivkohle (AC) hergestellt und elektrochemisch untersucht.

Da POMs bisher hauptsächlich im wässrigen Medium durch elektrochemische Abscheidung auf einer Elektrode untersucht wurden, wurde zur Validierung der Hybridmaterialien zunächst eine Untersuchung im wässrigen System durchgeführt.^[42,101] Die Hybridmaterialien zeigten die typischen Reaktionspotentiale der POMs und in den entsprechenden Stabilitätsfenstern eine gute Zyklenstabilität, sowie eine schnelle, oberflächengesteuerte Kinetik. Abhängig vom Redoxpotential mussten allerdings

zum Teil Redoxpeaks aufgrund der Überlagerung der POM-Reduktion mit der Wasserstoffentwicklung ausgeschlossen werden, was zu einer deutlichen Reduktion der Kapazität führt. AC-HPMo zeigte in den ersten Zyklen durch eine deutliche Zunahme der Kapazität eine Aktivierung, was trotz der zahlreichen Forschung mit diesem Material bisher in der Literatur nicht berichtet wurde und einen deutlichen Einfluss auf die Kapazität nimmt.

Um auch die ausgeschlossenen Redoxreaktionen der POMs zu nutzen, wurde der wässrige Elektrolyt durch einen organischen Elektrolyten mit größerem Stabilitätsfenster ausgetauscht und die beiden Systeme miteinander verglichen. Es zeigten sich Redoxpeaks, die mit denen im wässrigen vergleichbar sind. Vor allem für AC-HSiW und AC-HPW stellt diese Erweiterung eine deutliche Verbesserung dar. Die Untersuchung der drei Hybridmaterialien im organischen Elektrolyten ergab eine deutliche Abnahme der Redoxpeakintensität innerhalb von 50 Zyklen, die teilweise zu einem Verschwinden des faradayschen Anteils führte. Die Blaufärbung des Elektrolyten durch gelöste, reduzierte Polyoxometallat-Cluster nach der Zyklierung zeigte, dass sich die Cluster während der Zyklierung von der Aktivkohleoberfläche ablösen und diese nicht mehr an der Reaktion teilnehmen können. Dieses Verhalten des Hybridmaterials war bisher nicht bekannt.

In den folgenden Kapiteln werden deshalb Strategien zur Verbesserung der Zyklenstabilität durch eine Optimierung der Aktivkohleoberfläche und Porenstruktur zur Absorption der POM-Cluster untersucht und versucht, durch Anpassen der POM-Eigenschaften, einen weiteren Grund für den Kapazitätsverlust zu überwinden.

4.2. Strategie zur Verbesserung der Hybridmaterial- und POM-Eigenschaften

4.2.1. Optimierung der Hybridisierung

In Kapitel 4.1 wurde die Hybridisierung von Aktivkohle mit POMs untersucht. Dabei zeigte sich eine Beladungsgrenze der Aktivkohle, welche größtenteils unabhängig von den untersuchten Methoden war. Die maximale erreichte Beladung war ein POM-Massenanteil von etwa 35 %. Des Weiteren zeigte die elektrochemische Untersuchung einen deutlichen Doppelschichtcharakter, der auf freie Oberfläche der Aktivkohle zurückzuführen ist, welche allerdings nicht von POM-Clustern besetzt werden kann. Während des Zyklrierens zeigte sich ein rascher Abbau der Stromintensität der Redoxpeaks, was teilweise nach wenigen Zyklen zu einem vollständigen Verlust des Redoxverhaltens führte. Eine Verfärbung des Elektrolyten zeigte infolgedessen, dass POM-Cluster sich im Elektrolyt während der Zyklisierung lösen und dies zu einer Abnahme der Kapazität führt.

In einem sechswöchigen Forschungsaufenthalt im Institut CIC EnergiGUNE in Vitoria-Gasteiz (Spanien) wurde versucht, diesem Problem entgegen zu wirken. Zum einen sollten die POM-Cluster besser an die Aktivkohle gebunden und zum anderen gleichzeitig die Beladung der Aktivkohle erhöht werden. Dadurch sollte der Abbau der Kapazität verhindert und die Speicherfähigkeit des Hybridmaterials verbessert werden. Durch die Synthese von Aktivkohle mit definierter Porengröße sollte eine optimale Oberflächenstruktur zur Adsorption der POM-Cluster geschaffen werden. Eine einheitliche Porengröße im Bereich der Clusterdurchmesser, wie in Abb. 4.2.1a schematisch dargestellt, soll zudem für eine Minimierung der nicht besetzbaren Flächen und einer optimalen Kontaktierung der Cluster sorgen. Zusätzlich sollten die Aktivkohleporen vor der Hybridisierung durch einen Reinigungsschritt von adsorbierten Stoffen und Gasen befreit werden und so die Besetzung der Poren noch einmal verbessert werden.

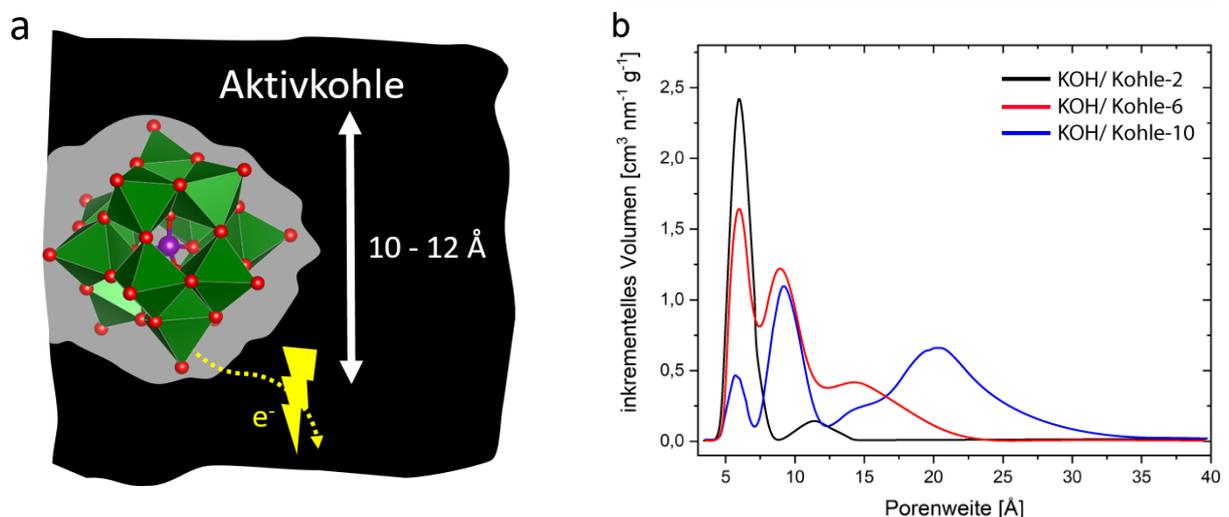


Abbildung 4.2.1: a) Schematische Darstellung der POM Adsorption auf Aktivkohle mit angepasster Porengröße und b) erwartete Porengrößenverteilung der ausgewählten Aktivkohlevarianten. ((b) reproduziert mit Genehmigung von Elsevier aus Literatur^[102,103])

Der Durchmesser von POM-Clustern des Keggin-Typs liegt zwischen 1 - 1,2 nm. In Abb. 4.2.1b sind drei Aktivkohle Varianten von E. Redondo *et al.* dargestellt, die aufgrund ihrer Porengrößenverteilung zur Synthese ausgewählt wurden.^[102,103] Die Synthesevarianten unterscheiden sich dabei im KOH-Anteil (KOH/ Kohle; x/ 1; x = 2, 6, 10) für die Aktivierung des Kohlenstoffes und sind dementsprechend bezeichnet. Wie in Tabelle 4.2.1 dargestellt, sollten die drei Aktivkohlevarianten jeweils Poren mit einem Durchmesser unterhalb von 1 nm, Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 1 nm und Poren mit einem Durchmesser größer als 1 nm ergeben.^[102,103]

Tabelle 4.2.1: Übersicht der POM-Clustergröße und der Porengrößenverteilung der Aktivkohlevarianten aus Abb. 4.2.1b.

Probe	Größenbereich [nm]
POM-Cluster	1 - 1,2
KOH-Kohle-2	< 0,7
KOH-Kohle-6	0,6 - 1,7
KOH-Kohle-10	0,8 - 2,5

Die hergestellten Proben in dieser Arbeit wurden entsprechend der KOH-Menge mit AC2, AC6 und AC10 bezeichnet. Durch die Wahl der drei unterschiedlichen Porengrößen sollte sich ein deutlicher Unterschied bei der Beladung und der Stabilität der Adsorption ergeben. AC6 stellt die Probe mit der optimalen Oberflächenstruktur dar. Als Vergleich sollen die Proben AC2 bzw. AC10 Ergebnisse unterhalb sowie oberhalb des Optimums zeigen. Zudem wurde die kommerzielle Aktivkohle (AC) als Vergleich zur bisherigen Arbeit ebenfalls untersucht.

Die spezifische Oberfläche und Porengrößenverteilung aller Proben wurden zunächst durch N₂-Sorptionsmessungen bestimmt. Nach der Hybridisierung wurde zudem die Beladung der Proben und die Veränderung der Porenbesetzung gemessen. Zusätzlich wurden XRD-, REM- und EDX-Messungen zur Struktur-, Morphologie- und Verteilungsanalyse durchgeführt. Die Zusammensetzung der Proben wurde durch thermogravimetrische Analysen bestimmt.

Aufgrund der begrenzten Dauer des Forschungsaufenthalts wurden vorrangig die Hybridmaterialproben und Proben mit AC6 und AC10 untersucht, da deren erwartete Porengrößenverteilung geeigneter für die Aufnahme der POM-Cluster sind und für die AC2-Proben eine geringe Besetzung erwartet wurde. Für die Proben der AC2 konnten deshalb nicht alle Messungen vervollständigt werden. Die Proben mit der kommerziellen Aktivkohle (AC) wurden nach dem Forschungsaufenthalt hergestellt und vermessen. Eine Porenverteilung konnte dabei nicht bestimmt werden.

4.2.1.1. Synthese von Aktivkohle mit definierter Porengröße

Für die Herstellung der Aktivkohlevarianten wurde zunächst aus gemahlene Olivenkernen Kohlenstoff hergestellt.^[102] Dazu wurde das Olivenkernmehl in einem Rohofen unter Ar-Fluss für zwei Stunden auf 700 °C erhitzt und karbonisiert. Die Karbonisierungsausbeute betrug 27 %. Der Kohlenstoff wurde durch Mörsern mit Kaliumhydroxid (KOH) im KOH/ Kohlenstoff-Verhältnis von jeweils 10/1, 6/1 und

2/1 vermischt, in einem Rohrfen unter Ar-Fluss für weitere 2 Stunden bei 700 °C aktiviert und anschließend mit verdünnter Salzsäure und destilliertem Wasser zur pH-Neutralität gewaschen.^[102] Die Ausbeute der Aktivierung betrug 70 % (Tabelle 3.1).

In Abbildung 4.2.2a sind die Isothermen von AC6 und AC10 im Vergleich mit der kommerziellen Aktivkohle (AC) dargestellt. Die Proben AC6 und AC10 weisen eine spezifische Oberfläche von etwa 2070 bzw. 1350 m² g⁻¹, AC zeigt eine spezifische Oberfläche von etwa 1500 m² g⁻¹. Anhand der Isothermen der Proben kann bereits auf eine mikroporöse Größenverteilung der Poren geschlossen werden.^[104] Die Isotherme von AC6 und vor allem AC10 zeigen einen sehr steilen Anstieg und ein schnelles Abflachen der adsorbierten Menge im Bereich von 0 bis 0,05 p/p⁰, was einer Adsorption von N₂ in sehr kleinen, mikroporösen Poren entspricht. AC zeigt ebenso einen Anstieg in diesem Bereich, allerdings mit zusätzlichem Porenvolumen im Bereich bis 0,2 p/p⁰, der durch Poren mit größerem Volumen hervorgerufen wird.

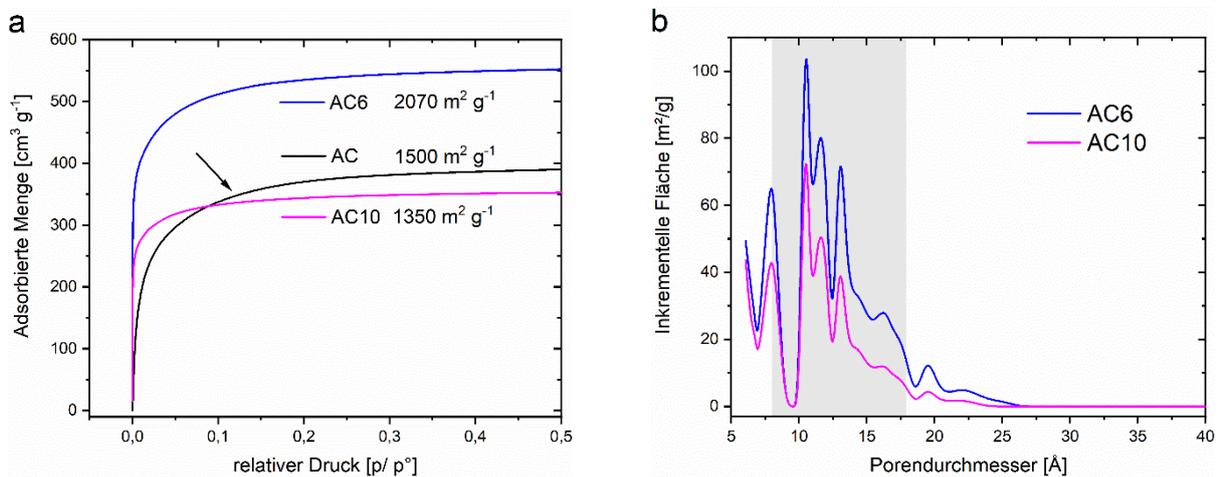


Abbildung 4.2.2: a) BET-Messung der kommerziellen Aktivkohle (AC), sowie der synthetisierten Probe AC6 und AC10; b) Auswertung deren Porengrößenverteilung der Proben AC6 und AC10.

In Abb. 4.2.2b ist die Auswertung der Porengrößenverteilungen der Proben AC6 und AC 10 dargestellt und in Tabelle 4.2.2 noch einmal zusammengefasst. Es ist zusehen, dass beide Proben Porengrößen im Bereich von 0,8 bis 1,6 nm enthalten, wobei die Fläche der Poren sich aufgrund der unterschiedlichen spezifischen Oberflächen unterscheidet. Aufgrund des Verlaufs der Isotherme der kommerziellen Aktivkohle (AC in Abb. 4.2.2a) können ebenfalls mikroporöse Poren abgeleitet werden.^[104] Die

Tabelle 4.2.2: Übersicht der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung der Aktivkohlevarianten aus Abb. 4.2.2b. (*aus Isotherme in Abb. 4.2.2a abgeleitet)

	Oberfläche [m ² g ⁻¹]	Porengrößenbereich [nm]
AC	1500	0,8 - 2,0*
AC6	2070	0,8 - 1,6
AC10	1350	0,8 - 1,6

Porengrößenverteilung ist allerdings aufgrund des flacheren Isothermen-Anstiegs deutlich zu größeren Durchmessern wie bei AC6 und AC10 verschoben.

Die hergestellten Aktivkohlevarianten AC6 und AC10 weisen damit die erwarteten Eigenschaften auf und sind für die weiteren Untersuchungen geeignet. AC2 sollte durch die erwartete Größe der Poren von unter 1 nm Durchmesser verhältnismäßig wenig POM-Cluster darin aufnehmen können. Im Gegensatz dazu sollten die Proben AC6 und AC10 eine deutlich höhere Menge an POM-Clustern in den Poren mit einem Durchmesser von größer als 1 nm, aber kleiner als 1,6 nm adsorbieren können. Zudem sollte die adsorbierte Menge an Clustern im Vergleich zu AC ebenso höher sein, da, wie bereits in den vorherigen Kapiteln gezeigt, die größeren Poren von AC nicht optimal besetzt werden konnten.

4.2.1.2. Hybridisierung von HPW mit der hergestellten Aktivkohle

Da es sich bei $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ um einen der stabilsten POM-Cluster vom Keggin-Typ handelt und in den gezeigten Messungen die Redoxpeaks von HPW im Vergleich zu HSiW und HPMo sichtbar waren, wurde in diesem Abschnitt HPW verwendet. Um die hergestellten Aktivkohleproben mit der kommerziellen Aktivkohle zu vergleichen, wurden zunächst Proben nach der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode mit einem POM-Eduktanteil von 60 % hergestellt. Diese Proben wurden entsprechend der enthaltenden Aktivkohle AC, AC2, AC6 und AC10, als AC-mix, AC2-mix, AC6-mix und AC10-mix bezeichnet.

Nach der Beladung ergeben die Isothermen der N_2 -Sorption in Abb. 4.2.3a für die Proben AC-mix, AC6-mix und AC10-mix eine verringerte freie Oberfläche von jeweils 670, 880 und 900 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Tabelle 4.2.3). Die spezifische Oberfläche der Proben AC und AC6 wurde damit um etwa 56 % und die von AC10 um 33 % durch die POM-Cluster verringert. Die spezifische Oberfläche des POMs ist dabei deutlich unter $10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$.^[105,106] Der Verlauf der Isothermen hat sich im Vergleich zu den unbeladenen Proben nicht verändert.

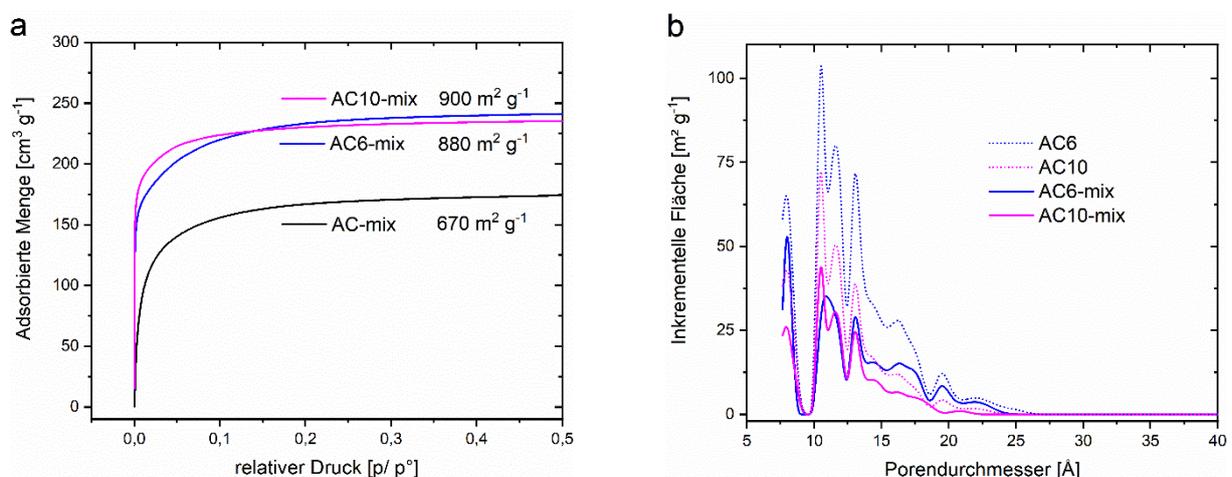


Abbildung 4.2.3: a) BET-Messung der Hybridmaterialien mit HPW AC-mix, AC6-mix und AC10-mix, welche durch mixen der Dispersion hergestellt wurden. b) Auswertung der Porengrößenverteilung der Proben AC6-mix und AC10-mix.

Tabelle 4.2.4: Übersicht der Hybridmaterialbeladung aus Abb. 4.2.4 mit berechnetem nicht-adsorbiertem POM-Verlust während der Herstellung.

	Beladung [%-HPW]	Verlust-Mix [%-POM]
AC-mix	38,7 (\pm 3,0)	35,5
AC2-mix	3,7 (\pm 0,3)	93,8
AC6-mix	56,5 (\pm 4,4)	5,8
AC10-mix	44,0 (\pm 3,5)	26,7

kleineren Gesamtoberfläche von AC10 (Abb. 4.2.2b) mit $1350 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ im Vergleich zur kommerziellen Aktivkohle mit $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, ist durch die angepasste Oberflächenstruktur der POM-Anteil im Hybridmaterial um ca. 5 % erhöht. AC6-mix zeigt eine Beladung von 56,5 % an POM-Material, was einem sehr geringen Verlust von 5,8 % entspricht. Daher kann hier davon ausgegangen werden, dass eine Sättigung dieser Aktivkohle noch nicht erreicht wurde.

Abb. 4.2.4b zeigt die Strukturanalyse der Hybridproben mit Hilfe von XRD. AC-mix sowie die Proben AC2-mix und AC6-mix zeigen im Diffraktogramm eine ungeordnete Struktur, wie es schon in Kapitel 4.1 für die feinverteilten POM-Cluster auf der Aktivkohleoberfläche gezeigt wurde. AC10-mix zeigt dagegen zusätzlich zum diffusen Untergrund diskrete Reflexe von HPW. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei AC10-mix zusätzlich zur Adsorption der Cluster in den Poren, eine Kristallbildung auf der Oberfläche der Aktivkohle stattgefunden hat. Der durch TGA bestimmte POM-Anteil setzt sich somit aus der Masse der POM-Cluster in den Poren und der Masse der POM-Kristalle auf der Oberfläche zusammen. In der Probe AC6-mix konnte die Kristallbildung trotz eines höheren POM-Anteils durch die veränderte Porenstruktur unterdrückt werden.

Die gezeigten Messungen machen deutlich, dass die veränderte Oberflächenstruktur und Porengrößenverteilung der Probe einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorptionseigenschaften in Bezug auf die Beladung mit den POM-Cluster nimmt. Wie erwartet, konnten daher die POM-Cluster nicht in die kleinen Poren der AC2 Probe eindringen und die Oberfläche der Probe nicht nutzen. Im Vergleich zur kommerziellen Aktivkohle konnte die Beladung in AC6-mix durch Einbringen von Poren in passender Größe von etwa 38 % auf 56 % erhöht und dabei die feine Verteilung der POM-Cluster ohne Kristallbildung beibehalten werden. AC10-mix zeigte ebenfalls eine Erhöhung der Beladung, wobei hier die Cluster nicht mehr fein verteilt vorlagen.

Ferner konnte festgestellt werden, dass die Proben AC6-mix und AC10-mix auch nach der Beladung eine Restoberfläche und auch freie Poren im Bereich von 1 - 1,6 nm enthalten.

4.2.1.3. Hybridisierung von Aktivkohle mit POM im Vakuum

Ähnlich der Vorbereitung einer N_2 -Sorptionsmessung sollten in diesem Abschnitt die Aktivkohleporen zunächst von bereits adsorbierten Gasen und Flüssigkeiten gereinigt werden. Dazu wurde die Aktivkohleprobe zunächst für 2 Stunden bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Vakuum erhitzt und so die Poren der

Aktivkohle gereinigt. Die Probe wurde anschließend unter Vakuum abgekühlt und über eine Membran einer konzentrierten wässrige POM-Lösung ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$) injiziert. Dabei wurde das Aktivkohlepulver gerührt. Das Volumen der injizierten Lösung wurde so angepasst, dass die Aktivkohle zunächst vollständig von der Lösung bedeckt, die POM-Lösung aber vollständig in die Poren der Aktivkohle aufgenommen wurde. Die Proben aus AC, AC2, AC6 und AC10 sind entsprechend mit AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S bezeichnet. Das Hybridmaterial wurde für eine weitere Stunde im offenen Gefäß bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und für 3 h bei $250 \text{ }^\circ\text{C}$ die restliche Flüssigkeit entfernt. Nach dem Waschen des Pulvers wurden die Partikel im Mörser gemahlen.

In Abb. 4.2.5a sind die Isothermen der porengereinigten Probe zu sehen. Die drei Proben AC2-S, AC6-S und AC10-S zeigen nach der Beladung (Tabelle 4.2.5) eine ähnliche Restoberfläche von etwa

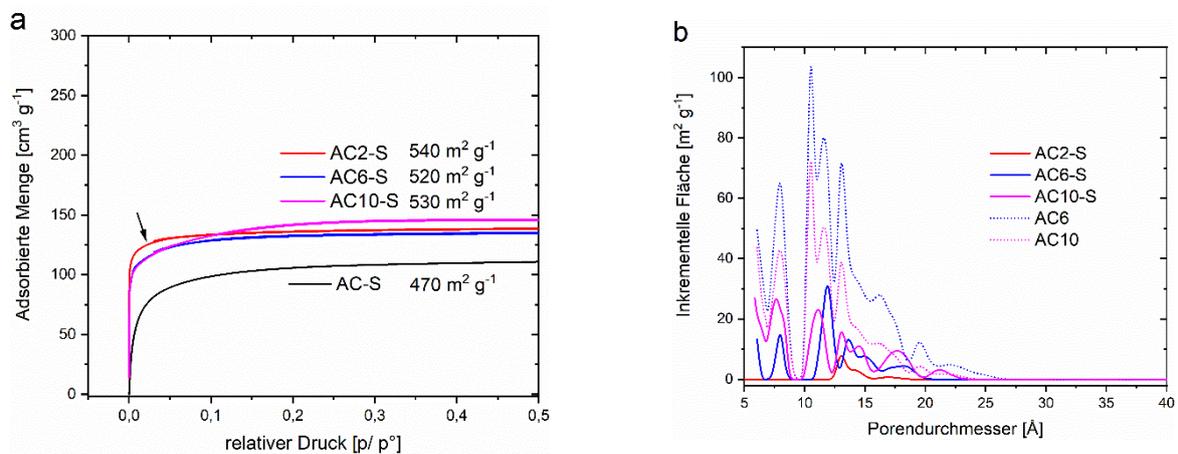


Abbildung 4.2.5: a) BET-Messung der Hybridmaterialien mit HPW AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S, welche durch Vakuumbehandlung und Injektion der POM-Lösung hergestellt wurden. b) Auswertung der Porengrößenverteilung der Proben AC2-S, AC6-S und AC10-S.

$530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die Restoberfläche der AC-S Probe ist nach der Beladung mit $470 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ etwas kleiner, aber in einer ähnlichen Größenordnung. AC6-S und AC10-S zeigen im Unterschied zu AC2-S zwischen 0 und $0,1 \text{ p p}_0^{-1}$ einen flacheren Anstieg, was bei AC2-S das Vorhandensein von mehr freien kleineren Poren zeigt. AC10-S zeigt zudem mit steigendem relativem Druck zwischen $0,1$ und $0,3 \text{ p p}_0^{-1}$ eine weitere leichte Zunahme von adsorbiertem N_2 , welche bei der unbeladenen Aktivkohle pro bei AC10,

Tabelle 4.2.5: Übersicht der spezifischen Oberfläche mit berechneter Flächenbesetzung und der Porengrößenverteilung der Hybridmaterialien AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S aus Abb. 4.2.5b. (n.a.: nicht bestimmt)

	Oberfläche [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Besetzung [%- m^2]	Porengrößen besetzt [nm]
AC-S	470	31,3	n. a.
AC2-S	540	n. a.	0,6 - 2,0
AC6-S	520	25,1	0,6 - 2,5
AC10-S	530	39,3	0,6 - 1,6

sowie bei AC10-mix nicht zusehen war und für weitere vorhandene Poren und Zwischenräume im mesoporösen Bereich spricht. Die Auswertung der Porengrößenverteilung in Abb. 4.2.5b zeigt für die Proben AC6-S und AC10-S eine Abnahme der Porenmenge über den gesamten Bereich von 0,6 bis 2,5 nm, wobei AC10-S, wie schon in Abb. 4.2.5a durch die Änderung des Isothermenverlaufs vermutet, im Bereich von 1,6 bis 2,2 nm Poren dazubekommen hat. AC2-S zeigt lediglich eine kleine freie Porenmenge zwischen 1,3 und 1,5 nm.

In Abbildung 4.2.6a sind die TGA-Messungen der Hybridproben dargestellt und in Tabelle 4.2.6 zusammengefasst. Der Massenverlust von 2 - 5 % zwischen 50 und 200 °C ist dem Verdampfen von oberflächlich adsorbiertem Wasser zuzuordnen. Zwischen 400 und 600 °C kann die Verbrennung der Aktivkohle beobachtet werden. Die drei Proben AC2-S, AC6-S und AC10-S zeigen eine Beladung zwischen 67,9 und 71,7 %.

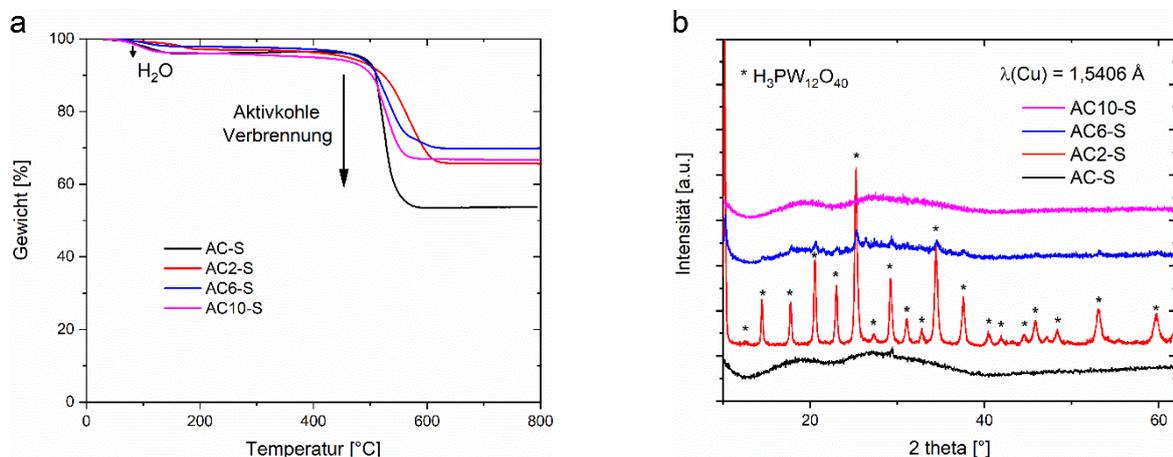


Abbildung 4.2.6: a) TGA-Messung der Hybridmaterialien mit HPW AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S, welche durch Vakuumbehandlung und Injektion der POM-Lösung hergestellt wurden. b) XRD-Messung der Proben AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S. (Heizrate: 10 K min⁻¹; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))

Obwohl ein Unterschied in der Porengrößenverteilung und in der Oberfläche der Aktivkohlevarianten besteht, scheint dies in diesem Fall keinen großen Einfluss auf die Beladung der Proben zu haben. Besonders deutlich ist der Unterschied der AC2-S Probe. Durch die Vakuum-Aufreinigung ergab sich eine Erhöhung des POM-Massenanteils um etwa 65 %. Der POM-Anteil der Proben AC10-S wurde um

Tabelle 4.2.6: Übersicht der Hybridmaterialbeladung aus Abb. 4.2.6 mit berechnetem nicht-adsorbiertem POM-Verlust während der Herstellung.

	Beladung [%-HPW]	Verlust-S [%-POM]
AC-S	55,9 (± 4,4)	25,5
AC2-S	67,9 (± 5,3)	9,5
AC6-S	71,7 (± 5,6)	4,4
AC10-S	69,8 (± 5,5)	6,9

etwa 25 %, und der der Probe AC6-S und etwa 11 % erhöht. AC-S zeigt einen POM-Anteil von 55,9 % und damit eine Zunahme von etwa 17 % im Vergleich zur AC-mix Probe.

In Abb. 4.2.6b sind die Diffraktogramme der im Vakuum hergestellten Hybridmaterialien gezeigt. AC-S, AC6-S und AC10-S zeigen größtenteils einen amorphen Zustand, was auf fein verteilte Cluster auf der Oberfläche schließen lässt. AC6-S zeigt zudem bereits erste Reflexe, welche von HPW-Kristallen auf der Aktivkohle stammen. AC2-S zeigt intensive Bragg-Reflexe, was relativ große Kristallite von HPW anzeigt.

Wie in den Untersuchungen gezeigt, kann durch die Hybridisierung mit zusätzlicher Vakuumbehandlung der Aktivkohle ein deutlicher Unterschied in der Beladung erreicht werden. Es ist zu vermuten, dass ohne Aufreinigung ein Teil der Poren blockiert ist und so nicht zur Adsorption beitragen kann. Die ähnliche Beladung und Restoberfläche der porengereinigten Hybridmaterialien untereinander und die höhere Beladung gegenüber der dispergierten Probe deutet zudem auch darauf hin, dass die POM-Cluster durch das Vakuum auch in kleinere Poren gezogen werden, die durch die Dispersion nicht erreichbar sind und es so auch bei AC2-S zu einer entsprechend hohen Beladung kommt. Ebenso konnte gezeigt werden, dass durch diese Methode eine hohe Beladung der Aktivkohle von 70 % POM-Massenanteil erzielt und gleichzeitig eine feine Verteilung auf der Oberfläche erzeugt werden kann. Die Hybridmaterialien wurden deshalb im Folgenden elektrochemisch als Elektrodenmaterial untersucht.

4.2.1.4. Elektrochemische Untersuchung

In Kapitel 4.1.2 konnte gezeigt werden, dass durch das Lösen der POM-Cluster im Elektrolyt während der Zyklisierung die Kapazität abnimmt. Durch die angepasste Oberflächenstruktur der Aktivkohle sollten die POM-Cluster in den Poren stärker absorbiert und damit eine höhere Zyklenstabilität erreicht werden. Es zeigte sich, dass für eine Adsorption der POM-Cluster eine Mindestgröße der Poren notwendig ist, um diese darin aufzunehmen, und bei der kommerziellen Aktivkohle nicht die gesamte Oberfläche genutzt werden kann. Zudem konnte gezeigt werden, dass durch eine vorherige Vakuumbehandlung der Aktivkohle die POM-Cluster auch in kleinere Poren gezogen werden und die absorbierte Menge noch einmal deutlich erhöht werden kann.

Aufgrund der ungeeigneten Porengröße von AC2, welche als Negativ-Vergleich gewählt wurde, und der damit geringen Beladung von AC2-mix bzw. der Kristallbildung in AC2-S, werden im Folgenden nur die Proben AC6 und AC10 sowie die daraus hergestellten Hybridmaterialien dargestellt.

Zur elektrochemischen Untersuchung wurden aus den Aktivkohlevarianten und den Hybridmaterialien Elektroden hergestellt. Abbildung 4.2.7 zeigt die Zyklovoltammogramme von AC6 und AC10 im Potentialbereich von 1,5 bis 3,5 V bei 1 mV s^{-1} . AC6 in Abb. 4.2.7a zeigt im Potentialbereich von 1,5 bis 3 V ein Abweichen vom klassischen kapazitiven Profil. Von 1,5 bis 3,5 V nimmt der Stromfluss

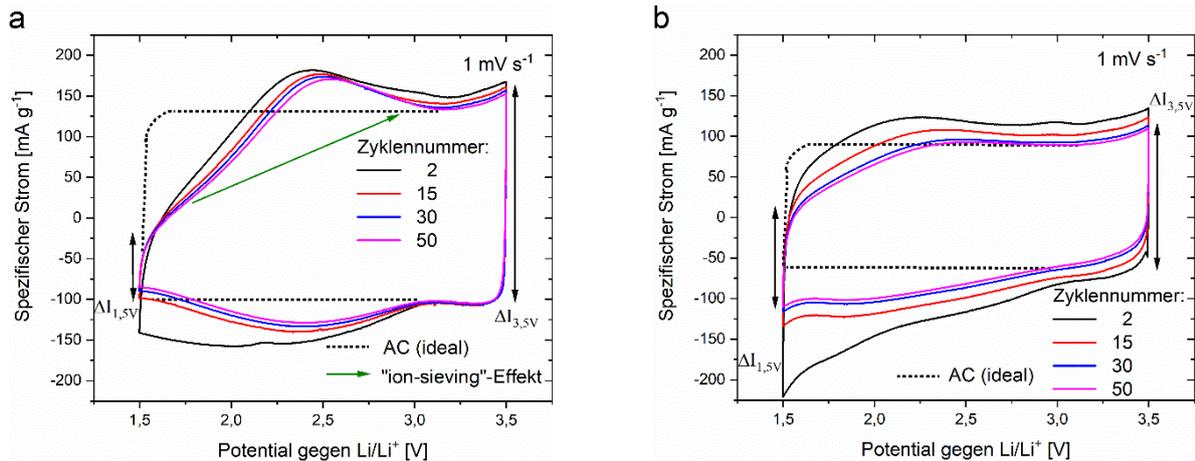


Abbildung 4.2.7: CV-Messung von a) AC6 und b) AC10. (CVs bei 1 mV s^{-1} in LP30; AE: AC6 bzw. AC10; GE und Ref.: Li)

während der Desorption der Li-Ionen um etwa 175 mA g^{-1} zu (grüner Pfeil). Dieses Verhalten wird als „ion-sieving“ bezeichnet und wurde unter anderem von L. Eliad *et al.* intensiv untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Doppelschichtkapazität durch das Zusammenspiel von der Ionengröße mit der Porengröße in Aktivkohlematerialien beeinflusst wird. Unter anderem wird für Li-Ionen eine Mindestporengröße von $0,4 \text{ nm}$ vorgeschlagen. Poren mit einer Größe von unter $0,4 \text{ nm}$ können von den Li-Ionen nicht erreicht werden, was zu einer Abnahme der effektiven Oberfläche und elektrischen Kapazität für den unteren Potentialbereich (beginnend am OCV, $3,2 \text{ V}$) führt.^[107] Die Stromzunahme der Desorption in Abb. 4.2.7a im Bereich von $1,5$ bis 3 V zeigt durch den „ion-sieving“-Effekt die Anwesenheit von Poren im Bereich von knapp über $0,4 \text{ nm}$. Des Weiteren kann in diesem Bereich zusätzlich eine Zunahme des Stromflusses bei $2,3 \text{ V}$ beobachtet werden. Diese Zunahme kann einem pseudokapazitiven Verhalten von Oberflächengruppen auf der Aktivkohle zugeschrieben werden.^[108] AC10 zeigt ebenfalls eine Abweichung vom idealen kapazitiven Verhalten und einen geringen pseudokapazitiven Anteil bei $2,3 \text{ V}$. Der „ion-sieving“-Effekt ist bei AC10 deutlich geringer, was einen geringeren Anteil an Poren im Bereich von knapp über $0,4 \text{ nm}$ anzeigt. Ebenso ist bei beiden Proben zu beobachten, dass es innerhalb der ersten Zyklen zu einer Abnahme der Speicherfähigkeit kommt. In Abb. 4.2.8 zeigt AC6 in den ersten 50 Zyklen eine Abnahme der Kapazität von 74 mAh g^{-1} auf 65 mAh g^{-1} , bzw. einer elektrischen Kapazität von 120 F g^{-1} . AC10 zeigt in den ersten 50 Zyklen eine Abnahme der Kapazität von 62 mAh g^{-1} auf 40 mAh g^{-1} bzw. einer elektrischen Kapazität von 75 F g^{-1} . Dieser Rückgang der Kapazität kann auf Nebenreaktionen von Oberflächengruppen, bzw. auf das Blockieren von Poren und damit das Verringern der Oberfläche zurückzuführen sein.

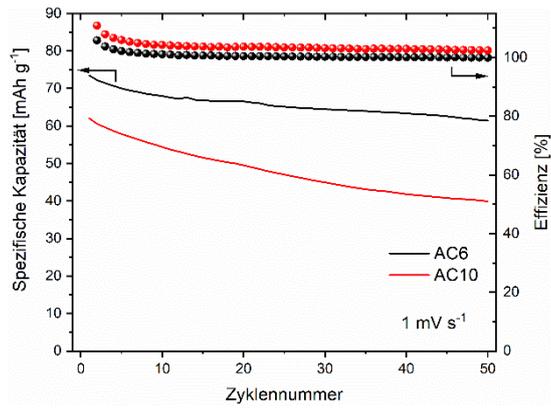


Abbildung 4.2.8: Zyklusstabilität von AC6 und AC10. (CVs bei 1 mV s^{-1} in LP30; 1,5 - 3,5 V (gegen Li/Li^+) AE: AC6 bzw. AC10; GE und Ref.: Li)

In Abb. 4.2.9 sind die Zyklovoltammogramme der Hybridmaterialien AC6-mix, AC10-mix, AC6-S und AC10-S im Potentialbereich von 1,5 bis 3,5 V bei 1 mV s^{-1} dargestellt. Es ist zu beachten, dass es sich beim dargestellten Stromfluss jeweils um eine Überlagerung vom kapazitiven Anteil der Aktivkohle und dem faradayschen und pseudokapazitiven Anteil der POM-Cluster handelt. Darin sind jeweils die

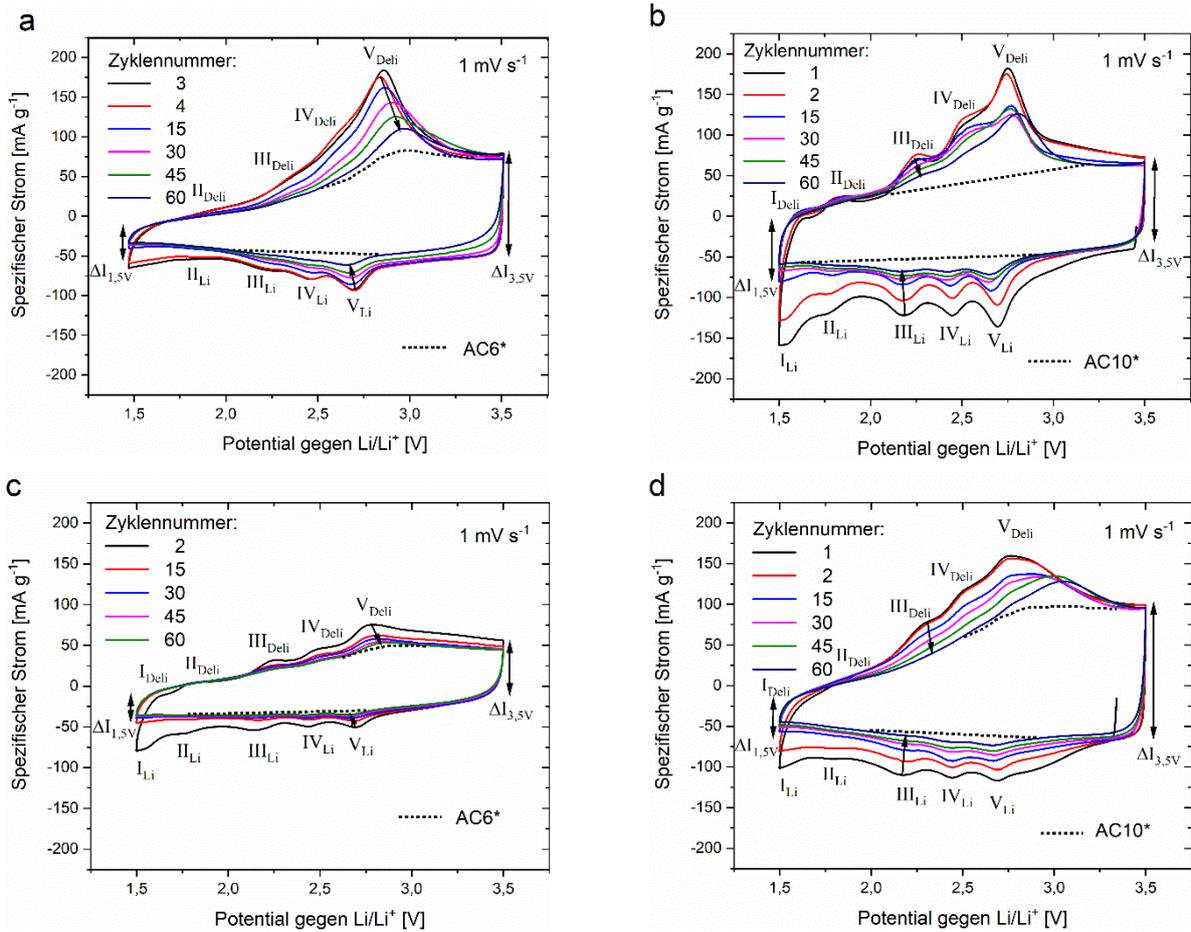


Abbildung 4.2.9: CV-Messungen von a) AC6-mix, b) AC10-mix, c) AC6-S, d) AC10-S. ($\Delta I_{1,5/3,5V}$: Differenz zwischen kathodischen und anodischen Stromfluss bei 1,5 bzw. 3,5 V; AC6* bzw. AC10*: abgeleiteter Verlauf der zugrundeliegenden Aktivkohle; (CVs bei 1 mV s^{-1} in LP30; 1,5 - 3,5 V (gegen Li/Li^+) AE: AC6-mix/-S bzw. AC10-mix/-S; GE und Ref.: Li)

Redoxpeaks der POM-Cluster bei (Li/Deli) (I) 1,50/ 1,62, (II) 1,76/ 1,83, (III) 2,14/ 2,24, (IV) 2,41/ 2,48 und (V) 2,66/ 2,71 V gegen Li/Li⁺, der Differenz der kathodischen und anodischen Stromwerte bei 1,5 und 3,5 V sowie die daraus abgeleiteten Verläufe der reinen Aktivkohle (AC6* bzw. AC10*) eingezeichnet.

Im Gegensatz zur AC10-Probe zeigen in Abb. 4.2.9 alle Hybridproben den „ion-sieving“-Effekt im Potentialbereich zwischen 1,5 und 3 V, wodurch auf Poren von knapp über 0,4 nm geschlossen werden kann. Die jeweilige Differenz zwischen dem kathodischen und dem anodischen Strom an den Potentialgrenzen 1,5 und 3,5 V kann dabei als Maß für die effektiv nutzbare Oberfläche zur Bildung der elektrochemischen Doppelschicht dienen. 3,5 V wird an Stelle der Leerlaufspannung 3,2 V zur besseren Ablesbarkeit verwendet. Dabei nimmt im Verlauf der Adsorption von Li-Kationen vom OCV bei 3,2 V zur Potentialgrenze von 1,5 V die effektive, für Li-Kationen erreichbare Oberfläche, ähnlich der Besetzung von Poren und Zwischenräumen einer N₂-Adsorptionsmessung, ab. Mit zunehmender Anlagerung werden dadurch kleinere Poren gefüllt und die effektive Oberfläche dadurch verringert, was zu einer Abnahme des gemessenen Stromflusses führt. Da es sich hierbei um die negative Seite der Zelle handelt, ist diese Selektion nur auf die vorhandenen positiven Kationen und damit Li⁺ beschränkt. Auf der positiven Seite zwischen 3,2 und 3,5 V wird PF₆⁻ angelagert. Ein „ion-sieving“-Effekt ist hier jedoch nicht zu beobachten. In Tabelle 4.2.7 ist jeweils die Differenzen ($\Delta I_{1,5V/3,5V}$) aus kathodischem und anodischem Strom und deren Änderung im Vergleich zur jeweils unbeladenen Aktivkohlelektrode dargestellt. Es ist zu beobachten, dass der Differenzstrom ($\Delta I_{3,5V}$) von AC6 durch die POM-Beladung der AC6-mix-Proben bei 3,5 V von 250 auf 100 mA g⁻¹ abnimmt. Diese Abnahme zeigt zunächst die Besetzung der Poren von POM-Clustern im Bereich von 1 nm Durchmesser. Durch die verringerte Anlagerung der Li-Kationen („ion-sieving“-Effekt), kann zudem bei 1,5 V ein geringer Rückgang ($\Delta I_{1,5V}$) von 60 auf 40 mA g⁻¹ beobachtet werden. Diese Abnahme stellt den Anteil von Poren mit einem deutlich größeren Durchmesser als 0,4 nm und somit Poren, die ungehindert für Li⁺ zugänglich waren, dar. AC10-mix zeigt dabei bei 3,5 und 1,5 V ähnliche Stromdifferenzwerte wie AC6-mix, was auch mit der gezeigten Oberfläche beider Proben von 890 m² g⁻¹ übereinstimmt. Bei dieser Betrachtung ist zu

Tabelle 4.2.7: Übersicht der Differenzströme aus Abb. 4.2.9 bei 1,5 und 3,5 V sowie der berechneten Änderung zur jeweils unbeladenen Aktivkohleprobe.

Probe	$\Delta I_{1,5V}$ [mA g ⁻¹]	Änderung zur AC- Probe [mA g ⁻¹]	$\Delta I_{3,5V}$ [mA g ⁻¹]	Änderung zur AC- Probe [mA g ⁻¹]
AC6	60	-	250	-
AC6-mix	40	- 20	100	- 140
AC6-S	10	- 50	60	- 180
AC10	110	-	150	-
AC10-mix	40	- 70	90	- 60
AC10-S	30	- 80	160	+ 10

beachten, dass durch die Beladung mit POM-Cluster zusätzlich kleinere Poren durch Verengung größerer besetzter Poren der Aktivkohle geschaffen werden. Die Probe AC6-S zeigte in Abb. 4.2.6a (TGA-Messung) noch einmal eine Zunahme der Beladung im Vergleich zur AC6-mix-Probe, welche auch in der Abnahme der Stromdifferenz bei 3,5 V, aber auch bei 1,5 V zusehen ist. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Beladung durch die Vakuumbehandlung zusätzlich für eine Besetzung von größeren Poren gesorgt hat und damit die Stromdifferenz bei 1,5 V verringert wird. AC10-mix zeigt im Vergleich zur AC10 Probe aufgrund der POM-Beladung eine Abnahme der Stromdifferenz bei 3,5 V um etwa 30 mA g^{-1} bzw. bei 1,5 V um 35 mA g^{-1} . Da für AC10-mix die Abnahme bei 1,5 V ähnlich der bei 3,5 V ist, zeigt das einen geringen Anteil an Poren mit kleinerem Durchmesser, welche bei 1,5 V für die Li-Anlagerung nicht zugänglich sind. AC10-S zeigt bei 3,5 V im Gegensatz dazu eine Zunahme. In diesem Fall ist die Doppelschichtkapazität durch einen faradayschen Anteil, der in Abb. 4.2.9d in der Lithierungskurve bei 3 V zu sehen ist, überlagert, und zu einem höheren Gesamtstromfluss führt.

Bei den in Abb. 4.2.9 gezeigten Zyklovoltammogrammen sind im ersten Zyklus jeweils die Redoxpeaks von HPW zu erkennen, wobei sich die Intensität relativ zum kapazitiven Anteil der Aktivkohle unterscheidet. AC10-mix und AC6-S zeigen dabei im Vergleich zu AC6-S und AC10-mix deutlich ausgeprägtere Redoxpeaks. Dies kann durch das Vorhandensein von POM-Kristallen (XRD-Messung, Abb. 4.2.4b und Abb. 4.2.6b) an der Oberfläche dieser Proben und damit einer höheren Konzentration der Cluster erklärt werden. Im Laufe der Zyklierung zeigt sich allerdings für alle Proben eine deutliche Abnahme der jeweiligen Peakintensität bis zu einem nahezu vollständigen Verschwinden dieser. In Abb. 4.2.10a und b ist für die mix- bzw. die S-Proben der Verlauf der Redoxpeaks ($V_{\text{Li/Deli}}$) (AC6-mix/-S) und ($\text{III}_{\text{Li/Deli}}$) (AC10-mix/-S) relativ zum abgeleiteten kapazitiven Anteil dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei allen Proben innerhalb der gezeigten 60 Zyklen eine deutliche Abnahme der Stromintensität auftritt, welche für eine Abnahme des faradayschen Anteils der Gesamtkapazität der Probe sorgt.

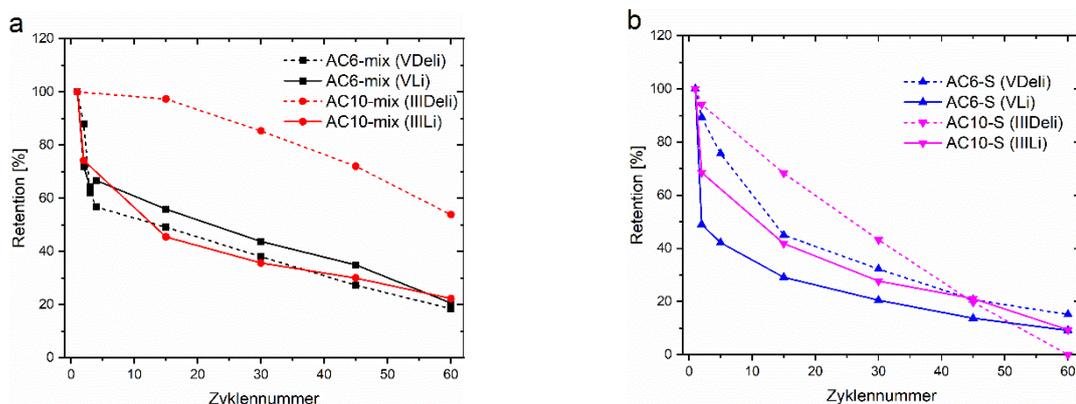


Abbildung 4.2.10: Verlauf der Redoxpeakströme relativ zum kapazitiven Anteil aus Abb. 4.2.9. a) AC6-mix ($V_{\text{Deli/Li}}$) und AC10-mix ($\text{III}_{\text{Deli/Li}}$); b) AC6-S ($V_{\text{Deli/Li}}$) und AC10-S ($\text{III}_{\text{Deli/Li}}$).

Trotz unterschiedlicher Beladung der Hybridmaterialien ist allerdings kein deutlicher Trend der Peakintensitäten zu erkennen. Die angepasste Porengröße der Aktivkohle kann daher leider nicht für

eine stabilere Adsorption und eine verbesserte Zyklenstabilität sorgen. Dennoch kann die hergestellte Aktivkohle zur Erhöhung der POM-Beladung verwendet werden. Die Vakuumbehandlung vor der Hybridisierung und die Injektion einer konzentrierten POM-Lösung kann die Beladung noch einmal deutlich erhöhen.

4.2.2. Modifizierung der POM-Eigenschaften und Verbesserung der Zyklenstabilität im org. Medium

Wie im vorherigen Kapitel bereits diskutiert wurde, kommt es während des Zyklierens zu einem Ablösen der POM-Cluster von der Aktivkohleoberfläche in den organischen Elektrolyten. Dieser Verlust des Aktivmaterials von der Elektrode führt zu einem enormen Abfall der Kapazität während des Zyklierens. Der erste Ansatz durch die Anpassung der Aktivkohlenoberfläche und der Porengröße diesem Problem entgegen zu wirken, führte zu einer erhöhten Menge der adsorbierten POM-Cluster auf der Aktivkohle, zeigte aber ebenfalls einen Abbau der Kapazität.

In diesem Abschnitt sollte daher genauer auf das Löslichkeitsverhalten der POM-Cluster eingegangen werden, sodass ein Ablösen in den Elektrolyten verhindert werden kann.

Da unter den Polyoxometallaten vom Keggin-Typ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (H-PW) eines der stabilsten Cluster ist, wurde in diesem Abschnitt HPW verwendet.^[43] Dennoch wurde auch HPW aufgrund seiner hohen Löslichkeit kaum für elektrochemische Energiespeicherung im organischen Medium untersucht.

Es ist allerdings bekannt, dass durch einen Austausch der Protonen durch andere Kationen wie Tetrabutylammonium (TBA^+) und Caesium (Cs^+) unlösliches Material wie $(\text{n-Bu}_4\text{N})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (TBA-PW) und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Cs-PW) erhalten werden und damit auch die thermische Stabilität erhöht werden kann.^[81,109–112] In den TGA-Messungen der vorherigen Kapitel konnte zudem der Abgang geringer Mengen an Wasser aus dem Material beobachtet werden, was sowohl oberflächlich adsorbiertes, wie auch strukturelles Wasser in den Zwischenräumen der Cluster entstammt. Es ist zudem bekannt, dass bereits Spuren von Feuchtigkeit in LIB zu ernsthaften Nebenreaktionen führen und diese sich negativ auf die Zyklenstabilität auswirken können.^[28] Durch die standardisierte Trocknung für Elektrodenmaterialien zur Verwendung in organischen Speichern wurde allerdings eine vollständige Entfernung dieses Restes angenommen und daher nicht beachtet. Allerdings ist der Einfluss von Kristallwasser der POMs auf das elektrochemische Verhalten und die Stabilität einer organisch-basierten LIB bisher noch unklar. Es ist keine Arbeit bekannt, die Phosphorwolframoxide als Elektrodenmaterial in organischen Elektrolyten untersucht. Darüber hinaus besitzen organische TBA-basierte POMs eine geringe thermische Stabilität, was zu einer Zersetzung bei hohen Trocknungstemperaturen führt.^[113] Dieses Problem kann allerdings überwunden werden, indem stattdessen anorganisches Cs^+ als Fällungsmittel verwendet wird.^[114–119]

Dieser Abschnitt zielt darauf ab, das elektrochemische Verhalten von Phosphorwolframoxid-basierten Materialien als stabilstes POM vom Keggin-Typ zu untersuchen und seine Zyklenstabilität zu verbessern. Zu diesem Zweck wurde unlösliches TBA-PW und Cs-PW synthetisiert und bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt. Die Materialien werden durch TGA, *in situ* Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HT-XRD) und SEM analysiert und der Wassergehalt und sein Einfluss auf die Zyklenstabilität untersucht.

In diesem Abschnitt werden die bei 120 °C unter Vakuum für 12 h getrockneten Materialien als

Standardmaterialien definiert, die für TBA-PW bzw. Cs-PW als TBA-PW-120 bzw. als Cs-PW-120 bezeichnet wurden.

4.2.2.1. Verbesserung der Zyklenstabilität in organischem Elektrolyt

In Abbildung 4.2.11a und Abb. 4.2.11b sind die Zyklovoltammogramme von TBA-PW-120 und Cs-PW-120 bei einer Scangeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} im Potentialbereich von 1,4 - 3,5 V gegen Li/Li^+ gezeigt.^[52,93] TBA-PW-120 zeigt im ersten Zyklus fünf deutliche und voneinander getrennte Redoxpeakpaare (Delithiierung/ Lithiierung) bei (I) 1,62/ 1,55, (II) 1,79/ 1,75, (III) 2,23/ 2,14, (IV) 2,47/ 2,42 und (V) 2,75/ 2,71 V. Die Reaktionen II_{Li} , III_{Li} , III_{Deli} , und IV_{Li} zeigen kleine Schultern, welche auf eine Überlagerung einiger Einfach- und Mehrfach-Elektronenreaktionen hinweisen. Während der Zyklierung zeigt sich ein signifikanter Abbau der Intensität aller Peaks beginnend bei einer Kapazität von $16,41 \text{ mAh g}^{-1}$ in Zyklus eins bis hin zu fast keinen sichtbaren Peaks nach 30 Zyklen.

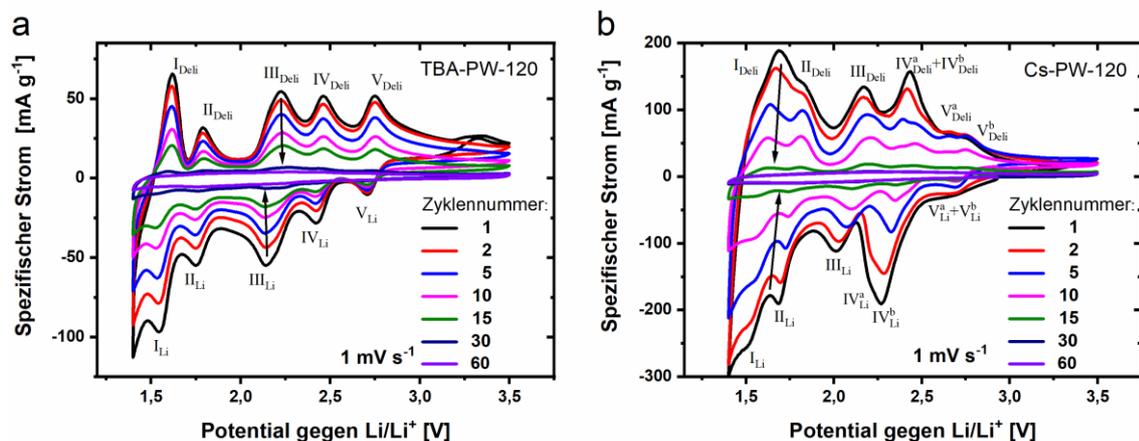


Abbildung 4.2.11 Zyklovoltammogramm von a) TBA-PW-120 und b) Cs-PW-120. (CVs bei 1 mV s^{-1} in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li^+) AE: TBA-PW-120 bzw. Cs-PW-120; GE und Ref.: Li) (reproduziert aus meiner Veröffentlichung^[52], CC 4.0^[93])

Im Vergleich zu TBA-PW-120, zeigt Cs-PW-120 vier breite und überlappende reversible Redoxpeaks mit höherer Stromintensität der Peaks, besonders bei 1,6 V ($\text{I}+\text{II}_{\text{Deli}}$) im ersten Zyklus, was auf einen unterschiedlichen Reaktionsablauf gegenüber dem von TBA-PW-120 hindeutet. Nach vier Zyklen teilen sich die Redoxwellen von Cs-PW-120 in sieben Wellen (Deli/ Li) bei (I) 1,67/ 1,48, (II) 1,82/ 1,7, (III) 2,17/ 2,02, (IV_a) 2,42/ 2,21, (IV_b) 2,5/ 2,29, (V_a) 2,67/ 2,29, (V_b) 2,75/ 2,67 V auf. Cs-PW-120 zeigt ebenfalls einen sehr schnellen Abbau der Kapazität von $48,48 \text{ mAh g}^{-1}$ im ersten Zyklus auf nahezu keine sichtbare Reaktion nach 30 Zyklen. Das elektrochemische Verhalten des Phosphowolframoxides ist dabei allerdings dem des von Martel *et al.* gezeigten Verhalten im wässrigen System ähnlich.^[101] Obwohl sich die Stromintensität und die Kapazität nach dem Austausch des Kationen geändert haben, scheint der schnelle Abbau der Kapazität bei beiden Materialien nicht von den Kationen TBA^+ und Cs^+ abzuhängen. Es kann vermutet werden, dass der POM-Cluster selbst einen negativen Einfluss auf die Zyklenstabilität nimmt. Es ist bekannt, dass POMs einen gewissen Anteil an Kristallwasser enthalten können und dies zu einer schlechten Zyklenstabilität führen kann.

Deshalb wurden die Materialien mit Hilfe von TGA auf ihren Wassergehalt und ihre thermische

Stabilität untersucht. Die TGA in Abbildung 4.2.12a zeigt einen Gewichtsverlust von ca. 1,4 % bei 225 °C, welcher hauptsächlich Wasser zuzuordnen ist. Der Gewichtsverlust von 20,5 % bei 300 °C hängt mit der Zersetzung des organischen (n-Bu₄N)-Anteils zusammen. Oberhalb von 600 °C kann keine weitere Gewichtabnahme bzw. Zersetzung beobachtet werden. Die Restmasse von 78,1 % bezieht sich auf den Anteil des übrigen anorganischen POM. Im Gegensatz dazu zeigt die TGA von Cs-PW-120 einen Gewichtsverlust von 2,5 % zwischen 100 und 150 °C, welcher ebenfalls adsorbiertem, schwach gebundenem Wasser zugeordnet werden kann. Ein Gewichtsverlust von nur 0,5% zwischen 350 und 600 °C (Abb. 4.2.12b) hängt mit dem Verlust von Kristallwasser aus dem Material zusammen. Über 600 °C wird kein weiterer Gewichtsverlust beobachtet und das Material bleibt bis zu 800 °C stabil.

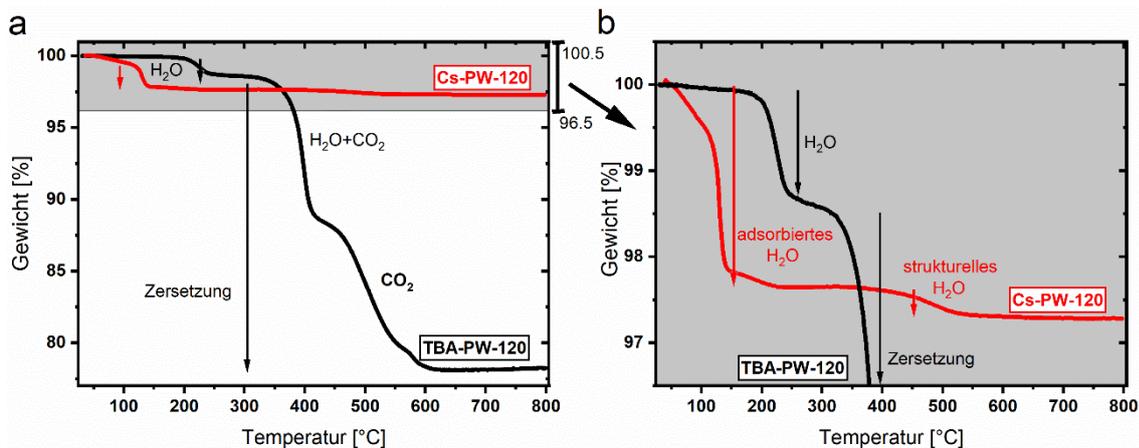


Abbildung 4.2.12 a) Thermogravimetrische Analyse von TBA-PW-120 (schwarz) und Cs-PW-120 (rot); b) Vergrößerung des schattierten Bereichs in (a). (Heizrate: 10 K min⁻¹; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1)) (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

Da das strukturelle Wasser erst bei einer sehr hohen Temperatur entweicht, sollte zunächst überprüft werden, ob die Struktur der Cluster bei diesen Temperaturen nicht beeinträchtigt wird. TBA-PW-120 zeigt im Gegensatz zu Cs-PW-120 bereits bei 300 °C eine Zersetzung des organischen Anteils und scheidet daher für die weitere Untersuchung aus. Das Material wird im Folgenden mit XRD-Messungen bei verschiedenen Temperaturen und durch REM-Aufnahmen untersucht.

Die *in situ* HT-XRD Muster in Abbildung 4.2.13a sind in 200 °C Schritten von Zimmertemperatur bis 800 °C und erneut bei Zimmertemperatur aufgenommen, wobei die gleiche Heizrate wie bei der TGA in Abb. 4.2.12 verwendet wurde. Die Reflexe von Cs-PW-120 verschieben sich allmählich zu kleineren Winkeln und ihre Intensität nimmt zusammen mit der Erhöhung der Temperatur auf 800 °C zu, was auf eine sehr stabile Kristallstruktur und ein Anwachsen der Kristalle schließen lässt. Eine Berechnung der Kristallitgröße (mit der Scherrer Gleichung) des mit der Rietveld-Methode simulierten Diffraktogramms ergab für die unbehandelten Partikel eine Größe von ca. 10 nm und für die bei 600 °C behandelten Partikel eine Größe von 20 nm, weshalb eine Agglomeration und Kristallwachstum mit steigender Temperatur vermutet werden kann.

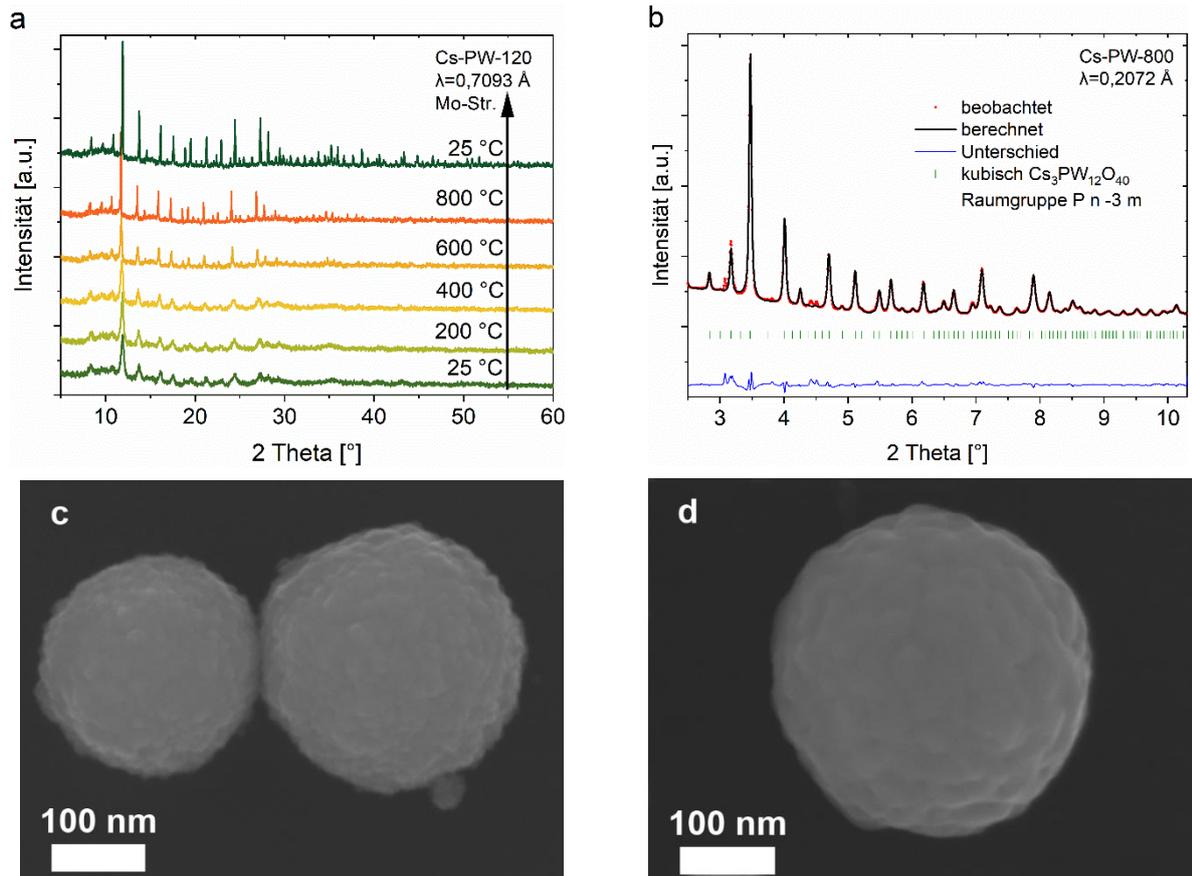


Abbildung 4.2.13 a) Hochtemperatur Röntgendiffraktogramme von $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ zwischen RT und 800 °C und RT, b) Verfeinerung des Strukturmodells anhand der Röntgendaten nach der Hitzebehandlung. SEM: Aggregat aus c) Cs-PW-120 und d) Cs-PW-600 Primärpartikeln. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

Abbildung 4.2.13b zeigt die Anpassung eines simulierten Röntgendiffraktogramms mit Hilfe der Rietveld-Methode an ein gemessenes Röntgendiffraktogramm. Verfeinert werden dabei die Strukturmodellparameter. Das gemessene Diffraktogramm wurde am Synchrotron PETRA III von einer Cs-PW Probe nach einer Behandlung bei 800 °C (Cs-PW-800) gemessen und bestätigt die Stabilität der Kristallstruktur.

In Abbildung 4.2.13c und Abb. 4.2.13d sind REM Aufnahmen von Cs-PW-120 und Cs-PW-600 Partikeln gezeigt. In Übereinstimmung mit der Röntgenbeugung haben die Primärpartikel der unbehandelten bzw. behandelten Probe eine Größe von etwa 10 bzw. 50 nm. Diese Primärpartikel sind jeweils zu Sekundärpartikeln einer Größe von 200 bis 250 nm aggregiert.

Wie in Abb. 4.2.11 gezeigt, unterliegen die beiden Materialien TBA-PW-120 und Cs-PW-120 einem starken Kapazitätsverlust, der vermutlich mit dem Kristallwasser im Material zusammenhängt. Aufgrund der aus der TGA (Abb. 4.2.12) erhaltenen Informationen wurde 600 °C als eine geeignete und ausreichende Behandlungstemperatur für die Trocknung von Cs-PW, bezeichnet als Cs-PW-600, gewählt.

Das Zyklovoltammogramm von Cs-PW-600 in Abbildung 4.2.14a zeigt fünf Redoxpeakpaare bei (Deli/ Li) (I) 1,75/ 1,41, (II) 1,9/ 1,58, (III) 2,13/ 1,84, (IV_a) 2,36/ 2,07, (IV_b) 2,46/ 2,24 V, welche eine ähnliche Form wie Cs-PW-120 mit erhöhter Polarisation zeigen. Der anfängliche Stromfluss der Reaktionspeaks III, V_a und V_b ist niedriger als bei Cs-PW-120, wohingegen der Stromfluss der Peaks I, II, IV_a und IV_b mit der von Cs-PW-120 vergleichbar ist. Im Vergleich mit Cs-PW-120 hat sich die Zyklenstabilität deutlich verbessert. Nach 30 Zyklen sind die Redoxreaktionen noch deutlich sichtbar und sogar nach 60 Zyklen kann nur ein kleiner Rückgang des Stromflusses beobachtet werden.

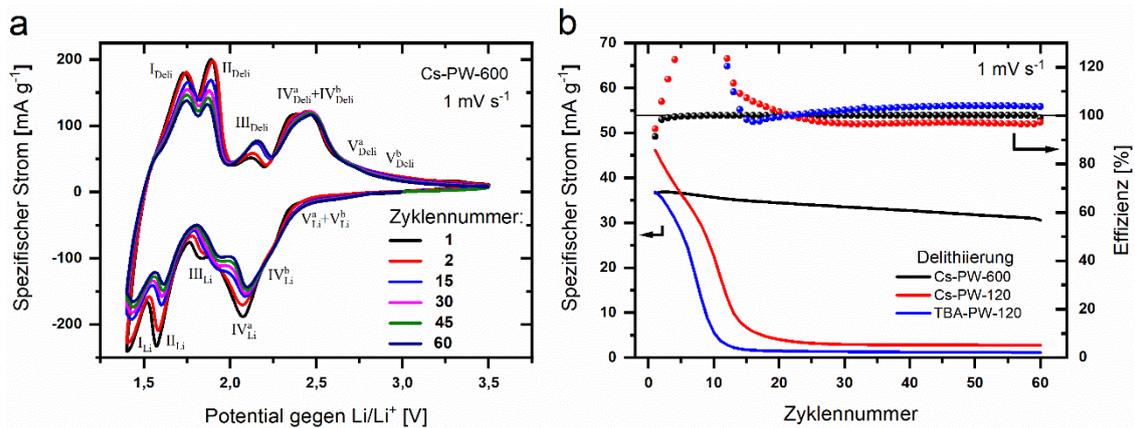


Abbildung 4.2.14 a) CV von Cs-PW-600 und b) spezifische Kapazität (Linien) und Effizienz (Kreise) von TBA-PW-120, Cs-PW-120 und Cs-PW-600 Elektroden. (CVs bei 1 mV s⁻¹ in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li⁺) AE: TBA-PW-120 bzw. Cs-PW-120 bzw. Cs-PW-600; GE und Ref.: Li) (reproduziert aus meiner Veröffentlichung [52], CC 4.0[93])

Abbildung 4.2.14b zeigt die spezifische Kapazität der drei Materialien TBA-PW-120, Cs-PW-120 und Cs-PW-600, welche aus den Zyklovoltammogrammen berechnet wurden. Die Anfangskapazität beträgt jeweils für TBA-PW-120 36,8 mAh g⁻¹, für Cs-PW-120 46,1 mAh g⁻¹ und für Cs-PW-600 36,5 mAh g⁻¹. Während der ersten 15 Zyklen zeigen TBA-PW-120 und Cs-PW-120 eine schwache Zyklenstabilität und eine schlechte Effizienz. Im Gegensatz dazu zeigt Cs-PW-600 eine verbesserte Zyklenstabilität. Ab dem zweiten Zyklus hat Cs-PW-600 eine Effizienz von fast 100 % mit einer sich immer weiter stabilisierenden Kapazität.

Insgesamt hat das Material eine niedrige spezifische Kapazität, was aber auf die hohe molekulare Masse der Cluster und die nur teilweise ablaufenden Redoxreaktionen des Materials zurückzuführen ist. Dennoch sollte hervorgehoben werden, dass die Zyklenstabilität um mehr als das 15-fache verbessert werden konnte. Dieses Ergebnis kann den Zugang für andere analoge niedrig-gewichtige und hochkapazitive Materialien des POM-Typs ermöglichen.

4.2.2.2. *Post mortem* Charakterisierung

Es ist bekannt, dass irreversible Nebenreaktionen in LIBs in Anwesenheit von Wassermolekülen auftreten können, und beispielsweise eine Schicht aus Rückständen auf der Oberfläche hinterlassen.^[28] Daher wurde mit Hilfe von REM die Änderung der Morphologie der unbehandelten, sowie der

behandelten Elektrode nach 60 Zyklen untersucht. REM Aufnahmen der Cs-WP-120 und Cs-PW-600 Pulver in Abbildung 4.2.13c und 4.2.13d zeigen sphärische Partikel mit einer Größe von 200 bis 250 nm. Diese Partikel können auch in der unzyklierten Elektrode in Abbildung 4.2.15a und 4.2.15b beobachtet werden. Des Weiteren sind in Abbildung 4.2.15c und 4.2.15d *post mortem* Aufnahmen der Elektroden gezeigt. Die eingebetteten Bilder zeigen die Materialkontrastaufnahmen (ESB) der jeweiligen Probe, auf denen die weißen Bereiche schwere Elemente, wie sie zum Beispiel in POMs enthalten sind, und die dunklen Bereiche leichtere Atome, wie zum Beispiel in organischem Material enthalten sind, darstellen.

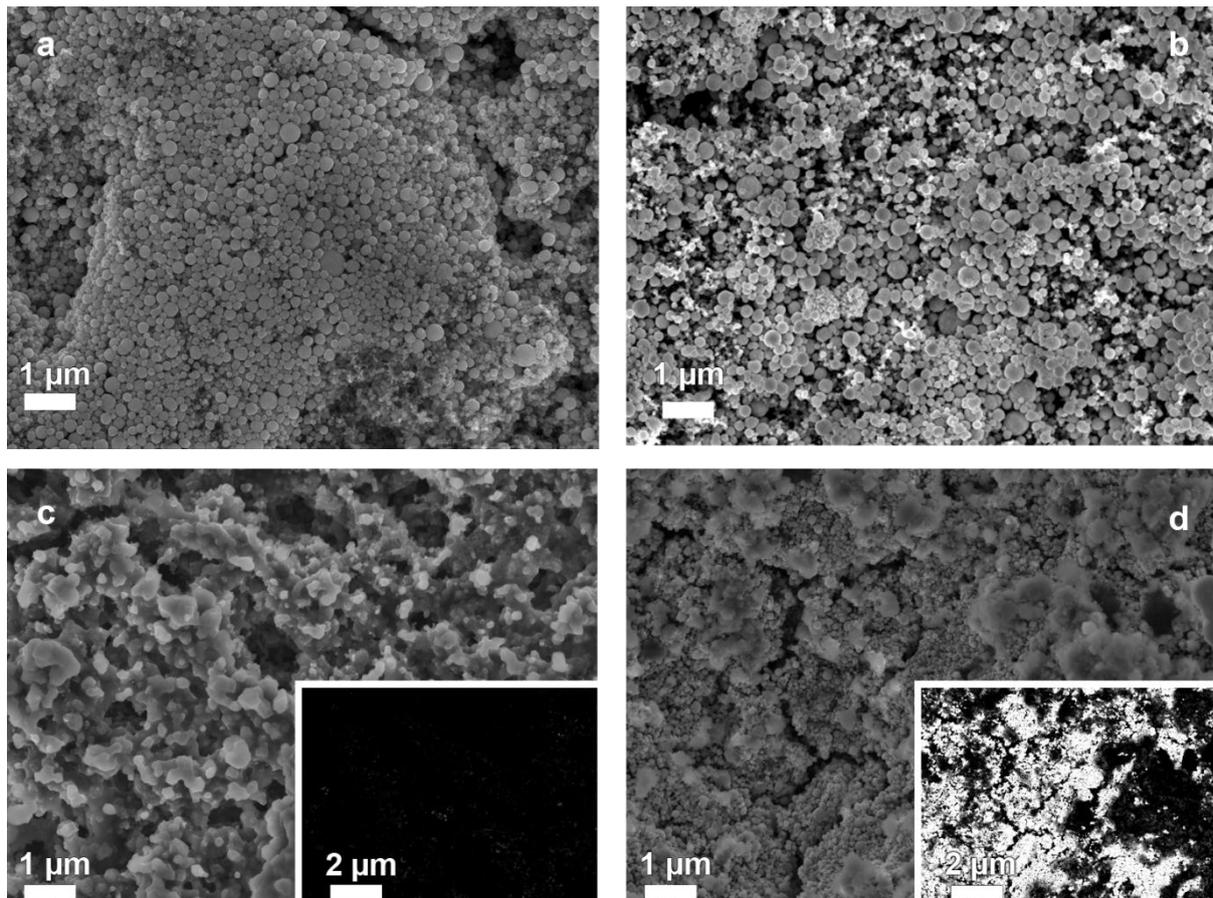


Abbildung 4.2.15 REM Aufnahme der Elektrode mit Cs-PW-120 a) vor und c) nach dem Zyklieren, sowie Aufnahmen der Elektrode mit Cs-PW-600 b) vor und d) nach dem Zyklieren; Eingebettete Bilder in (c) und (d) zeigen den Materialkontrast (ESB) der jeweiligen REM Aufnahmen. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

Die Cs-PW-120-basierte Elektrode in Abb. 4.2.15c zeigt an der Oberfläche einige Vertiefungen und scheint aus eher weichem Material zu bestehen. Das eingebettete Bild in Abb. 4.2.15c ist größtenteils schwarz und zeigt nur wenige weiße Bereiche, was auf eine niedrige Elektronendichte der Atome an der Oberfläche schließen lässt.

Im Vergleich dazu sind in Abb. 4.2.15d der Cs-PW-600-Probe die einzelnen sphärischen POM-Partikel erkennbar. Dennoch sind auch hier in manchen Bereichen ähnliche weichere Strukturen zu erkennen.

Das eingebettete Bild in Abb. 4.2.15d stimmt mit der REM-Aufnahme sehr gut überein, wobei Bereiche mit Partikeln weiß und Bereiche mit den weichen Strukturen schwarz erscheinen.

Nach 60 Zyklen ist das Aktivmaterial der Cs-PW-120 Elektrode in Abb. 4.2.15c nicht mehr zu erkennen. Das lässt darauf schließen, dass das POM-Material durch eine Schicht aus organischen Zersetzungsprodukten überzogen ist. Darüber hinaus kann nur eine sehr geringe Menge an organischer Schicht auf der Oberfläche der Cs-PW-600 Elektrode beobachtet werden. Die TGA in Abb. 4.2.12 zeigt restliche Wassermoleküle in der Struktur der unbehandelten Probe, welche für Nebenreaktionen verantwortlich sein können. Daher kann daraus abgeleitet werden, dass die organische Schicht durch das Blockieren der Wege für die Lithium-Einlagerung im Zusammenhang mit dem Abbau der Kapazität steht.

4.2.2.3. Elektrodenoptimierung und elektrochemische Untersuchung

Obwohl die Zyklenstabilität von Cs-PW durch die Hitzebehandlung bei 600 °C verbessert wurde, zeigt es dennoch eine nicht zufriedenstellendes elektrochemisches Verhalten, was die Polarisation und die Stromratenfähigkeit betrifft. Es ist bekannt, dass das elektrochemische Verhalten des Aktivmaterials

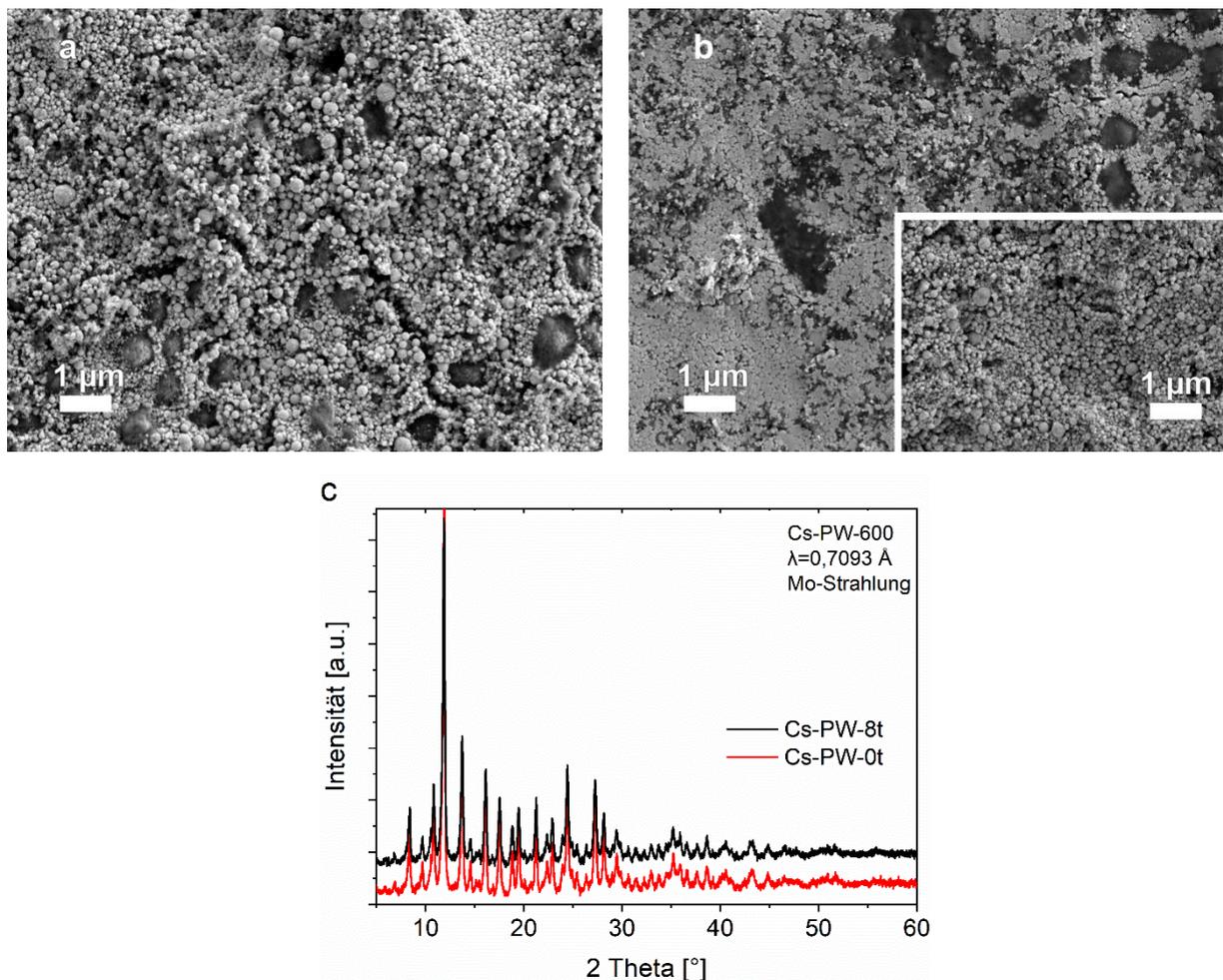


Abbildung 4.2.16 REM Aufnahme der Elektrode mit Cs-PW-600 nach dem Pressen mit einer Masse von a) 0 t und b) 8 t, und c) ein Vergleich deren Röntgendiffraktogramme. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

nicht nur vom Material selbst, sondern auch von der Elektrodenherstellung abhängt.^[120] Daher ist es notwendig, die Elektrodenherstellung zu optimieren, um die inneren Widerstände zu verringern und letztlich eine bessere Stromratenfähigkeit zu erhalten.

Um den Herstellungsprozess der Elektrode zu optimieren, wurden weitere Versuche mit Cs-PW-600 Elektroden durch Anwendung verschiedener Drücke nach der Herstellung ausgeführt. Dazu werden die Elektroden in einer Stempelpresse auf der konstanten Elektrodenfläche (1,13 cm²) mit verschiedenen Massen verdichtet. Die mit einem Gewicht von 8 t gepresste Elektrode wird mit der nicht gepressten durch REM-Aufnahmen und XRD in Abb. 4.2.16 verglichen. Dabei kann eine morphologische und strukturelle Veränderung des Materials ausgeschlossen werden, da die sphärischen POM-Partikel noch vorhanden sind und auch das Röntgendiffraktogramm keine Änderung zeigt. Dennoch kann beobachtet werden, dass der Druck eine räumliche Annäherung der Partikel und der anderen Komponenten der Elektrode bewirkt. Das führt zur Auffüllung von Zwischenräumen und einer dichteren Elektrode. Die hohen Kräfte führen auch dazu, dass einige oberflächliche Partikel abgeflacht werden. Die Gesamtdicke der Elektrode wurde dabei durch die Druckanwendung von 33 μm auf 31 μm reduziert.

Abb. 4.2.17a und 4.2.17b zeigen jeweils den ersten Zyklus des Zyklovoltammogramms von Cs-PW-600 Elektroden, welche mit verschiedenen Gewichten von 0 bis 8 t gepresst wurden. Die vollständige CV-

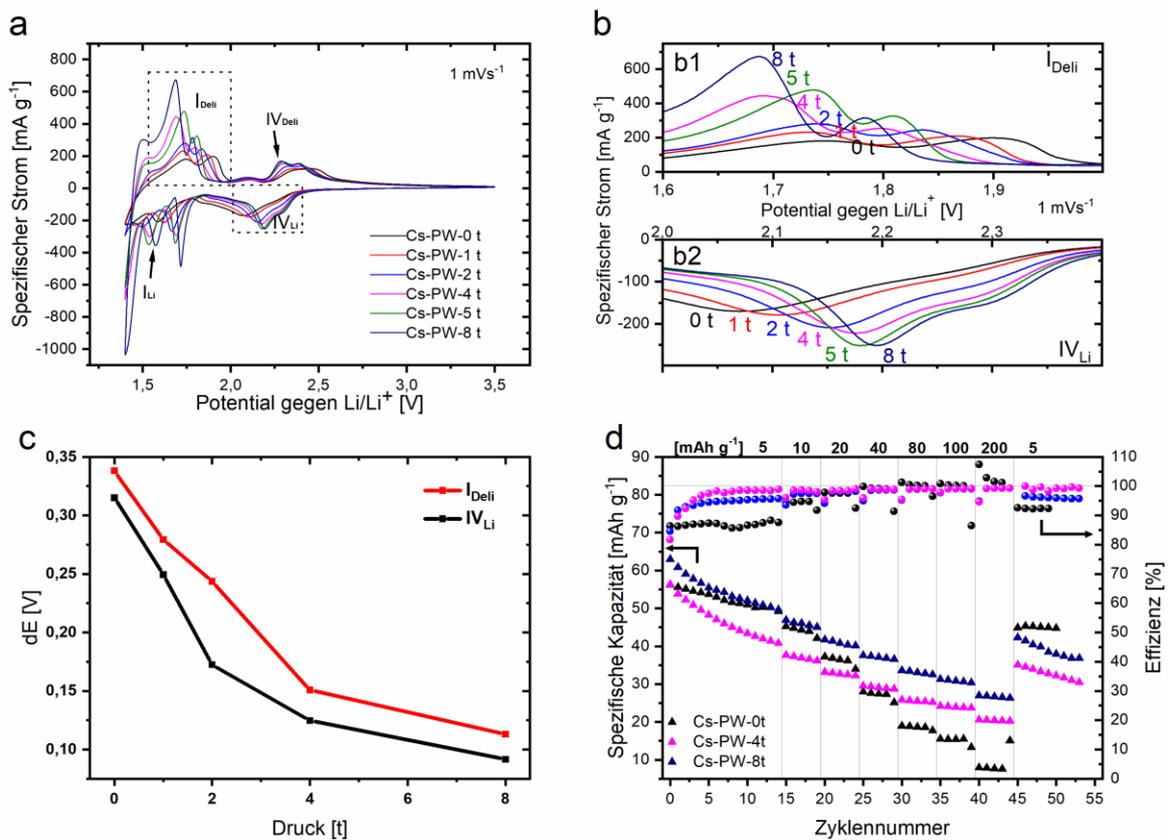


Abbildung 4.2.17 a) Zyklovoltammogramm der gepressten Elektroden bei 1 mV s⁻¹, b) Vergrößerung der Reaktionen I_{Del} und IV_{Li}; c) Polarisation der Reaktionswellen und d) Stromraten Fähigkeit von CsPW bei verschiedenen Drücken. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung^[52], CC 4.0^[93])

Messungen (über 60 Zyklen pro Elektroden) sind im Anhang dargestellt (Abb. 7.1). Entsprechend dem verwendeten Gewicht sind die Proben jeweils als Cs-PW-0t bis Cs-PW-8t bezeichnet. In Abb. 4.2.17b1 und 4.2.17b2 ist eine Vergrößerung der Reaktionspeaks I_{DeLi} und IV_{Li} gezeigt. Mit zunehmender Masse werden die Delithierungs-Reaktionspeaks zu niedrigeren, und die Lithierungs-Reaktionspeaks zu höheren Potentialen verschoben, was eine reduzierte Polarisierung ergibt. Die eher breiten Peaks von Cs-PW-0t werden durch Druckerhöhung, besonders im unteren Potentialbereich, schärfer und intensiver. Aufgrund der geringeren Polarisierung kann ein zusätzlicher Redoxreaktionspeak bei ca. 1,5 V in Abb. 4.2.17a ab einem Gewicht von 1 t beobachtet werden. In Abb. 4.2.17c ist die Entwicklung der Polarisierung (dE) der beiden ausgewählten Redoxpeaks I und IV aus Abb. 4.2.17a für die verwendeten Massen dargestellt, wobei die Werte aus den Maxima der jeweiligen Redoxpeakpaare berechnet wurden. Bei einer Masse von 0 t beträgt die Polarisierung (dE) von Reaktion IV_{Li} etwa 0,32 V. Bei einer Druckzunahme bis zu einer Masse von 8 t scheint diese exponentiell auf 0,08 V abzufallen. Auch I_{DeLi} zeigt den gleichen exponentiellen Abfall.

Abbildung 4.2.17d zeigt die Stromratenfähigkeit von Cs-PW-600 nach Ausüben von Druck der Massen 0 t, 4 t und 8 t auf die Elektrode bei 5 - 200 mA h g⁻¹. Die ungespreste Elektrode Cs-PW-0t hat eine Anfangskapazität von 56,2 mA h g⁻¹ bei 5 mA g⁻¹ und bei 200 mA g⁻¹ eine Kapazität von 7,9 mA h g⁻¹. Dennoch liefert diese eine reversible Kapazität von 45,2 mA h g⁻¹ nach dem zurückkehren zur ursprünglichen Stromrate von 5 mA g⁻¹. Cs-PW-4t und Cs-PW-8t zeigen eine leicht höhere Anfangskapazität, was auf die neue Redoxreaktion bei 1,5 V zurückzuführen ist. Jedoch bauen beiden in den ersten drei Zyklen sehr schnell ab und haben, sowohl vor Zyklus 15 sowie nach der Rückkehr zur Stromrate von 5 mA g⁻¹, eine kleinere Kapazität als Cs-PW-0t. Sowohl Cs-PW-4t wie auch Cs-PW-8t zeigen bei 20 mA g⁻¹ eine größere Kapazität als Cs-PW-0t. Cs-PW-0t zeigt bei 200 mA g⁻¹ eine Kapazitätserhaltung von 14 % während die von Cs-PW-4t mit 36,5 % und für Cs-PW-8t mit 42,8 % eine Verbesserung zeigen.

Der nach der Herstellung auf die Elektroden ausgeübte Druck führt zu einem höheren Stromfluss und schmalere Reaktionspeaks für Cs-PW-8t (Abb. 4.2.17a). Das deutet auf eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit hin. Die Verschiebung der Redoxpeaks in Abb. 4.2.17a und die schrumpfende Polarisierung in Abb. 4.2.17c kann auf einen reduzierten inneren Widerstand zurückgeführt werden. Dadurch wird eine Reaktion im unteren Potentialbereich in das Potentialfenster geschoben, was zu einer höheren anfänglichen Kapazität der gepressten Probe führt (Abb. 4.2.17d). Der Grund für den schnellen Abfall der anfänglichen Kapazität der gepressten Probe kann wie folgt erklärt werden. Die verengten Poren werden in den ersten Zyklen blockiert, wodurch so die Zugänglichkeit zum Aktivmaterial und die Kapazität abnehmen. Dennoch kann die im Vergleich zur ungespresten Probe niedrigere Kapazität der Cs-PW-8t Elektrode nach 45 Zyklen bei 5 mA g⁻¹ durch eine fortschreitende Blockierung der Diffusion des Elektrolyten in das Material erklärt werden, da dies mit einer schrumpfenden aktiven Oberfläche, aufgrund zu dicht gepackter Elektrodenkomponenten, wie es in Abb. 4.2.16b zu sehen ist, verbunden ist. Trotzdem erhöhte der angewandte Druck den Kontakt

zwischen den Partikeln, was zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt. Das wiederum führt zu einer verbesserten Reaktionskinetik, einer kleineren Polarisation und damit in Abb. 4.2.17d zu einer besseren Reaktion von Cs-PW-4t und Cs-PW-8t bei höheren Stromraten.

Da die beiden Faktoren der elektrischen Leitfähigkeit und der Zugänglichkeit des Elektrolyts in die Elektrode in die entgegengesetzte Richtung wirken, hat der geringe Kontakt der unbehandelten Probe bei kleinen Stromraten einen kleineren Einfluss auf die Kapazität als die verringerte Zugänglichkeit der gepressten Probe. Daher wird bei den unbehandelten Proben bei niedriger Stromrate eine höhere Kapazität beobachtet. Bei höherer Rate überwiegt dagegen der Einfluss des höheren Partikelkontakts, was im Vergleich zur unbehandelten Probe zu einer besseren Stromratenfähigkeit führt.

Um die Variation des Widerstands in Abhängigkeit des Drucks zu betrachten, werden die iR -Abfälle der galvanostatischen Zyklen bei 200 mA g^{-1} in Abb. 4.2.18 miteinander verglichen. Es ist deutlich zu sehen, dass der iR -Abfall und damit auch der Widerstand mit zunehmendem Druck abnehmen. Die größte Veränderung kann zwischen der 0 t und der 4 t Probe beobachtet werden, wohingegen nur eine sehr kleine Änderung zwischen der 4 t und der 8 t Probe auftritt. Dieses Ergebnis stimmt auch mit dem Trend der Polarisation in Abb. 4.2.17c überein.

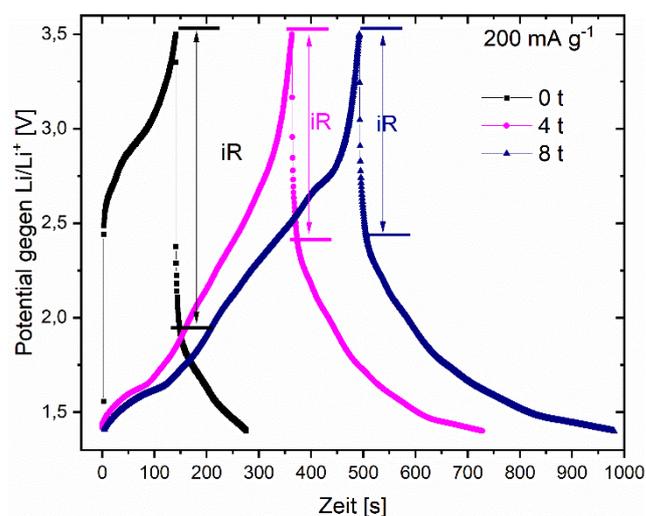


Abbildung 4.2.18 Vergleich der GCPL-Kurven der Cs-PW Proben 0 t, 4 t und 8 t bei 200 mA g^{-1} . Der iR -Abfall jeder Kurve ist hervorgehoben um die Veränderung des Widerstandes mit dem Druck zu beurteilen. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

4.2.3. Kapitelzusammenfassung

In diesem Abschnitt wurden zwei Strategien zur Verbesserung der Hybridmaterial- und POM-Eigenschaften untersucht. Dabei sollte zum einen die Adsorption der POM-Cluster durch die Anpassung der Aktivkohleporen verbessert und deren Beladung erhöht werden. Zum anderen sollte durch den Austausch der aziden Protonen am POM-Cluster durch TBA^+ und Cs^+ die Löslichkeit der POM-Cluster herabgesetzt und so ein Ablösen von der Elektrode verhindert werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Aktivkohleporengröße auf die Adsorption der POM-Cluster mit einem Durchmesser von 1 - 1,2 nm, wurden drei Aktivkohlevarianten jeweils mit einem Porendurchmesser unterhalb von 1 nm, Poren mit einem Durchmesser im Bereich von 1 nm und Poren mit einem Durchmesser größer als 1 nm hergestellt. Der Vergleich dieser Aktivkohlevarianten, mit der kommerziellen Aktivkohle zeigte bereits für die durch einfaches Mixen der Dispersion hergestellten Probe eine Erhöhung der Beladung von 38 auf 56 % POM-Anteil. Es konnte zudem gezeigt werden, dass Poren von unter 1 nm nicht besetzt werden.

Durch die Vakuumbehandlung der Aktivkohle vor der Hybridisierung konnte die Beladung noch einmal auf 71 % gesteigert werden, da so auch kleinere Poren von unter 1 nm besetzt wurden.

Die elektrochemischen Untersuchungen zeigten eine Überlagerung des kapazitiven Anteils der Aktivkohle mit dem faradayschen und pseudokapazitiven Anteil der POM-Cluster. Es war zu beobachten, dass dieser kapazitive Anteil mit zunehmender Beladung der Aktivkohle mit POM-Cluster abnimmt. Ebenso konnte dabei eine Verkleinerung der vorhandenen Poren beobachtet werden. Während des Zyklrierens konnte allerdings eine Abnahme der faradayschen Redoxpeaks beobachtet werden, die ein Ablösen der Cluster von der Aktivkohle zeigt und zu einem Rückgang der Kapazität führt.

Um das Lösen der Cluster vollständig zu verhindern, wurde die Löslichkeit der POMs herabgesetzt und die POM-Cluster ohne Aktivkohle als Trägermaterial untersucht. Durch den Austausch der Protonen der Cluster durch TBA^+ und Cs^+ wurde schwerlösliches TBA-PW-120 und Cs-PW-120 hergestellt. Beide Materialien, TBA-PW-120 und Cs-PW-120 zeigen eine schnelle Abnahme der Kapazität während der ersten 15 Zyklen. Durch die TGA konnte gezeigt werden, dass TBA-PW-120 eine Zersetzung des organischen (Bu_4N)-Anteils zeigt und somit nicht zum Trocknen bei hohen Temperaturen geeignet ist. Dagegen blieb Cs-PW-120 temperaturstabil und zeigte einen Verlust von Kristallwasser zwischen 350 und 600 °C. Nach der Behandlung bei 600 °C zeigt Cs-PW-600 eine 15-fach höheren Zyklenstabilität und nach 60 Zyklen eine Restkapazität von 84,8 %. Darüber hinaus zeigten *post mortem* Untersuchungen, dass Nebenreaktionen des nicht hitze-behandelten Materials zur Bildung einer Ablagerungsschicht auf der Elektrode führen, die die Elektrode deaktiviert und von weiteren Reaktionen abhält. Verbleibendes Kristallwasser konnte als eine Hauptursache für diese Nebenreaktionen identifiziert und die Ablagerung durch eine Wärmebehandlung bei 600 °C minimiert werden. Durch Druck auf die Elektrode nach der Herstellung war es möglich, den Kontakt zwischen den Partikeln zu verbessern und die Polarisierung sowie die Verbreiterung der Redox-Peaks zu verringern. Dies führte zu einem besseren Verhalten bei höheren Strömen.

5. Schlussfolgerung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Hybridisierung von Polyoxometallat-Clustern (POM) mit Aktivkohle zur Verwendung des Hybridmaterials als elektrochemischer Speicher. Dabei sollte zunächst das Zusammenspiel der beiden Materialien in Bezug auf die Beladung und Immobilisierung der POM-Cluster untersucht und in elektrochemischen Messungen das Verhalten des Hybridmaterials bestimmt werden. Im weiteren Verlauf sollten die daraus gewonnenen Erkenntnisse zur Verbesserung der Hybridisierung und der Hybridmaterialeigenschaften genutzt und das elektrochemische Verhalten verbessert werden.

Die Herausforderung der Hybridisierung von Aktivkohle als Trägermaterial mit POMs bestand darin, die hohe Löslichkeit und schlechte Leitfähigkeit der POM-Cluster zu überwinden und deren schnelle und reversible Multielektronenreaktionen als Elektrodenmaterial nutzbar zu machen.

Durch zwei standardisierte Hybridisierungsverfahren, bei denen jeweils in einer POM-Lösung dispergierte Aktivkohle mit und ohne Ultraschall behandelt wird, konnten die Cluster an der Oberfläche kommerzieller Aktivkohle fein verteilt immobilisiert werden. Es zeigte sich dabei, dass die Oberflächenmorphologie und Porengrößenverteilung einen großen Einfluss auf die Beladung mit POM-Clustern und damit auch auf die resultierende Kapazität nehmen. Die kommerzielle Aktivkohle zeigte durch diese Verfahren eine maximale Beladung von etwa 35 % POM-Massenanteil. Durch Synthese einer Aktivkohle mit einer Porengrößenverteilung in der Größenordnung der POM-Cluster (1 - 1,2 nm), konnte die Beladung durch das gleiche Verfahren auf etwa 56 %, und durch eine Vakuumbehandlung der Aktivkohle vor der Hybridisierung und Injektion einer konzentrierten POM-Lösung ($0,5 \text{ mol l}^{-1}$) noch einmal auf etwa 71 % POM-Massenanteil erhöht werden, wobei trotz der hohen Konzentration eine feine Verteilung der POM-Cluster auf der Oberfläche ohne Kristallbildung und damit optimaler Kontaktierung erzielt werden konnte.

Während der elektrochemischen Untersuchung kam es allerdings zu einer Ablösung der POM-Cluster von der Aktivkohleoberfläche in den Elektrolyten und damit zu einem Abbau der Redoxpeakintensität innerhalb weniger Zyklen. Die verwendeten Hybridisierungsmethoden sowie die Anpassung der Porengröße auf die Cluster führten dabei in Bezug auf die Zyklenstabilität zu keiner Verbesserung, was eine detaillierte elektrochemische Untersuchung erschwerte. Es kann vermutet werden, dass die Bindung der POM-Cluster mit der Aktivkohle durch die Redoxreaktionen während der Zyklisierung beeinflusst wird und die Cluster deshalb in den Elektrolyten übergehen können.

In einem neuen Ansatz wurde durch Austauschen der aziden Protonen mit großen anorganischen Cs⁺-Kationen die Löslichkeit der Cluster verringert, was eine Untersuchung ohne Aktivkohle als Trägermaterial ermöglicht. Durch die angepasste Löslichkeit und hohe thermische Stabilität der Cluster konnte zudem festgestellt werden, dass Kristallwasser in dem POMs während des standardisierten Trocknungsprozesses (120 °C im Vakuum) nicht vollständig entfernt wird und im weiteren Verlauf zu Ablagerungen auf der Elektrodenoberfläche durch Nebenreaktionen und einer Deaktivierung des Elektrodenmaterials führt. Durch Entfernen des restlichen Kristallwassers konnte die Zyklenstabilität

um das 15-fache verbessert werden. Die resultierende spezifische Kapazität von etwa 36 mAh g^{-1} entspricht etwa 18 % der theoretischen spezifischen Kapazität (196 mAh g^{-1}) der POM-Cluster. Da die POMs in diesem Fall ohne leitfähiges Trägermaterial untersucht wurden, kann davon ausgegangen werden, dass keine optimale Kontaktierung der Cluster vorliegt und ein Großteil der POM-Cluster nicht an der Reaktion teilnehmen.

In zukünftigen Arbeiten könnte versucht werden, diese Erkenntnisse aufzugreifen und für eine weitere Verbesserung zu nutzen. Die feine Verteilung der POM-Cluster und die hohe Beladung der Aktivkohle kann für eine optimale Anbindung der einzelnen Cluster sorgen. Der Austausch der Protonen kann zudem das Lösen der Cluster während der Zyklisierung verhindern. Durch die vollständige Entfernung des Kristallwassers kann zu dem die Zyklenstabilität weiter verbessert werden.

Eine Kombination aus einer hohen Beladung fein verteilter POM-Cluster auf einer Aktivkohleoberfläche mit einer anschließenden Fällung der Cluster durch Cs^+ in den Poren könnte zu einer weiteren Verbesserung und einer Erhöhung der nutzbaren Kapazität führen. Zudem können durch die Wahl geeigneter POMs die elektrochemischen Eigenschaften angepasst und die spezifische Kapazität verbessert werden.

6. Literatur

- [1] O. Renn, J. P. Marshall, *Energy Policy* **2016**, *99*, 224–232.
- [2] A. Z. AL Shaqsi, K. Sopian, A. Al-Hinai, *Energy Reports* **2020**, *6*, 288–306.
- [3] T. C. Wanger, *Conserv. Lett.* **2011**, *4*, 202–206.
- [4] S. Konietzko, M. Gernuks, R. Aul, E.-R. Barenschee, M. Buchert, A. Engler, C. Hoyer, W. Jenseit, M. Steinbild, F. Treffen, *Umbrella-arbeitsgr. Ressourcenverfügbarkeit* **2011**, *1*, 1–31.
- [5] M. Buchert, W. Jenseit, C. Merz, D. Schüler, *Öko-Institut e.V., Freibg.* **2011**, *1*, 1–105.
- [6] M. Buchert, W. Jenseit, C. Merz, D. Schüler, *Öko-Institut e.V., Freibg.* **2011**, *1*, 1–114.
- [7] P. G. Bruce, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 752–760.
- [8] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [9] X. Zhao, B. M. Sánchez, P. J. Dobson, P. S. Grant, *Nanoscale* **2011**, *3*, 839.
- [10] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736–1758.
- [11] T. Yamase, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4773–4782.
- [12] Y. V. Geletii, B. Botar, P. Kögerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896–3899.
- [13] A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006–5007.
- [14] R. Neumann, M. Dahan, *Nature* **1997**, *388*, 353–355.
- [15] M. Genovese, K. Lian, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2015**, *19*, 126–137.
- [16] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–387.
- [17] X. Luo, F. Li, B. Xu, Z. Sun, L. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 15050–15055.
- [18] H. Wang, S. Hamanaka, Y. Nishimoto, S. Irle, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4918–4924.
- [19] H. Brunner, H. Cattey, W. Meier, Y. Mugnier, A. C. Stückl, J. Wachter, R. Wanninger, M. Zabel, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 3796–3802.
- [20] M. Skunik-Nuckowska, S. Dyjak, K. Grzejszczyk, N. H. Wisińska, F. Béguin, P. J. Kulesza, *Electrochim. Acta* **2018**, *282*, 533–543.
- [21] V. Ruiz, J. Suárez-Guevara, P. Gomez-Romero, *Electrochem. commun.* **2012**, *24*, 35–38.
- [22] S. Dsoke, Q. Abbas, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2466–2476.
- [23] R. Van Noorden, *Nature* **2014**, *507*, 26–28.
- [24] F. Meng, J. McNeice, S. S. Zadeh, A. Ghahreman, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* **2021**, *42*, 123–141.
- [25] V. Aravindan, J. Gnanaraj, Y.-S. Lee, S. Madhavi, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11619–11635.
- [26] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2525.
- [27] M. Winter, J. O. Besenhard, M. E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725–763.
- [28] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochem. commun.* **2012**, *14*, 47–50.

- [29] R. May, Y. Zhang, S. R. Denny, V. Viswanathan, L. E. Marbella, *Cell Reports Phys. Sci.* **2020**, *1*, 100239.
- [30] M. S. T. M. C. Halper, T. M. C. James C. Ellenbogen, *MITRE Nanosyst. Gr.* **2006**, *41*.
- [31] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11–27.
- [32] P. Simon, A. Burke, *Electrochem. Soc. Interface* **2008**, *17*, 38–43.
- [33] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [34] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon N. Y.* **2001**, *39*, 937–950.
- [35] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699–2703.
- [36] M. Jayalakshmi, K. Balasubramanian, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 1196–1217.
- [37] S. R. Sivakkumar, A. G. Pandolfo, *Electrochim. Acta* **2012**, *65*, 280–287.
- [38] K. Naoi, S. Ishimoto, J. Miyamoto, W. Naoi, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9363–9373.
- [39] D. P. Dubal, O. Ayyad, V. Ruiz, P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1777–1790.
- [40] J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1934**, *144*, 75–100.
- [41] J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131*, 908–909.
- [42] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, Pearson, **2005**.
- [43] E. Coronado, C. Giménez-Saiz, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1776–1796.
- [44] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 199–218.
- [45] T. Minato, T. Matsumoto, S. Ogo, *RSC Adv.* **2019**, *9*, 19518–19522.
- [46] C. Streb, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 1651–1659.
- [47] T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 307–326.
- [48] P. Gómez-Romero, N. Casañ-Pastor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12448–12454.
- [49] M. T. Pope, in *Mix. Compd.*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1980**, S. 365–386.
- [50] J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1771–1773.
- [51] R. P. A. Sims, *Analyst* **1961**, *86*, 584.
- [52] G.-M. Bosch, A. Sarapulova, S. Dsoke, *ChemElectroChem* **2020**, *n/a*, celc.202001451.
- [53] C. C. Lin, W. H. Lin, S. C. Huang, C. W. Hu, T. Y. Chen, C. T. Hsu, H. Yang, A. Haider, Z. Lin, U. Kortz, U. Stimming, H. Y. Chen, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1–10.
- [54] S. C. Huang, C. C. Lin, C. W. Hu, Y. F. Liao, T. Y. Chen, H. Y. Chen, *J. Power Sources* **2019**, *435*, 226702.
- [55] N. Sonoyama, Y. Suganuma, T. Kume, Z. Quan, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6822–6827.
- [56] D. Martel, N. Sojic, A. Kuhn, *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 349.
- [57] M. Genovese, K. Lian, *Electrochem. commun.* **2014**, *43*, 60–62.
- [58] S. Hartung, N. Bucher, H.-Y. Chen, R. Al-Oweini, S. Sreejith, P. Borah, Z. Yanli, U. Kortz, U. Stimming, H. E. Hoster, M. Srinivasan, *J. Power Sources* **2015**, *288*, 270–277.
- [59] Y. Ji, L. Huang, J. Hu, C. Streb, Y.-F. Song, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 776–789.

- [60] Z. Kang, Y. Wang, E. Wang, S. Lian, L. Gao, W. You, C. Hu, L. Xu, *Solid State Commun.* **2004**, *129*, 559–564.
- [61] P. Garrigue, M.-H. Delville, C. Labrugère, E. Cloutet, P. J. Kulesza, J. P. Morand, A. Kuhn, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2984–2986.
- [62] P. J. Kulesza, M. Skunik, B. Baranowska, K. Miecznikowski, M. Chojak, K. Karnicka, E. Frackowiak, F. Béguin, A. Kuhn, M.-H. Delville, B. Starobrzynska, A. Ernst, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2373–2379.
- [63] A. K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M. Baibarac, P. Gómez-Romero, M. E. Rincón, *Electrochem. commun.* **2007**, *9*, 2088–2092.
- [64] A. K. Cuentas-Gallegos, R. Martínez-Rosales, M. E. Rincón, G. A. Hirata, G. Orozco, *Opt. Mater. (Amst.)* **2006**, *29*, 126–133.
- [65] A. K. Cuentas-Gallegos, M. Miranda-Hernández, A. Vargas-Ocampo, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4378–4383.
- [66] J. Alcañiz-Monge, G. Trautwein, S. Parres-Esclapez, J. A. Maciá-Agulló, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *115*, 440–446.
- [67] S. Liu, Z. Tang, *Nano Today* **2010**, *5*, 267–281.
- [68] D. Martel, H. Nguyen Cong, M. Molinari, J. Ebothé, I. V. Kityk, *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 3486–3490.
- [69] P. Gómez-Romero, K. Cuentas-Gallegos, M. Lira-Cantú, N. Casañ-Pastor, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1423–1428.
- [70] P. Gómez-Romero, M. Chojak, K. Cuentas-Gallegos, J. A. Asensio, P. J. Kulesza, N. Casañ-Pastor, M. Lira-Cantú, *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 149–153.
- [71] J. Vaillant, M. Lira-Cantu, K. Cuentas-Gallegos, N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, *Prog. Solid State Chem.* **2006**, *34*, 147–159.
- [72] Y. Xiang, S. Lu, S. P. Jiang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7291.
- [73] G. Bajwa, M. Genovese, K. Lian, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2013**, *2*, M3046–M3050.
- [74] M. Genovese, Y. W. Foong, K. Lian, *Electrochim. Acta* **2014**, *117*, 153–158.
- [75] B. Xu, L. Xu, G. Gao, W. Guo, S. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *330*, 408–414.
- [76] A. Proust, B. Matt, R. Villanneau, G. Guillemot, P. Gouzerh, G. Izzet, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7605.
- [77] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837.
- [78] J. Jagiello, J. P. Olivier, *Carbon N. Y.* **2013**, *55*, 70–80.
- [79] ISO 9277, *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*, **2003**.
- [80] Z. Ding, V. Trouillet, S. Dsoke, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, A1004–A1014.
- [81] W. G. Klemperer, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 74–85.
- [82] J. Xu, F. Lin, M. M. Doeff, W. Tong, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 874–901.
- [83] M. Skunik, M. Chojak, I. A. Rutkowska, P. J. Kulesza, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3862–3869.
- [84] J. Suárez-Guevara, V. Ruiz, P. Gomez-Romero, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 1014–1021.

- [85] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4889–4899.
- [86] H. Wang, M. Wang, J. Shang, Y. Ren, B. Yue, H. He, *Materials (Basel)*. **2020**, *13*, 507.
- [87] C. Sui, C. Li, X. Guo, T. Cheng, Y. Gao, G. Zhou, J. Gong, J. Du, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258*, 7105–7111.
- [88] C. Xu, J. Gan, X. Mei, Y. Zhou, J. Duanmu, G. Zhu, H. Zhang, X. Han, Y. Wang, S.-B. Liu, *Catal. Letters* **2020**, *150*, 3584–3597.
- [89] W. Li, T. Li, X. Ma, Y. Li, L. An, Z. Zhang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 12491–12496.
- [90] L. Adamczyk, *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21*, 211–222.
- [91] Z. Song, H. Wang, Y. Niu, X. Liu, J. Han, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, *9*, 461–466.
- [92] C. Pazé, S. Bordiga, A. Zecchina, *Langmuir* **2000**, *16*, 8139–8144.
- [93] Open Access, „Lizenz CC 4.0“, can be found under <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>, **2021**.
- [94] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 7484–7539.
- [95] J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *PLoS One* **2014**, *9*, e107942.
- [96] P. Rychen, C. Provent, L. Pupunat, N. Hermant, in *Electrochem. Environ.*, Springer New York, New York, NY, **2010**, S. 143–161.
- [97] Z. Jin, X. Yan, Y. Yu, G. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11706–11715.
- [98] D. Weingarh, H. Noh, A. Foelske-Schmitz, A. Wokaun, R. Kötz, *Electrochim. Acta* **2013**, *103*, 119–124.
- [99] N. Macauley, D. D. Papadias, J. Fairweather, D. Spornjak, D. Langlois, R. Ahluwalia, K. L. More, R. Mukundan, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, F3148–F3160.
- [100] J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14925–14931.
- [101] D. Martel, M. Gross, *J. Solid State Electrochem.* **2006**, *11*, 421–429.
- [102] E. Redondo, J. Carretero-González, E. Goikolea, J. Ségalini, R. Mysyk, *Electrochim. Acta* **2015**, *160*, 178–184.
- [103] Elsevier License Terms and Conditions, „License Number: 5067461215890“, can be found under <https://s100.copyright.com/CustomerAdmin/PLF.jsp?ref=7d2f1c0b-d94a-4a63-bb37-d8f3819660ec>, **2021**.
- [104] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2201–2218.
- [105] H. Kim, P. Kim, K.-Y. Lee, S. H. Yeom, J. Yi, I. K. Song, *Catal. Today* **2006**, *111*, 361–365.
- [106] H. Zhu, S. Song, R. Wang, *Aerosol Air Qual. Res.* **2020**, *20*, 2273–2279.
- [107] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6880–6887.
- [108] V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, F. Béguin, R. Santamaría, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 4969–4973.
- [109] J. Fuchs, K. F. Jahr, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1968**, *23*, 1380–1380.
- [110] M. Che, M. Fournier, J. P. Launay, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1954–1960.
- [111] M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 93–103.
- [112] C. Sanchez, J. Livage, J. P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*,

3194–3202.

- [113] H. Y. Chen, R. Al-Oweini, J. Friedl, C. Y. Lee, L. Li, U. Kortz, U. Stimming, M. Srinivasan, *Nanoscale* **2015**, *7*, 7934–7941.
- [114] J. B. Black, N. J. Clayden, P. L. Gai, J. D. Scott, E. M. Serwicka, J. B. Goodenough, *J. Catal.* **1987**, *106*, 1–15.
- [115] L. A. Pérez-Maqueda, E. Matijević, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1430–1435.
- [116] C. Wang, C. Liu, Y. Hu, X. Bu, T. Zhao, K. Chou, Q. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 21424–21427.
- [117] A. Kolary-Zurowska, A. Zurowski, S. Dsoke, B. Dembinska, S. Zoladek, M. Kiliszek, R. Marassi, P. J. Kulesza, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 2993–3001.
- [118] A. Zurowski, A. Kolary-Zurowska, S. Dsoke, P. J. Barczuk, R. Marassi, P. J. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, *649*, 238–247.
- [119] A. Witkowska, S. Dsoke, R. Marassi, A. Di Cicco, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2015**, *364*, 65–69.
- [120] W. Mei, H. Chen, J. Sun, Q. Wang, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 148–165.

7. Anhang

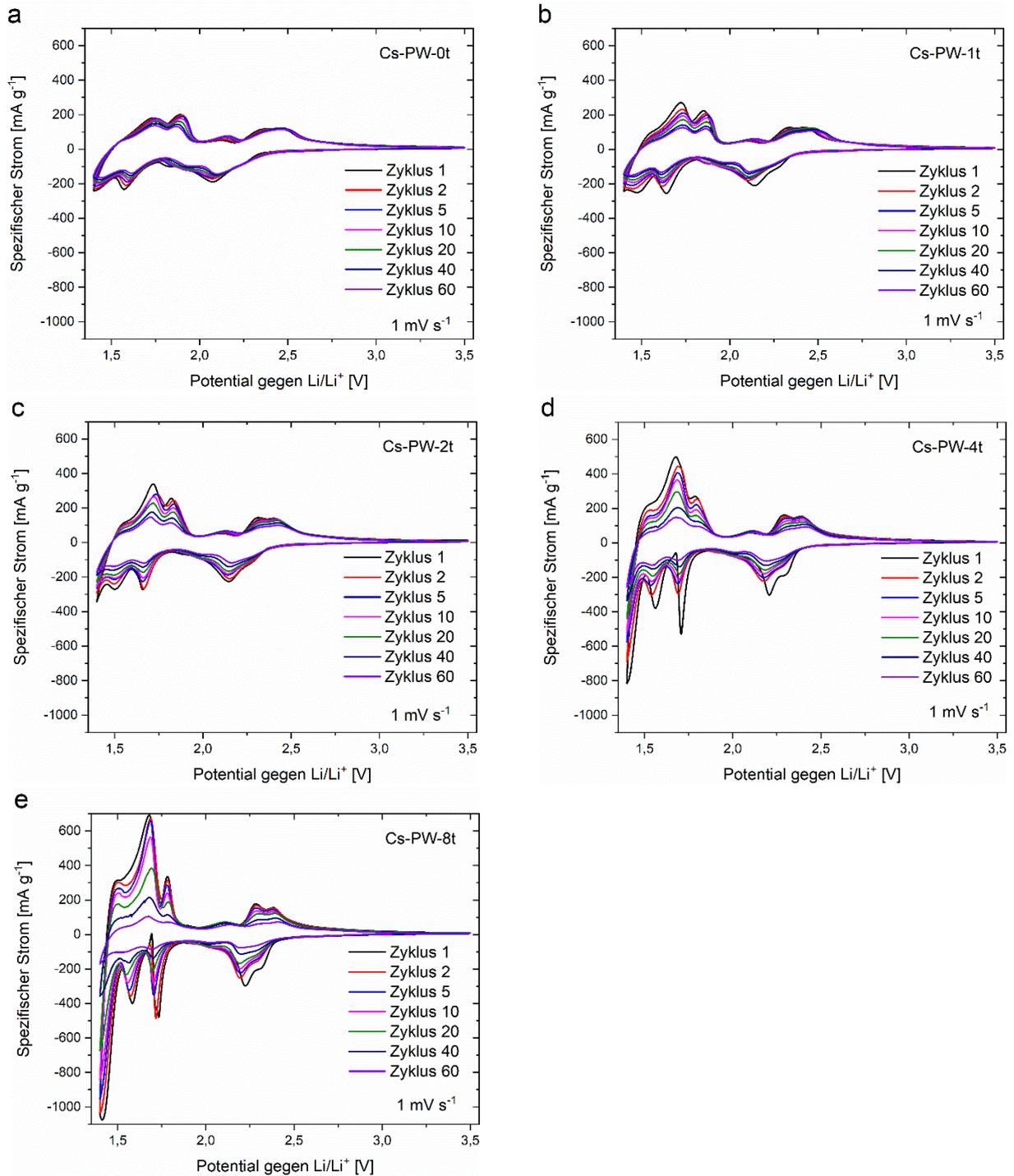


Abbildung 7.1: CV-Messungen von Cs-PW Proben die jeweils nach der Herstellung mit einem Gewicht von a) 0 t, b) 1 t, c) 2 t, d) 4 t, e) 8 t gepresst wurden. (CVs bei 1 mV s⁻¹ in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li⁺) AE: Cs-PW; GE und Ref.: Li). (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

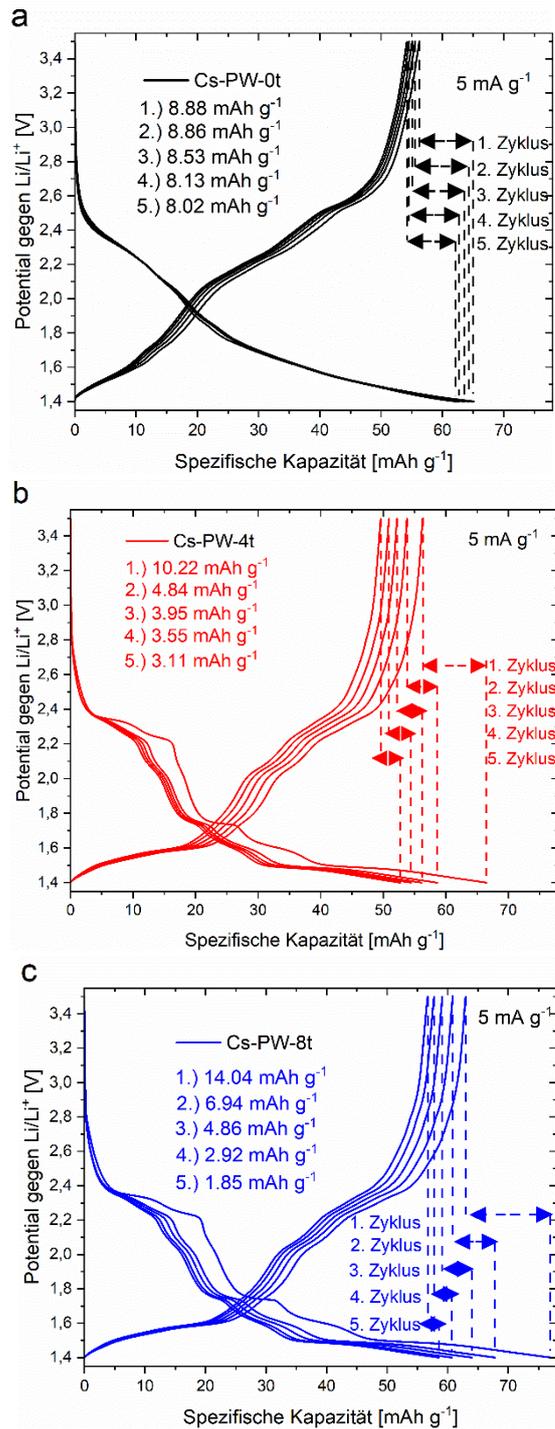


Abbildung 7.2: GCPL-Messungen von Cs-PW Proben, die jeweils nach der Herstellung mit einem Gewicht von a) 0 t, b) 4 t, c) 8 t gepresst wurden. Zyklus 1-5 sind dargestellt, der Kapazitätsrückgang ist hervorgehoben. (GCPL mit 5 mA g⁻¹ in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li⁺) AE: Cs-PW; GE und Ref.: Li). (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])

8. Abkürzungsverzeichnis

$[W_3O_{13}]^{8-}$	Untereinheit eines Polyoxometallatclusters vom Keggin-Typ
$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$	Summenformel eines Polyoxometallatclusters vom Keggin-Typ
AC	Aktivkohle (engl. Activated carbon), kommerzielle Aktivkohle
AC10	Hergestellte Aktivkohle mit einem KOH/Kohle-Verhältnis zur Aktivierung von 10/1
AC10-mix	Hybridmaterial aus HPW und AC10, hergestellt durch Mixen einer Dispersion
AC10-S	Hybridmaterial aus HPW und AC10, hergestellt durch Vakuumbehandlung und Injektion
AC2	Hergestellte Aktivkohle mit einem KOH/Kohle-Verhältnis zur Aktivierung von 2/1
AC2-mix	Hybridmaterial aus HPW und AC2, hergestellt durch Mixen einer Dispersion
AC2-S	Hybridmaterial aus HPW und AC2, hergestellt durch Vakuumbehandlung und Injektion
AC6	Hergestellte Aktivkohle mit einem KOH/Kohle-Verhältnis zur Aktivierung von 6/1
AC6-mix	Hybridmaterial aus HPW und AC6, hergestellt durch Mixen einer Dispersion
AC6-S	Hybridmaterial aus HPW und AC6, hergestellt durch Vakuumbehandlung und Injektion
AC-HPMo	Hybridmaterial aus AC und HPMo
AC-HPW	Hybridmaterial aus AC und HPW
AC-HSiW	Hybridmaterial aus AC und HSiW
AC-mix	Hybridmaterial aus HPW und AC, hergestellt durch mixen einer Dispersion
AC-S	Hybridmaterial aus HPW und AC, hergestellt durch Vakuumbehandlung und Injektion
AE	Arbeitselektrode
Ag/AgCl	Ag/AgCl-Referenzelektrode ($3 \text{ mol l}^{-1} \text{ NaCl}$)
CNF	Kohlenstoffnanofasern (engl. carbon nanofiber)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (engl. carbon nanotubes)
Cs ⁺	Caesiumkation
Cs-PW	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , unbehandelt
Cs-PW-0t	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , getrocknet bei 600 °C, nicht gepresste Elektrode
Cs-PW-120	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , getrocknet bei 120 °C im Vakuum
Cs-PW-4t	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , getrocknet bei 600 °C, Elektrode mit 4 t gepresst
Cs-PW-600	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , getrocknet bei 600 °C
Cs-PW-8t	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , getrocknet bei 600 °C, Elektrode mit 8 t gepresst
CV	Zyklovoltammetrie (engl. Cyclic voltammetry)
dE	Differenz des Oxidations- und Reduktions-Potentialpeaks
Deli/ Li	Delithierung/ Lithierung

DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
EC	Ethylencarbonat
EDLC	Doppelschichtkondensator (engl. Electrochemical Double-Layer Capacitor)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
GCPL	Galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimitierung (engl. galvanostatic cycling with potential limitation)
GE	Gegenelektrode
HPMo	Phosphormolybdänsäure, $H_3PMo_{12}O_{40}$
HPW	Phosphorwolframsäure, $H_3PW_{12}O_{40}$
HSiW	Siliziumwolframsäure, $H_4SiW_{12}O_{40}$
IR	Infrarot Spektroskopie
KOH	Kaliumhydroxid
LbL	Substratschichtverfahren (engl. Layer-by-Layer)
LFP	Lithiumeisenphosphat, $LiFePO_4$
Li/Li ⁺	Li-Metall Referenzelektrode
LIB	Lithium-Ionen-Batterie
LiClO ₄	Lithiumperchlorat
LiCoO ₂	Lithium-Cobalt(III)-oxid
LiPF ₆	Lithiumhexafluorophosphat
LM	Lösungsmittel
LMO	Lithiummangan(III,IV)-oxid, $LiMn_2O_4$
LP30	Elektrolyt für kommerzielle LIB ($LiPF_6$ (1 mol l ⁻¹) in EC/ DMC (50/ 50, v/ v))
LTO	Lithiumtitanspinell, $Li_4Ti_5O_{12}$
M	Metallatom
Mix20	AC- $H_4SiW_{12}O_{40}$, hergestellt ohne Ultraschall Behandlung (AC/ POM, 80/ 20 (w/ w))
Mix50	AC- $H_4SiW_{12}O_{40}$, hergestellt ohne Ultraschall Behandlung (AC/ POM, 50/ 50 (w/ w))
Mix80	AC- $H_4SiW_{12}O_{40}$, hergestellt ohne Ultraschall Behandlung (AC/ POM, 50/ 50 (w/ w))
Mixen	Rühren der Dispersion von Aktivkohle in einer POM-Lösung
N(Et) ₄ BF ₄	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
n.a.	nicht bestimmter Messwert
NaClO ₄	Natriumperchlorat

NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
Ni-Cd	Nickel-Cadmium-Akkumulator
Ni-MH	Nickel-Metallhydrid-Akkumulator
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxide, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
OCV	Leerlaufspannung (engl. open-circuit voltage)
PANI	Polyanilin
POM	spezielles Polyoxometallat von Keggin-Typ
PPy	Polypyrrol
PT	Polythiophen
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidendifluorid
RE	Entfunktionalisierte Aktivkohle
Red./Ox.	Reduktion/ Oxidation
Redox	Reduktions- und Oxidationspaar
Ref.	Referenzelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RuO_2	Ruthenium(IV)-oxid
S	Stabilitätswert
SC	Superkondensator (engl. Supercapacitor)
SEI	Passivierungsschicht (engl. solid electrolyte interphase)
STP	standardisierte Temperatur und Druck (engl. standard temperature and pressure)
TBA^+	Tetrabutylammonium-Kation
TBA-PW-120	$(\text{TBA})_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, getrocknet bei 120 °C im Vakuum
TGA	Thermogravimetrische Analyse
US	Ultraschallbehandlung
US20	$\text{AC-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, hergestellt mit Ultraschallbehandlung (AC/ POM, 80/ 20 (w/ w))
US50	$\text{AC-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, hergestellt mit Ultraschallbehandlung (AC/ POM, 50/ 50 (w/ w))
US80	$\text{AC-H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, hergestellt mit Ultraschallbehandlung (AC/ POM, 20/ 80 (w/ w))
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (engl. X-ray diffraction)

9. Symbole und Konstanten

%	Prozent
F	Faraday-Konstante (96485,3321233100184 As mol ⁻¹)
I	Strom
m	Masse
M	molare Masse
n	Anzahl übertragener Ladungsträger
N _A	Avogadro-Konstante (6,02214076·10 ²³ mol ⁻¹)
R	Widerstand
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. revolutions per minute, [1 min ⁻¹])
T	Temperatur
t	Zeit
U	Spannung
v/ v	Volumenverhältnis
w/ w	Massenverhältnis
θ	Bragg-Winkel
λ	Wellenlänge

10. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Ragone-Diagramm: Vergleich von Leistungs- und Energiedichte einiger Energiespeicher (Nickel-Cadmium-Akkumulator (Ni-Cd), Nickel-Metallhydrid-Akkumulator (Ni-MH)) (Daten aus Ref. [25])	7
Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle (positive Elektrode: LiCoO ₂ ; negative Elektrode: Li-Graphit; e ⁻ : Elektronen; Li ⁺ : Lithium-Kation)	8
Abbildung 2.3: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines Superkondensators. Im entladenen Kondensator sind die solvatisierten Ionen zufällig verteilt. Im geladenen Kondensator erfolgt die Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht aus Lösungsmittelmolekülen und solvatisierten Ionen jeweils entgegengesetzter Ladung mit den polarisierten Elektroden. (-: Anion; +: Kation; e ⁻ : Elektronen)	10
Abbildung 2.4: Polyoxometallat-Cluster vom Keggin-Typ (hier: H ₃ PW ₁₂ O ₄₀). Rechts sind die Untereinheit [W ₃ O ₁₃] ⁸⁻ , sowie die Unterscheidung der Sauerstoffatome O _a -O _d hervorgehoben. (rot: Sauerstoff-Atom; grün: Wolfram-Oktaeder; lila: Phosphor-Atom;)	12
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Folgen der Zyklierung auf das Elektrodenmaterial für schichtartiges Material (oben) und Polyoxometallate (unten). (rot: Hoststruktur; grün: POM-Cluster; gelb: Li ⁺)	14
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Hybridisierungsmethode durch Dispersion von Aktivkohle in eine POM-Lösung.	15
Abbildung 2.7: Schema von Hybridisierungsmethoden von POMs mit Hilfsmaterialien. Gezeigt sind (links) Chemisorption auf Graphen, (Mitte) Immobilisierung in Polymermatrix, (rechts) Substratschichtverfahren.	16
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung einer Dreielektrodenmesszelle die in dieser Arbeit verwendet wurde. (rot: Arbeitselektrode (AE); blau: Gegenelektrode (GE); grün: Referenzelektrode (Ref.); weiß: Glasfaser-Trennschicht)	17
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung eines Zyklovoltammogramms. a) für eine reversible Redoxreaktion und b) eines reinen Kondensators.	18
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer galvanischen Zyklierung. a) für eine reversible Redoxreaktion und b) eines reinen Kondensators.	19
Abbildung 2.11: Darstellung des iR-Abfalls zum relativen Widerstandsvergleich.	19
Abbildung 3.1: Aufbau einer Testzelle für die Messung im wässrigen Elektrolyten. (rot: Arbeitselektrode; weiß: Trennschicht (Glasfaser); schwarz: Gegenelektrode; Referenzelektrode: Ag/AgCl (3 mol l ⁻¹ NaCl) in Glasfritte mit Keramikmembran)	23
Abbildung 3.2: Aufbau einer Testzelle für die Messung im organischen Elektrolyten. (rot: Arbeitselektrode; weiß: Trennschicht (Glasfaser); grau: Li-Gegenelektrode und Referenzelektrode)	24
Abbildung 4.1.1: TGA und DSC von unbehandelter Aktivkohle sowie unbehandeltem HSiW. (Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))	29

Abbildung 4.1.2: TGA von den Hybridmaterialien die durch Ultraschallbehandlung bzw. mixen mit jeweils einem POM-Edukt-Massenanteil von 20, 50 und 80 % hergestellt wurden. (Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))	30
Abbildung 4.1.3: Sättigungskurve der Hybridmaterialien die durch Ultraschallbehandlung bzw. mixen mit jeweils einem POM-Edukt-Massenanteil von 20, 50 und 80 % hergestellt wurden. (Näherungskurve aus Messwerten berechnet)	31
Abbildung 4.1.4: REM-Aufnahme in a) und b) von unbehandelter AC und in c) und d) von AC nach Ultraschallbehandlung. ((b) stellt den roten Bereich in (a) dar)	32
Abbildung 4.1.5: a) REM-Aufnahme des Hybridmaterials ohne Ultraschallbehandlung, b) zeigt den Vergleich der REM und EDX-Aufnahme des Hybridmaterials in (a) für Wolfram.	33
Abbildung 4.1.6: a) XRD und b) FTIR-Messung von unbehandelter Aktivkohle und HSiW, sowie des Hybridmaterials AC-HSiW. In (b) sind die für HSiW charakteristischen Schwingungsbanden Si-O _a , W-O _b -W, W-O _c -W und W=O _d dargestellt.	34
Abbildung 4.1.7: a) TGA und b) XRD zeigen die Massenanteile bzw. die Beugungsmuster der Hybridmaterialien AC-HPMo und AC-HPW, sowie deren Ausgangsstoffe. (Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))	35
Abbildung 4.1.8: a) und b) REM und EDX-Aufnahmen der Hybridmaterialien AC-PMo und AC-HPW. Die Verteilung von Mo und W auf der Aktivkohle sind stellvertretend für POM-Cluster gezeigt. c) und d) FTIR-Messung von unbehandelter Aktivkohle, HPMo bzw. HPW, sowie der Hybridmaterialien AC-HPMo bzw. AC-HPW. In c) und d) sind die für HPMo bzw. HPW charakteristischen Schwingungsbanden P-O _a , Mo-O _b -Mo, Mo-O _c -Mo und Mo=O _d bzw. P-O _a , W-O _b -W, W-O _c -W und W=O _d dargestellt.	36
Abbildung 4.1.9: a) Auswertung der XPS-Daten relativ zur Intensität der sp ² -Bindung bei 284.4 eV; b) TGA-Messungen von AC-HPMo mit unbehandelter, sowie mit H ₂ , H ₂ O ₂ und H ₂ SO ₄ behandelter Aktivkohle; Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1) ((a) reproduziert aus der Veröffentlichung von Z. Ding <i>et al.</i> ^[80] , CC 4.0 ^[93])	38
Abbildung 4.1.10: Bestimmung des Potentialfensters durch CV Potentialfenstererweiterung bei 10 mV s ⁻¹ . Die gepunktete Linie beschreibt die maximale Potentialöffnung. Positive und negative Seite jeweils mit neuer Elektrode. (AE und GE: Aktivkohle; RE: Ag/AgCl; Elektrolyt: H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹)) ...	41
Abbildung 4.1.11: GCPL Messung bei 100 mA g ⁻¹ . (AE und GE: Aktivkohle; RE: Ag/AgCl; Elektrolyt: H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹))	42
Abbildung 4.1.12: a) Bestimmung des Stabilitätsfensters des Hybridmaterials AC-HPMo durch CV-Messungen. b) Verlauf der spezifischen Kapazitäten; eingebettet CV von Zelle 2 aus (a). (10 mV s ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹); AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	44
Abbildung 4.1.13: Bestimmung des Stabilitätsfensters des Hybridmaterials AC-HPMo durch GCPL-Messungen bei 100 mA g ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹). (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl) ...	45
Abbildung 4.1.14: Bestimmung des Stabilitätsfensters des Hybridmaterials AC-HPMo. GCPL-Messungen der Gegenelektroden für c) Zelle 4 und d) Zelle 5 bei 100 mA g ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹). Stabilitätsfenster der Aktivkohlelektrode in grün. (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	46

Abbildung 4.1.15: Anpassung des Potentialfensters durch a) CV und b) GCPL. CV wurde bei 10 mV s ⁻¹ und GCPL bei 100 mA g ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹) gemessen. (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	47
Abbildung 4.1.16: a) Ratentest von AC-HPMo b) Auswertung der Reaktionseigenschaften. Scangeschwindigkeiten: 0,1; 1; 5; 10; 50 und 100 mV s ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹). (AE: AC-HPMo; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	48
Abbildung 4.1.17: Schematische Darstellung der verzögerten H ₂ -Entwicklung. Abfangen der Protonen durch die negativ geladenen POM-Cluster.	49
Abbildung 4.1.18: a) Anpassung des Potentialfensters für AC-HSiW durch CV und b) Darstellung der Zyklenstabilität der Zellen aus (a). (CV bei 10 mV s ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹); AE: AC-HSiW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	50
Abbildung 4.1.19: a) Anpassung des Potentialfensters für AC-HSiW durch GCPL. b) CV und c) GCPL im Stabilitätsfenster von -0,35 bis -0,2 V. (CV bei 10 mV s ⁻¹ und GCPL bei 100 mA g ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹); AE: AC-HSiW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	51
Abbildung 4.1.20: a) Anpassung des Potentialfensters von AC-HPW durch CV-Messungen. b) Verlauf der spezifischen Kapazitäten und Effizienz; eingebettet CV von Zelle 3 aus (a). (CV bei 10 mV s ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹); AE: AC-HPW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	52
Abbildung 4.1.21: a) Anpassung des Potentialfensters von AC-HPW durch GCPL. b) CV und c) GCPL im Stabilitätsfenster von -0,3 bis 0,67 V. (CV bei 10 mV s ⁻¹ und GCPL bei 100 mA g ⁻¹ in H ₂ SO ₄ (1 mol l ⁻¹); AE: AC-HPW; GE: Aktivkohle; Ref.: Ag/AgCl)	53
Abbildung 4.1.22: Zyklovoltammogramme von a) Aktivkohle und AC-HSiW. b) Vergleich der US-Proben; c) Vergleich von Mix50 und US50; d) Vergleich der Mix-Proben. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; AE: AC bzw. AC-HSiW; GE und Ref.: Li)	55
Abbildung 4.1.23: Zyklovoltammogramm von a) AC-HPMo und b) AC-HPW mit jeweils angepasstem Potentialfenster. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; AE: AC-HPMo bzw. AC-HPW; GE und Ref.: Li)	56
Abbildung 4.1.24: Zyklovoltammogramme von a) AC-HSiW, b) AC-HPMo und c) AC-HPW über 50 Zyklen. d) Auswertung der Stromintensitäten ausgewählter Redoxpotentiale der CVs relativ zum Stromfluss der Aktivkohle (a), (b) und (c). (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; AE: AC-HSiW bzw. AC-HPMo bzw. AC-HPW; GE und Ref.: Li)	56
Abbildung 4.2.1: a) Schematische Darstellung der POM Adsorption auf Aktivkohle mit angepasster Porengröße und b) erwartete Porengrößenverteilung der ausgewählten Aktivkohlevarianten. ((b) reproduziert mit Genehmigung von Elsevier aus Literatur ^[102,103])	59
Abbildung 4.2.2: a) BET-Messung der kommerziellen Aktivkohle (AC), sowie der synthetisierten Probe AC6 und AC10; b) Auswertung deren Porengrößenverteilung der Proben AC6 und AC10.	61
Abbildung 4.2.3: a) BET-Messung der Hybridmaterialien mit HPW AC-mix, AC6-mix und AC10-mix, welche durch mixen der Dispersion hergestellt wurden. b) Auswertung der Porengrößenverteilung der Proben AC6-mix und AC10-mix.	62
Abbildung 4.2.4: a) TGA- und b) BET-Messungen der Hybridmaterialien mit HPW AC-mix, AC2-mix, AC6-mix und AC10-mix, welche durch mixen der Dispersion hergestellt wurden. (Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))	63

Abbildung 4.2.5: a) BET-Messung der Hybridmaterialien mit HPW AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S, welche durch Vakuumbehandlung und Injektion der POM-Lösung hergestellt wurden. b) Auswertung der Porengrößenverteilung der Proben AC2-S, AC6-S und AC10-S.	65
Abbildung 4.2.6: a) TGA-Messung der Hybridmaterialien mit HPW AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S, welche durch Vakuumbehandlung und Injektion der POM-Lösung hergestellt wurden. b) XRD-Messung der Proben AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S. (Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1))	66
Abbildung 4.2.7: CV-Messung von a) AC6 und b) AC10. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; AE: AC6 bzw. AC10; GE und Ref.: Li)	68
Abbildung 4.2.8: Zyklenstabilität von AC6 und AC10. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; 1,5 - 3,5 V (gegen Li/Li ⁺) AE: AC6 bzw. AC10; GE und Ref.: Li)	69
Abbildung 4.2.10: Verlauf der Redoxpeakströme relativ zum kapazitiven Anteil aus Abb. 4.2.9. a) AC6-mix (V _{Del/Li}) und AC10-mix (III _{Del/Li}); b) AC6-S (V _{Del/Li}) und AC10-S (III _{Del/Li}).	71
Abbildung 4.2.11 Zyklovoltammogramm von a) TBA-PW-120 und b) Cs-PW-120. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li ⁺) AE: TBA-PW-120 bzw. Cs-PW-120; GE und Ref.: Li) (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	74
Abbildung 4.2.12 a) Thermogravimetrische Analyse von TBA-PW-120 (schwarz) und Cs-PW-120 (rot); b) Vergrößerung des schattierten Bereichs in (a). (Heizrate: 10 K min ⁻¹ ; Atmosphäre: Argon-Sauerstoff (2:1)) (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	75
Abbildung 4.2.13 a) Hochtemperatur XRD-Muster von Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ zwischen RT und 800 °C und RT, b) Verfeinerung des XRD Musters nach der Hitzebehandlung. SEM: Aggregat aus c) Cs-PW-120 und d) Cs-PW-600 Primärpartikeln. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	76
Abbildung 4.2.14 a) CV von Cs-PW-600 und b) spezifische Kapazität (Linien) und Effizienz (Kugeln) von TBA-PW-120, Cs-PW-120 und Cs-PW-600 Elektroden. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li ⁺) AE: TBA-PW-120 bzw. Cs-PW-120 bzw. Cs-PW-600; GE und Ref.: Li) (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	77
Abbildung 4.2.15 REM Aufnahme der Elektrode mit Cs-PW-120 a) vor und c) nach dem Zyklieren, sowie Aufnahmen der Elektrode mit Cs-PW-600 b) vor und d) nach dem Zyklieren; Eingebettete Bilder in (c) und (d) zeigen den Materialkontrast (ESB) der jeweiligen REM Aufnahmen. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	78
Abbildung 4.2.16 REM Aufnahme der Elektrode mit Cs-PW-600 nach dem Pressen mit einer Masse von a) 0 t und b) 8 t, und c) ein Vergleich deren Röntgendiffraktogramme. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	79
Abbildung 4.2.17 a) Zyklovoltammogramm der gepressten Elektroden bei 1 mV s ⁻¹ , b) Vergrößerung der Reaktionen I _{Del} und IV _{Li} ; c) Polarisation der Reaktionswellen und d) Stromraten Fähigkeit von CsPW bei verschiedenen Drücken. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93]).	80
Abbildung 4.2.18 Vergleich der GCPL-Kurven der Cs-PW Proben 0 t, 4 t und 8 t bei 200 mA g ⁻¹ . Der iR-Abfall jeder Kurve ist hervorgehoben um die Veränderung des Widerstandes mit dem Druck zu beurteilen. (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	82
Abbildung 7.1: CV-Messungen von Cs-PW Proben die jeweils nach der Herstellung mit einem Gewicht von a) 0 t, b) 1 t, c) 2 t, d) 4 t, e) 8 t gepresst wurden. (CVs bei 1 mV s ⁻¹ in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li ⁺) AE: Cs-PW; GE und Ref.: Li). (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52] , CC 4.0 ^[93])	91

Abbildung 7.2: GCPL-Messungen von Cs-PW Proben die jeweils nach der Herstellung mit einem Gewicht von a) 0 t, b) 4 t, c) 8 t gepresst wurden. Zyklus 1-5 sind dargestellt, der Kapazitätsrückgang ist hervorgehoben. (GCPL mit 5 mA g^{-1} in LP30; 1,4 - 3,5 V (gegen Li/Li⁺) AE: Cs-PW; GE und Ref.: Li). (reproduziert aus meiner Veröffentlichung ^[52], CC 4.0^[93])92

11. Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Ausbeuten der Aktivierung mit variierendem KOH-Anteil.	27
Tabelle 4.1.1: Auswertung der TGA-Daten für AC-HSiW aus Abb. 4.1.2.	31
Tabelle 4.1.2: Auswertung der FTIR-Daten für AC-HSiW aus Abb. 4.1.6.	34
Tabelle 4.1.3: Auswertung der TGA-Daten für AC-HPMo und AC-HPW aus Abb. 4.1.7a.	35
Tabelle 4.1.4: Auswertung der FTIR-Daten für AC-HPMo und AC-HPW aus Abb. 4.1.8.	37
Tabelle 4.1.5: Auswertung der TGA-Daten für AC-HPMo aus Abb. 4.1.9b.	38
Tabelle 4.1.6: Berechnete S-Werte zur Potentialfenstererweiterung aus Abb. 4.1.10 mit jeweiliger Änderung.	42
Tabelle 4.2.1: Übersicht der POM-Clustergröße und der Porengrößenverteilung der Aktivkohlevarianten aus Abb. 4.2.1b.	60
Tabelle 4.2.2: Übersicht der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung der Aktivkohlevarianten aus Abb. 4.2.2b. (*aus Isotherme in Abb. 4.2.2a abgeleitet)	61
Tabelle 4.2.3: Übersicht der Oberfläche der Hybridmaterialien mit berechneter Flächenbesetzung und Beladung durch die POMs aus Abb. 4.2.3.	63
Tabelle 4.2.4: Übersicht der Hybridmaterialbeladung aus Abb. 4.2.4 mit berechnetem nicht-adsorbiertem POM-Verlust während der Herstellung.	64
Tabelle 4.2.5: Übersicht der spezifischen Oberfläche mit berechneter Flächenbesetzung und der Porengrößenverteilung der Hybridmaterialien AC-S, AC2-S, AC6-S und AC10-S aus Abb. 4.2.5b. ...	65
Tabelle 4.2.6: Übersicht der Hybridmaterialbeladung aus Abb. 4.2.6 mit berechnetem nicht-adsorbiertem POM-Verlust während der Herstellung.	66
Tabelle 4.2.7: Übersicht der Differenzströme aus Abb. 4.2.9 bei 1,5 und 3,5 V sowie der berechneten Änderung zur jeweils unbeladenen Aktivkohleprobe.	70

12. Wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen

2020:

1. G.-M. Bosch, A. Sarapulova, S. Dsoke, “Cover Feature: Study of Polyoxometalates as Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Thermal Stability Paves the Way to Improved Cycle Stability (ChemElectroChem 4/2021)”, *ChemElectroChem*, **2021**, 8, 604.
2. G.-M. Bosch, A. Sarapulova, S. Dsoke, “Study of Polyoxometalates as Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries: Thermal Stability Paves the Way to Improved Cycle Stability”, *ChemElectroChem*, **2021**, 8, 656-664.
3. Y. Horowitz, C. Schmidt, D. Yoon, L. M. Riegger, L. Katzenmeier, G.-M. Bosch, M. Noked, Y. Ein-Eli, J. Janek, W. G. Zeier, C. E. Diesendruck, D. Golodnitsky, “Between Liquid and All Solid: A Prospect on Electrolyte Future in Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles”, *Energy Technology*, **2020**, 8, 2000580-2000592.

Konferenz-Beiträge

2020:

1. “Hybrid electrodes based on polyoxometalate-activated carbon for electrochemical energy storage” G.-M. Bosch, S. Dsoke, “Bridging two centuries of electrochemical storage” - In honor of Roberto Marassi – Camerino, Italy (Vortrag)
2. „Advanced Hybrid Electrodes Based on Polyoxometalate - Activated Carbon for Electrochemical Energy Storage in Li Ion Batteries“ G.-M. Bosch, P. Treffehn, S. Dsoke, PRiME 2020 – International Electrochemical Society - Honolulu, USA (Vortrag und Posterpräsentation)
3. „Advanced hybrid electrodes based on polyoxometalate - activated carbon for electrochemical energy storage in Li-ion batteries” G.-M. Bosch, P. Treffehn, S. Dsoke, 71. Treffen der International Society of Electrochemistry (ISE) – Belgrade, Serbia (Poster)
4. “Promising electrode materials for sodium-ion batteries” G.-M. Bosch, S. Schrade, H. Ehrenberg, S. Dsoke, Graduated School Electrochemical Energy Storage (GS-ESS) - Reisenburg, Deutschland (Vortrag und Posterpräsentation)

2019:

1. “Improving the cycling stability of caesium phosphotungstate as electrode material for Li ion batteries” G.-M. Bosch, H. Ehrenberg, S. Dsoke, Advanced Lithium Batteries for Automobile Application (ABAA) 12 Ulm, Deutschland (Poster)
2. “Stabilization of Polyoxometalates – Electrode material in Li-ion batteries” G.-M. Bosch, H. Ehrenberg, S. Dsoke, German Israel Battery School (GIBS) 2019 Berlin, Deutschland (Vortrag)

3. *“Advanced hybrid electrodes based on polyoxometalate – carbon materials for electrochemical supercapacitors”* G.-M. Bosch, M. Arnaiz, D. Carriazo, J. Ajuria, H. Ehrenberg, S. Dsoke, International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEECap) 2019 Nantes, Frankreich (Poster)

2018:

1. *„Hybridization of Polyoxometalates with capacitor type materials for energy storage systems“* G.-M. Bosch, P. Treffehn, M. Sassadeck, S. Dsoke, H. Ehrenberg, HIU biennial Treffen 2018 Ulm, Deutschland (Posterpräsentation)