

# **Steigerung der Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

## **DISSERTATION**

von

M.Sc. Johannes Heumann  
aus Gunzenhausen

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2025

Erstgutachter: Prof. Dr. Jens Tübke

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Wetzel



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz (CC BY 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

## **Eidesstattliche Erklärung**

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 13 Absatz 2 Ziffer 4 der Promotionsordnung des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) für die KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik:

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Steigerung der Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Pfinztal, den 31.07.2024

Johannes Heumann



## **Danksagung**

Zu Beginn möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich während der Bearbeitung und Durchführung der Arbeit begleitet und unterstützt haben. Allein wäre dies nicht möglich gewesen.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Jens Tübke für die Annahme der Doktorvaterschaft, sowie die Betreuung der Promotionsarbeit. Ein herzlicher Dank gilt auch Prof. Thomas Wetzel für die Übernahme des Koreferats.

Darüber hinaus möchte ich mich bei der Abteilung Angewandte Elektrochemie des Fraunhofer ICTs und deren Abteilungsleitung Prof. Dr. Jens Tübke, Prof. Dr. Karsten Pinkwart, Peter Rabenecker für die Möglichkeit der Promotion und der steten Unterstützung bedanken. Die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima haben den Arbeitsalltag wirklich vereinfacht.

Zusätzlich gebührt ein großer persönlicher Dank Dr. Norman Baltes für die tagtägliche Unterstützung. Du hattest zu jeder Zeit ein offenes Ohr und hast mich von Beginn an immer überall miteinbezogen. Das werde ich nicht vergessen.

Peter Rabenecker für die Freiheiten, die Du mir gelassen hast, sowie die mentale und sportliche Unterstützung.

Dominik Müller für die Aufmunterungen, immer das Positive zu sehen, nicht zu verzagen und natürlich im weiteren Verlauf, für die wissenschaftliche Zusammenarbeit.

Weiter gilt mein Dank auch Dr. Robin Kunkel für die gemeinsamen Stunden im Labor und später die hilfreichen Tipps zum Abschluss der Promotion.

Dr. Franziska Klein und Tamara Skarke für die stets offene und angenehme Atmosphäre im Büro. Es war bestimmt nicht immer leicht, besonders während der Vorbereitungen für Australien.

Martin Joos für die erheiternden Analysen in der Welt des Fußballs.

Frank Schäfer für den ein oder anderen Muffin und hilfreiche Gespräche in schwierigen Zeiten.

Prof. Dr. Andrea Balducci für die Möglichkeit eine Woche in seiner Arbeitsgruppe zu hospitieren.

Prof. Dr. Thomas Nann für den dreimonatigen Aufenthalt in seiner Forschungsgruppe an der *University of Newcastle*, Australien.

Dr. Volker Weihnacht und Frank Kaulfuß vom Fraunhofer IWS für die Bereitstellung der Beschichtung unserer Messzellen.

Zuletzt gilt mein Dank meiner Familie, im Speziellen meinen Eltern, ohne deren Unterstützung das unmöglich gewesen wäre. Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Mutter für den unerschütterlichen Beistand bedanken. Von ganzem Herzen, vielen Dank!

## Zusammenfassung

Der stetig zunehmende Klimawandel macht eine Energiewende unumgänglich. Um vollständig von fossilen Energieträgern auf erneuerbare Energien umzusteigen, braucht es Energiespeicher aller Art. Hier sind vor allem Batterien und Superkondensatoren zu nennen. Während Batterien in unserem Alltag gut integriert sind, stehen Superkondensatoren im Schatten der Batterie. Dies liegt vor allem an der geringen Energiedichte von Superkondensatoren, die in Zukunft deutlich erhöht werden muss. Innerhalb der Superkondensatoren weisen wasser-basierte Systeme eine im Moment noch viel zu niedrige Energiedichte für industrielle Anwendungen auf, da das elektrochemische Stabilitätsfenster von Wasser auf 1,23 V begrenzt ist. Abgesehen davon, wären Energiespeicher mit wässrigen Elektrolyten nur von Vorteil. Im Vergleich zu organischen Elektrolyten sind sie sicherer im Betrieb, kostengünstiger, einfacher zu verarbeiten, umweltfreundlicher und zeigen höhere elektrische Leitfähigkeiten.

In dieser Arbeit wird das Problem der geringen Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren adressiert und mögliche Strategien aufgeführt, wie dieses Hindernis in Zukunft überwunden und somit eine Steigerung der Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren erreicht werden kann. Dabei wird nicht nur ein bestimmter Teil eines Superkondensators betrachtet, sondern es werden alle Bestandteile dieses Energiespeichers (Elektrode + Elektrolyt) untersucht. Die in dieser Arbeit beleuchteten Ansätze sollen immer den Fokus auf kommerzielle Anwendbarkeit, Kosteneffektivität und Umweltfreundlichkeit legen.

Hierbei ist die vorliegende Arbeit in drei Abschnitte gegliedert. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Entwicklung einer geeigneten Messzelle für wässrige Systeme. Zu Beginn der Experimente wurde eine geeignete Messzelle für wässrige Superkondensatoren entwickelt, bei der die Komponenten nicht korrosiv angegriffen werden und der elektrische Widerstand möglichst gering war. In der neu entworfenen Messzelle wurden die Edelstahlkomponenten mit einer bor-dotierten Kohlenstoffschicht bedampft, die es ermöglicht, die Korrosion der Zellbestandteile zu verhindern und den inneren Widerstand einer wässrigen Superkondensatormesszelle von  $1,8 \Omega$  auf  $0,8 \Omega$  zu senken. Des Weiteren wird in diesem Kapitel ein konsistenter elektrochemischer Charakterisierungsweg für Superkondensatoren vorgestellt, da die Vergleichbarkeit von Messergebnissen in der Literatur durch unterschiedlichste angewendete Methoden problematisch ist.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Materialien für die Elektrode betrachten. Dabei wird versucht auf Materialebene eine Steigerung der Energiedichte, was vor allem einer Erhöhung der spez. Kapazität entspricht, zu erzielen. Es sollen immer Aspekte der Nachhaltigkeit, sowie der kommerziellen Anwendung im Auge behalten werden. Da in kommerziellen

Superkondensatoren vor allem Aktivkohle als Aktivmaterial eingesetzt wird, wurde nach Materialien gesucht, die für eine Verbesserung der Leistungsdaten für Superkondensatoren in Frage kommen. Hierfür wurden verschiedene kommerzielle Aktivkohle-Materialien und kommerzielle Graphen-Materialien getestet. Bei der strukturellen Analyse ergibt sich, dass es große Unterschiede innerhalb einer Stoffklasse gibt. Vor allem Superkondensatoren mit Graphen-Pulvern zeigen mit geringen spezifischen (spez.) Kapazitäten und geringen Zellspannungen Schwachstellen, welche aus der geringen spez. Oberfläche und großen Fluktuation der Porengrößen des Aktivmaterials resultiert. Die besten Ergebnisse liefern ein Aktivkohlefilz der Firma *Kynol* und das *Kuraray YP80F* Aktivkohle-Pulver mit einer spez. Oberfläche von  $2170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Diese beiden Materialien liefern in elektrochemischen Versuchen die besten Resultate in getesteten Superkondensatoren. Neben Aktivmaterialien sind auch Binder wichtige Bestandteile der Elektrode. Die Binder sind meist Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidenfluorid (PVDF). Aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität akkumulieren sich diese Polymere in der Umwelt und sind somit zu vermeiden. Deshalb wurde in dieser Arbeit in Teilen zur Entwicklung eines neuartigen Bindersystems (Vinyl Acetat-Ethylen-System) beigetragen, welches keine fluorierten Stoffe enthält, aber die gleichen adhäsiven und elektrochemischen Eigenschaften besitzt, wie die vorher erwähnten Standard-Binder. Einen Schritt weiter geht ein neuer Ansatz zur Herstellung von Elektroden, der den Einsatz eines 3D-Druckers nutzt. Die Elektroden werden aus einem Acrylatharz gedruckt und nicht wie sonst üblich mittels einer Paste hergestellt. Nach erfolgter Pyrolyse und Aktivierung, zeigen die gedruckten Elektroden vergleichbare elektrochemische Ergebnisse wie herkömmlich hergestellte Elektroden. Lediglich bei hohen spezifischen Strömen fallen die Kennwerte, wie spez. Kapazität und spez. Leistungsdichte, aufgrund fehlender Mesoporen ab. Ansonsten bilden diese gedruckten Elektroden eine hervorragende binderfreie Alternative zu herkömmlich hergestellten Elektroden.

Die Aufweitung des elektrochemischen Stabilitätsfensters (ESW) von wässrigen Elektrolyten wird im letzten Teil der Arbeit behandelt. Hier wird der Weg von alkalischen Elektrolyten, über neutrale Elektrolyte, *water-in-salt*-(WIS)-Elektrolyte bis hin zu Mikroemulsionen beschritten. Im Verlauf des Kapitels wird gezeigt, wie sich die Zellspannung von wässrigen Superkondensatoren und somit auch die spez. Energiedichte immer weiter mit verschiedenen Ansätzen erhöhen lässt. So sind mit 6 M KOH 1,2 V Betriebsspannung möglich, im Gegensatz dazu ermöglichen neutrale Elektrolyte 1,6 V und WIS-Elektrolyte 2,3 V Zellspannung. Der Einsatz von Mikroemulsionen als Elektrolyt resultiert in einer Betriebsspannung von 2,4 V Betriebsspannung. Mit Blick auf die Energiedichten von wässrigen Elektrolyten in Superkondensatoren wird ein Ausgangswert für 6 M KOH von  $5,88 \text{ Wh kg}^{-1}$  erzielt. Dieser Wert kann mit neutralen Elektrolyten auf 8,32 bzw.  $9,88 \text{ Wh kg}^{-1}$  (1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_6\text{C}_4\text{H}_4$ ) gesteigert werden. WIS-Elektrolyte wie 17 m  $\text{NaClO}_4$  erreichen eine spez. Energiedichte von

18,22 Wh kg<sup>-1</sup>. Dieser Wert wird von Superkondensatoren mit Mikroemulsionen als Elektrolyt mit einer spez. Energiedichte von 22,8 Wh kg<sup>-1</sup> übertroffen. Zudem wird in diesem Kapitel ein neuer Ansatz für neutrale Elektrolyte eingeführt. Tartrat-basierte Lösungen zeigen vergleichbare elektrochemische Resultate wie das etablierte Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Allerdings wirken diese Tartrat-Elektrolyte nicht korrosiv und bilden im Fall von Ammoniumtartrat einen neuartigen metallfreien Superkondensator.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht, dass es im Bereich wässriger Superkondensatoren enormen Spielraum gibt, die Energiedichte weiter zu steigern, die Kennwerte in Richtung organischer Energiespeicher zu verschieben und zu einer nachhaltigen und sicheren Energiewende beizutragen.

## Abstract

The steady increase in climate change makes an energy transition unavoidable. To switch completely from fossil fuels to renewable energies, energy storage systems of all kinds are needed. Batteries and supercapacitors are particularly important here. While batteries are well integrated into our everyday lives, supercapacitors are overshadowed by batteries. This is mainly due to their low energy density, which must be significantly increased in the future. Aqueous supercapacitors still have a too low energy density at the moment, due to the low electrochemical stability window of water at 1.23 V. Otherwise, energy storage systems with water-based electrolytes would only be an advantage. Compared to organic electrolytes, they are safer, cheaper, easier to process, more environmentally friendly and have higher electrical conductivity.

This thesis addresses the problem of low energy density of aqueous supercapacitors and identifies and evaluates possible strategies to overcome this obstacle. The investigated supercapacitors are considered holistically, i.e. all components of this energy storage device (electrode + electrolyte) are investigated. The approaches presented in this thesis should always focus on commercial applicability, cost-effectiveness and environmental friendliness.

The present work is divided into three sections. The first part deals with the development of a suitable measuring cell for aqueous systems. At the beginning of the experiments, it was found that the first measuring cell used had a too high resistance and that the stainless-steel components were corrosively attacked by the aqueous solutions and thus negatively influenced the results. In the newly designed measuring cell, the stainless-steel components were coated with a boron-doped carbon layer, which prevents corrosion of cell components and reduces the internal resistance of an aqueous supercapacitor cell from  $1.8 \Omega$  to  $0.8 \Omega$ . Furthermore, an electrochemical characterisation method for supercapacitors is presented in this chapter, as this is still a problem in the literature, as many different methods are used and make it difficult to compare the results.

The second part of the work considers the electrode materials. The aim here is to achieve an increase in energy density of aqueous supercapacitors at the material level, especially improve the specific capacitance, while always keeping an eye on sustainability and commercial availability. Since, commercial supercapacitors primarily use activated carbons as active material, the goal was to determine whether there exist materials that would mean an improvement of performance data of supercapacitors. Various commercial activated carbon materials and commercial graphene materials were analysed for this purpose. The structural analysis reveals that there are major differences within a material class. The graphene-based powders with low specific capacitances and small practical cell potentials are particularly disappointing, which results from the low specific surface area and large pore size distribution

of the active material. The best results are achieved with an activated carbon cloth from *Kynol* and *Kuraray YP80F* activated carbon powder with a specific surface area of  $2170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . These two materials also show the best results in electrochemical tests. In addition to active materials, binders are also important components of the electrode. These binders are mostly polytetrafluoroethylene (PTFE) and polyvinylidene fluoride (PVDF) and are not environmentally friendly due to their high chemical stability. In this work, a new type of binder system (vinyl acetate-ethylene system) was developed in part, which does not contain any fluorinated substances but exhibits the same adhesive and electrochemical properties. Additionally, a new approach producing electrodes was the use of a 3D printer. The electrodes were printed from an acrylate resin and pyrolyzed afterwards. After subsequent activation, the printed electrodes show comparable electrochemical results to conventionally produced electrodes. At high specific currents densities, specific capacitance and specific energy density drop due to the lack of mesopores. Otherwise, these printed electrodes are an excellent binder-free alternative to conventionally manufactured electrodes.

The expansion of the electrochemical stability window (ESW) of aqueous electrolytes is dealt with in the last part of the work. Here, the path from alkaline electrolytes to neutral electrolytes, water-in-salt (WIS) electrolytes and microemulsions is followed. During the chapter, it is shown how the cell voltage of aqueous supercapacitors and thus also the specific energy density can be continuously increased. For example, an operating voltage of 1.2 V is possible with 6 M KOH, in contrast to neutral electrolytes with 1.6 V and WIS electrolytes with 2.3 V cell voltage. The use of microemulsions as electrolytes results in an operating voltage of 2.4 V. Regarding the energy densities of aqueous electrolytes, an initial value of  $5.88 \text{ Wh kg}^{-1}$  is achieved for 6 M KOH. This value is increased to 8.32 and  $9.88 \text{ Wh kg}^{-1}$  (1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  and 1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{O}_6\text{C}_4\text{H}_4$ ) in neutral electrolytes. WIS electrolytes such as 17 m  $\text{NaClO}_4$  achieve a specific energy density of  $18.22 \text{ Wh kg}^{-1}$ . This value is surpassed by supercapacitors with microemulsions as electrolyte with a specific energy density of  $22.8 \text{ Wh kg}^{-1}$ . In addition, a new electrolyte for neutral electrolytes is introduced in this chapter. Tartrate-based solutions show comparable electrochemical results to the established  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte. However, these tartrate electrolytes are not corrosive and, in the case of ammonium tartrate, form a metal-free supercapacitor.

The present work illustrates that there is enormous scope in the field of aqueous supercapacitors to further increase energy density, shift the characteristic values towards organic energy storage and contribute to a sustainable and safe energy transition.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
1.1	Motivation .....	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit .....	3
2	Struktur der Arbeit .....	5
3	Theorie und Stand der Technik .....	6
3.1	Funktionsweise von Superkondensatoren.....	6
3.2	Materialien für die Elektrode.....	11
3.2.1	Aktivkohle.....	11
3.2.2	Graphen.....	13
3.2.3	Binder .....	14
3.2.4	Leitadditive.....	14
3.3	Elektrolyte .....	15
3.3.1	Organische Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten.....	16
3.3.2	Wässrige Elektrolyte .....	17
3.3.2.1	Neutrale Elektrolyte .....	18
3.3.2.2	Water-in-salt-(WIS)-Elektrolyte .....	20
3.3.2.3	Mikroemulsionen .....	21
3.3.2.4	Redox-Elektrolyte .....	22
3.4	Weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Energiedichte .....	23
3.4.1	Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche.....	23
3.4.2	<i>Mass Balancing</i> .....	24
3.4.3	pH-Wert .....	25
4	Experimentelles.....	27
4.1	Chemikalien .....	27
4.2	Elektrodenherstellung .....	29
4.3	Messzellenbau .....	30
4.4	Analytische Messverfahren .....	31

4.4.1	Gasadsorptionsmessung.....	31
4.4.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .....	31
4.4.3	Raman-Spektroskopie.....	31
4.4.4	Röntgenbeugung (XRD).....	31
4.4.5	Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen.....	32
4.4.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	32
4.4.7	Pyrolyse-Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektroskopie (GC-MS) 32	
4.5	Elektrochemische Methoden .....	33
4.5.1	Zyklische Voltammetrie .....	33
4.5.2	Galvanostatische Lade- / Entladeexperimente .....	33
4.5.3	Impedanzspektroskopie .....	34
4.5.4	Floating-Tests .....	35
4.6	3D-Druck.....	35
4.7	Beschichtung der Kohlenstoffstempel .....	36
5	Ergebnisse und Diskussion .....	37
5.1	Messaufbau und Referenzwerte wässriger Superkondensatoren.....	37
5.1.1	Entwicklung einer Messzelle für wässrige Elektrolyte .....	37
5.1.2	Elektrochemische Charakterisierung von Superkondensatoren / Referenzwerte für wässrige Superkondensatoren am Beispiel 6 M KOH .....	50
5.2	Erhöhung der Energiedichte in wässrigen Superkondensatoren .....	62
5.2.1	Charakterisierung verschiedener Kohlenstoffmaterialien.....	63
5.2.1.1	Vergleich Aktivkohle / Graphen .....	63
5.2.1.2	Kommerzielle Aktivkohle-Materialien .....	68
5.2.1.3	Leitadditive .....	74
5.2.1.4	Binder.....	75
5.2.1.5	3D-Druck .....	80
5.2.2	Erhöhung der Energiedichte in wässrigen Elektrolyten.....	90

5.2.2.1	Sulfate .....	90
5.2.2.2	Tartrate als Leitsalz für wässrige Superkondensatoren .....	95
5.2.2.3	„Water-in-salt“-(WIS)-Elektrolyte .....	108
5.2.2.4	Mikroemulsionen .....	112
6	Zusammenfassung .....	123
7	Ausblick .....	128
	Verwendete Abkürzungen .....	129
	Physikalischen Größen .....	131
	Abbildungsverzeichnis .....	134
	Tabellenverzeichnis .....	140
	Literaturverzeichnis .....	141
	Publikationsliste .....	154
	Betreute Abschluss- und Studienarbeiten .....	156
	Anhang .....	157

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

10,2 °C betrug 2023 die Durchschnittstemperatur in Deutschland. Was auf den ersten Blick als nicht sehr angenehme Temperatur empfunden wird, sollte allerdings alarmieren, denn es war das wärmste Jahr in Deutschland seit Beginn der Wetteraufzeichnungen im Jahr 1881.<sup>[1,2]</sup> Aber nicht nur in Deutschland gab es Rekorde bei Wetterereignissen, so gingen Bilder von einem in orangenen Rauch gehüllten New York um die Welt, ausgelöst von riesigen Waldbränden in Kanada. Eine unerträgliche Hitzewelle stülpte sich im Sommer über Südeuropa, gefolgt von Überschwemmungen in Griechenland. Noch heftiger traf es die lybische Hafenstadt Darna, dort starben bei Überflutungen mehr als 11000 Menschen. Und selbst in der Antarktis sind die Auswirkungen des Klimawandels, ohne es Ereignisse in dieser Ausprägung nicht gäbe, zu spüren.<sup>[2,3]</sup> Um dem Klimawandel entgegen zu treten, benötigt es ein Umdenken in der Energiegewinnung. Weg von fossilen Energieträgern, deren Verbrennung die Emission klimaschädlicher Gase zur Folge hat, hin zu erneuerbaren Energien wie Wind, Sonne und Wasser.<sup>[4]</sup> Allerdings gibt es hohe Fluktuationen in der Verfügbarkeit dieser nachhaltigen Ressourcen, denn nicht immer scheint die Sonne, oder weht der Wind. Diese unstete Verfügbarkeit stellt auch vor allem für das Stromnetz eine große Herausforderung dar. Teilweise müssen bei einer Überlastung des Stromnetzes Windkraftanlagen stillgelegt werden. Daher sind Energiespeicher ein wichtiger Baustein, um diese Hindernisse zu umgehen. Für die Abfederung kurzfristiger Spitzenleistungen braucht es Kurzzeitspeicher, wie Doppelschichtkondensatoren, und für teilweise Produktionsengpässe, wenn zum Beispiel über Tage keine Sonnenenergie verfügbar ist, sind Langzeitspeicher, wie Batterien von Nöten.<sup>[5–8]</sup>

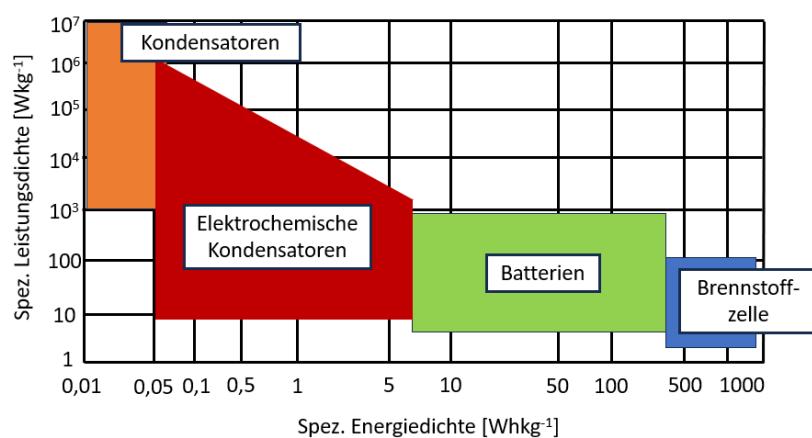


Abbildung 1 Ragone Plot verschiedener Energiespeicher.<sup>[9]</sup>

Wie erwähnt, unterscheiden sich diese beiden Energiespeicher (Batterien und Superkondensatoren) in ihren Zeitdomänen. Der in Abbildung 1 gezeigte Ragone Plot von verschiedenen Energiespeichern macht deutlich, dass für jedes spezielle Anforderungsprofil das geeignete Energiespeichermedium ausgewählt werden muss. Batterien sind in unserem Leben allgegenwärtig und überall zu finden. Allerdings haben auch Batterien einige Nachteile, wie eine relativ lange Ladezeit, eine Lebensdauer von lediglich einigen tausend Zyklen, sowie die Verwendung kritischer Materialien wie Nickel, Mangan, Cobalt oder Kupfer.<sup>[10,11]</sup> Einige Kenndaten der beiden erwähnten Energiespeicher sind Tabelle 1 aufgeführt.

*Tabelle 1 Vergleich der Eigenschaften von Batterie und Superkondensator.<sup>[10]</sup>*

Eigenschaften	Superkondensator	Batterie
Spez. Energie [Wh kg <sup>-1</sup> ]	1 – 10	10 - 100
Spez. Leistung [W kg <sup>-1</sup> ]	500 - 10000	< 1000
Entladezeit	s bis min.	0,3 – 3 h
Ladezeit	s bis min.	0,3 – 5 h
Coulomb'sche Effizienz [%]	85 – 98	70 – 85
Lebensdauer [Zyklen]	> 10 <sup>6</sup>	~ 1000

Es ist zu erkennen, dass Batterien und Superkondensatoren in ihren Eigenschaften eher komplementär zueinander anzusehen sind, als in direkter Konkurrenz zueinanderstehen. Folglich ist die Forschung im Bereich der Superkondensatoren äußerst wertvoll, da Superkondensatoren, die oben erwähnten Nachteile von Batterien ausmerzen, allerdings im Vergleich zur Batterie, ein Nischenprodukt darstellen. So betrug weltweit der Markt für Superkondensatoren im Jahr 2023 0,69 Mrd. USD, während allein der deutsche Batteriemarkt im Jahr 2021 ein Volumen von 9,29 Mrd. € aufgewiesen hat.<sup>[12,13]</sup> Zur Zeit werden in kommerziellen Energiespeichern beider Art organische Elektrolyte eingesetzt, da sie eine höhere Energiedichte liefern als wässrige Elektrolyte.<sup>[8,14,15]</sup> Jedoch ist die höhere Energiedichte der einzige Vorteil den organischen Elektrolyten gegenüber wässrigen aufweisen. Wässrige Elektrolyte sind kostengünstig, einfach in der Handhabung, umweltfreundlich, nicht toxisch, zeigen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und sind sicher im Betrieb.<sup>[16,17]</sup> Um nur ein Beispiel zu nennen: So entging die niederländische Küste im Juli 2023 nur knapp einer Umweltkatastrophe, da auf einem mit E-Autos beladenem Frachter ein Feuer ausbrach, das

wegen der Batterien, die mit organischen Elektrolyten gefüllt waren, zunächst nicht unter Kontrolle zu bringen war.<sup>[18]</sup> Um diese Gefahren einzudämmen, Energiespeicher sicherer, umweltfreundlicher, kostengünstiger und unabhängiger von bestimmten Rohstoffen zu machen, soll diese Arbeit einen Beitrag dazu leisten, die Energiedichte wässriger Superkondensatoren zu erhöhen, damit sie in bestimmter Zeit mit organischen Energiespeichern konkurrieren und ihren Weg in die industriellen Anwendung finden können.

## 1.2 Zielsetzung der Arbeit

Mit der Energiegewinnung durch erneuerbare Energien sind Energiespeicher in unserer heutigen Welt unverzichtbar geworden. Wie in Kap. 1.1 gezeigt, sind Batterien die den Markt der Energiespeicher beherrschende Technologie. Allerdings sind Batterien nicht für jede Anwendung gleichermaßen geeignet bzw. leiden auch unter einigen Schwachpunkten. Deshalb soll in dieser Arbeit eine weitere Alternative für Energiespeicher, nämlich wässrige Superkondensatoren, erforscht werden. Wie ebenfalls in der Motivation beschrieben, bedienen sich die meisten der kommerziellen Energiespeicher umweltschädlicher oder teilweise gefährlicher Materialien. Beispielsweise sind Elektrolyte kommerzieller Energiespeicher ausschließlich organischer Natur, da diese Elektrolyte ein hohes elektrochemisches Stabilitätsfenster (ESW) garantieren und somit eine hohe Energiedichte. Allerdings sind diese Elektrolyte meist giftig, umweltschädlich und schwierig bei Entzündung zu löschen. Auch der Einsatz von perfluorierten Materialien wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polyvinylidenfluorid (PVDF) sind zu hinterfragen, da sich diese Materialien in der Umwelt anreichern und nur sehr langsam wieder abbauen. Des Weiteren sind oft v.a. in Batterien kritische Materialien wie Nickel, Cobalt, Mangan oder Kupfer verbaut. Deshalb beschäftigt sich diese Arbeit mit wässrigen Superkondensatoren, die einerseits auf organische Elektrolyte verzichten und andererseits keine kritischen Metalle enthalten. Allerdings sind zum jetzigen Zeitpunkt nur sehr wenige industrielle Anwendungen von wässrigen Superkondensatoren aufgrund der geringen Energiedichte bekannt. Deshalb soll die nachfolgende Arbeit einen Beitrag leisten, Wege aufzuzeigen, wie man die Energiedichte wässriger Superkondensatoren steigern und später in die industrielle Anwendung transferieren kann. Hierfür wird ein ganzheitlicher Ansatz verfolgt. Es soll sich nicht nur auf einen speziellen einzelnen Teil eines Superkondensators (wie z.B. das Aktivmaterial) konzentriert werden, sondern es wird untersucht, wie man vom Elektrodenmaterial, über alternative Bindermaterialien bis hin zu größeren Potentialfenstern von Elektrolyten, die Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren erhöhen kann. Dabei sind der Fantasie keine Grenzen gesetzt, auch neue Verfahren wie z.B. zur Herstellung von Elektroden sind Teil der Arbeit. Jedoch sollen immer zwei, auf den ersten Blick vielleicht widersprüchliche Punkte im Fokus bleiben, einerseits die Materialien und Ansätze so umweltfreundlich wie möglich zu halten und auf der

anderen Seite, nie die industrielle Anwendung und damit die Wirtschaftlichkeit zu vernachlässigen. Daher wird in dieser Arbeit untersucht, ob mit kommerziell verfügbaren Materialien eine Steigerung der Energiedichte erreicht werden kann. Neben den Materialuntersuchungen sind auch wässrige Elektrolyte Bestandteil der Arbeit. Es sollen Wege aufgezeigt werden, das ESW von wässrigen Elektrolyten zu steigern und auch in einen Gesamtkontext zu setzen, wie sich die Entwicklung der wässrigen Elektrolyte in den letzten Jahren gestaltet hat. Darüber hinaus werden auch verschiedene Ansätze miteinander verglichen und für den Einsatz in Superkondensatoren bewertet, sowie neue Elektrolyte vorgestellt.

## 2 Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt auf. In Kap. 3 werden die theoretischen Grundlagen und die Funktionsweise von Superkondensatoren vorgestellt. Darüber hinaus wird es in diesem Kapitel eine Analyse des Stands der Technik geben, welche Ansätze in der Literatur zur Erhöhung der spez. Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren existieren.

Nachfolgend wird in Kap. 4 die experimentell verwendeten Materialien, sowie die verwendeten Methoden zur Charakterisierung von Superkondensatoren vorgestellt.

Die Ergebnisse der Experimente werden in Kap. 5 präsentiert und diskutiert. Dieses Kapitel entspricht auch dem Hauptteil der Arbeit und ist in drei Abschnitte unterteilt. Kap 5.1 beschäftigt sich mit dem Messaufbau und den Charakterisierungsmethoden von Superkondensatoren. Ein strukturierter Charakterisierungsweg für elektrochemische Kondensatoren wird präsentiert. Ausgangsparameter für wässrige Superkondensatoren werden ebenfalls in Kap. 5.1 vorgestellt, welche dann im weiteren Verlauf der Arbeit verbessert werden sollen. Nachdem der Messaufbau erläutert wurde, schließt sich mit Kap. 5.2, das Kapitel an, welches sich mit der Erhöhung der Energiedichte auf Materialebene beschäftigt. Dieses Kapitel wurde nochmals in zwei Unterabschnitte eingeteilt. In Kap. 5.2.1 werden Materialien für Elektroden untersucht. Hier werden unterschiedliche Aktivmaterialien und Leitadditive für ihren Einsatz in Superkondensatoren charakterisiert. Darüber hinaus werden Bindermaterialien getestet, sowie ein neues Konzept zur Elektrodenherstellung vorgestellt. Im Anschluss an den Materialteil rücken in Kap. 5.2.2 die wässrigen Elektrolyte in den Fokus. Hier wird der Weg von KOH über neutrale Elektrolyte, WIS-Elektrolyten bis hin zu neu entwickelten Mikroemulsionen (ME) beschritten, was einer Steigerung, von geringen hin zu hohen Energiedichten, entspricht.

Abschließend werden die Ergebnisse aus Material- und Elektrolytteil zusammengeführt, um einen neuartigen Superkondensator zu entwickeln.

Eine Zusammenfassung der Arbeit wird unter Kap. 6 gegeben. Einen Ausblick wie es zukünftig mit wässrigen Superkondensatoren weitergehen könnte bzw. wie die nächsten Schritte aussehen sollten, wird in Kap. 7 dargestellt.

### 3 Theorie und Stand der Technik

#### 3.1 Funktionsweise von Superkondensatoren

Elektrochemische Kondensatoren oder Superkondensatoren (engl. Supercapacitor) füllen, wie in Abbildung 1 gezeigt, die Lücke zwischen Batterien und herkömmlichen elektrischen Kondensatoren. Der Begriff „Supercapacitor“ ist dabei noch gar nicht so alt. 1972 produzierte die Firma *Nippon Electric Company (NEC)* den ersten kommerziell erfolgreichen Doppelschichtkondensator. Die Ursprünge gehen aber bis ins Jahr 1745/1746 zurück. Hier entwickelten *Ewald J. G. von Kleist* und *Pieter van Musschenbroek*, den ersten brauchbaren Kondensator, die *Verstärkerflasche* oder *Leidener Flasche*. Sie bestand aus einem mit Silber – oder Zinnfolie umwickelten Glaskrug, der mit Wasser, Alkohol oder Quecksilber gefüllt war und einen blanken Draht als Gegenelektrode nutzte.<sup>[5]</sup> Seit dieser Zeit sind jedoch einige Fortschritte in der Kondensator- bzw. Superkondensatorforschung erzielt worden, die grundsätzliche Funktionsweise hat sich aber nicht geändert. Ein Kondensator zeichnet sich durch zwei zueinander parallel stehende Elektroden aus, welche durch ein nichtleitendes Dielektrikum getrennt werden.<sup>[19,20]</sup> Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes durch eine externe Spannungsquelle kommt es durch einen Potentialunterschied der Elektroden zu einer Ladungstrennung im Dielektrikum, wodurch Energie gespeichert wird. Das Verhältnis aus gespeicherter Ladung  $Q$ , welche bei einer bestimmten Potentialdifferenz  $U$  der beiden Elektroden gespeichert werden kann und der Potentialdifferenz  $U$  wird als Kapazität  $C$  angegeben.<sup>[21]</sup> Die Einheit der Kapazität ist Farad [F]:

$$C = \frac{Q}{\Delta U} \quad (1)$$

Für einen Plattenkondensator lässt sich die Kapazität über die Fläche der polarisierten Elektroden ( $A$ ), den Abstand der Elektroden ( $d$ ) und dem Produkt der Permittivität des Dielektrikums ( $\epsilon_r$ ) und der Permittivität im Vakuum ( $\epsilon_0$ ) bestimmen:<sup>[19,22]</sup>

$$C = \epsilon_0 * \epsilon_r * \frac{A}{d} \quad (2)$$

Anhand dieser Formel wird der Unterschied von Superkondensatoren und herkömmlichen Kondensatoren sehr gut erklärt. Superkondensatoren beeindrucken durch ihre enorm hohe Doppelschichtkapazität von  $1 \text{ F cm}^{-2}$ , wohingegen Metallfilmkondensatoren eine Kapazität von  $10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$  besitzen.<sup>[5]</sup> Grund dafür sind die Materialien, die in Superkondensatoren verwendet werden. Elektroden für Superkondensatoren bestehen aus porösen Kohlenstoffmaterialien (z.B. Aktivkohle), die spez. Oberflächen bis zu  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufweisen und somit eine große Oberfläche  $A$  bieten. Die beiden Elektroden werden durch einen Separator elektrisch getrennt

und als Dielektrikum dient ein ionenleitender Elektrolyt.<sup>[23]</sup> Energie wird mittels Anlagerung von Ionen aus dem Elektrolyten an den polarisierten Elektroden gespeichert, die eine Serienschaltung zweier Doppelschichtkondensatoren bilden. An der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wird die sogenannte Helmholtz-Doppelschicht ausgebildet, was dem elektrochemischen Doppelschichtkondensator den Namen verleiht. Diese Helmholtz-Schicht ist nur einige Nanometer dick, wodurch für Gleichung (2) ein kleines  $d$  erreicht wird und somit zu hohen Kapazitäten führt. Es ergibt sich dann für die Berechnung der Kapazität einer Superkondensatorzelle folgende Gleichung<sup>[24]</sup>,  $C_+$  und  $C_-$  entsprechen dabei der Kapazität an der positiven bzw. negativen Elektrode:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_+} + \frac{1}{C_-} \quad (3)$$

Wie bereits erwähnt werden Superkondensatoren auch Doppelschichtkondensatoren genannt. Diese elektrische Doppelschicht bildet sich beim Eintauchen einer polarisierten Elektrode in einen ionischen Leiter (Elektrolyt) aus, indem sich die entgegengesetzten Ladungsträger an die Oberfläche anlagern. Für die Ausbildung dieser elektrischen Doppelschicht gibt es verschiedene Modelle, die aufeinander aufbauen und in Abbildung 2 abgebildet sind.

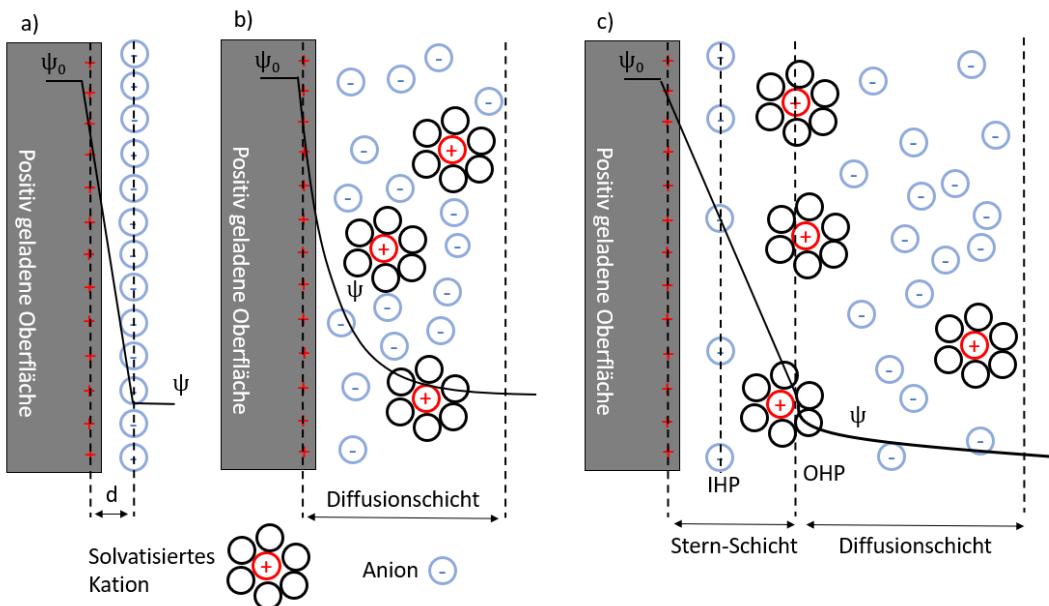


Abbildung 2 Modelle der elektrischen Doppelschicht nach a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman und c) Stern. <sup>[10]</sup>

Das Helmholtz-Modell (Abbildung 2 a) gilt als einfaches dieser Modelle. Es besagt, dass die Ladungen eines polarisierten Leiters von entgegengesetzten geladenen Ionen aus dem Elektrolyten an der Oberfläche des Leiters ausgeglichen werden. Die Dicke dieser nicht beweglichen Helmholtz-Schicht aus Ladungsträgern, ist von der Oberfläche der Elektrode bis

zu den Mittelpunkten der angelagerten Ionen definiert.<sup>[10]</sup> Dieses Modell vernachlässigt allerdings die Diffusion der Ionen in Lösung, sowie die Dipolwechselwirkungen des Lösungsmittels des Elektrolyten mit dem Elektrodenmaterial.<sup>[5,8]</sup> Das zweite, von Gouy-Chapman, postulierte Diffusions-Modell (Abbildung 2 b) berücksichtigt die Diffusion der Ionen in der Nähe der Elektrode. So sind die Ionen von Lösungsmittelmolekülen umgeben und können die Elektrode ohne Hindernisse erreichen. Außerdem fällt das Potential exponentiell mit wachsender Distanz von der Elektrodenoberfläche zum Bulk-Elektrolyten ab. Allerdings ist dieses Modell für Doppelschichten mit einer hohen Konzentration an Ladungsträgern ungeeignet.<sup>[5,8,10]</sup> Einen Schritt weiter geht das Stern-Modell (Abbildung 2 c) und führt neben der Diffusionsschicht und dem Bulk-Elektrolyten, die Stern-Schicht ein. Diese besteht aus innerer Helmholtz-Ebene (IHP) und äußerer Helmholtz-Ebene (OHP). Innerhalb der IHP lagern sich Ionen an die polarisierte Elektrode an, die ganz oder teilweise ihre Solvat-Hülle abgestreift haben. Die Dicke der IHP ist der Abstand von der Elektrodenoberfläche bis zum Zentrum des Ions. Die OHP wird als der Abstand vom Mittelpunkt der noch komplett solvatisierten Ionen zur Oberfläche der polarisierten Elektrode festgelegt. Weiter wird in diesem Modell die hydrodynamische Bewegung von Ionen innerhalb der Diffusionsschicht berücksichtigt.<sup>[5,8,10]</sup> Die in der Doppelschicht eines Superkondensators gespeicherte spez. Energie ( $E_{SP}$ ) wird durch Gleichung (4) berechnet:<sup>[25]</sup>

$$E_{SP} = \frac{1}{2} * C * U^2 \quad (4)$$

Das bedeutet, dass die Energie einerseits durch Erhöhung der spez. Kapazität (C) des Superkondensators gesteigert werden kann, aber auch durch höhere angelegte Spannungen (U). Diese sind allerdings nicht unendlich ausdehnbar, da sie von der elektrochemischen Stabilität des Elektrolyten abhängig ist. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich elektrochemische Energiespeicher in ihrem Mechanismus zur Ladungsspeicherung. Batterien und Superkondensatoren lassen sich relativ gut anhand ihrer zyklischen Voltammogramme (CVs) und ihrer galvanostatischen Lade-/Entladekurven (GCD) unterscheiden. Abbildung 3 a und b (rechts) zeigt das CV und GCD-Kurven einer Batterie. Das CV zeigt scharfe Redox-Peaks, welche die faraday'schen Reaktionen an den Elektroden indizieren. Die GCD-Kurven zeichnen sich durch ein ausgeprägtes Plateau aus, welches ebenfalls den Elektronenübergang zwischen Elektrode und Elektrolyt signalisiert. Die CVs von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLCs) in Abbildung 3 a haben die Gestalt eines symmetrischen Rechtecks ohne erkennbare Redox-Peaks. Das bedeutet, dass die Ladungsspeicherung rein physikalisch, also kapazitiv, stattfindet. Die Lade-/Entladekurven von EDLCs (Abbildung 3 b links) haben einen linearen Potentialverlauf und stellen

symmetrische Dreiecke dar, die keine Plateaus aufweisen.<sup>[24,26]</sup> Als pseudokapazitive Materialien sind nur zwei Metalloxide, nämlich RuO<sub>2</sub> und MnO<sub>2</sub>, bekannt.<sup>[21,27–29]</sup>

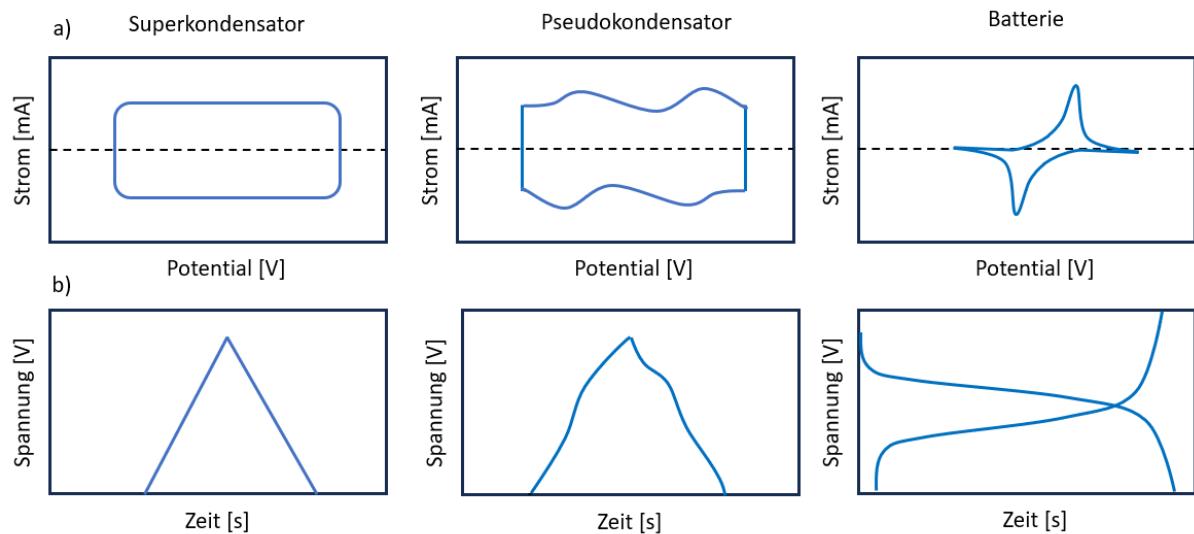


Abbildung 3 Vergleich typischer CVs und galvanostatischer Lade-/Entladekurven von elektrochemischen Energiespeichern.<sup>[30]</sup>

Pseudokapazität zeichnet sich durch schnelle, hoch reversible faraday'sche Reaktionen an der Elektrodenoberfläche aus. Diese Prozesse zeigen (quasi) rechteckige CVs und (quasi) lineare und dreieckige GCD-Kurven (Abbildung 3 a und b mitte).<sup>[10,26,31,32]</sup> Ähnlich den verschiedenartigen elektrochemischen Energiespeicher, lassen sich auch Superkondensatoren aufgrund ihrer Bauart in unterschiedliche Kategorien unterteilen. Diese Einteilung ist Abbildung 4 zu entnehmen.

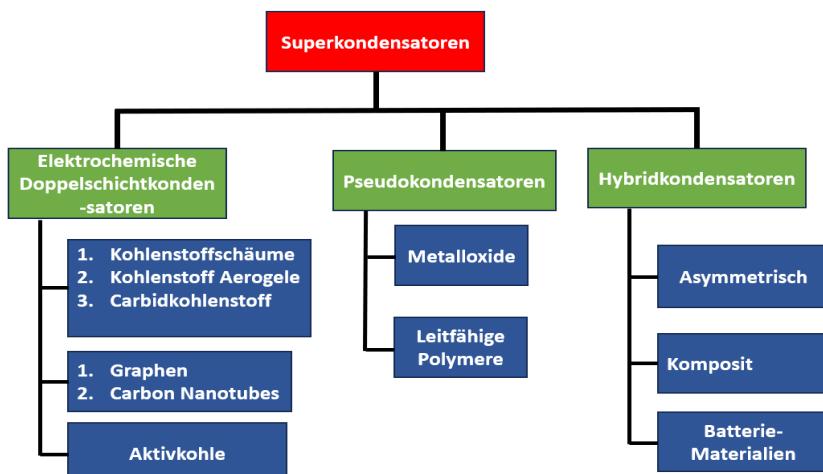


Abbildung 4 Einteilung von verschiedenen Superkondensator-Typen.<sup>[32]</sup>

Superkondensatoren lassen sich nach Aufbau und Speichermechanismus in drei Unterkategorien einteilen. Sie werden in klassische elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, Pseudokondensatoren und Hybridkondensatoren eingeteilt. Bei den EDLCs werden meistens unterschiedliche Arten von Kohlenstoffen (Aktivkohle, Graphen, Carbon-Nanotubes; etc.) als Aktivmaterial verwendet. Die Ladungsspeicherung erfolgt hier ausschließlich physikalisch, also kapazitiv, durch die Anlagerung der Ionen aus dem Elektrolyten in den Poren der Elektrode. Pseudokondensatoren bestehen meist aus Metalloxiden ( $MnO_2$  oder  $RuO_2$ ) oder auch leitfähigen Polymeren.<sup>[30,33]</sup> Hier sind vor allem schnelle und hoch reversible Redoxreaktionen beteiligt. Die dritte Gruppe wird von Hybridkondensatoren gebildet. Grundsätzlich gilt für asymmetrische Kondensatoren, dass sich die beiden Elektroden in Masse, Material, oder Speichermechanismus unterscheiden. Als asymmetrische Kondensatoren gelten sowohl Fabrikate, die unterschiedliche Aktivmaterialien in den beiden Elektroden verwenden, als auch verschieden schwere oder große Elektroden aus dem gleichen Material bzw. identische Elektroden, die sich aufgrund von Redox-Elektrolyten, unterschiedlich verhalten.<sup>[34]</sup> Weiter kommen hier auch Komposite, also Materialmixturen, oder auch Materialien, die ebenfalls in Batterien zu finden sind, zum Einsatz.

Diese Vielfalt an verschiedenen Arten von Superkondensatoren finden auch in der realen Welt ihren Einsatz. Immer dort, wo eine hohe Leistungsdichte, viele Lade-/Entladezyklen oder eine hohe Lebensdauer benötigt werden, sind Superkondensatoren eine gute Wahl.<sup>[35]</sup> Um eine unterbrechungsfreie Stromversorgung (USV) für kritische Infrastruktur bereitzustellen, wird zunehmend auf Superkondensatoren zurückgegriffen. Den gepulsten Strömen, die bei einer Stromunterbrechung von Nöten sind, sind Batterien nur schwer gewachsen, was zu einer Verkürzung der Lebensdauer des Energiespeichers führen würde. Daher bietet hier der Einsatz von Superkondensatoren einen Vorteil.<sup>[19]</sup> Neben dieser Anwendung, sowie der Stabilisierung von Fluktuationen im Stromnetz, spielt die Elektro-Mobilität eine große Rolle. So können E-Fahrzeuge hybridisiert betrieben werden, d.h. sie besitzen sowohl eine Batterie als auch Superkondensatoren für die Energiespeicherung bzw. Energiebereitstellung.<sup>[36]</sup> Vorgänge, die viel Leistung erfordern, z.B. das Beschleunigen, können von Superkondensatoren übernommen werden, wohingegen für das Zurücklegen einer großen Distanz bei konstanter Geschwindigkeit die Energie aus der Batterie genutzt wird. Dadurch dass diese Leistungsspitzen, wie das Beschleunigen, von Superkondensatoren übernommen werden, wird somit die Lebensdauer und Reichweite der Batterie verlängert. Zusätzlich kann Bremsenergie durch Rekuperation zum Wiederaufladen der Superkondensatoren genutzt werden.<sup>[37]</sup> Darüber hinaus werden Superkondensatoren auch im öffentlichen Nahverkehr eingesetzt. In der australischen Stadt *Newcastle* fährt die dortige Tramlinie mit Superkondensatoren und spart dort, die für Tram-Bahnen üblichen Oberleitungen ein.<sup>[38]</sup> Auch in Bussen und Lastkraftwagen finden Superkondensatoren mittlerweile Anwendung, mit deren

Hilfe zw. 5 – 15 % des totalen Kraftstoffverbrauchs eingespart werden können. Außerdem arbeiten Superkondensatoren in einem großen Temperaturbereich von -40°C bis +65°C, was besonders für die Anwendung im Schwerlastverkehr von Bedeutung ist.<sup>[39]</sup>

Grundsätzlich finden Superkondensatoren in verschiedensten Bereichen Anwendung. So sind sie in Windrädern, Straßenlampen und elektrischen Schraubenziehern zu finden. Auch in Militärequipment sind Superkondensatoren verbaut, ob in Radarantennen, oder als Starthilfen für schwere Fahrzeuge, überall dort wo hohe spezifische Leistungen erbracht werden müssen, eignen sich Superkondensatoren als Energiespeicher.<sup>[35]</sup>

## 3.2 Materialien für die Elektrode

Das Herzstück eines Superkondensators ist die Elektrode. Diese besteht in der Regel aus drei Komponenten, dem Aktivmaterial, einem Leitadditiv zur Verbesserung der Leitfähigkeit der Elektrode und einem Binder, der einerseits die Elektrode zusammenhält und für die Haftung der Elektrodenmaterialien auf dem Ableitermaterial (z.B. Metallfolien und Metallschäume) sorgt. Als Aktivmaterial hat sich vor allem Kohlenstoff als das Material der Wahl durchgesetzt. Eine Kohlenstoff-Elektrode kommt der ideal polarisierbaren Elektrode sehr nahe und garantiert keinen Stromfluss an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.<sup>[5]</sup> Außerdem bietet Kohlenstoff durch seine verschiedenen Allotrope (wie z.B. Diamant, Grafit, Fulleren oder *Carbon Nanotubes* (CNTs))<sup>[40]</sup> eine Vielzahl an möglichen Materialien, die für den Einsatz in Energiespeichern in Frage kommen. Darüber hinaus sind neben Kohlenstoffallotropen Metalloxide wie RuO<sub>2</sub><sup>[41]</sup>, MnO<sub>2</sub><sup>[42]</sup> oder Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[43]</sup> als Aktivmaterial in Superkondensatoren zu finden, oder auch leitfähige Polymere wie Polyanilin<sup>[44]</sup> oder Polythiophen<sup>[45]</sup>. Das im Moment meistverwendete Aktivmaterial in Superkondensatoren ist Aktivkohle.

### 3.2.1 Aktivkohle

Wie bereits erwähnt, sind Aktivkohle-Materialien in Energiespeichern weit verbreitet. Grund dafür ist eine große spez. Oberfläche, eine gute elektrische Leitfähigkeit, erschwingliche Kosten und eine hohe Verfügbarkeit. Für die Herstellung der Aktivkohlen gibt es verschiedene Ausgangsstoffe, wie Kohle, Nusschalen, Holz oder auch Küchenabfällen. *Tarimo et. al* zeigte, dass mit der Karbonisierung von Hähnchenknochen Aktivkohlen für Hochleistungselektroden erzeugt wurden.<sup>[46]</sup> Präkursoren werden entweder physikalisch oder chemisch zu Aktivkohlen umgewandelt. Bei dem physikalischen Verfahren handelt es sich um eine thermische Aktivierung, die bei 700 – 1200 °C stattfindet und die gewünschte Porosität wird mittels Reduktions- oder Oxidationsmittel (Luft, CO<sub>2</sub> oder Dampf) kreiert. Temperaturen von 400 °C – 700 °C werden in der chemischen Aktivierung unter Verwendung von KOH, Metallchloriden oder Hydroxiden genutzt. Mit diesen beiden Verfahren können Aktivkohlen mit einer spez.

Oberfläche von bis zu  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  hergestellt werden.<sup>[47]</sup> Eine hohe spez. Oberfläche der Aktivmaterialien für Superkondensatoren ist wichtig, allerdings wurde auch gezeigt, dass eine geeignete Porenverteilung innerhalb der Struktur der verwendeten Materialien essentiell ist.<sup>[48,49]</sup> Poren werden je nach Größe in Mikro- ( $< 2 \text{ nm}$ ), Meso- ( $2 - 50 \text{ nm}$ ) und Makroporen ( $< 50 \text{ nm}$ ) eingeteilt.<sup>[50]</sup> So gibt es keine unmittelbare Abhängigkeit, die besagt, dass eine hohe spez. Oberfläche auch direkt in einer hohen spez. Kapazität eines Superkondensators resultiert. Allerdings sind auch zu enge oder zu kleine Poren nicht zielführend, da sie für die Ionen des Elektrolyten nicht erreichbar und folglich für die Ladungsspeicherung irrelevant sind.<sup>[51]</sup> Daher sollte die Porengrößenverteilung des Aktivmaterials auf die Ionengröße des Elektrolyten abgestimmt sein, dies wurde von *Guo et. al* präsentiert. Hier wurde mit einer Aktivkohle, die lediglich eine spez. Oberfläche von  $1300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufwies, eine spez. Kapazität von  $210 \text{ F g}^{-1}$  im Wässrigen erzielt. Die Porengrößen wurden mittels KOH und NaOH optimiert.<sup>[52]</sup> Sowohl Mikro- also auch Mesoporen sind von enormer Bedeutung. So erhöhen enge Poren die spez. Oberfläche und Energiedichten, wohingegen weite Poren hohe Ströme ermöglichen und sozusagen als „Autobahnen“ für Ionen bei hohen Strömen dienen.<sup>[5]</sup> Eine immer weitere Erhöhung der spez. Oberfläche von Aktivmaterialien hätte keine positiven Auswirkungen auf die Anwendung in Energiespeichern. Das Material würde lediglich poröser werden, was eine Beeinträchtigung der Leitfähigkeit zur Folge hätte. Des Weiteren würde auch die aktive Oberfläche zunehmen, was Nebenreaktionen oder Degradationsprozesse begünstigen würde.<sup>[47]</sup> Zu erwünschten Nebenreaktionen kommt es durch bei der Aktivierung entstandener funktioneller Gruppen, wie z.B. Carbonyl-, Carboxyl- oder Chinongruppen. Diese verbessern durch Pseudokapazität die spez. Kapazität des Superkondensators, begünstigen aber auch die Benetzbarkeit der Elektrode im Fall eines wässrigen Elektrolyten. Generell werden für Aktivkohlen in wässrigen Elektrolyten spez. Kapazitäten von  $100 - 200 \text{ F g}^{-1}$  erzielt. Die spez. Kapazitäten in organischen Medien, sind aufgrund der kleineren solvatisierten Ionen wässriger Elektrolyte und der höheren Dielektrizitätskonstante von organischen Elektrolyten, mit  $50 - 150 \text{ F g}^{-1}$  etwas geringer.<sup>[5]</sup> *An et. al* synthetisierte mittels Ultraschall-Sprüh-Pyrolyse Aktivkohlesphären, die eine spez. Kapazität von  $209 \text{ F g}^{-1}$  bei  $0,5 \text{ mA g}^{-1}$  in 6 M KOH erreichten.<sup>[53]</sup>

In letzter Zeit wird die additive Fertigung immer populärer und macht auch vor den Energiespeichern nicht Halt. Die Idee besteht darin, dass Elektroden für Superkondensatoren aus dem 3D-Drucker stammen und somit perfekt auf ihre Anforderungen eingestellt werden können. Dieses Themenfeld steht erst am Anfang und es wurde vor allem Graphen als Aktivmaterial verwendet. Durch den Ansatz der additiven Fertigung werden bei der Elektrodenproduktion Binder und große Mengen an Lösemittel obsolet. Ein weiterer positiver Aspekt der additiven Fertigung ist, dass die gesamte Elektrode aus Aktivmaterial besteht.<sup>[54]</sup> *Li et al.* verwendete Aktivkohle für additiv gefertigten Elektroden als Aktivmaterial. Zusätzlich

verwendete man *reduced Graphene Oxide (rGO)* Blätter als Binder und CNTs als Leitadditiv. Damit konnten hervorragende volumetrischen Kapazitäten erreicht werden.<sup>[54,55]</sup>

### 3.2.2 Graphen

2010 wurde für die Entdeckung des vielversprechenden Materials Graphen der Nobelpreis verliehen.<sup>[56]</sup> Graphen ist ein Allotrop des Kohlenstoffs, eine zweidimensionale einatomige Schicht, bestehend aus  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen, angeordnet in einem bienenwabenförmigen Sechseck.<sup>[57]</sup> Dieses neu entdeckte Material beeindruckte mit einer hohen Wärme- und elektrischen Leitfähigkeit, einer hohen mechanischen Festigkeit und chemischen Stabilität.<sup>[58-61]</sup> Darüber hinaus wurde diesem Material eine theoretische spez. Oberfläche von  $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und eine theoretische spez. Kapazität in Superkondensatoren von  $550 \text{ F g}^{-1}$  vorhergesagt.<sup>[61,62]</sup> Leider wurden diese vielversprechenden theoretischen Werte bisher in der Praxis nicht erreicht. Problematisch bei der Anwendung von Graphen-Materialien ist vor allem, dass die einzelnen Graphen-Schichten durch die  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen wieder „zusammenkleben“ und durch van-der-Waals-Kräfte Ionen begrenzten Zugang zur Oberfläche haben. Daher beschränkt sich die aktuell ermittelte spez. Kapazität auf  $135 \text{ F g}^{-1}$  in wässrigen und  $99 \text{ F g}^{-1}$  in organischen Elektrolyten.<sup>[62,63]</sup> *Kauling et. al* untersuchte kommerziell verfügbare Graphen-Materialien von 60 verschiedenen Produzenten. Die Arbeit kam zu dem Schluss, dass auf dem kommerziellen Markt fast keine qualitativ hochwertigen Graphen-Pulver erhältlich sind. Meist wiesen die Partikel zehn oder mehr Graphen-Schichten auf. Bei dieser Anzahl an „zusammenklebenden“ Schichten ist jedoch nicht mehr von Graphen die Sprache, sondern die Partikel zeigen grafitartige Eigenschaften und damit andere elektrochemischen Eigenschaften als erwünscht oder vorhergesagt.<sup>[64]</sup>

Die Herstellung großflächiger Graphen-Schichten gelingt über die chemische Gasphasenabscheidung, welche Kohlenwasserstoff als Kohlenstoffquelle nutzt.<sup>[64]</sup> Ebenfalls kann Graphen im Labormaßstab durch die Oxidation von Grafit zu *Graphene Oxide (GO)* synthetisiert werden. Durch anschließende schnelle thermische Expansion des *Graphene Oxides*, entsteht das erwünschte Graphen.<sup>[65]</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Graphen ist die Flüssig-Phasen-Abschälung von Grafit im organischen Lösemittel N-Methyl-Pyrrolidon (NMP). Dies ist möglich, weil das voneinander Ablösen der einzelnen Graphen-Schichten durch die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Graphen-Schicht begünstigt wird.<sup>[66]</sup> Neben den oben erwähnten Ursachen, sind vor allem die eingeschränkten Möglichkeiten zur Massenproduktion von hochwertigem Graphen im Moment der Grund dafür, weshalb Graphen nur selten als Aktivmaterial in kommerziellen Energiespeichern eingesetzt wird.<sup>[67]</sup> Dennoch gibt es in der Literatur einige Erfolge zu vermelden. So entwickelte *Wang et. al* ein Graphen/Polyanilin-Komposit mit dem spez. Kapazitäten um  $233 \text{ F g}^{-1}$  erreicht

wurden.<sup>[68]</sup> Um das *Restacking* der einzelnen Graphen-Schichten zu verhindern, ordnete *Miller et. al* Nanoblätter aus Graphen mittels Radiofrequenz (RF) plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung in vertikaler Richtung an.<sup>[69]</sup> *Yu et. al* versuchte mittels Platzhalter zwischen den einzelnen Graphen-Schichten, das *Restacking* zu unterbinden. So wurde Diethylenglykol zwischen die Schichten eingebacht. Das Ergebnis war eine herausragende Ratenleistung mit einer hohen spez. Kapazität von 182,3 F g<sup>-1</sup> bei einer sehr hohen Stromdichte von 20 A g<sup>-1</sup>.<sup>[70]</sup>

### 3.2.3 Binder

Wie eingangs des Kapitels beschrieben, ist ein Binder nötig, um die Bestandteile einer Elektrode zusammenzuhalten. Des Weiteren sorgt der Binder dafür, dass Aktivmaterial und metallische Ableiterfolie miteinander verbunden sind. Das Bindermaterial sollte chemisch und elektrochemisch in dem jeweiligen Medium stabil sein. Zusätzlich sollte ein Binder einige weitere Voraussetzungen erfüllen. Die Komponenten der Elektrode sollten auf der zu beschichteten Metallfolie eine einheitliche kompakte Schicht ergeben, darüber hinaus temperaturstabil, mechanisch stabil und im besten Fall umweltverträglich sein.<sup>[71]</sup> Für wässrige Systeme werden meist PTFE oder PVDF verwendet.<sup>[72]</sup> Der Binderanteil innerhalb der Elektrode beträgt 5 – 10 Gew. %. Durch das Einbringen des Binders, welcher meist ein nichtleitfähiges Polymer ist, steigt auch der Widerstand der Elektrode an, was zu geringeren Leistungsdaten eines Superkondensators führt.<sup>[73]</sup> Neben der Leitfähigkeit, senken Binder durch ihre Anwesenheit die Porosität der Elektrode verglichen mit dem reinen Pulver des Aktivmaterials. So konnte *Abbas et. al* nachweisen, dass PVDF mehr Poren blockiert als PTFE und somit mit PVDF geringere Kapazitäten erreicht werden.<sup>[74]</sup> Nicht nur deswegen lohnt es sich nach weiteren Alternativen für Bindermaterialien zu suchen. Denn PTFE und PVDF gehören zu den sogenannten Per- oder Polyfluoroalkyl-Substanzen (PFAS), welche sich in der Natur anreichern und nur schwer wieder abbauen. Daher stellen sie ein Problem für die Umwelt dar.<sup>[75–77]</sup> *Böckenfeld et. al* benutzte Binder aus Natriumcarboxymethylzellulose (CMC) und natürlicher Zellulose. Diese Alternativen verhielten sich in ähnlicher Weise wie die herkömmlichen Binder, die Fluor enthalten.<sup>[78]</sup> Eine Mischung aus Guarkernmehl und Kartoffelstärke (1:3), die durch *Ruschhaupt et. al* vorgestellt wurde, ermöglichte eine bessere Adhäsion als CMC bei vergleichbaren elektrochemischen Resultaten.<sup>[71]</sup> Das zeigt, dass es eine Vielzahl an Alternativen für PFAS als Binder gibt, diese aber noch weiter erforscht und auch entdeckt werden müssen.

### 3.2.4 Leitadditive

Um die Leitfähigkeit in Elektroden für Energiespeicher zu verbessern, kommen meist sogenannte Leitfähigkeitsadditive zum Einsatz. Diese Rußpartikel werden in einem Anteil von

etwa 5 Gew. % beigemischt. Mögliche Materialien sind Acetylenruß (engl. *acetylene black*), mesoporöser Ruß (engl. *Ketjen Black*) oder auch Kohlenstoffnanoröhrchen (engl. *carbon nanotubes* (CNTs)). Die Partikel dieser Leitadditive sollen 10 – 1000-fach kleiner sein als die Partikel des Aktivmaterials der Elektrode.<sup>[5,79]</sup> Die Partikel des Additives ordnen sich in den Hohlräumen zwischen den größeren Partikeln des Aktivmaterials an und bilden dort ein leitfähiges Netzwerk aus. Dafür muss die Konzentration des Leitadditivs eine gewisse Perkolationsgrenze überschreiten.<sup>[80,81]</sup> Durch eine Zugabe von 5 Gew. % *acetylene black* erhält man die besten Ergebnisse in wässrigen Superkondensatoren. Das *acetylene black* bildet große Agglomerate, die sich in den Leerstellen zwischen den Aktivkohlepartikeln anlagern.<sup>[82]</sup> Die Zugabe von Leitadditiven kann aber auch nachteilig sein, da bei zu hohen Konzentrationen des Leitadditivs der Ionentransfer des Elektrolyten behindert wird.<sup>[83]</sup> *Weingarth et. al* ermittelte, dass bei einer Zugabe von 5 Gew. % eines Leitadditivs der innere Widerstand (ESR) um 30 % sinkt.<sup>[80]</sup> *Jäckel et. al* demonstrierte, dass eine Senkung des Widerstands durch eine höhere Menge an Leitadditiv nicht unbedingt in besseren elektrochemischen Resultaten endet. Speziell bei niedrigen Strömen wurden für Elektroden mit Leitadditiv geringere spez. Kapazitäten bestimmt als für Elektroden ohne Leitadditiv, da die Leitadditive meist kleinere spez. Oberflächen aufweisen und somit zu einer Verringerung der spez. Oberfläche der Elektrode führen. Allerdings konnte mit Zugabe von Leitadditiven für eine Stromstärke von 10 A g<sup>-1</sup> die Ratenperformance um 20 % verbessert werden. Die hierfür benötigte Konzentration des Leitadditivs liegt zw. 2,5 und 5 Gew. %. Allerdings ist es erwähnenswert, dass die Lebensdauer dieser Komposit-Elektroden geringer ist als die von reinen Aktivkohle-Elektroden bzw. reinen Leitadditiv-Elektroden. Hervorgerufen wurde dieses Phänomen durch die unterschiedliche Oberflächenstruktur von Aktivkohle und Leitadditiv.<sup>[79]</sup> Auch in diesem Bereich müssen die Materialien optimal aufeinander abgestimmt sein, damit man einen maximal positiven Effekt der jeweiligen Bestandteile erzielen kann.

### 3.3 Elektrolyte

Der Elektrolyt eines Superkondensator, bestehend aus Leitsalz und Lösemittel, ist von größter Bedeutung.<sup>[84]</sup> Er legt die charakteristischen Eigenschaften des Energiespeichers fest, wie zum Beispiel die Zellspannung. So sind die Anforderungen an einen Elektrolyten für elektrochemische Kondensatoren, eine hohe ionische Leitfähigkeit und ein großes elektrochemisches Potentialfenster, welches einen sehr großen Einfluss auf die spez. Energiedichte hat.<sup>[8]</sup> Darüber hinaus sollten Elektrolyte geringe Kosten, Umweltverträglichkeit, Sicherheit im Betrieb und keine Toxizität aufweisen. Bei elektrochemischen Kondensatoren teilt man die Elektrolyte vor allem in drei Klassen ein, wässrige und organische Elektrolyte, sowie ionische Liquide. Diese erwähnten Elektrolyte unterscheiden sich in Kosten, Sicherheit,

ESW und werden im Folgenden vorgestellt. In Tabelle 2 sind einige Eigenschaften der hier vorgestellten Elektrolyten zusammengefasst.

*Tabelle 2 Vergleich von Eigenschaften wässriger, organischer und ionischer Liquide als Elektrolyte in Superkondensatoren.<sup>[85]</sup>*

	Wässrig	Organisch	Ionische Liquide
ESW [V]	0,2 - 2	2,5 - 2,8	3,5 - 4,5
Ionische Leitfähigkeit	Hoch	Mittel	Gering
Flammbarkeit	Keine	Hoch	Mittel
Toxizität	Keine	Hoch	Gering
Flüchtigkeit	Mittel	Hoch	Gering
Chemische /thermische Stabilität	Mittel	Gering	Hoch
Kosten	Gering	Mittel	Hoch

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, dass ionische Liquide und organische Elektrolyte hohe ESWs und damit eine hohe Energiedichte ermöglichen. Das ist auch der Grund, wieso organische Elektrolyte den kommerziellen Markt dominieren. Nachteile in Sachen Sicherheit, Toxizität, sowie Umweltfreundlichkeit, hohe Kosten und eine niedrige Leitfähigkeit sind allerdings für organische Elektrolyte zu erwähnen. Deshalb werden auch wässrige Elektrolyte immer interessanter, da diese kostengünstig, sicher und umweltfreundlich sind.<sup>[85]</sup> Eine Zusammenfassung verschiedener in der Literatur verwendeter Elektrolyte für Superkondensatoren ist in Anhang 1 zu finden.

### 3.3.1 Organische Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten

Wie in Tabelle 2 bereits dargestellt, ermöglichen organische Elektrolyte Zellspannungen von bis zu 2,8 V und damit hohe spez. Energiedichten. Häufig wird für organische Elektrolyte Tetraethylammonium Tetrafluoroborat (TEABF<sub>4</sub>) als Leitsalz verwendet, welches entweder in Acetonitril (ACN) oder Propylencarbonat (PC) gelöst wird.<sup>[86]</sup> Dabei ermöglicht die Verwendung von ACN als Lösemittel geringere interne Widerstände in Superkondensatoren als PC.<sup>[87]</sup> Allerdings ist ACN sehr giftig, umweltschädlich und gefährlich, sodass der Einsatz von ACN in

Japan verboten wurde.<sup>[8,88]</sup> Versuche die in organischen Superkondensatoren angelegte Spannung auf über 3,0 V zu erhöhen, stellten sich als sehr anspruchsvoll heraus. Hier ist vor allem die Bildung von Carbonaten und Gasentwicklung ( $H_2$  und  $CO_2$ ) bei hohen Zellspannungen als problematisch zu bezeichnen.<sup>[8,89]</sup> Um diese hohen Zellspannungen von etwa 2,8 V zu erreichen, dürfen organische Elektrolyte einen Wasseranteil von 3 – 5 ppm nicht überschreiten.<sup>[90]</sup> Aus diesem Grund ist die Handhabbarkeit neben den oben genannten Aspekten ein weiterer Nachteil für organische Elektrolyte. Nichtsdestotrotz sind organische Elektrolyte bzw. Superkondensatoren wegen ihrer hohe spez. Energiedichten weiterhin attraktiv. *Rani et. al* verwendete ein aus Maishülsen hergestelltes Aktivmaterial in 1 M TEABF<sub>4</sub> in ACN und realisierte damit eine spez. Energiedichte von 20 Wh kg<sup>-1</sup>.<sup>[91]</sup> Mit mesoporösen Kohlenstoffflocken aus der Kapokfrucht erzielte *Zou et. al* 33,8 Wh kg<sup>-1</sup> in TEABF<sub>4</sub>/PC.<sup>[92]</sup>

Um die Zellspannung auf über 3,0 V zu erhöhen, wurden in letzter Zeit ionische Liquide/Flüssigkeiten immer populärer. Diese Elektrolyte sind bei Raumtemperatur geschmolzene Salze und bestehen aus einem sperrigen unsymmetrischen Kation und einem anorganischen oder organischen Anion, welches nur schwach koordinierend wirkt.<sup>[5,8]</sup> Ionische Flüssigkeiten gelten wegen ihrer geringen Entflammbarkeit, ihrem geringen Dampfdruck und ihrer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit als „grüne nachhaltige Flüssigkeiten“.<sup>[8]</sup> Außerdem sind sie hydrophob, was für die Benetzung von hydrophoben Aktivmaterialien wie Aktivkohle von Vorteil ist.<sup>[93]</sup> Der enorm hohe Preis, die hohe Viskosität und die geringe Leitfähigkeit verhindern den Durchbruch in der Kondensatoranwendung bis heute.<sup>[5,8,94]</sup> Darüber hinaus müssen diese Elektrolyte frei von Wasser sein bzw. sollten nur einen geringen Anteil (10 – 20 ppm) enthalten, da enthaltenes Wasser die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten stark beeinflusst.<sup>[8]</sup> Grundsätzlich unterscheidet man zwei Gruppen von ionischen Flüssigkeiten. Einmal ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium-Kation und auf der anderen Seite ionische Liquide mit ein Pyrrolidinium-Kation.<sup>[8]</sup> Salze mit Pyrrolidinium-Kationen erreichen in Superkondensatoren Zellspannungen von 3,5 – 3,7 V, während Imidazolium-Kationen nur 3,0 – 3,5 V Zellspannung ermöglichen.<sup>[8,95]</sup> Mit Imidazolium Tetra-Fluoroborat (EMIMBF<sub>4</sub>) wurde von *Boujibar et. al* ein Superkondensator mit einer Zellspannung von 3,5 V und eine spez. Energiedichte von 82,93 Wh kg<sup>-1</sup> publiziert.<sup>[96]</sup>

### 3.3.2 Wässrige Elektrolyte

Wie ebenfalls in Tabelle 2 aufgezeigt wurde, sind wässrige Elektrolyte eine vielversprechende Alternative für die Anwendung in Superkondensatoren. Neben einer hohen Leitfähigkeit, einer einfachen Handhabung und ihrer Umweltfreundlichkeit weisen wässrige Superkondensatoren auch eine hohe Wirtschaftlichkeit auf. Lediglich die niedrige Energiedichte von wässrigen Elektrolyten, hervorgerufen durch das geringe ESW von Wasser, welches bei 1,23 V liegt,

wirkt sich nachteilig auf deren Einsatz in kommerziellen Energiespeichern aus.<sup>[5,8,84,97]</sup> Bei der Zersetzung von Wasser (Gleichung (5)) kommt es an der positiven Elektrode zu Sauerstoffentwicklung (Gleichung (6)) und an der negativen Elektrode zu Wasserstoffentwicklung (Gleichung (7)):



Zu Beginn der Kondensatorforschung wurden vor allem saure oder alkalische Elektrolyte vor allem wegen ihrer hohen Leitfähigkeit eingesetzt. So zeigen bei 25°C 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 6 M KOH eine Leitfähigkeit von 0,8 bzw. 0,6 S cm<sup>-1</sup>.<sup>[84]</sup> Aufgrund dieser sehr hohen Leitfähigkeit erreicht man mit wässrigen Elektrolyten in Vergleich zu organischen Elektrolyten höhere spez. Kapazitäten.<sup>[98]</sup> *Yu et. al* verglich die Parameter eines wässrigen (6 M KOH) und eines organischen Superkondensator (1 M TEABF<sub>4</sub>) miteinander. Der wässrige Energiespeicher mit 205 F g<sup>-1</sup> übertraf den Superkondensator mit organischen Elektrolyten, der eine spez. Kapazität von 173 F g<sup>-1</sup> lieferte. Dieses Ergebnis spricht zunächst für wässrige Elektrolyte, allerdings wird das Problem der wässrigen Elektrolyte ersichtlich, wenn die Energiedichten der beiden Energiespeicher betrachtet werden. Der organische Superkondensator ist mit 32,2 Wh kg<sup>-1</sup> seinem wässrigen Konkurrenten (~ 5 Wh kg<sup>-1</sup>) deutlich überlegen.<sup>[99]</sup> Dies offenbart, dass das ESW von wässrigen Elektrolyten für Superkondensatoren deutlich gesteigert werden muss. Denn während der wässrige Energiespeicher bei 1,0 V Zellspannung betrieben wurde, konnte an den organischen Superkondensator eine Betriebsspannung von 2,4 V angelegt werden, was die enorme spez. Energiedichte zur Folge hatte.<sup>[99]</sup>

### 3.3.2.1 Neutrale Elektrolyte

Um die Zellspannung von wässrigen Superkondensatoren über das ESW von Wasser zu erhöhen, gelten zunächst neutrale Elektrolyte als vielversprechend. *Demarconnay et. al* demonstrierte mit einer 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung in einem symmetrischen Kohlenstoff-Superkondensator eine mögliche Zellspannung von 1,6 V.<sup>[100]</sup> Dies bedeutete einen enormen Fortschritt für wässrige Elektrolyte. Ursache für die Erhöhung der Zellspannung durch neutrale Elektrolyte ist eine plötzliche Verschiebung des pH-Wertes in den Poren der negativen Kohlenstoffelektrode. Da ein kleiner Teil der dort anwesenden Wassermolekülen, während der Polarisation der Elektrode zu OH<sup>-</sup> reduziert wird, wird lokal in den Poren ein alkalischer pH-Wert erreicht (höher als 10 an der Elektrodenoberfläche), was laut Nernst-Gleichung

(Gleichung (8) und (9)) zu einer höheren Überspannung für die Wasserstoffentwicklung führt und somit das Potentialfenster vergrößert und in Richtung negativere Potentiale verschiebt.<sup>[101]</sup>

$$E_{Ox} = 1,23 \text{ V} - 0,059 \text{ V} * pH \quad (8)$$

$$E_{red} = -0,059 \text{ V} * pH \quad (9)$$

Bei Betrachtung der Einzelpotentiale der Elektroden wurde erkannt, dass in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die positive Elektrode ihr Stabilitätslimit (E<sub>Ox</sub>) vor dem der negativen Elektrode erreichte.<sup>[100]</sup> Darüber hinaus wurden Edelstahlkomponenten der Messzelle bzw. metallische Ableiterfolien von neutralen Elektrolyten, vor allem an der positiven Seite, korrosiv angegriffen. Die daraus resultierenden Zersetzungspprodukte beeinflussen das Verhalten des Superkondensators negativ.<sup>[102,103]</sup> Um die Korrosion bzw. die Oxidation der positiven Elektrode zu verhindern, gab Abbas *et. al* 0,1M Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> zu 1 M Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.<sup>[103]</sup> Das anwesende Molybdat-Ion sorgt dafür, dass das Potential der positiven Elektrode unter E<sub>Ox</sub> sinkt und somit die Oxidation der Elektrode bzw. der korrosive Angriff der metallischen Komponenten eingedämmt wird. Darüber hinaus trägt das MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> durch seine Pseudokapazität zur Erhöhung der spez. Kapazität bei.<sup>[103]</sup> Einen anderen Ansatz zum Schutz der Zellkomponenten vor Korrosion verfolgte Wojciechowski *et. al*, der die Edelstahlkomponenten mit einer antikorrosiven Siloxan-Schicht vor Degradation schützte.<sup>[102]</sup>

Im Fall der neutralen Sulfat-Elektrolyte wurde zusätzlich der Einfluss von Kationen näher betrachtet. Es wurden Li<sub>2</sub>-<sup>+</sup>, Na<sub>2</sub>-<sup>+</sup> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miteinander verglichen. Dabei stellte Fic *et. al* dar, dass mit Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die höchsten spez. Kapazitätswerte erreicht werden. Ursache ist die unterschiedliche Größe der Hydrathüllen der Kationen. Li<sup>+</sup> besitzt die größte Hydrathülle und somit eine eingeschränkte Mobilität im Vergleich mit Na<sup>+</sup> und K<sup>+</sup>. Daher wird vermutet, dass das solvatisierte Li<sup>+</sup>-Ion sich an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche aufhält und später nicht aus den Poren herausdiffundieren kann. Somit hat es einen kurzen Weg, um sich bei Polarisation der Elektrode an die Elektrodenoberfläche anzulagern. Daher wurde folgende Reihenfolge für Kapazitätswerte mit Variation der Kationen Li<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> publiziert.<sup>[104]</sup> Allerdings wurde von Gao *et. al* die umgekehrte Reihenfolge veröffentlicht. So wird hier angegeben, dass der Superkondensator mit K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die höchste spez. Kapazität besitzt, aufgrund der hohen Mobilität der kleineren solvatisierten K<sup>+</sup>-Kationen.<sup>[17]</sup> Mögliche Gründe für diese beiden unterschiedlichen Ergebnisse könnten verschiedene Aktivmaterialien sein. Die Energiedichte wässriger Superkondensatoren konnte mit wässrigen neutralen Elektrolyten bereits auf 10 Wh kg<sup>-1</sup> gesteigert werden.<sup>[17]</sup>

### 3.3.2.2 Water-in-salt-(WIS)-Elektrolyte

Da mit neutralen Elektrolyten eine Zellspannung von bzw. über 2,0 V nicht erreicht werden kann und die spez. Energiedichte mit diesen Elektrolyten noch nicht im Bereich von organischen Superkondensatoren ist, wurden weitere Strategien für wässrige Elektrolyte entwickelt, eine davon sind sogenannte „water-in-salt“-Elektrolyte (WIS). Der Begriff „water-in-salt“ gilt für das Kriterium, das dem Ganzen den Namen verleiht. Das Leitsalz übertrifft das Lösemittel in Masse und Volumen.<sup>[105]</sup> Der große Vorteil von diesen Elektrolyten ist, dass sie die positiven Effekte der wässrigen Elektrolyte beibehalten und darüber hinaus ein ESW von bis zu 2,3 V aufweisen.<sup>[106]</sup> 2015 legte *Suo et. al* mit einer 21 m Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid (LiTFSI)-Lösung den Grundstein für diese Art von Elektrolyten in Energiespeichern.<sup>[106]</sup> Das Konzept wurde in Li-Ionen Batterien angewendet und Zellspannungen von 2,3 V konnten realisiert werden.<sup>[106]</sup> Das Prinzip von WIS-Elektrolyten basiert darauf, dass nahezu alle freien Wassermoleküle an Ionen gebunden sind und gebundene Wassermoleküle wesentlich stabiler sind als freie Wassermoleküle.<sup>[107]</sup> Dadurch gibt es praktisch keine freien Wassermoleküle im Elektrolyten, die an der polarisierten Elektrode zersetzt werden können.<sup>[107]</sup> Im Fall von hochkonzentriertem LiTFSI sind alle freien H<sub>2</sub>O-Moleküle an Li<sup>+</sup>-Ionen gebunden. Weiter können die großen TFSI<sup>-</sup>-Anionen direkt mit Li<sup>+</sup>-Kationen koordinieren, was zu großen ionischen Aggregaten (AGGs) führt.<sup>[108]</sup> Weiter können an Li<sup>+</sup> koordinierte TFSI<sup>-</sup>-Ionen zersetzt werden. Die Produkte dieser Zersetzung bilden eine sogenannte „solid electrolyte interface“ (SEI) zwischen Elektrode und Elektrolyt, welche die Kontaktfläche zwischen Elektrolyt (Wasser) und Elektrode minimiert.<sup>[107,109,110]</sup> Da das Salz LiTFSI sehr teuer ist (6,60 € g<sup>-1</sup>), ist es für kommerzielle Anwendungen nicht geeignet, insbesondere deshalb, da WIS-Elektrolyte eine große Menge an Leitsalz benötigen.<sup>[111]</sup> *Bu et. al* lieferte mit 17 m NaClO<sub>4</sub> eine günstige Alternative (0,45 € g<sup>-1</sup>), die es ermöglichte eine Zellspannung von 2,3 V in wässrigen Superkondensatoren zu nutzen und mit der es gelang eine spez. Energiedichte von 23,7 Wh kg<sup>-1</sup> zu generieren.<sup>[111]</sup> Dennoch gibt es für WIS-Elektrolyte noch einige Hindernisse, die gelöst werden sollten, wie beispielsweise die geringe Leitfähigkeit, eine hohe Viskosität, die starke korrosive Wirkung einiger Elektrolyte aufgrund der hohen Konzentration des Leitsalzes, sowie das Ausfallen des Leitsalzes bei tiefen Temperaturen.<sup>[111-114]</sup> Um die Energiedichte und auch den Anwendungsbereich der WIS-Elektrolyte zu steigern, präsentierte *Duo et. al* sogenannten hybride Elektrolyte.<sup>[115,116]</sup> Diese zeichnen sich durch eine Mischung von Wasser mit Acetonitril aus. Dabei kann einerseits der Gefrierpunkt der wässrigen Elektrolyte gesenkt werden und die Leitfähigkeit, sowie die Viskosität erhöht werden. Zusätzlich kann die Betriebsspannung solcher Elektrolyte auf bis zu 2,5 V verbessert werden.<sup>[115,116]</sup>

### 3.3.2.3 Mikroemulsionen

Ein völlig neuer Ansatz für wässrige Elektrolyte sind Mikroemulsionen (MEs). Diese wurden von *Hughson et. al* als Elektrolyte für Energiespeicher eingeführt.<sup>[117,118]</sup> Mikroemulsionen bestehen aus zwei oder mehreren nicht mischbaren Flüssigkeiten, die eine thermodynamisch stabile Mixtur formen, die von Tensiden stabilisiert wird.<sup>[119]</sup> Diese Tenside reduzieren die Oberflächenspannung der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten (Öl-Phase und Wasser-Phase) und sorgen so dafür, dass das Vermischen der Bestandteile thermodynamisch begünstigt wird.<sup>[117]</sup> Folglich besteht eine mögliche stabile Mikroemulsion, die von *Hughson* benannt wurde, aus 84 Gew. % Wasser, 4 Gew. % Natriumdodecylsulfat (SDS, Tensid), 9 Gew. % n-Butanol (Co-Tensid) und 3 Gew. % Cyclohexan (Ölphase).<sup>[117]</sup> Die anfangs trübe Flüssigkeit wird mit der Zeit klar, was die Bildung einer stabilen ME anzeigt.<sup>[117]</sup> Eine ME kann je nach Zusammensetzung verschiedene Mikrostrukturen aufweisen. In so einem System, bestehend aus Wasser und Tensid, können sich sphärische oder zylindrische Mizellen ausbilden.<sup>[119]</sup> Fügt man dieser Mischung einen kleinen Anteil einer Ölphase hinzu, wird sich diese in der nicht polaren Region anlagern und man erzeugt eine Öl-in-Wasser (O/W) ME.<sup>[120]</sup> Wenn man allerdings das Tensid in der Ölphase löst und kleine Mengen an Wasser zugibt, so entsteht eine sogenannte Wasser-in-Öl (W/O) ME.<sup>[120]</sup> Je nach Zusammensetzung der MEs bilden sich Mizellen, die das Wasser einschließen oder Mizellen, die von Wasser umgeben sind (Abbildung 5 links) und die Ölphase in einzelnen Mizellen einschließen (Abbildung 5 mitte). Die dritte Form von MEs sind bikontinuierliche Strukturen (Abbildung 5 rechts). Hier bilden sich keine Mizellen aus, sondern eher ein dreidimensionales Netzwerk der verschiedenen Phasen.<sup>[119]</sup> MEs sind vor allem in der Lebensmittelwissenschaft, Synthese von Nanopartikeln, Biotechnologie und Kunstrestaurierung zu finden.<sup>[119]</sup>

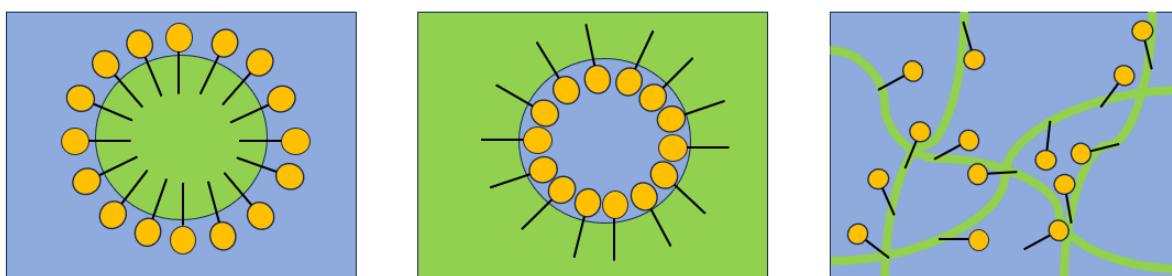


Abbildung 5 Verschiedene Arten von Mikroemulsionen: Öl-in-Wasser (links); Wasser-in-Öl (mitte); bikontinuierlich (rechts).<sup>[117]</sup>

Wie erwähnt haben MEs ein breites Anwendungsgebiet, sind als Elektrolyt in Energiespeichern aber eher unbekannt. *Hughson et. al* setzte zum ersten Mal eine ME als Elektrolyten in Superkondensatoren ein. Mit diesem wasser-basierten Elektrolyt (84 Gew. % Wasser, 4 Gew. % SDS, 9 Gew. % n-Butanol, 3 Gew. % Cyclohexan und 0,1 M KCl als

Leitsalz) wurde eine Zellspannung von 2,7 V und eine Energiedichte von etwa 40 Wh kg<sup>-1</sup> präsentiert.<sup>[118]</sup> Der Grund für diese hohe Betriebsspannung ist die Ausbildung einer Elektroden/Elektrolyt Grenzschicht (EEI). An der hydrophoben Kohlenstoff-Elektrode lagern sich die hydrophoben Schwänze des Tensids an. Zwischen den Tensid-Ketten an der Oberfläche der Elektrode bildet sich ebenfalls eine hydrophobe Ölschicht aus, die die Elektrode schützt, sodass fast kein Wasser direkten Kontakt zur Elektrode hat und somit nicht zersetzt werden kann.<sup>[118]</sup> Die Nachteile dieser Elektrolyte sind momentan die niedrige elektrische Leitfähigkeit und der hohe elektrische Widerstand, sowie die geringe Löslichkeit von Leitsalzen.<sup>[117,118]</sup>

### 3.3.2.4 Redox-Elektrolyte

Ein weiterer Ansatz zur Steigerung der Energiedichte in wässrigen Elektrolyten ist das Einbringen von Redox-Mediatoren. Hier können entweder zusätzlich redox-aktive Substanzen in einem Elektrolyten gelöst werden, oder aber der Elektrolyt enthält ausschließlich diese redox-aktive Substanzen. Dieser Ansatz adressiert weniger die Ausdehnung des ESWs des Elektrolyten, eher wird hier eine enorme Steigerung der spez. Kapazität des Superkondensatoren durch Redox-Reaktionen (chemischer Mechanismus zur Energiespeicherung) erreicht. Die Anforderung an einen Redox-Mediator sind vielfältig, so sollte eine hohe Löslichkeit im Lösungsmittel und ein schneller und reversibler Elektronentransfer vorliegen. Darüber hinaus sollten ein sicherer Betrieb, geringe Kosten und Umweltfreundlichkeit gegeben sein.<sup>[121]</sup> Da eine Redox-Reaktion bei bestimmten Potential abläuft, sollte der Redox-Mediator so gewählt werden, dass das Potential des Elektronenübergang möglichst nah am Potential, im wässrigen Fall, der Wasserstoff- oder Sauerstoffentwicklung ist. Durch die schnelleren Redox-Prozesse erhofft man sich eine Unterdrückung der Elektrolytzersetzung und damit auch eine Erhöhung des ESWs.<sup>[122]</sup> Lota *et. al* zeigte mit einem elektrochemischen Kohlenstoffkondensator in 1 M KI, dass enorme spez. Kapazitäten erreicht werden konnten. Es wurde dargestellt, dass Iodid-Anionen an der positiven Elektrode Redox-Reaktionen eingehen, während die negative Elektrode sich kapazitiv verhält. Somit wurde schlicht durch Verwendung eines redox-aktiven Elektrolyten ein asymmetrischer Superkondensator konstruiert. Die beiden Elektroden verhalten sich in einem Superkondensator mit Redox-Elektrolyten beim Lade-/Entladeexperimenten unterschiedlich (Abbildung 6). Der Potentialverlauf der positiven Elektrode zeigt nur noch ein enges Arbeitsfenster, das die Präsenz von Elektronenübergängen (Redox-Reaktionen) anzeigt, während der Potentialverlauf der negativen Elektrode ein symmetrisches Dreieck, welches für ein kapazitives Verhalten steht, aufweist.<sup>[123]</sup> Weitere Beispiele für verwendete Redox-Mediatoren sind Viologene, Anthraquinon, TEMPO und Hydrochinon.<sup>[124]</sup> Als großes Problem dieser Elektrolyt-Spezies ist deren Selbstentladung, das sogenannte *Shuttling* zu nennen. Hier

diffundieren die redoxaktiven Substanzen von der jeweiligen Elektrode weg und sorgen somit für einen hohen Verlust an Kapazität und coulomb'scher Effizienz.<sup>[125]</sup>

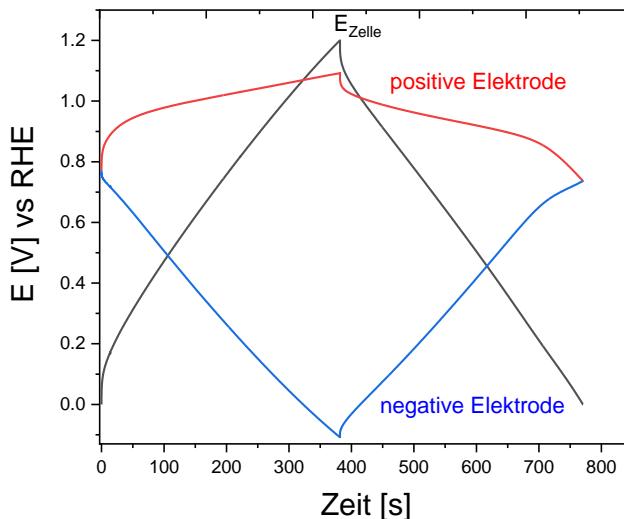


Abbildung 6 Galvanostatisches Zyklus-Experiment in 1 M KI; Drei-Elektrodenaufbau; Referenzelektrode: RHE; 0,2 A g<sup>-1</sup>.

Strategien, die dieses Phänomen (*Shuttling*) verhindern, sind das Einbringen von ionenselektiven Membranen, die das Zurückdiffundieren verhindern. Das Einbringen von diversen Spezies an der Oberfläche der Elektrode, die beim Laden des Superkondensators die redoxaktiven Substanzen adsorbieren, oder auch die Nutzung von größeren Ionen, die eine Diffusion erschweren, kann hilfreich sein.<sup>[121]</sup>

### 3.4 Weitere Möglichkeiten zur Erhöhung der Energiedichte

Neben dem ausführlich behandelten Thema Elektrolyt und wie man die Energiedichte bzw. das ESW wässriger Elektrolyte erweitert, sollen am Ende dieses Kapitels weitere Maßnahmen zur Steigerung der Energiedichte von Superkondensatoren behandelt werden. Da es sich um thematisch verschiedene Ansätze handelt, werden sie hier im folgenden Kapitel zusammengefasst.

#### 3.4.1 Funktionalisierung der Elektrodenoberfläche

Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Oberflächen von Aktivmaterialien zu manipulieren und damit für den Einsatz für Superkondensatoren vorzubereiten. Ein Beispiel sind hier Templat-Synthesen von Kohlenstoffmaterialien, die eine enge und gleichmäßige Porengrößenverteilung ermöglichen und damit sehr gut auf einen bestimmten Elektrolyten (Ionengröße) zugeschnitten sind. *Li et. al* stellte mesoporöse Kohlenstoffnanofasern her, die durch ein Templat eine geordnete Porenstruktur aufwiesen und einen gewünschten Anteil an

sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Oberfläche enthielten. Damit konnte in 6 M KOH eine spez. Kapazität von  $280 \text{ F g}^{-1}$  erreicht werden.<sup>[126]</sup>

Einen positiven Effekt kann auch das gezielte Einbringen von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen haben. In wässrigen Elektrolyten können Carbonyl- und Carboxyl-Gruppen einerseits die Benetzung der Elektrode erhöhen und andererseits durch die Pseudokapazität dieser eingebrachten Gruppen die spez. Kapazität des Superkondensators erhöhen. Ungeeignet ist dieser Ansatz für organische Elektrolyte, da die sperrigen funktionellen Gruppen den Zugang für organische Ionen zu den Poren beeinträchtigen würden.<sup>[127]</sup>

Ein weiterer Ansatz die Energiedichte zu erhöhen ist das gezielte Einbringen von Defekten oder Fremdatomen, sowie die Passivierung der Elektrode. Hiermit soll versucht werden, die Wasserstoffentwicklung zu verhindern, indem einerseits die Bindung zwischen adsorbiertem H-Atom und Elektrode zu schwächen, um den Proton-Elektron-Transfer zu stören, oder andererseits, die Bindung so zu stärken, dass das Abspalten von  $\text{H}_2$  unterdrückt wird.<sup>[127]</sup>

### 3.4.2 Mass Balancing

In einem idealen elektrochemischen Doppelschichtkondensator sollten sich die beiden Elektroden identisch bzw. symmetrisch Verhalten. Das bedeutet, dass sie im Betrieb die gleiche Kapazität und somit die gleiche Ladung speichern können und dadurch einen symmetrischen Potentialverlauf zeigen (Abbildung 7 links).<sup>[128]</sup>

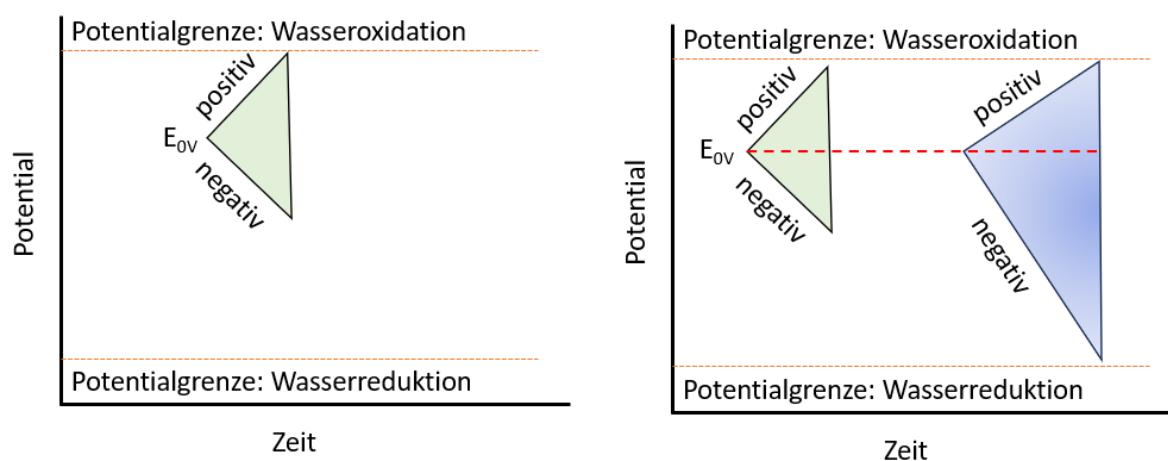


Abbildung 7 Verlauf der Potentiale der Elektroden eines symmetrischen (links) und eines Masse balancierten Superkondensators (rechts).<sup>[129]</sup>

Allerdings ist Abbildung 7 (links) zu entnehmen, dass die positive Elektrode die Potentialgrenze für die Zersetzung des Elektrolyten/Elektrode zuerst erreicht, während auf Seiten der negativen Elektrode Potential nicht genutzt wird und dadurch Potential „verschenkt“

wird und weniger Energie gespeichert werden kann. Dies ist der Fall, weil es vor allem in neutralen Elektrolyten zu einer großen Überspannung für die Wasserstoffentwicklung an der negativen Elektrode kommt. Laut Gleichung (10) kann das Massenverhältnis der beiden Elektroden ( $m_+$ : Masse der pos. Elektrode;  $m_-$ : Masse der neg. Elektrode) so eingestellt werden, dass die gespeicherte Ladung in den beiden Elektroden gleich groß ist.<sup>[130]</sup> Hierfür wird der Quotient aus den Produkten der spez. Kapazitäten der Elektroden ( $C_-$  und  $C_+$ ) und dem Potential der Elektroden ( $E$ ) gebildet.

$$\frac{m^+}{m^-} = \frac{C^- * \Delta E^-}{C^+ * \Delta E^+} \quad (10)$$

Vaquero *et. al* verglich den Einfluss des *Mass Balancings* in symmetrischen und asymmetrischen Superkondensatorzellen in einem neutralem Elektrolyten (0,5 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).<sup>[131]</sup> So wurde dargestellt, dass mit einem Masseverhältnis von  $\frac{m_+}{m_-} = 2,46$  das Potential der positiven Elektrode unter ihr Stabilitätslimit abgesenkt und der asymmetrische Superkondensator bis zu einer Zellspannung von 1,8 V betrieben werden kann. Dagegen wurde bei einem symmetrischen Superkondensator ermittelt, dass schon bei 1,4 V Betriebsspannung das Potentiallimit für Wasserstoffentwicklung überschritten wird und somit die Lebensdauer des Superkondensators verkürzt ist. Auch bei Langzeittests zeigte der asymmetrische Superkondensator eine bessere Stabilität als der symmetrische Kondensator.<sup>[131]</sup>

### 3.4.3 pH-Wert

Die höchsten Zellspannungen in alkalischen, sauren oder neutralen wässrigen Superkondensatoren werden mit neutralen Elektrolyten erreicht (1,6 – 1,8 V).<sup>[100,101,104]</sup> Im Gegensatz dazu zeigen wässrige Superkondensatoren in alkalischen oder sauren Medien nur Zellspannungen im Bereich des ESWs von Wasser bis zu 1,2 V.<sup>[132,133]</sup> Dies bedeutet, dass für die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung in neutralen Elektrolyten höhere Überspannungen existieren als in sauren oder alkalischen Lösungen.<sup>[122]</sup> In neutralen Elektrolyten (pH 4 – 10) steigen die pH-Werte an der Elektrodenoberfläche bzw. in den Poren während des Ladens des Superkondensators auf pH 11 an.<sup>[101,129]</sup> Diese Erhöhung des pH-Wertes wird (s. Abbildung 8), entweder durch den Verbrauch von H<sup>+</sup> oder die Bildung von OH<sup>-</sup>, durch Wasserreduktion an der negativen Elektrode (Gleichung (7)) hervorgerufen. Diese gebildeten H<sup>+</sup>- oder OH<sup>-</sup>-Ionen würden in stark sauren oder alkalischen Elektrolyten, durch im Überschuss anwesende H<sup>+</sup> oder OH<sup>-</sup>, abgefangen werden, was keine Änderung des pH-Werts zur Folge hätte. Allerdings sind in neutralen Elektrolyten die Konzentrationen an H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> gering, was folglich zu einem plötzlichen Anstieg des lokalen pH-Werts führt.<sup>[129]</sup>

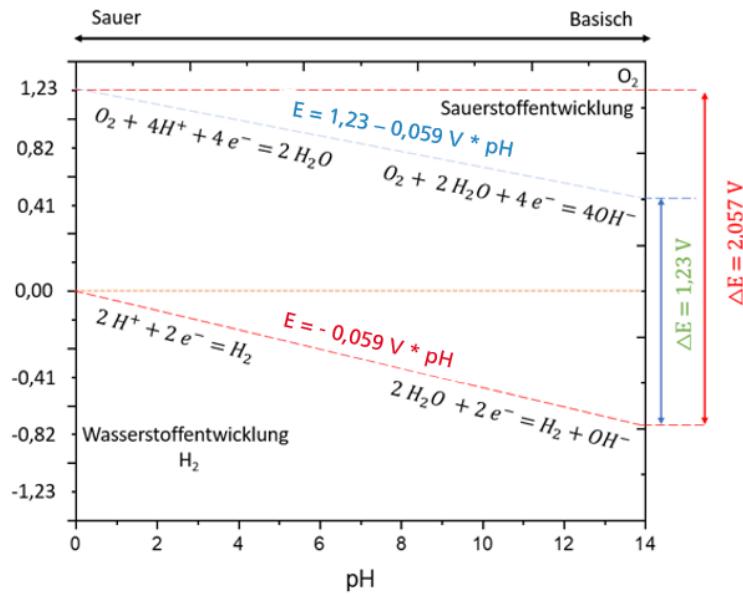


Abbildung 8 Pourbaix-Diagramm von Wasser. [128]

Für einen basischen pH-Wert folgt laut Gleichung (9) eine höhere Überspannung für die Wasserstoffentwicklung. Ähnliches gilt analog für die positive Elektrode, an der die Sauerstoffentwicklung (Gleichung (6)) stattfindet. Hier wird durch Oxidation von Wasser ein Abfallen des pH-Werts bewirkt. Niedrigere pH-Werte an der positiven Elektrode haben laut Gleichung (8) eine höhere Überspannung für die Sauerstoffentwicklung zur Folge.<sup>[129]</sup> Diese beschriebenen pH-Verschiebungen treten eben am deutlichsten in neutralen Elektrolyten auf.

## 4 Experimentelles

### 4.1 Chemikalien

Die folgenden aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Für alle hergestellten Lösungen wurde deionisiertes Milli-Q-Wasser ( $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) verwendet.

Chemikalie	Bezeichnung	Hersteller	Reinheit
Acetonitril	ACN	VWR	$\geq 99 \%$
Aktivkohle	ATHLOS 100	Cabot	
	ASUPRA	Cabot	
	CN1	Cabot	
	Supra DLC30	Cabot	
	SX1	Cabot	
	YP50 F	Kuraray	
	YP80 F	Kuraray	
	XEC	Shanghai Humang	
Ammoniumacetat		VWR	$> 99 \%$
Ammoniumchlorid		S3 Chemicals	$\geq 99,7 \%$
Ammoniumsulfat		Carl Roth	$\geq 99,5 \%$
Ammoniumtartrat		Carl Roth	$\geq 98 \%$
Bisphenol A-Glycerolat		Merck	
Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)- phenylphosphinoxid	Ciba® IRGACURE®	Ciba	
n-Butanol		Merck	$> 99 \%$
Cyclohexan		VWR	$\geq 99,5 \%$

Di-[1,1,1-tris-(hydroxymethyl)propan]-tetraacrylat		Merck	> 98 %
Dispersogen SPS	S1000	Clariant	
Dimethylsulfoxid	DMSO	Carl Roth	> 99,5 %
Ethanol		Carl Roth	≥ 99%
Graphen	Nanoplatelets GP50	Graphentech	
	Nanoplatelets	lolitec	
	Nanoplatelets	Versarien	
	Graphenoxid	AbalonyX	
	Reduced Graphene Oxide	AbalonyX	
Kaliumcarbonat		Carl Roth	≥ 99 %
Kaliumchlorid		Merck	≥ 99 %
Kaliumformiat		Thermo scientific	98 %
Kaliumhydroxid		Merck	> 99 %
Kaliumsulfat		VWR	> 99 %
Kohlenstofffilz	ACC-5092-20	Kynol	
Kohlenstoffkleber	G6E-HTC	G6-Epoxy	
Leitruß	C-Nergy™ Super C65	C-Nergy™	
	Carbon Nanotubes NC7000™	Nanocyl	
	Chezacarb®	Chezacarb®	
	Ketjenblack®	Nouryon	
	Vulcan XC72R	Cabot	

Lithiumsulfat	Merck	> 99 %
Mowilith-1828	Celanese	
Natriumdodecylsulfat	Carl Roth	≥ 99 %
Natriumnitrat	Merck	> 99 %
Natriumperchlorat	VMR	> 99 %
Natriumsulfat	Carl Roth	≥ 99 %
Natriumtartrat	Merck	≥ 99,5 %
Polytetrafluorethylen (PTFE)	Dispersion in Wasser (60 Gew.%)	Merck
Polyvinylidenfluorid (PVDF)		Merck
Polyvinylbutyral (PVB)		Merck
Polyvinylpyrrolidon (PVP)		Merck
Separator	Mo-22326 R5	Freudenberg
SP-Plus		Clariant
Tafigel-Pur-44		Munzing

## 4.2 Elektrodenherstellung

Für die in dieser Arbeit standardmäßige Herstellung von Elektroden aus Kohlenstoffpulvern mittels Beschichtung von Nickelschaum durch eine Paste, wurde folgendes Verfahren angewendet:

Zwischen 5 und 10 Gew. % eines Binders (PTFE, PVDF, PVP oder PVB) wurden in einer 3:1 Vol./H<sub>2</sub>O-Mischung dispergiert und 30 Minuten lang gerührt. Anschließend wurden 10 Gew. % eines Leitadditivs als Leitadditiv zugegeben und das Gemisch wurde weitere 30 Minuten gerührt. Im Verlauf wurden 80 Gew. % Kohlenstoffpulver (Aktivkohle oder Graphen) zu der Dispersion gegeben und weitere 60 Minuten gerührt. Die so entstandene Paste wurde mit einem Rakel auf einen Nickelschaum aufgetragen. Der beschichtete Nickelschaum wurde über Nacht in einem Vakuumofen bei 80 °C getrocknet. Das getrocknete Elektrodenmaterial wurde mit 50 kN gepresst. Um Elektroden zu erhalten, wurden Ronden mit einer Fläche von 0,785 cm<sup>2</sup>

ausgestanzt, wobei die Elektroden eine Massebeladung zwischen 10 - 13 mg cm<sup>-2</sup> und eine Dicke von 420 µm aufwiesen.

Für die Herstellung des zu Teilen in dieser Arbeit mitentwickeltem Binder-Systems (Vinyl Acetat-Ethylen) wurde wie folgt vorgegangen:<sup>[75]</sup> Zwei wässrige Lösungen von 0,6 g Tafigel-Pur-44 und 150 mg Dispersogen-SPS wurden in 6 mL Wasser und 150 mg SP-Plus aufgenommen, 150 µL 1 M KOH und 1,85 g Mowilith-1828 wurden in 6 mL Wasser gelöst und durch ultraschallgestützte Behandlung dispergiert. Für die Ultraschallbehandlung wurde ein Branson-Sonifier mit einer Energieabgabe von 12 J (alternierend, Pause: 0,5 s; Puls: 4000 J; Amplitude: 50 %) verwendet. Die beiden Lösungen wurden anschließend in ein wässriges Gemisch aus 8,35 g Aktivkohlepulver (YP-80F, Kuraray oder DLC Supra 30/SX1, Norit) und 0,75 g Chezacarb® als leitfähige Kohle in 17 mL Wasser gegeben. Das Gemisch wurde einige Minuten lang in einem Thinky-Mixer (mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1800 U/min) dispergiert und anschließend zweimal im Dreiwalzwerk (EXACT-Typ-80E) mit einem Spalt von 30 und 10 µm zwischen der ersten und zweiten Walze und 10 µm / 1,6 N für die dritte Walze gewalzt. Nach Zugabe von einigen mL Wasser wurde das entstandene pastöse Kohlenstoffmaterial ein weiteres Mal, durch drei Minuten Mischen, im Zentrifugalmischer dispergiert. Anschließend verlief die Beschichtung wie oben beschrieben.

Die Elektroden, die aus dem Kohlenstofffilz hergestellt wurden, wurden lediglich ausgestanzt, 10 Stunden bei 100 °C ausgeheizt und anschließend als Elektroden verwendet.

#### 4.3 Messzellenbau

Für den Zellaufbau bzw. die Entwicklung der Messzelle wird auf Kapitel 5.1.1 verwiesen. Da die Entwicklung der Zelle für wässrige Systeme ein großer Bestandteil dieser Arbeit war, ist dieses Kapitel im Ergebnisteil zu finden. Zum Aufbau einer Messzelle ist zu sagen, dass zunächst eine Elektrode in die Messzelle gelegt wurde. Auf die mit Kohlenstoff beschichtete Seite wurde der Separator gelegt. Im Anschluss wurde der Separator mit Elektrolyt benetzt und folglich wurde die zweite Elektrode eingelegt. Mittels Schraubkappen wurde die Messzelle handfest verschraubt. Anschließend wurde über die Öffnung für die Referenzelektrode die Zelle mit Elektrolyt gefüllt, sodass ein elektrischer Kontakt zwischen Messzelle und Referenzelektrode hergestellt war. Die Handhabung der Zelle fand unter Umgebungsbedingungen statt.

## 4.4 Analytische Messverfahren

Die verwendeten Materialien wurden mittels verschiedener Strukturanalysen charakterisiert, um ihre strukturellen Eigenschaften für den Einsatz in elektrochemischen Energiespeichern zu bestimmen.

### 4.4.1 Gasadsorptionsmessung

Die spezifische Oberfläche wurde anhand von Stickstoff-Adsorptions-/Desorptionsisothermen-Experimenten bei 77 K (3Flex, Micromeritics) bestimmt und berechnet. Vor der Analyse wurde das Probenmaterial 15 Stunden lang bei 300 °C unter Vakuum erhitzt, um die physikalisch an der Oberfläche adsorbierten Verunreinigungen zu entgasen. Die spez. Oberfläche und die Porengrößenverteilung wurden mit Hilfe des BET-Models, sowie der HS-2D-NLDFT-Methode berechnet. Es wurden sowohl Pulver von den Aktivmaterialien und Leittrüßen als auch hergestellte komplette Kohlenstoff-Elektroden vermessen.

### 4.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Bilder ausgewählter Proben wurden mittels dem Rasterelektronenmikroskop Zeiss EVO MA10 am Fraunhofer ICT von Hubert Weyrauch aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 16 kV. Darüber hinaus wurden in der Abteilung Angewandte Elektrochemie energiedispersive Spektren mit einem Gerät von *Oxford Instruments* mit einem X-Max 80 mm<sup>2</sup> aufgenommen.

### 4.4.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektren von additiv gefertigten Elektroden wurden von Claudia Seidel in der Abteilung Energetische Materialien am Fraunhofer ICT aufgenommen. Hierfür wurde ein HORIBA Yvon RA LabHR S/N L HR 2/594 verwendet. Die Anregungswellenlänge des Lasers betrug 473 nm mit folgenden Parametern: kein Filter, 500 µm Loch und 100 mm Schlitz.

### 4.4.4 Röntgenbeugung (XRD)

Röntgenbeugung-Experiment wurden am Fraunhofer ICT in der Abteilung Energetische Materialien von Dr. Peter Schultz und Claudia Seidel durchgeführt. Für die XRD-Analyse von gedruckten Elektroden wurde die Kohlenstoffstruktur mit einem Mörser und Stößel zu Pulver zerkleinert. Die Röntgenbeugungsanalyse wurde mit dem Bruker AXS (D8 Advance DaVinci) durchgeführt. Hierfür wurde eine Cu-K $\alpha$ -Strahlung bei 40 kV und 40 mA verwendet. Weitere Parameter waren: variable Divergenzblende (10 mm) 2,5° Axialeinsteller, Streustrahlblende im Automatikmodus, Probenrotation = 10,0 U/min, LynxEye\_XE\_T Siliziumstreifendetektor,

Öffnungswinkel = 2,94°; 2,5° Axialeinsteller, Scansbereich 5,0 - 110,0 °2θ, Schrittweite = 0,02°2θ; Messzeit pro Schritt = 1,5 sec. Der  $L_c$  Parameter wurde mit der Scherrer-Gleichung berechnet mit dem Wert für  $K = 0.94$ .

#### 4.4.5 Viskositäts- und Leitfähigkeitsmessungen

Die Viskosität der Elektrolyte wurde mit einem Rheometer MCR 102 (Anton-Paar) bestimmt. Leitfähigkeits- und pH-Wert-Messungen wurden bei Raumtemperatur mit einem Leitfähigkeits-pH-Messgerät der Firma Mettler Toledo durchgeführt.

#### 4.4.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermogravimetrischen Analysen der 3D-gedruckten Elektroden wurden am Fraunhofer ICT in der Abteilung Umwelt Engineering (Dr. Beatrice Tübke, Yvonne Kasimir) durchgeführt. Diese Messungen wurden mit einem thermogravimetrischen Massenspektrometer der Firma Netzsch (TG 209 F1 Iris ASC (ohne QMS 403 C Aeolos)) aufgenommen. Zur Steuerung und Auswertung der Messungen wurde die Proteus Software von Netzsch genutzt.

Die bei bestimmten Temperaturen emittierten Gase wurde durch eine thermostasierte Transferleitung (auf 280 °C geheizt) in die Messzelle des Massenspektrometers überführt. Die Auswertung der Daten aus dem Massenspektrometer erfolgte über die *Quadstarsoftware* von *Bruker Instruments*. 9 mg der Probe wurden in einen Aluminiumoxidiegel eingewogen und in die Thermowaage eingebracht. Im Anschluss folgte das eigentliche Messprogramm. Die Probe wurde über einen Temperaturbereich von 25 °C – 700 °C unter Stickstoff mit einer Heizrate von 2 K min<sup>-1</sup> erhitzt. Die Durchflussrate des Stickstoffs betrug 40 mL min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.7 Pyrolyse-Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektroskopie (GC-MS)

Die Pyrolyse GC-MS wurde ebenfalls in der Abteilung Umwelt Engineering (Dr. Beatrice Tübke, Yvonne Kasimir) durchgeführt. Es wurden jeweils 0,7 mg (Pyrolyse) bzw. 1,5 mg (Thermodesorptionsstufe (TDS-Stufe)) der Proben eingewogen. Mit der Analyse soll die Charakterisierung und Identifizierung der emittierenden Substanzen ermittelt werden. Im Double-Shot-Modus wurden die Proben in die Pyrolyse-GC-MS geladen und über Thermodesorption mit einer Rampe 120 K min<sup>-1</sup> von 50 °C auf die Zieltemperatur aufgeheizt und bei dieser Temperatur gelagert. Die emittierten Substanzen wurden in einer Kryofalle aufgefangen und dann nach Abschluss der TDS-Zeit direkt auf die GC-Säule appliziert und im Massenspektrometer analysiert. Als Analysengerät wurde ein Pyrolyse-GC-MS der Firma Jas und ein Pyrolyseofen der Firma Frontier Lab eingesetzt. Das GC-MS 7580 war von der Firma Agilent. Die GC-Bedingungen waren wie folgt: Säule DB5; Injektortemperatur 250 °C,

Ofenprogramm 40 °C auf 300 °C mit 12 K min<sup>-1</sup>, *Single-Shot* bei 600 °C (0,6 mg Einwaage) und *Double-Shot* (Einwaage 2 mg).

## 4.5 Elektrochemische Methoden

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem *Biologic VMP3* durchgeführt. Hier werden die Methoden nur kurz erklärt. Ein detailliertes Messprozedere für Superkondensatoren wird in Kapitel 5.1.2 vorgestellt.

### 4.5.1 Zyklische Voltammetrie

Die Methode der zyklischen Voltammetrie (CV) wurde benutzt, um zunächst das ESW einer Elektrode im jeweiligen Elektrolyten zu bestimmen. Dies erfolgte in einem Dreielektrodenaufbau, der sich in einem Becherglas befand. Als Arbeitselektrode wurde die Kohlenstoffelektrode verwendet, als Gegenelektrode agierte ein Platinnetz und als Referenzelektrode wurde eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) verwendet. Um das ESW zu ermitteln, wurde bei geringer Abtastrate (2 mV s<sup>-1</sup>), das Potential so weit in pos. sowie neg. Richtung erhöht, bis ein deutlicher Anstieg in der Stromantwort an den jeweiligen Grenzen zu detektieren war. Das ESW lag somit innerhalb dieser beiden Stromansteige auf pos. und neg. Seite. Auch in einer Zwei-Elektrodenanordnung wurde mittels zyklischer Voltammetrie die Betriebsspannung eines Superkondensators ermittelt. Hier wurde ebenfalls bei geringer Abtastrate (2 mV s<sup>-1</sup>) die Zellspannung sukzessive erhöht bis wiederum ein Anstieg des Stromes zu erkennen war.

Weiter ließen sich bei CV-Experimenten mit unterschiedlichen Abtastraten (1 – 100 mV s<sup>-1</sup>) Aussagen über Widerstand und Ratenfähigkeit treffen. Hier sollte herausgefunden werden, ob der untersuchte Superkondensator bei höheren Ladegeschwindigkeiten zuverlässig arbeitet. Darüber hinaus kann über die Fläche und Form, die ein CV eines Superkondensators einschließt, qualitativ vorhergesagt werden, ob die spez. Kapazität des Systems ausreichend ist.

### 4.5.2 Galvanostatische Lade- / Entladeexperimente

In diesen Versuchen wurden die Energiespeicher mit konstantem Strom bis zu einer vorgegebenen Zellspannung ge- bzw. entladen. Aufgezeichnet wird dabei neben der Zellspannung die benötigte Lade- und Entladezeit. Daraus lassen sich praktische Zellspannung, spez. Kapazität, spez. Leistungsdichte, spez. Energiedichte, energetische / coulomb'sche Effizienz und Langzeitstabilität ermitteln.

Zur Ermittlung der praktischen Zellspannung oder auch maximalen Betriebsspannung wird eine Superkondensatorzelle mit Referenzelektrode bei  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  ge- und entladen. Solange diese resultierenden Kurven symmetrisch und dreieckig sind, läuft der Superkondensator stabil. Ein Abknicken in den Ladekurven bedeutet, dass es innerhalb des Energiespeichers zu Degradationsprozessen kommt und die angelegte Zellspannung zu hoch ist. Aus den hier erhaltenen Kurven lassen sich ebenfalls die coulomb'sche (Gleichung (11)) und energetische Effizienz (Gleichung (12)) ermitteln:<sup>[134,135]</sup>

$$n_C = \frac{t_d}{t_c} \quad (11)$$

$$n_E = \frac{\int U(t_d) dt}{\int U(t_c) dt} \quad (12)$$

Mit  $t_d$  Entladezeit [s] und  $t_c$  Ladezeit [s].

Für die Ermittlung der charakteristischen Kennwerte eines Superkondensators wurden verschiedene spez. Stromdichten angelegt und die Messzelle auf eine bestimmte Spannung geladen. Verwendete Stromdichten waren hier  $0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10 \text{ A g}^{-1}$ . Aus den Entladekurven kann dann die gravimetrische Kapazität einer Elektrode (Gleichung (13)) angegeben werden:<sup>[136,137]</sup>

$$C_{SP} [\text{F g}^{-1}] = \frac{2 * I * \Delta t}{\Delta U * m} \quad (13)$$

I: Entladestrom [A]; t Entladezeit [s];  $\Delta V$  IR-Drop korrigierte Zellspannung [V]; m Masse einer Elektrode [g].

Mit der berechneten spez. Kapazität einer Elektrode kann nun die Energie- (Gleichung (14)) und Leistungsdichte (Gleichung (15)) eines Superkondensators ermittelt werden:<sup>[138,139]</sup>

$$E_{SP} [\text{Wh kg}^{-1}] = \frac{1}{2} * \frac{C_{SP}}{4} * \Delta U^2 \quad (14)$$

$$P_{SP} [\text{W kg}^{-1}] = \frac{E_{SP}}{t_d * 3600} \quad (15)$$

#### 4.5.3 Impedanzspektroskopie

Impedanz-Experimente wurden bei *Open Circuit Potential* im Bereich von  $10 \text{ mHz}$  bis  $100 \text{ kHz}$  mit einer Amplitude von  $10 \text{ mV}$  durchgeführt. Der Diffusionskoeffizient  $D [\text{m}^2 \text{s}^{-1}]$  wurde mit Hilfe von Gleichung (16) wie folgt berechnet:<sup>[140-142]</sup>

$$D [m^2 s^{-1}] = \omega * R^2 \quad (16)$$

$\omega$  ist die Kniefrequenz, bei der die Impedanzspektren ein kapazitives Verhalten des Systems erkennen lassen (Wechsel von 45° zu 90°). R [cm] ist die Dicke der Elektrode und beschreibt den Weg, den die Ionen während der Ladungsspeicherung zurücklegen müssen.

#### 4.5.4 Floating-Tests

Um die korrekte Betriebsspannung eines Superkondensators zu überprüfen, wurden Langzeitmessungen nach der Floating-Methode<sup>[143,144]</sup> durchgeführt. Bei der Floating-Methode wird die Zellspannung für zwei Stunden im geladenen Zustand konstant gehalten, gefolgt von fünf Lade-/Entladezyklen bei 1 A g<sup>-1</sup>. Die spezifische Kapazität und der äquivalente Serienwiderstand werden nach dem fünften Entladungsschritt nach jedem Halteschritt berechnet. Diese Prozedur wird 60-mal wiederholt, sodass sich eine Gesamt-Floatingzeit von 120 Stunden ergibt.

### 4.6 3D-Druck

Für die Herstellung der gedruckten Elektroden wurde ein flüssiges Acrylatharz verwendet, welches aus einem Oligomer (Bisphenol A-glycerolat), Photoinitiator (Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphinoxid; Irgacure® 819), Quervernetzer (Di-[1,1,1,3(hydroxymethyl)propan]-tetraacrylat) und einem Additiv (*Fe metal organic framework*<sup>[145]</sup>, welches am Fraunhofer ICT durch die Abteilung Energetische Materialien synthetisiert wurde), besteht (Tabelle 3). Für das Harz wurde der Photoinitiator (0,1 g) in Acetonitril (1,0 g) vollständig gelöst. Anschließend wurde der Quervernetzer (4,2 g), das Oligomer (12,5 g) und das Dimethylsulfoxid (DMSO) (4,0 g) dazugegeben, leicht erwärmt und mittels Rührer homogenisiert. Als letzte Komponente wurde das Additiv dazugegeben und über 2 Stunden gerührt. Der 3D-Druck erfolgte am gleichen Tag mittels dem *Photon S* von *Anycubic*. Die Polymerisierung des 3D-Drucks wurde mit einer Schichtdicke von 100 µm und einer Verweilzeit von 70 Sekunden durchgeführt. Nach erfolgreichem Druck erfolgte die Pyrolyse in Keramikwannen. Dazu wurde der Rohrofen auf mit 10 °C min<sup>-1</sup> auf 420 °C geheizt. Diese Temperatur wurde für 2 Stunden gehalten. Es schloss sich eine weitere Temperaturrampe mit 10 °C min<sup>-1</sup> auf 750 °C an. Diese Temperatur wurde für weitere 12 Stunden gehalten. Die Atmosphäre war unter Stickstoff, welches mit einer Flussrate von 0,5 L min<sup>-1</sup> zugegeben wurde. Nach der Pyrolyse wurden die Proben aktiviert, um die Poren der Elektroden zu öffnen. Hierzu wurden die Proben unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre mit 10°C min<sup>-1</sup> auf 880 °C erhitzt und für 1,5 h bei dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss wurden die hergestellten Elektroden für elektrochemische Messungen ohne weitere Bearbeitung verwendet.

Tabelle 3 Zusammensetzung Acrylatharz für 3D-Druck.

Komponente	CAS	Anteil [g]
Oligomer: Bisphenol A glycerolat (1 Glyzerin/Phenol) Diacrylat von Sigma-Aldrich / Merck	4687-94-9	12,5
Quervernetzer: Di-[1,1,1,-tris-(hydroxymethyl)propan]-tetraacrylat von Sigma-Aldrich / Merck	94108-97-1	4,2
Photoinitiator: „Irgacure 819“ von Ciba Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide	162881-26-7	0,1
Additiv: Fe-Metal organic framework <sup>[145]</sup>	1771755-22-6	0,5
Losungsmittel (DMSO)		4,0
Lösungsmittel (ACN)		1,0

#### 4.7 Beschichtung der Kohlenstoffstempel

Die Beschichtung der Edelstahlkomponenten zum Schutz vor Korrosion wurde vom Fraunhofer IWS in Dresden durchgeführt. Das Vorgehen kann der Veröffentlichung von *Krölle et. al* <sup>[146]</sup> entnommen werden. Die Komponenten wurden so verwendet, wie sie vom Fraunhofer IWS erhalten wurden.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Messaufbau und Referenzwerte wässriger Superkondensatoren

#### 5.1.1 Entwicklung einer Messzelle für wässrige Elektrolyte

Zu Beginn der Arbeit soll der Aufbau der Messzelle vorgestellt und auf ihre Eignung für elektrochemische Versuche in wässrigen Elektrolyten getestet werden. Die Anforderungen einer geeigneten Messzelle in der Superkondensatorforschung sind vielfältig. Die Zellkomponenten sollten von wässrigen Elektrolyten nicht korrosiv angegriffen bzw. der Elektrolyt beim Anlegen einer Spannung durch die Zellkomponenten nicht zersetzt werden, was innerhalb einer Messung zu einer Schwachstelle führen und folglich die Messergebnisse verfälschen würde. Darüber hinaus ist es von großer Bedeutung, dass die Messzelle einen geringen Widerstand aufweist, damit auch die berechneten Leistungsdaten der zu untersuchenden Superkondensatoren valide Resultate liefern. Anfänglich war die Messzelle folgendermaßen aufgebaut (Abbildung 9):

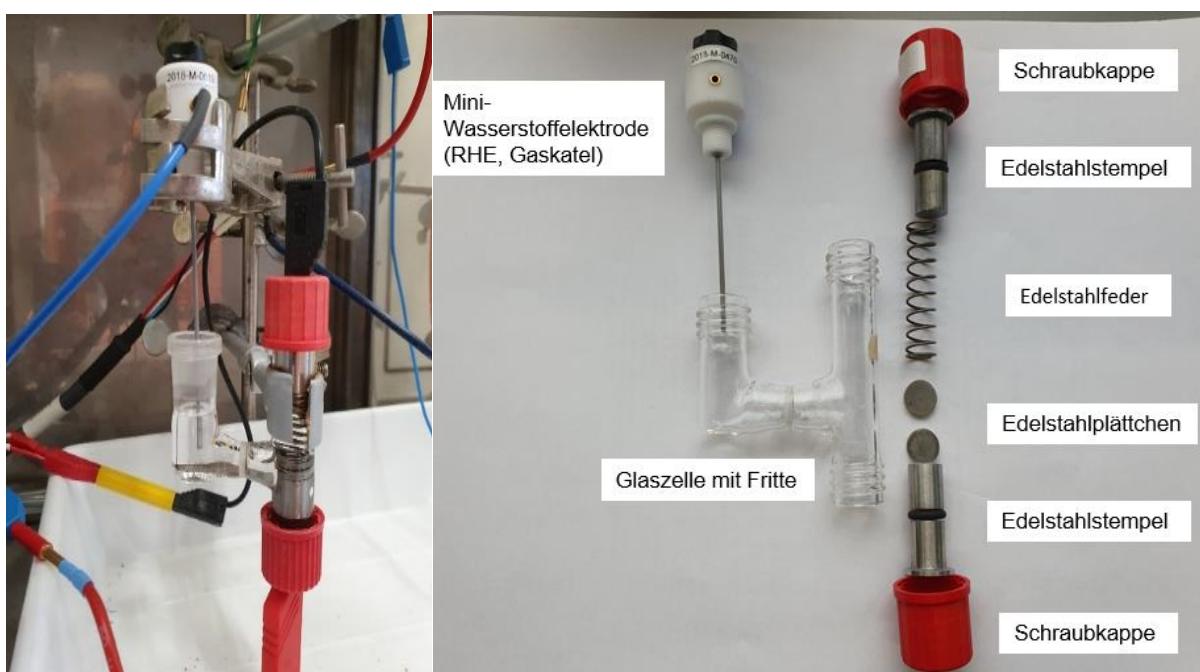


Abbildung 9 Aufbau Messzelle im Labor (links); Einzelne Zellbestandteile ohne Elektroden/Separator (rechts).

Der Messaufbau besteht aus einer Glaszelle mit Fritte. Diese besitzt den Vorteil gegenüber Kunststoffzellen, dass man während des Versuchs das Innere der Zelle beobachten kann und somit den Versuchsverlauf optisch kontrollieren. Darüber hinaus soll ebenfalls ausgeschlossen werden, dass sich im Falle von Kunststoffzellen, womöglich Bestandteile des Kunststoffs im Elektrolyten lösen und das Experiment beeinflussen. Die Glaszelle besitzt eine Fritte, die die Referenzelektrode von den Kohlenstoff-Elektroden der eigentlichen Superkondensatorzelle trennt. Somit soll gewährleistet werden, dass die Referenzelektrode vor Verunreinigungen

durch das Elektrodenmaterial (Kohlenstoff) geschützt ist. Die komplette Messzelle wird mit dem Elektrolyten gefüllt, sodass auch Referenzelektrode in diesen eintaucht. Die Kontaktierung der scheibenförmigen Elektroden, die auf polierten Edelstahlplättchen platziert werden und voneinander durch einen Separator getrennt sind, findet über Edelstahlstempel statt. Diese werden über Bananenstecker an den Potentiostat angeschlossen. Die Edelstahlstempel sind mit Dichtringen versehen, um ein Auslaufen des Elektrolyten aus der Zelle zu verhindern. Um den Anpressdruck der beiden Elektroden konstant zu halten, wird auf einer Seite zwischen Edelstahlplättchen und Edelstahlstempel eine Edelstahlfeder eingefügt. Zuletzt wird die Messzelle mit zwei Schraubkappen verschlossen. Für die Edelstahlbauteile wurde Edelstahl der Art 316L verwendet. Die Öffnung für die Referenzelektrode wird mit Parafilm® M verschlossen, somit kann das Verdampfen des Elektrolyten während der Versuche ausgeschlossen werden. Während den ersten elektrochemischen Experimenten mit wässrigen Elektrolyten (KOH,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) zeigte sich, mit der unter Abbildung 9 gezeigten Messzelle, ein hoher Widerstand der Zelle. Dies wurde vor allem durch einen hohen Spannungsabfall (IR-drop) bei hohen Lade- /Entladeströmen am jeweiligen Umkehrpunkt der Ladekurven (Abbildung 10) deutlich.

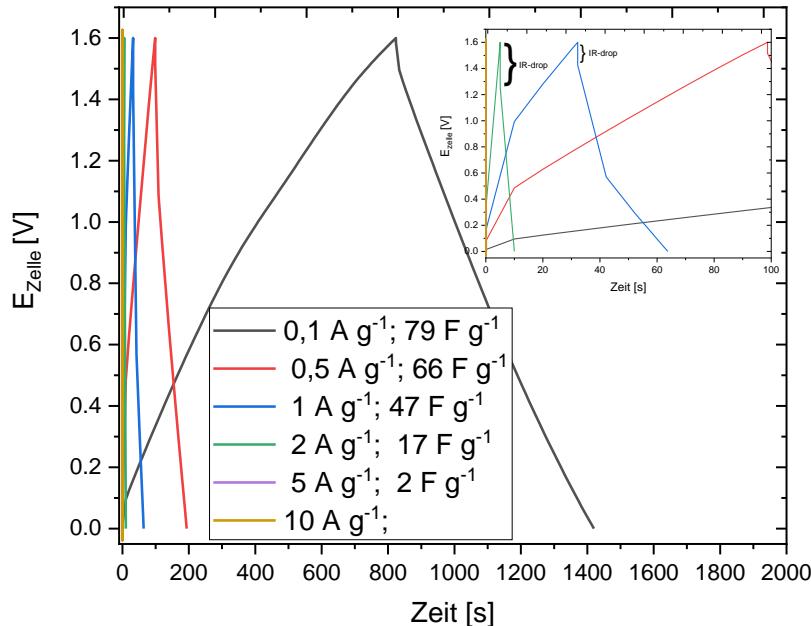


Abbildung 10 Lade-/Entladekurven bei verschiedenen spezifischen Strömen; symmetrischer Doppelschichtkondensatoren in  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ . Fenster oben rechts: Vergrößerung des Bildes: Darstellung der IR-Drops bei  $1 - 10 \text{ A g}^{-1}$ . Fenster mitte: Spez. Stromstärken und berechnete spez. Kapazitäten.

Als Folge dieser hohen internen Widerstände wurden über die angelegten spezifischen Stromstärken ( $0,1 - 10 \text{ A g}^{-1}$ ) hinweg geringere spezifische Kapazitäten erzielt als in der Literatur publiziert sind. Hier werden beispielsweise für ein System aus Aktivkohle in  $0,5 \text{ M}$

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  spez. Kapazitäten von  $135 \text{ F g}^{-1}$  für  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  erreicht.<sup>[100]</sup> Davon sind die in Abbildung 10 dargestellten Messergebnisse weit entfernt. Es wurden für einen spez. Lade-/Entladestrom von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  lediglich  $79 \text{ F g}^{-1}$  erreicht. Ein weiterer Hinweis, dass der Widerstand in der Zelle zu hoch war, zeigten die Ergebnisse bei höheren Lade-/Entladeströmen. Die spezifische Kapazität nahm signifikant bei Erhöhung der Ladeströme ab. In Abbildung 10 ist deutlich zu erkennen, dass ab  $1 \text{ A g}^{-1}$  der IR-drop ansteigt. Eindrücklich sind die Ergebnisse bei 5 bzw.  $10 \text{ A g}^{-1}$ , hier verhält sich die Zelle ausschließlich resistiv, sodass keine Kapazitäten mehr berechnet werden konnten, da der Entladeschritt nur noch aus dem IR-drop bestand. Daraufhin wurden die Zellbestandteile auf ihren Widerstand hin untersucht. Dabei leistete vor allem die Edelstahlfeder einen hohen Beitrag ( $0,6 \text{ Ohm}$ ) zum Gesamtwiderstand der Zelle, wie in Abbildung 11 aufgezeigt wird.

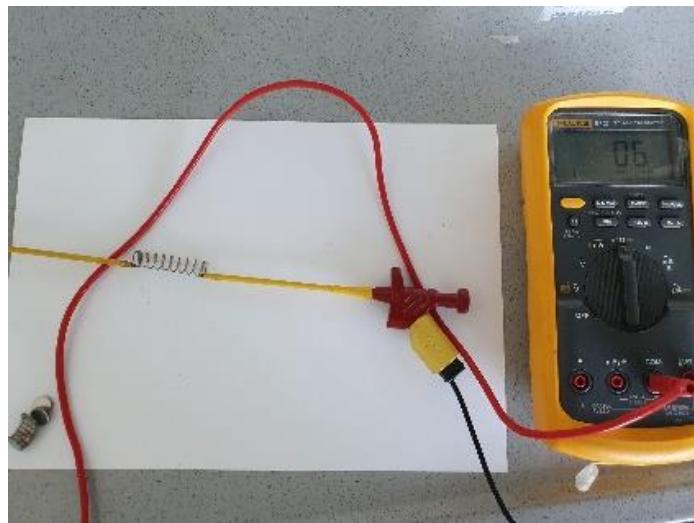


Abbildung 11 Widerstandsmessung der Edelstahlfeder mit einem Multimeter.

Bei elektrochemischen Impedanzmessungen (Anhang 2) wurde festgestellt, dass eine im Labor gefertigte Messzelle inklusive Elektrolyten ( $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$ ), Separator und Kohlenstoffelektroden Widerstände von  $1,8 \Omega$  aufwies. Somit trägt die Edelstahlfeder zu einem Drittel zum Gesamtwiderstand der Messzelle bei. Ohne diese  $0,6 \Omega$  der Edelstahlfeder würde man im Bereich der Literaturwerte zw.  $0,6$  und  $1,5 \Omega$  liegen.<sup>[17,147,148]</sup> In den nächsten Tests wurde nun versucht, den Widerstand der Feder zu minimieren bzw. die Feder zu ersetzen. Der erste Ansatz beruhte auf der Minimierung des Kontaktwiderstandes der Bauteile Edelstahlstempel, Feder und Edelstahlplättchen. Zu diesem Zweck wurden diese drei Bauteile mittels Löten zu einer Einheit verbunden (Abbildung 12 links), um somit den Widerstand zu verkleinern und die spez. Kapazitäten zu erhöhen. Dieses Konzept lieferte anfänglich vielversprechende Ergebnisse. So kann mit der Zelle der gelöteten Komponenten eine deutliche Verbesserung im Vergleich zu der Standardzelle erzielt werden (Abbildung 12 rechts). Für  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  wurden  $121 \text{ F g}^{-1}$  errechnet, was im Bereich der oben erwähnten

Literaturwerte liegt. Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass auch eine Steigerung der spez. Kapazitäten bei hohen spez. Strömen erreicht wurde. Bei einer spez. Stromstärke von  $10 \text{ A g}^{-1}$  konnte ein Anstieg der spez. Kapazität von  $5 \text{ F g}^{-1}$  auf  $19 \text{ F g}^{-1}$ , mit der Zelle mit gelöteten Komponenten und Standardzelle, verzeichnet werden. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass im Lötzinn enthaltene Materialien durch Pseudokapazität oder Redoxreaktionen zur Gesamtkapazität beitragen, da der Lötzinn bzw. Bestandteile davon mit dem Elektrolyten in Kontakt waren und somit möglicherweise eine unerwünschte Verbesserung/Verfälschung der Ergebnisse herbeiführt.

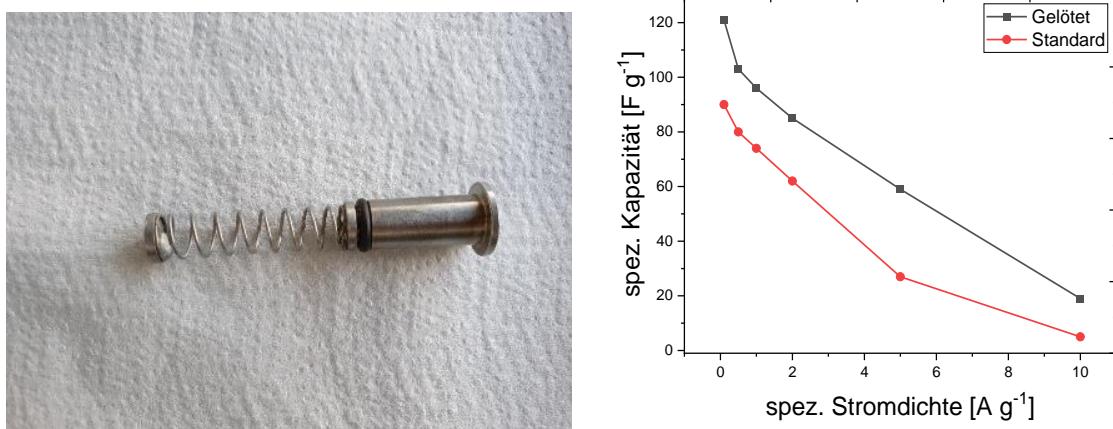


Abbildung 12 Links: Durch Löten verbundene Zellbestandteile (Edelstahlstempel, Edelstahlfeder, Edelstahlplättchen); rechts: Vergleich der spez. Kapazitäten eines Superkondensators in  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4$  gemessen mit Standardzelle (rot) und gelöteten Komponenten (schwarz) 1. Messung.

Man muss an dieser Stelle ebenfalls beachten, dass die höheren Kapazitätswerte der Standardzelle, verglichen mit den in Abbildung 10 dargestellten Werten auch daher röhren können, dass hier  $1\text{M}$  anstatt  $0,5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung als Elektrolyt verwendet wurden. Außerdem konnten bei weiteren Messungen mit den gelöteten Zellkomponenten die anfangs vielversprechenden Ergebnisse nicht bestätigt werden. Zykel-Experimente ergaben, dass der Superkondensator im weiteren Verlauf nicht mehr funktionierte (s. Abbildung 13). Diese Methode wurde daher nicht weiterverfolgt. Wahrscheinlich wurden beim ersten Versuch Metalle bzw. enthaltene Materialien aus dem Lötzinn gelöst, sodass die Leitfähigkeit zwischen den gelöteten Komponenten nicht mehr gegeben war.

Der Austausch der Feder durch einen Federkontaktstift, welcher mechanisch mit dem oberen Edelstahlstempel der Zelle verbunden ist, war ein weiterer Ansatz den Zellwiderstand zu senken. Diese Federkontaktstifte sind mit einer Goldbeschichtung überzogen und weisen einen vergleichsweise niedrigen Widerstand auf. Weiter üben Federkontaktstifte einen gewissen Anpressdruck auf die beiden Elektroden aus, weswegen die Edelstahlfeder hauptsächlich in der ursprünglichen Zelle verbaut war.

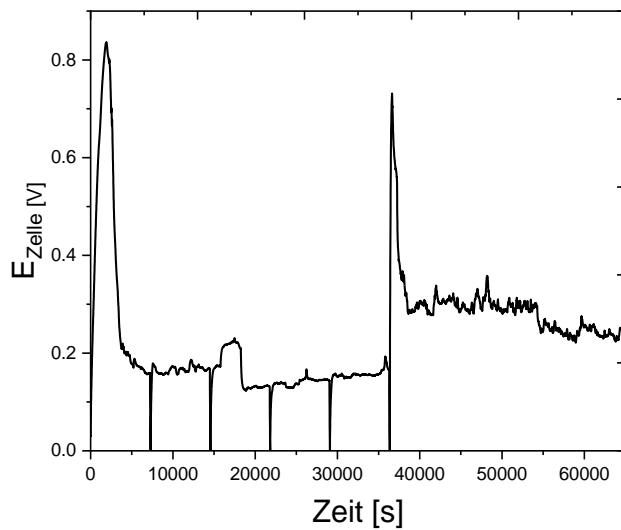


Abbildung 13 Wiederholungsversuch Supercapazitorzelle mit gelötenen Zellkomponenten in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

In Abbildung 14 links ist der Federkontaktstift-modifizierte Edelstahlstempel abgebildet, sowie die Ergebnisse eines Zyklus-Versuchs einer entsprechend modifizierten Supercapazitorzelle in 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Laut den Berechnungen der spez. Kapazitäten der Zelle mit Federkontaktstift, verbessern sich die Parameter dieser Zelle nicht. Außerdem ergibt sich bei hohen Strömen eine vernachlässigbar geringe spez. Kapazität, was auf einen hohen Innenwiderstand der Zelle schließen lässt. Somit wurde kein nennenswerter Fortschritt mit dem Federkontaktstift erreicht.

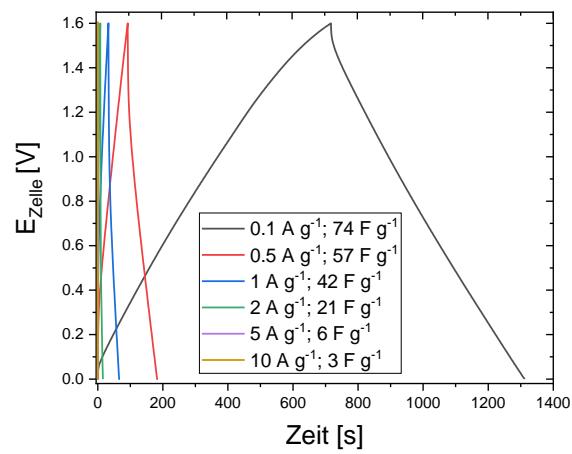


Abbildung 14 Edelstahlstempel mit Federkontaktstift (links); Lade-/Entladeexperimente Zelle mit Federkontaktstift (rechts) in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Um dennoch den Einfluss des Anpressdruckes auf den Zellwiderstand zu untersuchen, wurde eine Edelstahlfeder zusätzlich zu dem Federkontaktstift-Stempel in die Messzelle eingebaut

und Impedanzmessungen durchgeführt. Dabei wurden vier verschiedene Zellmodifikationen miteinander verglichen. Einmal die Standardzelle wie eingangs beschrieben, die Zelle mit Federkontaktstift, eine Zelle mit Federkontaktstift plus Edelstahlfeder, sowie eine Zelle mit Federkontaktstift plus Edelstahlfeder, die elektrisch isoliert wurde, aber für den höheren Anpressdruck sorgt als der Federkontaktstift allein. Jedoch floss kein Strom durch die Edelstahlfeder und konnte somit nicht zum Widerstand der Zelle beitragen. Der Strom sollte in dieser Konfiguration ausschließlich über den Federkontaktstift fließen. Die Impedanzen der unterschiedlichen Messzellen wurden jeweils mit zwei symmetrischen Kohlenstoffelektroden in 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen. Die Ergebnisse, die in Abbildung 15 aufgetragen sind, signalisieren, dass ein gewisser Anpressdruck vorteilhaft ist, um den Widerstand in der Zelle zu verringern. Allerdings ist auch offensichtlich, dass alle drei Zellen, die den Federkontaktstift verbaut haben, eine Reduzierung des Widerstands der Zelle zur Folge haben. Der geringste Widerstand wurde aus der Kombination des Federkontaktstiftes mit einer isolierten Edelstahlfeder erreicht. Durch diese Kombination ist gewährleistet, dass ein hoher Anpressdruck durch die Edelstahlfeder gegeben ist und der Strom über den Federkontaktstift fließt, allerdings scheint auch diese Lösung wenig praktikabel, da vor allem bei Elektrolyten, die das elektrochemische Spannungsfenster von Wasser (1.23 V) übertrafen, neben dem hohen Widerstand der Messzelle, eine zusätzliche Korrosion der Zellbestandteile beobachtet wurde.

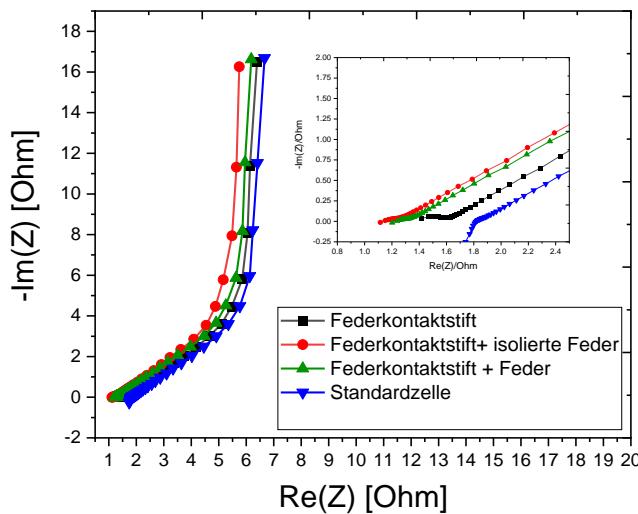


Abbildung 15 Impedanzmessungen Superkondensatorzelle mit vier verschiedenen Zellkonfigurationen, Standardzelle (blau), Federkontaktstift (schwarz), Federkontaktstift + isolierter Edelstahlfeder (rot), Federkontaktstift + Edelstahlfeder (grün) in 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Korrosion wird vor allem durch grüne Niederschläge innerhalb der Zelle sichtbar (Abbildung 16 links), was auf Nickelhydroxid schließen lässt, da Nickel in Edelstahl 316L enthalten ist.<sup>[149]</sup> Daher wurden weitere Untersuchungen zur Korrosion von Zellbestandteilen

unternommen. Der grüne Niederschlag resultiert vermutlich aus der Oxidation von Nickel zu Nickelhydroxid bzw. Nickeloxid in neutralen Elektrolyten.<sup>[150]</sup> Dies bestätigte sich auch durch die Ergebnisse der zyklischen Voltammetrie-Versuche mit einzelnen Komponenten der Zelle in Abbildung 16 (rechts). Zwischen einer Spannung von 1 V und 1,5 V lassen sich kleine Oxidationspeaks erkennen, die auf die Bildung von Nickelhydroxid bzw. Nickeloxid hinweisen. Des Weiteren wurden im CV der Edelstahlplättchen (blau) zw. 0 und 0,5 V ein unerwünschter Redox-Peak detektiert. Diese Peaks verdeutlichen, dass sich die Edelstahlkomponenten nicht inert gegenüber wässrigen Elektrolyten verhalten.

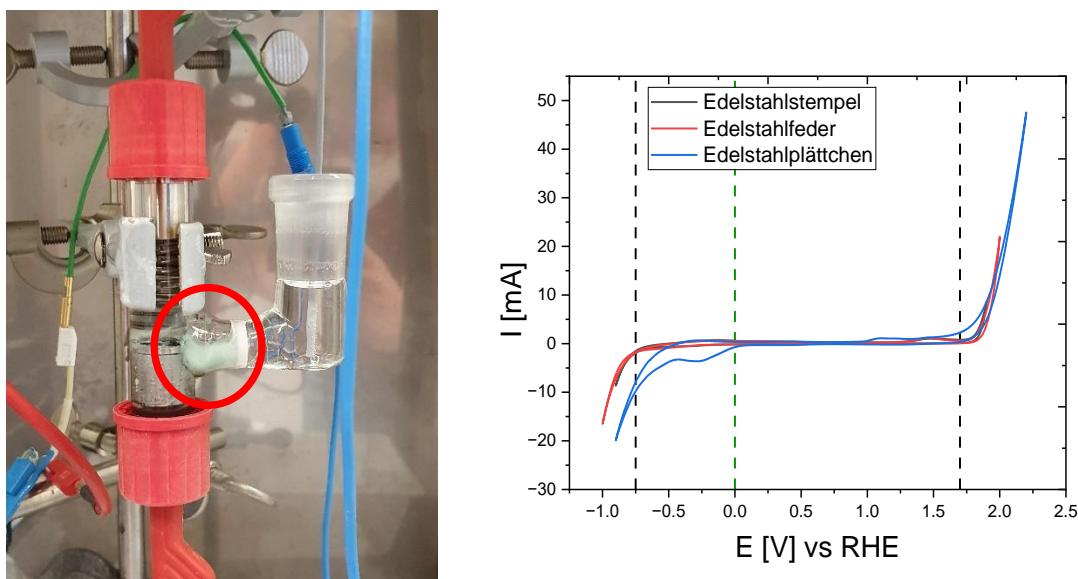


Abbildung 16 Grüner Niederschlag nach elektrochemischen Experimenten (links); Untersuchung der Beständigkeit der Zellkomponenten in 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mittels zyklischer Voltammetrie ( $20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Aufgrund der vielen Hindernisse, die mit der Standardzellaufbau (Abbildung 9) in wässrigen Elektrolyten einhergingen, wurde sich dafür entschieden, das Zellkonzept zu überarbeiten. Die Idee war, eine Messzelle zu fertigen, die auf Edelstahlfeder und Edelstahlplättchen verzichtet, um den Widerstand zu senken und zudem die Edelstahlstempel vom Elektrolyten physisch zu trennen, bestenfalls durch eine Beschichtung der Edelstahlstempel. Es ist in der Literatur bekannt, dass Edelstahl als Material für Stromableiter in Energiespeichern verwendet wird.<sup>[151]</sup> Weiter wird in der Literatur beschrieben, dass vor allem in wässrigen Superkondensatoren die Korrosion des Edelstahls an der positiven Elektrode zu einem enormen Kapazitätsverlust des Speichermediums führt.<sup>[103,152,153]</sup> Daher gibt es auch in der Literatur Ansätze die aus Edelstahl bestehenden Stromableiter zu schützen. So beschreibt Wojciechowski *et. al* eine hydrophobe Siloxan-Beschichtung des Edelstahls, welche die Stromableiter vor Korrosion erfolgreich schützt.<sup>[102]</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten Edelstahlstempel wurden für das neue Zelldesign vom Fraunhofer IWS mittels Laser-Lichtbogenverfahren mit einer schützenden, leitfähigen Kohlenstoffbeschichtung versehen.<sup>[146]</sup> Diese Schichten bestehen aus tetraedrisch amorphem Kohlenstoff, welcher zu einem geringen Teil mit Bor dotiert wird. Die Anforderungen an die

Beschichtungen sind chemische und mechanische Stabilität, sowie eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit, die somit zum Senken des Zellwiderstands beitragen soll. Die beschichteten Stempel wurden im Folgenden auf ihre Eignung in Superkondensatormesszellen untersucht. Es ist darüber hinaus zu erwähnen, dass im Verlauf dieser Arbeit nur eine Art der Beschichtung getestet wurde. Hier gäbe es in Zukunft noch Forschungsbedarf, die Beschichtung bezüglich Dotierung, Dicke der Schicht, sowie Art der Kohlenstoffhybridisierung zu optimieren.



Abbildung 17 Neues Zelldesign (links); Vergleich beschichteter Edelstahlstempel und Standard-Edelstahlstempel (rechts).

In Abbildung 17 (links) ist das neue Zelldesign zu sehen. Die Messzelle besteht nun nur noch aus den beschichteten Edelstahlstempeln mit Dichtring, der Glaszelle und den Schraubkappen. Durch diese Schraubkappen kann der Anpressdruck manuell eingestellt werden, welcher vorher durch die Edelstahlfeder sichergestellt wurde. Die Referenzelektrode wird nun direkt in die Messzelle mittels der Öffnung eingeführt und auf eine Fritte verzichtet. Auf dem rechten Bild in Abbildung 17 ist ein neu beschichteter Edelstahlstempel dem Standard-Edelstahlstempel gegenübergestellt. Man erkennt deutlich die Beschichtung auf dem Stempel (linker Stempel), die wesentlich dunkler ist als der blanke Edelstahl.

Nach dem Beschichten der Stempel wurde eine energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt, um die chemischen Elemente zu detektieren, die nun an der Oberfläche befinden und somit auch später in Kontakt mit dem Elektrolyten in der Messzelle sind. Für EDX-Untersuchungen des unbeschichteten Edelstahlstempels (Abbildung 18 unten) erhält man die typischen Elemente für Edelstahl wie Chrom, Nickel und Eisen. Dies liefert auch die Erklärung für die Grünfärbung in der Messzelle in Abbildung 16 und eröffnet, dass der verwendete Edelstahl unter Polarisation und in Kontakt mit einem hochkonzentrierten neutralen Elektrolyten ( $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ ) Degradationsprozessen unterliegt und somit negativ auf die Messung einwirkt. Im Gegensatz dazu, wurden im EDX-Spektrum des beschichteten

Edelstahlstempels (Abbildung 18 oben) ein intensiver Kohlenstoffpeak, sowie ein Peak für Bor aufgenommen.

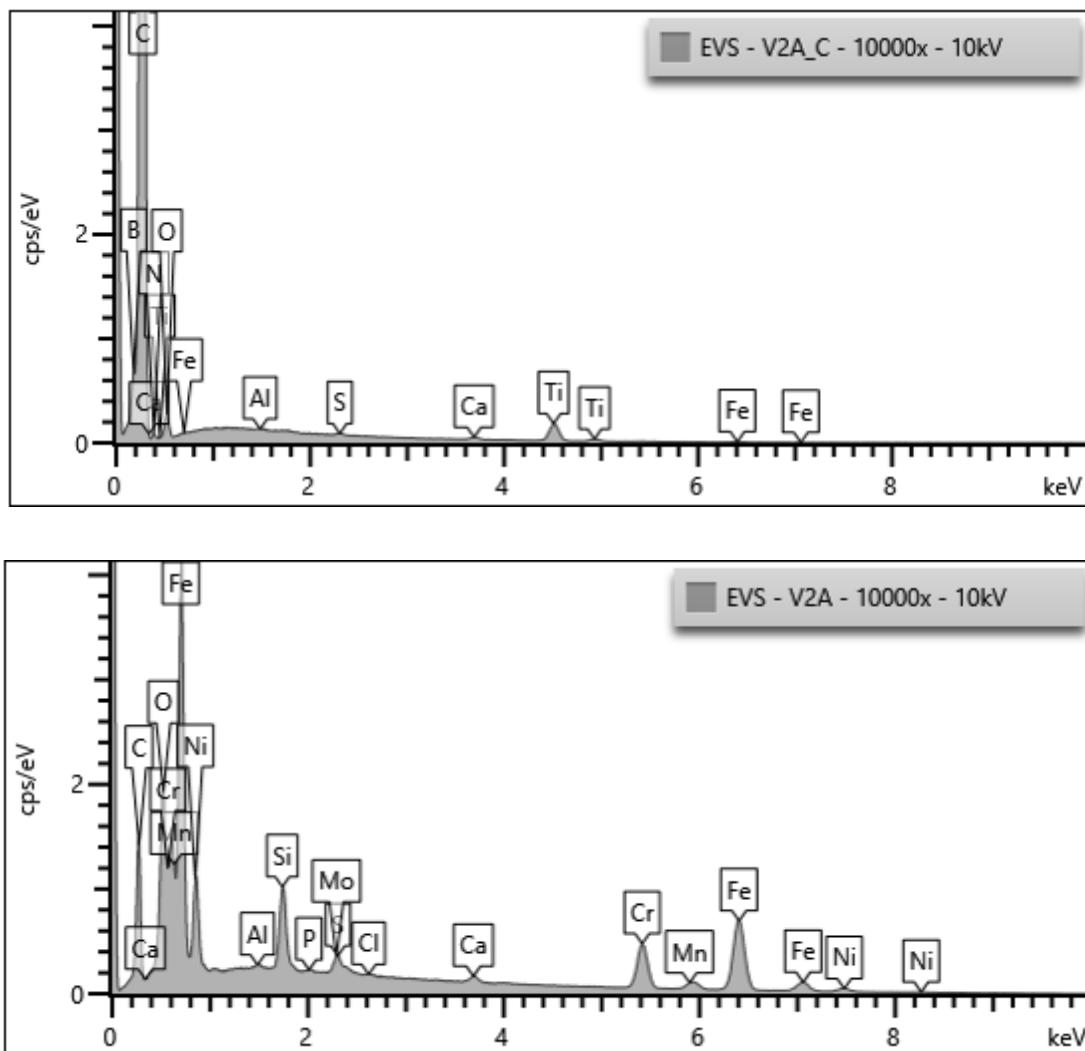


Abbildung 18 Energiedispersive Röntgenspektren (EDX) beschichteter Edelstahlstempel (oben) und Standard-Edelstahlstempel (unten).

Der massive Kohlenstoff-Peak, sowie das Bor-Signal, ist der aufgetragenen amorphen Kohlenstoffschicht zuzuordnen. Die für Edelstahl typischen Signale sind auf ein Minimum reduziert, sodass angenommen werden kann, dass die Oberfläche des Edelstahls durch die Beschichtung erfolgreich vor Korrosion geschützt wird. In den nachfolgenden elektrochemischen Experimenten wurde nun die Eignung der Schicht in Superkondensatoren untersucht. Hierzu wurde das Leerfenster, mittels Zyklovoltammetrie, des beschichteten Edelstahlstempels im Vergleich zu dem unbeschichteten Stempel aufgenommen, sowie der Widerstand und das Zyklus-Verhalten einer kompletten Superkondensatorzelle bestimmt. Des Weiteren wird das Verhalten der in dieser Arbeit entwickelte Zelle mit einer Standard-Messzelle einer etablierten Superkondensator-Messzelle einer anderen Forschungsgruppe verglichen. Abbildung 19 stellt die CVs von beschichtetem und unbeschichtetem

Edelstahlstempel in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dar. Durch die Beschichtung des Edelstahlstempels (rote Linie) wird eine Ausweitung des elektrochemischen Stabilitätsfensters um 0,33 V in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  erzielt.

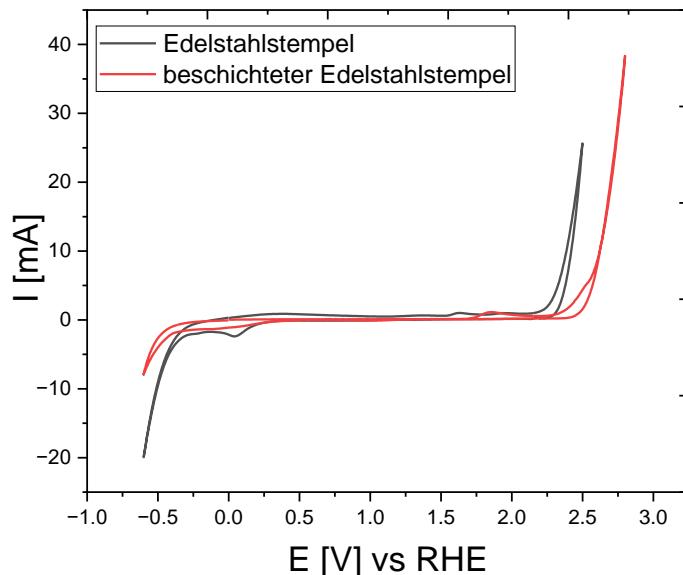


Abbildung 19 Ermittlung des Leerfensters beschichteter (rot) und unbeschichteter (schwarz) Edelstahlstempel in 1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mittels CV ( $2 \text{ mV s}^{-1}$ ).

Dies sollte zur Folge haben, dass bei Zykel-Versuchen mit wässrigen Elektrolyten, die das ESW von Wasser übertreffen, weniger Degradationsprozesse an den Stromableitern stattfinden als bei den unbehandelten Edelstahlstempeln. Darüber hinaus ist deutlich erkennbar, dass vor allem auf der positiven Seite das ESW mit Hilfe der Beschichtung vergrößert werden kann. Somit scheint der Stromableiter vor Oxidation durch die dotierte Kohlenstoffbeschichtung besser geschützt zu sein. Um den tatsächlichen Einfluss der Beschichtung im Anwendungsgebiet der Superkondensatoren zu bestimmen, werden die beschichteten Edelstahlstempel in einer elektrochemischen Messzelle verwendet, verglichen werden hierbei die unter Abbildung 9 gezeigte Standard-Messzelle, sowie das unter Abbildung 17 vorgestellte neue Zelldesign. Dafür werden Superkondensatoren in beiden Messzellen mit einer spez. Stromdichte von  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  auf verschiedene Zellspannungen ge- und entladen (0,6 V- 2,0 V), um zu ermitteln, ab welcher Zellspannung die Ladekurve von einer Dreiecksform abweicht, was ein Indikator für die Degradation der Elektrode bzw. des Elektrolyten ist.<sup>[84,115,154]</sup>

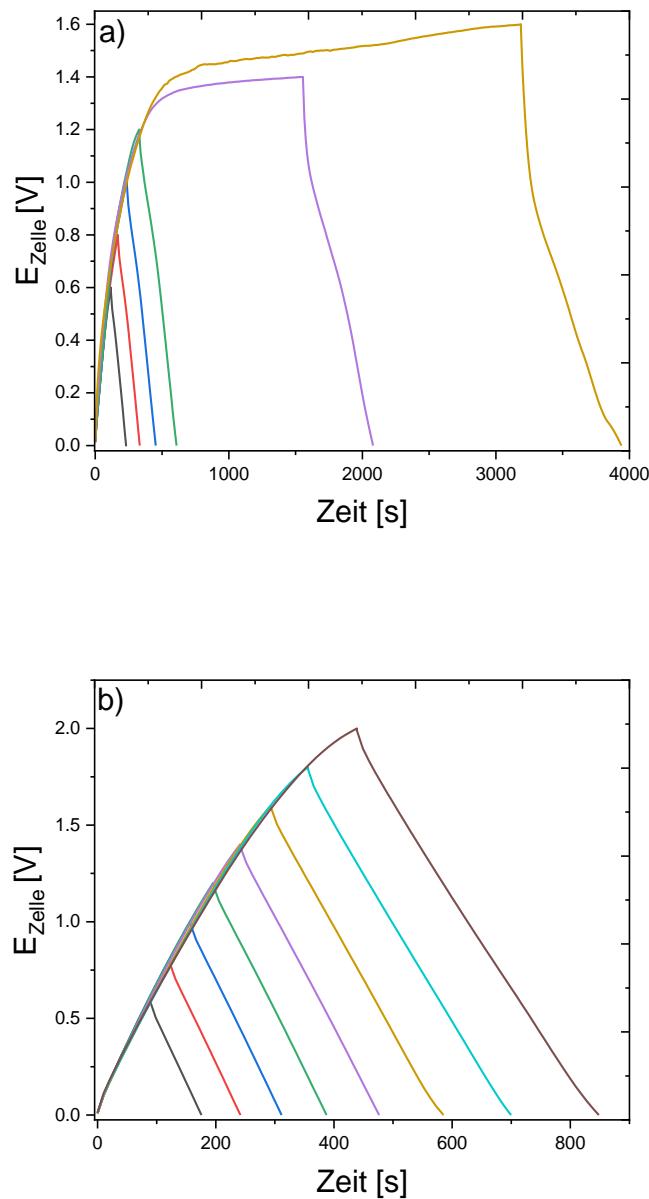


Abbildung 20 Ermittlung der maximalen praktischen Zellspannung eines Superkondensators in Standard-Zelle (a) und Zelle mit beschichtetem Edelstahlstempeln (b) in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mittels galvanostatischer Zyklus-Experimente bei  $0,2 \text{ A g}^{-1}$ .

Mit der Standard-Zelle (Abbildung 20 a) erreicht der Superkondensator mit 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine maximale praktische Betriebsspannung von 1,2 V, was genau dem ESW des Wassers entspricht. Für höhere Zellspannungen (1,4 V; 1,6 V) wird ein Abweichen der Dreiecksform der Lade-/Entladekurven beobachtet, was auf auftretende Degradationsprozesse hindeutet. Abweichende Ergebnisse wurden für die Lade-/Entladekurven der Zelle mit beschichteten Edelstahlstempeln (Abbildung 20 b) produziert. Hier ließ sich die Zelle problemlos auf 1,6 V Zellspannung laden, was auch in der Literatur für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  angegeben wird.<sup>[100]</sup> Bei höheren Zellspannungen von 1,8 V bzw. 2,0 V ist ebenfalls eine symmetrische Lade-/Entladekurve zu

erkennen. Eine deutliche Verbesserung der Stabilität der Messzelle wird durch die in dieser Arbeit vorgestellte Beschichtung der Edelstahlstempel erreicht und verdeutlicht darüber hinaus, welchen Einfluss eine geeignete Messzelle auf die experimentellen Ergebnisse hat.

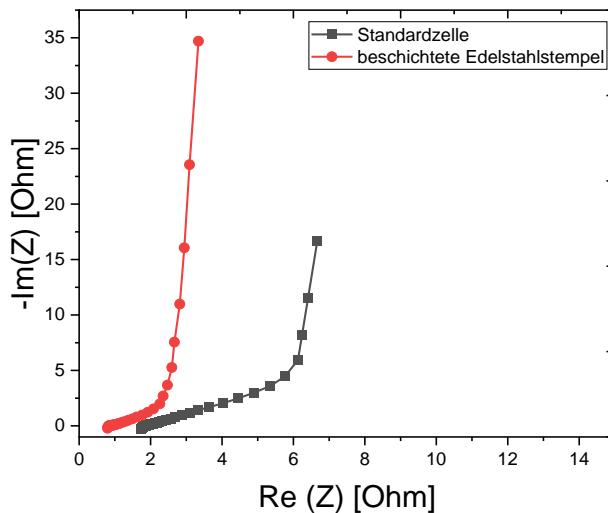


Abbildung 21 Impedanzmessungen Superkondensator mit 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Standardzelle (schwarz) und Zelle mit beschichteten Edelstahlstempeln (rot).

Zu Beginn des Kapitels wurde erwähnt, dass der Widerstand der Standard-Messzelle zu hoch sei, welcher überwiegend durch die Edelstahlfeder hervorgerufen wird. Mit dem neuen Zell-Design wurden elektrochemische Impedanzmessungen vollzogen und mit den Ergebnissen von Impedanzmessungen der Standardzelle verglichen (Abbildung 21). Dabei ist erwähnenswert, dass die Impedanzmessungen nicht nur den Widerstand der Messzelle widerspiegeln, sondern dass immer eine komplette Superkondensatorzelle (Elektroden, Separator und Elektrolyt) vermessen wurde, um den Widerstand des Gesamtsystems zu bestimmen. Aus den Ergebnissen der Impedanzmessungen geht hervor, dass mit dem neuen Zell-Design der innere Widerstand einer Superkondensatorzelle  $0,8 \Omega$  aufweist und damit eine deutliche Reduzierung des Widerstands gelungen ist. Unter Verwendung der Standardzelle (Abbildung 21 schwarz) beträgt der innere Widerstand einer Zelle  $1,8 \Omega$ . Diese Reduktion des Widerstandes ist sowohl auf den Verzicht der Edelstahlfeder zurückzuführen (allein  $0,6 \Omega$ ) als auch auf das Einbringen der neuen Bor-dotierten Kohlenstoffbeschichtung der Edelstahlstempel. Diese Beschichtung scheint die Leitfähigkeit der Edelstahlstempel in elektrochemischen Messzellen für wässrige Kondensatoren erheblich zu verbessern. Zu guter Letzt konnten während eines drei-monatigen Forschungsaufenthalts an der *University of Newcastle* in Australien, die am Fraunhofer ICT neu entwickelten Zellen mit etablierten Messzellen einer Forschungsgruppe verglichen werden, die sich schon viele Jahre mit

Superkondensatoren beschäftigt. Der Aufbau der Messzelle der australischen Gruppe ist in Abbildung 22 (oben) dargestellt.

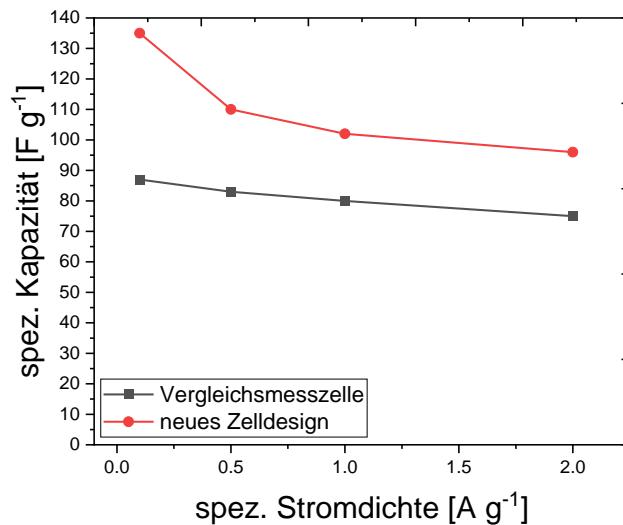


Abbildung 22 Messzelle einer etablierten Superkondensatorgruppe in Australien (oben); Spez. Kapazitäten von wässrigen Superkondensatoren in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in den beiden unterschiedlichen Messzellen (unten): Australien (schwarz); am Fraunhofer ICT entwickelte Zelle (rot).

Auf den ersten Blick ähneln sich die in dieser Arbeit neue entwickelte Zelle und die Zelle der australischen Kollegen. Die Stromableiter der australischen Zelle bestehen allerdings aus Grafit, da dies für die dort verwendeten speziellen Elektrolyten nötig ist. Die in Polyehteretherketon (PEEK) eingebetteten Grafitableiter sind über eine Feder mit einem metallischen Kontakt, der später als Anschluss für die Krokodilklemmen dient, verbunden. Um die Güte der neu entwickelten Zellen zu testen, wurden Vergleichsmessungen mit identischem Elektrolyt (1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und identischen Elektroden (Aktivkohle) durchgeführt. Bei verschiedenen spez. Stromdichten wurden die spez. Kapazitäten der jeweiligen Superkondensatorzellen berechnet. Die Ergebnisse werden in Abbildung 22 unten präsentiert,

hier wird deutlich, dass mit der Fraunhofer-Zelle deutlich höhere Kapazitäten (um 36 % höhere spez. Kapazitäten) gemessen werden, verglichen zu der Messzelle der Gruppe aus Australien. Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da die eigentliche eingesetzte Superkondensatorzelle (Elektroden, Separatator, Elektrolyt) identisch waren. Hier zeigte sich, eine enorme Bedeutung für die Zellentwicklung bzw. die Optimierung der Messzelle für das jeweilige zu vermessende System. Bei Impedanzmessungen (Anhang 3) fällt auf, dass der innere Widerstand der Zelle aus Australien deutlich höher ist (~ 12 Ohm) als mit der hier vorgestellten neuen Messzelle (0,8 Ohm). Dieser geringere Widerstand der hier neu entwickelten Messzelle kann eine Erklärung sein, warum die spez. Kapazitäten des Superkondensators in diesem Fall höher sind.

### 5.1.2 Elektrochemische Charakterisierung von Superkondensatoren / Referenzwerte für wässrige Superkondensatoren am Beispiel 6 M KOH

Im nachfolgenden Kapitel wird eine vollständige elektrochemische Charakterisierung eines Superkondensators vorgestellt. Dieses Kapitel ist wichtig, da es vor dieser Arbeit wenig Erfahrung mit Superkondensatoren am Fraunhofer ICT gegeben hat und somit ein elektrochemischer Charakterisierungsweg für Superkondensatoren während dieser Arbeit entwickelt werden musste und auch in der Literatur keine einheitliche Charakterisierung von Superkondensatoren existiert. Hier werden verschiedenste Auswertemethoden verwendet.<sup>[103,155–158]</sup> Darüber hinaus dient dieses Kapitel dazu, den Stand-der-Technik in wasser-basierten Superkondensatoren darzustellen und Basiswerte für diese Arbeit zu präsentieren. Ausgehend von den hier dargestellten Basiswerten, soll die Energiedichte in wässrigen Superkondensatoren im Verlauf dieser Arbeit gesteigert werden. Als Ausgangselektrolyt wurde eine 6 M KOH-Lösung verwendet, da diese neben H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, eines der meistverwendeten Elektrolyte zu Beginn der Kondensatorforschung war.<sup>[8,159–161]</sup>

Im ersten Schritt einer Charakterisierung eines unbekanntes bzw. neuartigen Elektroden-Elektrolyt-Systems, welches später in Superkondensatoren Einsatz finden soll, ist es ratsam mit einem Zyklovoltammetrie-Experiment in einer Drei-Elektroden-Konfiguration im Becherglas (Arbeitselektrode: Kohlenstoffelektrode; Gegenelektrode: Pt-Netz und Referenzelektrode) zu starten.<sup>[162]</sup> In diesem Experiment soll zunächst das ESW der zu testenden Elektrode im Elektrolyten ermittelt werden. Dies gibt einerseits Auskunft wie stabil das System ist und andererseits mit welchen Energiedichten am Ende anhand des ermittelten ESW qualitativ in einem Superkondensator zu rechnen wäre. Um realistische Rückschlüsse für den Einsatz in Superkondensatorzellen ziehen zu können, ist es wichtig, dass die zu untersuchende Elektrode aus dem Aktivmaterial besteht, welches auch später im Superkondensator eingesetzt wird.

Oftmals werden unporöse Materialien (wie Gold, *Glassy Carbon* oder Platin) als Arbeitselektroden zur Bestimmung des ESW genutzt, die dadurch eine Überschätzung des Potentialfensters zur Folge haben.<sup>[163]</sup> Deshalb wurden in dieser Arbeit für diese Versuche Kohlenstoffelektroden (Herstellung laut Kapitel 4.2) verwendet. Allerdings sollten aus den Ergebnissen dieser Experimente keine exakten Daten für Superkondensatoranwendungen berechnet werden, da der Versuchsaufbau weit von der tatsächlichen Anwendung entfernt ist. Zu nennen sei hier die überdimensionierte Gegenelektrode (Pt-Netz), sowie die Menge an verfügbarem Elektrolyten in einem Becherglas. Daher ist es auch nicht ratsam Energiedichten aus diesen Experimenten anzugeben, da eine einzelne Elektrode keine Energie speichern kann.<sup>[164]</sup> In diesem Zyklovoltammetrie-Experiment wird eine niedrige Vorschubgeschwindigkeit ( $2 - 5 \text{ mV s}^{-1}$ ) gewählt, damit die untersuchten Aktivmaterialien bzw. die daraus gefertigten Elektroden eine ausreichende Antwortzeit haben. Höhere Abtastraten könnten zu einem überschätzten ESW führen, da dadurch die Auflösung der Messung geringer ist.<sup>[128]</sup> Daher wurden  $2 \text{ mV s}^{-1}$  als Abtastrate gewählt. In Abbildung 23 sind die Ergebnisse des CV-Versuchs zur Ermittlung des ESWs einer Kohlenstoffelektrode in 6 M KOH dargestellt. In diesem Experiment wurde das Potential der Elektrode schrittweise erhöht, bis ein Anstieg des Stromes an den jeweiligen Spannungsumkehrpunkten detektiert wurde, was ein Indikator für parasitäre Nebenreaktionen, wie Sauerstoffentwicklung auf der positiven Seite, Wasserstoffentwicklung auf der negativen Seite oder Degradation des Aktivmaterials, ist.<sup>[165]</sup> Für das dargestellte System (Abbildung 23) wurden die Grenzen auf -0,1 V und 1,1 V festgelegt, was einem ESW von 1,2 V entspricht und damit typisch für wässrige Elektrolyte ist.

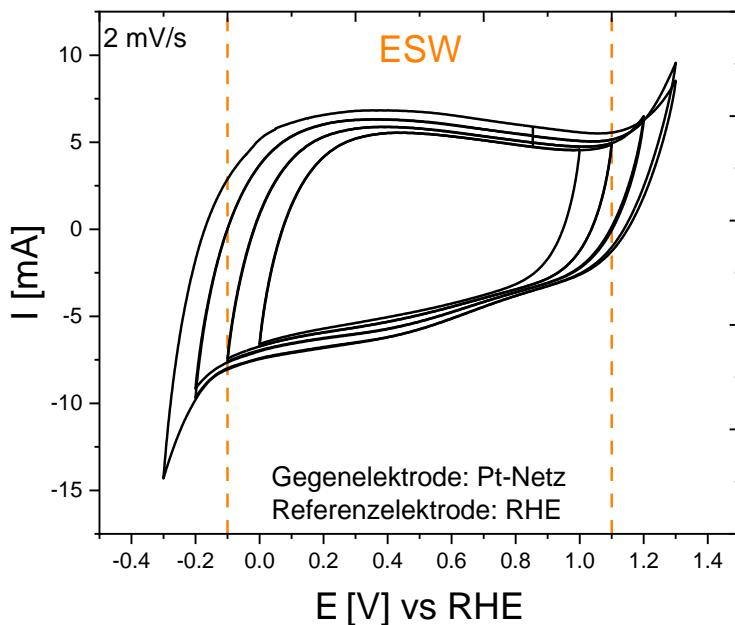


Abbildung 23 CV im Becherglas Drei-Elektrodenaufbau zur Bestimmung des ESW einer Kohlenstoff-Elektrode im Elektrolyten (6 M KOH) bei  $2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Darüber hinaus zeigt das CV innerhalb der beschriebenen Grenzen eine Rechtecks-Form. Diese steht für ein kapazitives Verhalten zur Speicherung der Energie und die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrode. Redox-Peaks konnten innerhalb des festgelegten ESWs nicht registriert werden.<sup>[128]</sup> Somit scheint das System, wie gewünscht, zu funktionieren. Wie bereits erwähnt, geben die Ergebnisse nur einen ersten Einblick und sind nicht direkt auf eine Anwendung in Superkondensatoren übertragbar.

Im nächsten Schritt der Charakterisierung folgt ein Lade-/Entladeexperiment in einer Messzelle bestehend aus einer Superkondensatorzelle (zwei Elektroden, Separator, Elektrolyt) und einer Referenzelektrode, die es ermöglicht, neben der Zellspannung auch die Einzelpotentiale der positiven und negativen Elektrode zu erfassen.<sup>[165]</sup> Dieses Experiment soll dazu dienen, die praktische Betriebsspannung des hergestellten Superkondensators zu ermitteln und zeigen, ob sich die Elektroden symmetrisch zueinander verhalten, oder ob eine der beiden Elektroden limitierend wirkt, d.h. dass sie früher als die andere Elektrode an ihr Stabilitätslimit gerät, welches aus dem vorhergehenden Becherglas-Experiment ermittelt wurde, und somit die maximale Betriebsspannung durch Degradation beschränkt (Abbildung 24). Darüber hinaus lassen sich aus diesem Zykel-Experiment auch die coulomb'sche (Gleichung (11)), sowie die energetische Effizienz (Gleichung (12)) berechnen, was für die Bestimmung der geeigneten Zellspannung des Superkondensators ebenfalls hilfreich ist.<sup>[135]</sup> In diesem Experiment legt man zu Beginn eine Spannung deutlich unter der zu erwartenden

praktischen Betriebsspannung an und erhöht dann die Zellspannung sukzessive um 0,2 V. Dies geschieht so lange bis eine Abweichung von der Dreiecksform der Lade- /Entladekurven festzustellen ist, was eine Zersetzung des Elektrolyten oder des Aktivmaterials der Elektroden bedeutet. Die spez. Stromdichte wird ebenfalls gering gehalten ( $0,2 \text{ A g}^{-1}$ ), damit eine genaue Bestimmung der praktischen Zellspannung möglich ist.<sup>[166]</sup> In Abbildung 24 sind die Lade- /Entladekurven eines symmetrischen Superkondensators in 6 M KOH dargestellt. Die Lade- /Entladekurven weichen bei einer Betriebsspannung von 0,6 bis 1,2 V kaum von einer symmetrischen Dreiecksform ab, was dafürspricht, dass die Ladung an den Elektroden kapazitiv gespeichert wird und keine unerwünschten Nebenreaktionen stattfinden. Ab 1,4 V unterliegt die Lade-/Entladekurve einer deutlichen Verzerrung, was den Beginn der Elektrolytzersetzung bzw. unerwünschter Nebenreaktionen anzeigt.<sup>[73]</sup> Somit ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus Abbildung 23 und es kann angenommen werden, dass dieses System bei einer Betriebsspannung von 1,2 V stabil und sicher läuft. Aus diesem Zyklus-Experiment lässt sich allerdings noch mehr Information generieren.

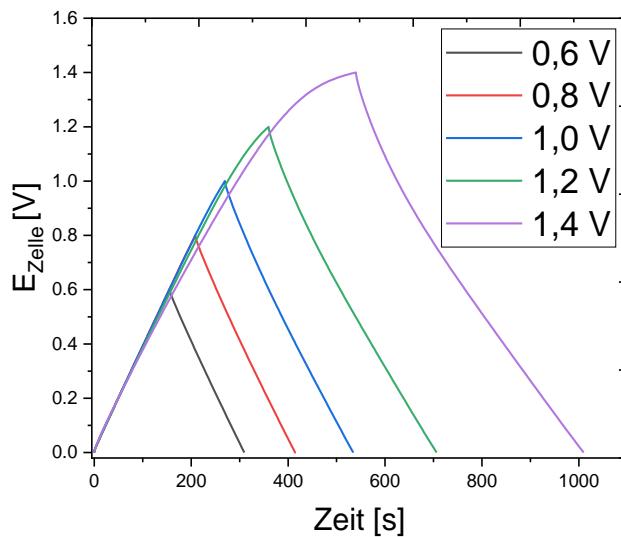


Abbildung 24 Lade-/Entladeexperiment mit  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  Superkondensatorzelle mit Referenzelektrode in 6 M KOH von 0,6 V bis 1,4 V.

So lassen sich die verschiedenen Zellspannungen gegen die Einzelpotentiale der Elektroden auftragen (Abbildung 25).<sup>[73,167]</sup> Damit beobachtet man das Verhalten der einzelnen Elektroden während des Betriebs des Superkondensators.

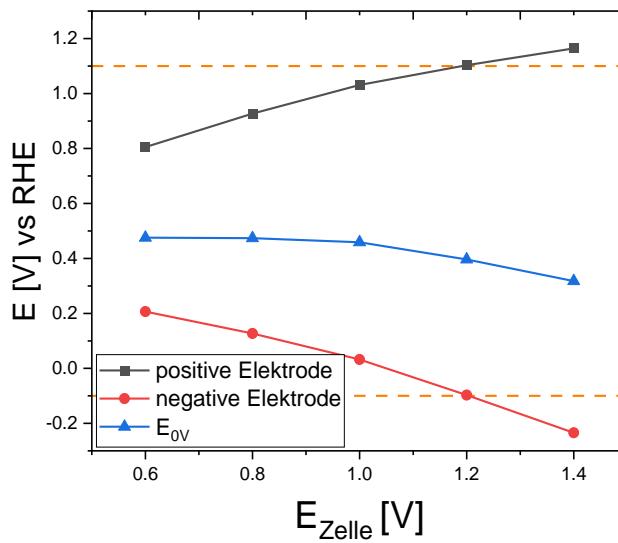


Abbildung 25 Potentiale der Elektroden (rot: negative Elektrode, schwarz: positive Elektrode) bei verschiedenen Zellspannungen; Blau: Differenz der Potentiale der Einzelelektroden gleich 0V (d.h. Zelle ist entladen); orange: positives und negatives Limit der Elektrode in Elektrolyten, bestimmt aus CV im Becherglas Drei-Elektroden-Versuch.

Die horizontal eingefügten orangen Linien geben die Potentialgrenzen für die positive und negative Elektrode wieder (Sauerstoff- und Wasserstoffentwicklung), die in Abbildung 23 durch die zyklische Voltammetrie experimentell ermittelt wurden.  $E_{0V}$  bedeutet, dass die Zelle entladen ist bzw. eine Zellspannung von 0 V aufweist. Für das hier untersuchte System lässt sich festhalten, dass beide Elektroden ihre Grenzen bei einer Zellspannung von 1,2 V gleichermaßen erreichen und sich damit äußerst symmetrisch verhalten. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den vorhergehenden Untersuchungen, dass für 6 M KOH und diese Art von Kohlenstoffelektroden ein Superkondensator eine Betriebsspannung von 1,2 V besitzt. Nachdem die Betriebsspannung des Superkondensators bestätigt wurde, kann man darüber hinaus aus den Lade-/Entladekurven noch die coulomb'sche und energetische Effizienzen berechnen und vergleichen.

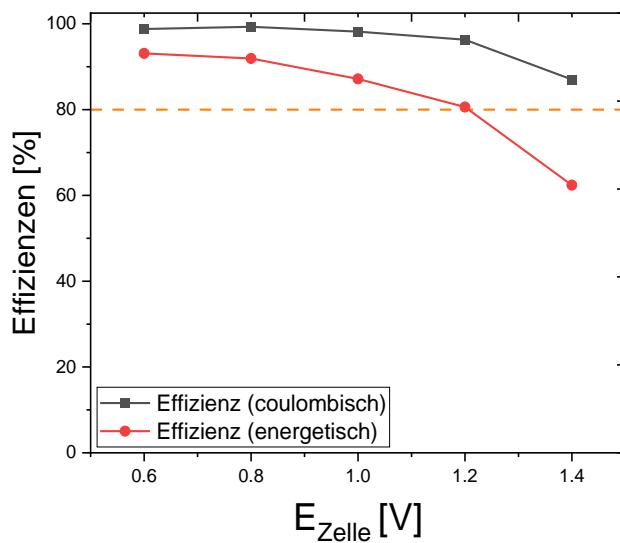


Abbildung 26 Coulomb'sche und energetische Effizienz bei verschiedenen Zellspannungen; Superkondensator in 6 M KOH.

Die erzielten Effizienzen sollten so hoch wie möglich sein, jedoch nicht unter 80 % sinken.<sup>[128,134,135,168,169]</sup> Darüber hinaus bietet es sich an, zwei verschiedene Effizienzen zu betrachten, da sie sich in ihrer Berechnung bzw. der Schlussfolgerung unterscheiden. Die coulomb'sche Effizienz ist das Verhältnis von Entladezeit zu Ladezeit und gibt das Verhältnis von abgegebener und entnommener Ladung unabhängig von der Spannung an. Wohingegen die energetische Effizienz, welche durch das Verhältnis der Flächen unter der Lade- und Entladekurve definiert wird, angibt, bei welchem Spannungswert diese Ladung vorhanden ist.<sup>[135,168]</sup> Daher ist es oftmals der Fall, dass mit der coulomb'schen Effizienz hohe Wirkungsgrade angegeben werden, aber nicht die reellen Prozesse innerhalb der Messzelle abgebildet werden, da die Berechnung von energetischen Effizienzen meist geringer ausfallen. Gründe hierfür sind Wärmeentwicklung des Superkondensator bei Betrieb, Nebenreaktionen oder Zersetzungprodukte, welche die Poren der Aktivmaterialien der Elektroden blockieren, die durch die Berechnung der coulomb'schen Effizienzen keine Berücksichtigung finden.<sup>[135]</sup> Abbildung 26 zeigt die energetische, sowie die coulomb'sche Effizienz eines Superkondensators in 6 M KOH. Wie zuvor erwähnt, werden für den coulomb'schen Wirkungsgrad höhere Werte als für den Energetischen erhalten. Bei der Berechnung der coulomb'schen Effizienz werden Prozesse wie Nebenreaktionen, Wärmeentwicklung und Abbauprodukte eher vernachlässigt.<sup>[135]</sup> Bei Betriebsspannungen bis zu 1,2 V sind die beiden Wirkungsgrade über den geforderten 80 %. Erst bei 1,4 V Zellspannung sinkt die energetische Effizienz unter den Grenzwert, wobei die coulomb'sche Effizienz immer noch einen ausreichend hohen Wert anzeigt. Folglich kann 1,4 V als nicht stabile Zellspannung für dieses System empfohlen werden, was auch durch die vorhergehenden Experimente verdeutlicht

wurde. An diesem Beispiel kann hervorragend dargelegt werden, dass nicht nur eine Charakterisierungsmethode ausreichend ist, um ein System zu testen, sondern das Zusammenspiel vieler Methoden den richtigen Schluss auf die zu ermittelnde Betriebsspannung zulässt.

Sind diese Dreielektroden-Tests erfolgreich verlaufen, sollten auch Experimente in einer Zwei-Elektroden-Anordnung (keine Referenzelektrode), die einer realen Anwendung sehr nahekommen, durchgeführt werden. Beispielsweise kann in dieser Konfiguration die vorher ermittelte Zellspannung nochmals verifiziert werden, indem bei einer ebenfalls niedrigen Vorschubgeschwindigkeit ( $2 \text{ mV s}^{-1}$ ) die Zellspannung nochmals während eines zyklischen Voltammetrie-Experiments von kleinen zu hohen Zellspannungen erhöht wird, um zu ermitteln, bei welcher Zellspannung ein Anstieg des Stromes (Nebenreaktionen) erkennbar ist.<sup>[166]</sup> In Abbildung 27 (a) ist das Ergebnis dieses Experiments für einen Superkondensator mit 6 M KOH als Elektrolyten dargestellt. Ein deutlicher Anstieg des Stromes ist erst ab 1,4 V Zellspannung zu erkennen. Schließlich ist auch in der anwendungsnahen Zwei-Elektroden-Konfiguration die Betriebsspannung von 1,2 V bestätigt. Ein weiterer Vorteil von Superkondensatoren sind die sehr schnellen Lade- und Entladezeiten. Diese Zeitabhängigkeit bzw. die Fähigkeit schnell ge- oder entladen zu werden, kann mittels zyklischer Voltammetrie bei unterschiedlich hohen Vorschubgeschwindigkeiten getestet und so die Belastungsfähigkeit der Zelle bestimmt werden. Abbildung 27 (b) bildet die erhaltenen Graphen bei Vorschubgeschwindigkeiten von  $2 - 100 \text{ mV s}^{-1}$  ab. Die CVs bleiben bei höherer Vorschubgeschwindigkeit stabil (waagrecht), es ist keine Verzerrung der rechteckigen Form der Graphen zu erkennen. Damit scheint der Widerstand der Zelle gering zu sein und Elektroden sowie Elektrolyt ein geeignetes System für die Anwendung in Superkondensatoren.<sup>[115,165,170]</sup>

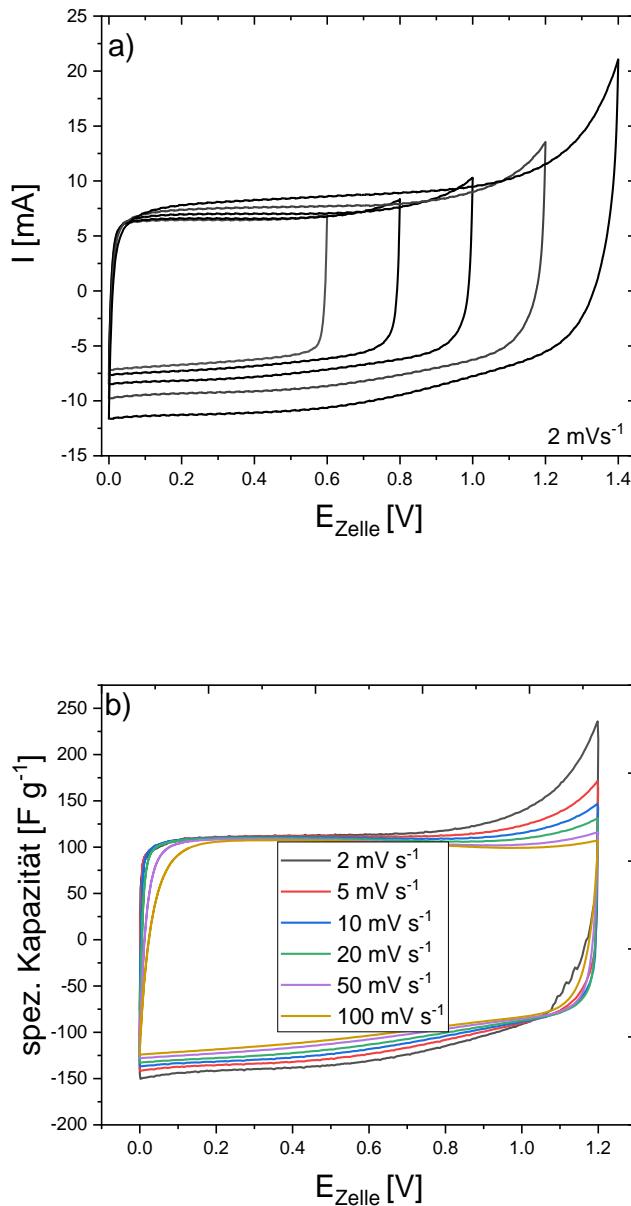


Abbildung 27 CVs in Zweielektrodenanordnung in 6 M KOH; Potentialtest mit  $2 \text{ mV s}^{-1}$  (a); Belastungsfähigkeit bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ( $2\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$ ) (b).

Nachdem die Betriebsspannung des elektrochemischen Kondensators, sowie die Stabilität und Eignung des Systems untersucht wurde, folgt eine der wichtigsten Charakterisierungsmethoden, um die Parameter für eine Superkondensatorzelle zu bestimmen. Hierzu zählen spez. Kapazität, spez. Leistungsdichte sowie die spez. Energiedichte. Um diese zu ermitteln, wird die Zelle bei verschiedenen spez. Stromdichten ( $0,1 \text{ A g}^{-1} \text{ -- } 10 \text{ A g}^{-1}$ ) jeweils fünfmal gezykelt (Abbildung 28).<sup>[165,171]</sup> Die Daten wurden jeweils aus dem fünften Entladeschritt berechnet. Der KOH-basierte Superkondensator lieferte eine spez. Kapazität von  $118 \text{ F g}^{-1}$  bei einer spez. Stromdichte von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ , was mit einer spez. Energiedichte von  $5,88 \text{ Wh kg}^{-1}$  und einer spez. Leistungsdichte von  $60 \text{ W kg}^{-1}$  einhergeht.

Folgende Parameter wurden für das untersuchte System bei einer hohen spez. Stromdichte von  $10 \text{ A g}^{-1}$  errechnet: eine spez. Kapazität von  $94 \text{ F g}^{-1}$ , sowie eine spez. Energiedichte von  $3,69 \text{ Wh kg}^{-1}$  und eine spez. Leistungsdichte von  $5315 \text{ W kg}^{-1}$ . Der geringe Kapazitätsabfall bei Erhöhung der spez. Stromdichte ist ein Indiz für die vorher bestimmte hohe Belastungsfähigkeit des wässrigen Superkondensators, sowie der Leitfähigkeit des Elektrolyten.<sup>[165]</sup> Dies bedeutet, dass Elektrode und Elektrolyt hervorragenden zusammenpassen.

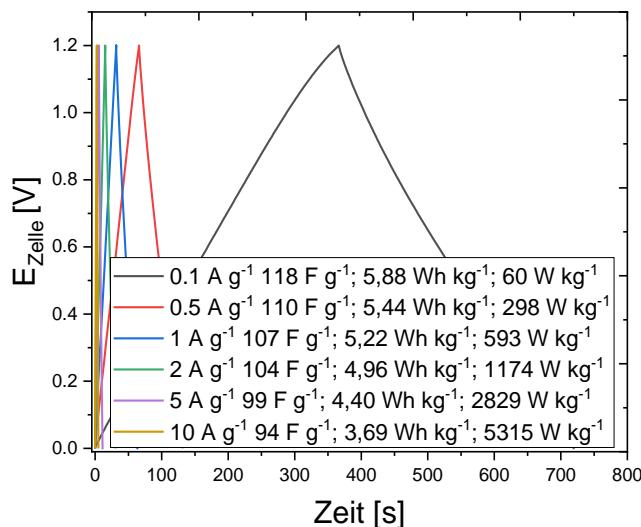


Abbildung 28 Lade-/Entladekurven eines Superkondensators in  $6 \text{ M KOH}$  bei versch. spez. Stromdichten ( $0,1 \text{ A g}^{-1}$ -  $10 \text{ A g}^{-1}$ ) mit spez. Kapazitäten, spez. Energie- und Leistungsdichten.

Nach den Zykel-Tests folgt meist eine Impedanzmessung, um den Superkondensator vollständig zu charakterisieren. Hierbei wird unter anderem der Innenwiderstand der Zelle und die Diffusion der Ionen an bzw. zu den Elektroden bestimmt. Von Relevanz ist der äquivalente Serienwiderstand (ESR). Der ESR ist die Summe aus den Widerständen der Zelle (innerer Widerstand der Aktivkohle, Kontaktwiderständen der Kohlenstoffpartikel, Kontaktwiderstand Elektrodenfilm Stromableiter), sowie des Elektrolyten.<sup>[172,173]</sup> Der ESR ist der Schnittpunkt des Graphen aus der Impedanzmessung mit der x-Achse bei der höchsten Frequenz.<sup>[174]</sup>

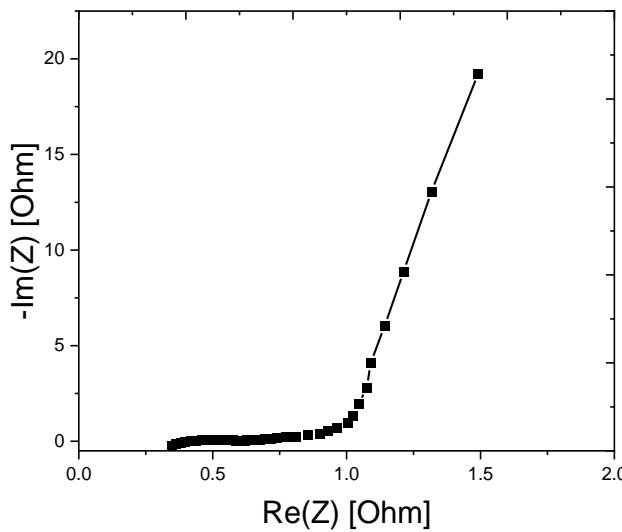


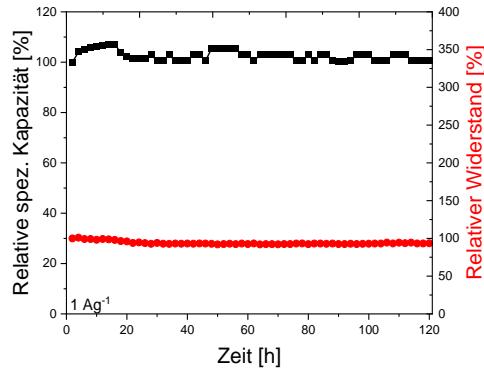
Abbildung 29 Impedanzmessung (Nyquist-Plot) Superkondensator in 6 M KOH bei open circuit potential.

An diesem Punkt anschließend folgt meist ein Halbkreis im Nyquist-Plot. Dieser Halbkreis steht für einen Ladungsübergang innerhalb der Zelle. Allerdings sollte dieser Ladungsübergang bei idealen Superkondensatoren gar nicht auftreten, da Energie rein kapazitiv gespeichert wird. Jedoch kann dieser Ladungstransfer von funktionellen Gruppen des Aktivmaterials oder anderen Nebenreaktionen stammen. Wahrscheinlicher ist es allerdings, dass dieser Ladungstransfer-Widerstand an der Grenzfläche zwischen Aktivmaterial und Stromableiter auftritt.<sup>[155,172]</sup> An den Halbkreis schließt sich eine um 45° geneigte Linie an, die angibt, wie gut alle reaktive Seiten der Elektrode zugänglich sind. Je kürzer diese Linie, desto besser ist der Zugang der Ionen aus dem Elektrolyten zur Elektrode.<sup>[172]</sup> Der um 45° geneigte Graph geht in eine Gerade über, die möglichst parallel zur y-Achse (imaginäre Achse) verlaufen sollte. Die Parallelität indiziert die Güte der Diffusion der Ionen innerhalb der Zelle.<sup>[172]</sup> Der Nyquist-Plot, der hier untersuchten Superkondensatorzelle in Abbildung 29, bildet den charakteristischen Verlauf, der oben erklärt wurde, ab. Im hochfrequenten Bereich ist ein Halbkreis zu finden, daran angeschlossen verläuft die um 45° geneigte Gerade, welche sehr kurz ist, was einen guten Zugang der Ionen in die Poren anzeigt. Im Anschluss geht der Graph dann in eine fast zur y-Achse parallel verlaufende Gerade über, die für eine gute Diffusion der Ionen innerhalb der Zelle steht.<sup>[175]</sup> Der ESR des in Abbildung 29 dargestellten Systems hat einen geringen Wert mit 0,34 Ω, was vor allem auf die Leitfähigkeit des 6 M KOH als Elektrolyten und das verbesserte Zelldesign zurückzuführen ist. Der Halbkreis, der einen Ladungstransfer anzeigt, ist wahrscheinlich auf Grenzflächen-Phänomene zurückzuführen.<sup>[172-174]</sup> Somit lässt sich zusammenfassen, dass die guten Ergebnisse aus den Zyklus-Versuchen in Abbildung 28 von den Ergebnissen der Impedanz-Experimente bestätigt werden. Die relativ konstante spez. Kapazität über die verwendeten spez. Stromdichten von 0,1 - 10 A g<sup>-1</sup> hinweg, lässt sich durch

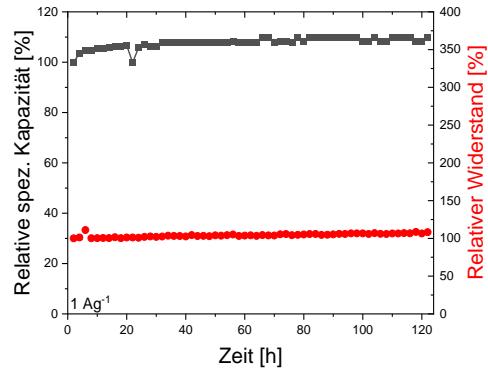
die hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten, die hohe Diffusion und den niedrigen ESR der gesamten Zelle zurückführen. Damit arbeitet das System auch unter anspruchsvollen Bedingungen weiter befriedigend. Die Charakterisierung eines Energiespeichers endet in der Regel mit einem Langzeittest (Floating-Test), um zu eruieren, ob die Zelle auch unter zeitlich längeren Belastungen stabil und sicher läuft. Die vorher behandelten Methoden belaufen sich auf eine Versuchszeit um etwa 2 – 10 h. Hier können die wichtigen Parameter, wie Widerstand, ESW, Betriebsspannung, spez. Kapazität, spez. Energiedichte und spez. Leistungsdichte valide ermittelt werden. Jedoch, ob der Superkondensator unter den vorher bestimmten Bedingungen auch wirklich sicher über längere Zeit läuft, lässt sich nur durch einen Langzeittest ermitteln und ist damit unabdingbar. In dieser Arbeit wurde sich für die Methode des *Floating* entschieden.<sup>[143,144]</sup> In diesem Verfahren wird der Superkondensator in fünf Zyklen mit einer Stromdichte von  $1 \text{ A g}^{-1}$  geladen und entladen, bevor dann die Betriebsspannung für 2h, das sog. *Floating*, angelegt und gehalten wird. Dieses Prozedere wird 60-mal wiederholt, damit am Ende eine Belastungszeit von 120 h zu Buche stehen. Nach jedem fünften Entladeschritt im Anschluss eines Spannungshalteschritts wird die Kapazität und der Widerstand errechnet und in Relation zur anfänglichen Kapazität bzw. zu dem anfänglichen Widerstand gesetzt. Das Abbruchkriterium bzw. das End-of-Life des Energiespeichers ist erreicht, wenn die Kapazität nur noch 80 % der anfänglichen Kapazität erreicht.<sup>[143,144,176,177]</sup> Für den KOH-enthaltenden Superkondensator wurden für Floating-Tests drei Betriebsspannung ausgewählt, nämlich 1,0 V; 1,2 V und 1,4 V (Abbildung 30). Es soll geprüft werden, welche maximale Zellspannung dieser drei ausgewählten Betriebsspannungen zu einem sicheren und stabilen Betrieb führt. Abbildung 30 a präsentiert die Ergebnisse des Floating-Tests bei 1,0 V. Mit dieser Betriebsspannung zeigt der Superkondensator einen sehr stabilen und konstanten Betrieb. Der relative Widerstand steigt über die 120 h Testzeit nicht an und die relative Kapazität bleibt ebenfalls konstant bei 100 % des anfänglichen Wertes. Der Anstieg der relativen Kapazität während den ersten Testzyklen lässt sich mit der während des Versuchs verbesserten Benetzung der Elektrode durch den Elektrolyten erklären. Somit kann die Aussage getroffen werden, dass 1,0 V Zellspannung einen sicheren Betrieb gewährleistet. Gleiches gilt für eine Betriebsspannung bei 1,2 V (Abbildung 30 b). Hier steigt der relative Widerstand auf 108 % des anfänglichen Wertes, was kein Abbruchkriterium darstellt und die relative Kapazität liegt bei 110% des Anfangswerts. Dieser Wert ist wieder aufgrund der mit der Zeit zunehmenden Benetzung der Elektroden am Ende des Experiments höher als zu Beginn. Der dritte Floating-Test in Abbildung 30 c (1,4 V) weicht deutlich von den vorhergehenden Ergebnissen ab. Die relative Kapazität am Ende des Experiments beträgt lediglich 7,7 % des ursprünglichen Wertes. Dies bedeutet, dass diese angelegte Betriebsspannung für den Superkondensator zu hoch war und das *End-of-Life* des Superkondensators erreicht wurde. Ebenso war ein massiver Anstieg des relativen

Widerstands auf 170% des Ausgangswertes zu beobachten. Somit stellte sich ein Betrieb bei 1,2 V als sicher und geeignet dar.

A) Floating 6 M KOH bei 1,0 V



B) Floating 6 M KOH bei 1,2 V



C) Floating 6 M KOH bei 1,4 V

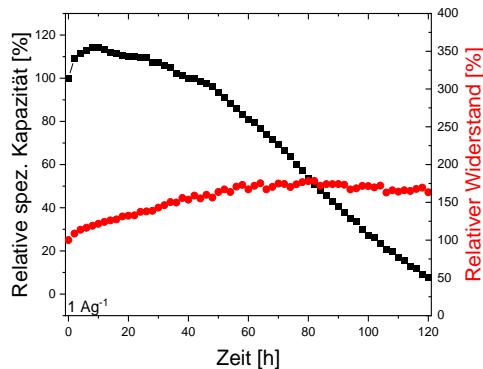


Abbildung 30 Floating-Tests Superkondensator in 6 M KOH bei 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V.

### Kurzzusammenfassung

Dieses einführende Kapitel demonstriert, dass zu Beginn einer jeden Arbeit, abgeklärt werden sollte, ob sich der Messaufbau für die geplanten Messungen eignet. Wie sich herausgestellt hat, erforderte der Einsatz von wässrigen Elektrolyten ein neues Konzept von Messzellen in Hinblick auf Stabilität der Zellkomponenten und Widerstand der Messzelle. Es wurde eine Zelle entwickelt, deren Bestandteile (Edelstahlstempel, usw.) mit einer speziellen Kohlenstoffschicht präpariert wurden. Diese Beschichtung sorgte für eine Verbesserung der Leitfähigkeit, sowie der Beständigkeit der Zellbestandteile bei Polarisation, nicht vom wässrigen Elektrolyten

korrosiv angegriffen zu werden. Darüber hinaus hatte die Verbesserung der Messzelle zur Folge, dass im Vergleich mit Messzellen anderer Forschungsgruppen sogar bessere Messergebnisse erzielt werden konnten. Überraschenderweise wurde dafür nur das Set-Up der Zelle verändert, nicht jedoch der eigentliche Bestandteil des vermessenen Superkondensators, wie Elektroden, Elektrolyt oder Separator. Im zweiten Teil dieses Kapitels sollte die neue Messzelle dazu beitragen, das in dieser Arbeit angewendete Messprozedere vorzustellen, sowie Ausgangswerte für wässrige Superkondensatoren zu liefern, die im Verlauf dieser Arbeit als Orientierung dienen sollten. Diese Werte sollten im Verlauf der Arbeit in Richtung Batterien bzw. organische Superkondensatoren verschoben werden. Beispielsweise sind heutzutage kommerziell erhältliche Li-Ion-Batterien mit einer Energiedichte von bis zu  $250 \text{ Wh kg}^{-1}$  erhältlich.<sup>[178]</sup> Ein Superkondensator, der auf einem organischen Elektrolyten basiert, ermöglicht Energiedichten von  $20 - 25 \text{ Wh kg}^{-1}$ .<sup>[179,180]</sup> Im Gegensatz dazu wurde für den in diesem Kapitel untersuchten KOH-basierten Superkondensator eine Energiedichte von  $5,88 \text{ Wh kg}^{-1}$  festgelegt. Diese Diskrepanz zu den beiden anderen vorgestellten Energiespeichern verdeutlicht, die Dringlichkeit, die Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren zu verbessern, um die Attraktivität dieser Art von Energiespeichern zu steigern.

## 5.2 Erhöhung der Energiedichte in wässrigen Superkondensatoren

Wie eingangs in Kapitel 3 gezeigt, bedarf es einer Vergrößerung der Energiedichte von wässrigen Energiespeichern, wenn diese eine breitere Anwendung finden sollen. Laut Gleichung (14) lässt sich die Energiedichte von Superkondensatoren vorwiegend über zwei Wege steigern, nämlich über die Kapazität  $C$  bzw. die Betriebsspannung  $U$ . In dieser Arbeit werden beide Wege beleuchtet. Um die Kapazität zu erhöhen, wurden verschiedene Kohlenstoffarten, wie Aktivkohle, Graphen, oder auch ein Kohlenstofffilz eingesetzt. Hier sollte ermittelt werden, ob es einen Unterschied zwischen den verschiedenen Materialien gibt und ob sich dadurch die Energiedichte eines Superkondensators, durch ein für den Elektrolyten geeignetes Material, weiter erhöhen lässt. Da in dieser Arbeit der Fokus auf der Anwendung in der Industrie liegt, sind die untersuchten Materialien alle kommerziell erhältlich. Dies sollte eine ausreichende Verfügbarkeit, sowie eine gewisse Wirtschaftlichkeit gewährleisten. Neben den eigentlichen Aktivmaterialien, wurden ebenfalls Binder, als Bestandteile der Elektrode, untersucht. Da vor allem fluorierte Bindersysteme in der Industrie eingesetzt werden, galt es diese zu substituieren, da sich fluorierte Polymere nachteilig auf die Umwelt auswirken. Des Weiteren wurde versucht eine Elektrode komplett mittels 3D-Drucks herzustellen. Dies führt dazu, dass keine Bindermaterialien und keine metallische Ableiterfolie, auf der die Elektrode appliziert ist, nötig sind und somit die spez. Energiedichte und die Nachhaltigkeit eines Superkondensators erhöhen würden, allein schon wegen der eingesparten Masse an

Metallfolie und Binder. Im zweiten Teil des Kapitels wird das U<sup>2</sup> der Gleichung (14) betrachtet. Der Fokus liegt vor allem darauf, neue wässrige Elektrolyte zu finden bzw. bestehende Konzepte zu validieren, die ein höheres ESW als beispielsweise KOH bieten. Hierfür wurde anfangs mit neutralen Elektrolyten wie Sulfaten und Tartraten experimentiert, später auch mit hochkonzentrierten WIS-Elektrolyten, bis hin zu sogenannten Mikroemulsionen, die auch den wässrigen Elektrolytsystemen angehören und eine deutlich höhere Zellspannung garantieren sollen.

## 5.2.1 Charakterisierung verschiedener Kohlenstoffmaterialien

### 5.2.1.1 Vergleich Aktivkohle / Graphen

In elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren kommen diverse Kohlenstoffarten als Aktivmaterial zum Einsatz. Dies liegt vor allem an den Anforderungen an das Aktivmaterial. Da die Ladungsspeicherung rein physikalisch abläuft, muss das Aktivmaterial über eine hohe Leitfähigkeit und eine hohe spezifische Oberfläche, mit einer kontrollierten Porenverteilung verfügen. Das Aktivmaterial sollte thermisch stabil sein und nicht zu kostenintensiv.<sup>[181,182]</sup> Verschiedene Aktivkohlen, die eine spez. Oberfläche von 2500 – 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup><sup>[183]</sup> aufweisen, sind bis heute das Mittel der Wahl in Superkondensatoren.<sup>[8,116,157]</sup> Wie in der Einführung zu diesem Kapitel beschrieben, wird im folgenden Abschnitt untersucht, ob die spez. Kapazitäten von elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren durch verschiedene Materialien vergrößert werden können. Im ersten Teil dieses Kapitels liegt der Fokus auf dem Vergleich zwischen einer kommerziellen Aktivkohle, die auch in der Literatur Einsatz findet (*Cabot Norit DLC Supra 30*)<sup>[184]</sup>, mit einem kommerziell erhältlichen Graphen-Material (*lolitec Graphene Nanoplatelets*). Graphen hat hervorragende Eigenschaften in Bezug auf mechanische Stabilität, sowie Wärme- und elektrische Leitfähigkeit. Darüber hinaus besitzt es eine theoretische spez. Oberfläche von 2675 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> und eine theoretische spez. Kapazität von 550 F g<sup>-1</sup>.<sup>[185–187]</sup> Leider konnten diese beeindruckenden Werte in der Realität noch nicht bestätigt werden. In der Literatur werden für Graphen-Materialien spez. Oberflächen von 300–700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> angegeben, sowie spez. Kapazitäten um 150 F g<sup>-1</sup> in wässrigen Elektrolyten.<sup>[63,188–190]</sup> Nachfolgend werden die Ergebnisse des Vergleichs dieser beiden Materialien präsentiert. Wie bereits erwähnt, sollten Kohlenstoffmaterialien für Superkondensatoranwendungen eine geeignete spez. Oberfläche von bis zu 3000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, sowie ein bestimmtes Verhältnis von Mikroporen und Mesoporen aufweisen.<sup>[182]</sup> Zur mikrostrukturellen Charakterisierung der verwendeten Kohlenstoffmaterialien (Aktivkohle und Graphen) wurde die Stickstoff-Adsorptions-/Desorptionsisotherme bei 77 K aufgenommen (Abbildung 31 a). Die Adsorptionskurve der Aktivkohle (schwarz) besitzt die typische Form einer Typ-1-Isotherme, was auf einen mikroporösen Charakter des reinen Pulvers hindeutet.<sup>[94,191]</sup> Die für das Graphen-Pulver erhaltene Adsorptionsisotherme (Abbildung 31 a rot) zeigt den Verlauf einer

Typ-2-Isotherme und lässt damit auf eine nicht poröse bzw. makroporöse Struktur schließen.<sup>[191]</sup> Die mittels Brunauer-Emmet-Teller (BET) berechneten spez. Oberflächen ergeben für die Aktivkohle  $1622 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und für das Graphen  $721 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .<sup>[94]</sup> Diese Ergebnisse sind doch sehr überraschend, war doch erwartet worden, dass mit einem Graphen-Material die Eigenschaften der Aktivkohle deutlich übertroffen werden können. Allerdings ist das Gegenteil der Fall, das hier untersuchte Graphen-Pulver weist eine deutlich geringere spez. Oberfläche auf, im Vergleich zu der Aktivkohle.

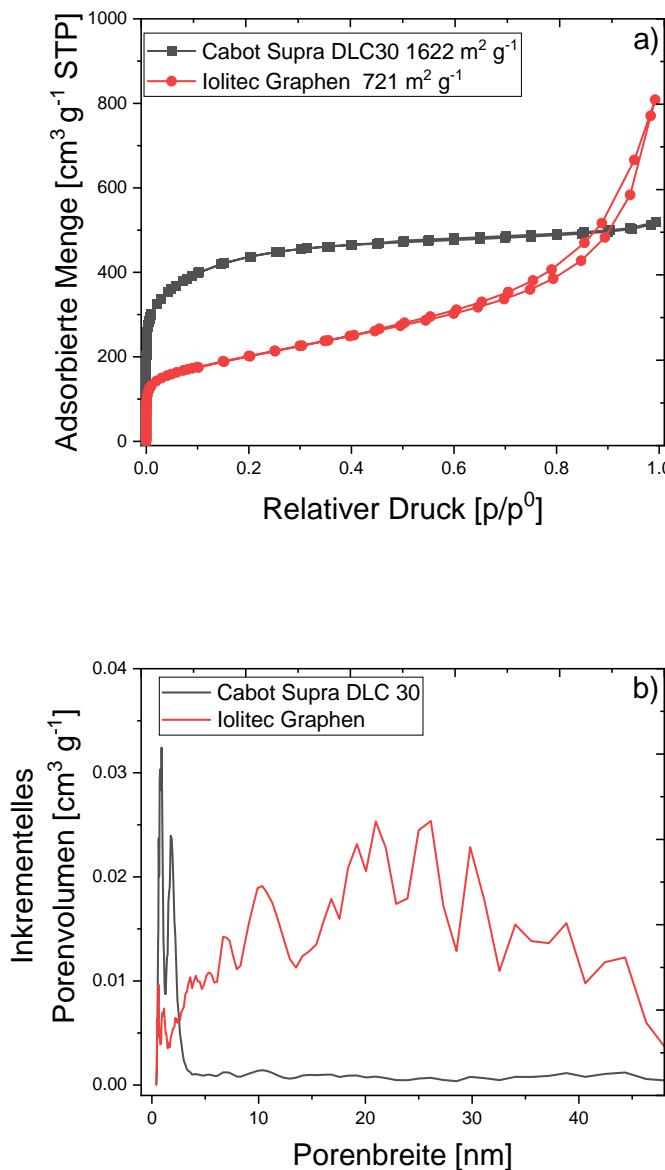


Abbildung 31 Stickstoffadsorptions-/Desorptionsisotherme bei 77 K (a) und Porengrößenverteilung (b), berechnet mit der 2D-NLDFT-Methode für Cabot Norit DLC 30 (schwarz) und Iolitec Graphene Nanoplatelets (rot).

Im weiteren Verlauf wurde die Porengrößenverteilung, der beiden verwendeten Pulver betrachtet, die einen erheblichen Einfluss auf die Speicherung der Ladung hat. Die

Berechnung der Porengrößenverteilung wurde mit der 2D-NLDFT-Methode durchgeführt. Dabei ergab sich für die Aktivkohle eine Verteilung der Mikroporen zwischen 0,8 und 2,0 nm (Abbildung 31 b schwarz).<sup>[94]</sup> Der Hauptanteil der Poren befindet sich im mikroporösen Bereich. Allerdings sind auch Mesoporen gewünscht, da sie für den schnellen Transport von Ionen essenziell sind. Für die Aktivkohle wurde das Vorhandensein von Mesoporen durch eine Hystereseschleife zwischen 0,5 und 0,9 p/p<sup>0</sup> bestätigt.<sup>[166]</sup> Die Porengrößenverteilung für das untersuchte Graphen fällt anders aus als zu Beginn erwartet. Die Poren des Graphens (Abbildung 31 b (rot)) verteilen sich relativ gleichmäßig über einen Bereich von 1 bis 50 nm, wobei der Großteil der Poren eine Größe zwischen 20-35 nm bemisst. Daraus ergibt sich ein mesoporöser Charakter für dieses Graphen-Pulver, was bereits durch den Verlauf der Isotherme erkennbar war. Zwar ist ein Anteil an Mikroporen vorhanden, dieser fällt aber im Vergleich zu den Mesoporen äußerst gering aus, ist für den Einsatz als Aktivmaterial in Superkondensatoren nicht besonders gut geeignet.

Allgemein ist es offensichtlich, dass eine aus Kohlenstoffpulver hergestellte Elektrode nicht die gleich hohe spez. Oberfläche aufweist, wie das ursprüngliche Pulver. Das verwendete Bindemittel blockiert durch seine Anwesenheit einen gewissen Anteil der Poren, sodass die spez. Oberfläche der Elektrode kleinere Werte aufweist als die des ursprünglichen Aktivmaterials.<sup>[74]</sup> Die Aktivkohle-Elektrode wies eine spez. Oberfläche von 1297 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> auf und die Graphen-Elektrode besaß eine spez. Oberfläche von 287 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Die Oberflächenstrukturanalyse war im Hinblick auf das eingesetzte Graphen für die anstehenden elektrochemischen Tests nicht vielversprechend. Nichtsdestotrotz wurden diese im Anschluss durchgeführt, um die Güte der beiden Aktivmaterialien bzw. den daraus gefertigten Elektroden für den Einsatz in Superkondensatoren zu überprüfen. Hierfür wurden die jeweiligen Zellen bei 0,2 A g<sup>-1</sup> bei verschiedenen Zellspannung ge- und entladen, um somit das ESW des jeweiligen Materials in der Praxis zu ermitteln. Da 6 M KOH als Elektrolyt ausgewählt wurde, wurden die Zellspannung von 0,6 V auf 1,4 V in 0,2 V-Schritten gesteigert. Die Lade-/Entladekurven des Aktivkohle-enthaltenden Superkondensators zeigen während den angelegten Zellspannungen eine symmetrische Dreiecksform (Abbildung 32 a). Erst bei 1,4 V lässt sich eine leichte Abweichung von dieser Dreiecksform erkennen, was darauf schließen lässt, dass die Zellspannung zu hoch ist und Degradationsprozesse stattfinden. Dennoch arbeitet der elektrochemische Kondensator bis 1,2 V mit Aktivkohle als Aktivmaterial stabil, was mit 6 M KOH, wie in Kapitel 5.1.2 gezeigt, zu erwarten war. Die Ladekurven des Superkondensators mit Graphen (Abbildung 32 b) weichen bereits bei einer Zellspannung von 0,8 V von der gewünschten Dreiecks-Form ab. Dieses Verhalten verstärkt sich bei höheren Zellspannungen. Ein deutliches Plateau der Ladekurve ist bei 1,4 V zu erkennen, das bei Superkondensatoren immer Degradationsprozesse bzw. Redox-Reaktionen anzeigt.<sup>[192,193]</sup> Daraus lässt sich für den

Graphen-Superkondensator lediglich eine Zellspannung von 0,8 V empfehlen, folglich eine deutlich niedrigere Betriebsspannung als für den Superkondensator mit Aktivkohle.

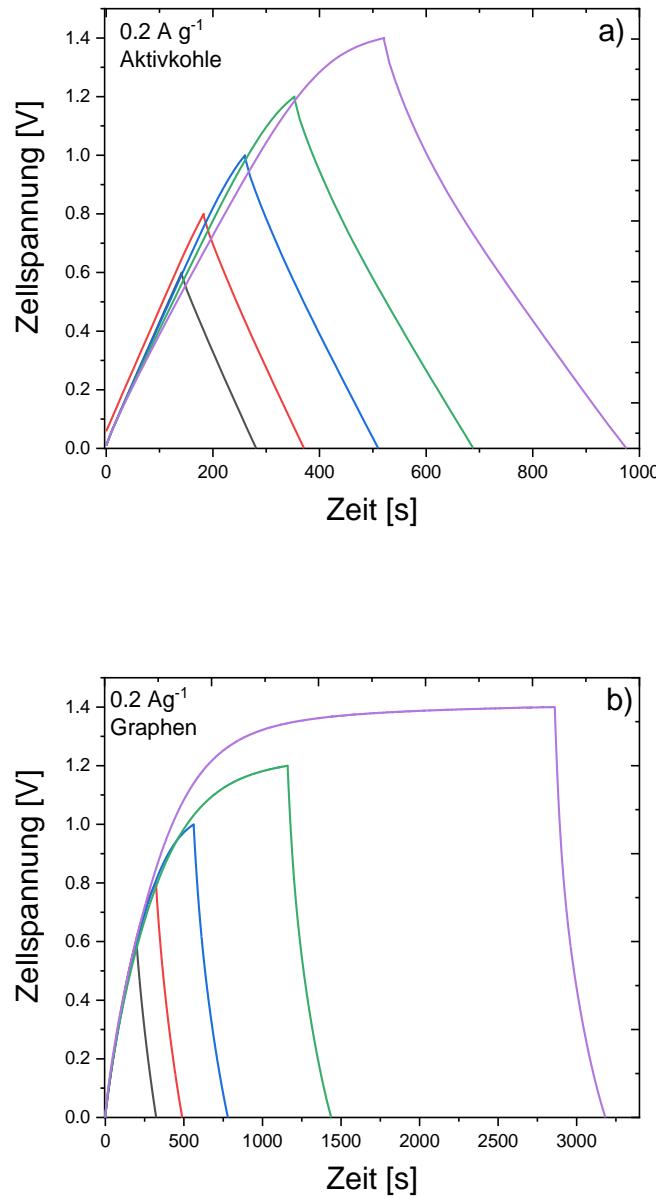


Abbildung 32 Lade-/Entladekurven von Aktivkohle (a) und Graphen (b) in wässrigen Superkondensatoren zur Ermittlung der praktischen Zellspannung ( $I = 0,2 \text{ A g}^{-1}$ ).

Daher ist dieses Graphen-Material momentan keine geeignete Alternative für die eingesetzte Aktivkohle. Mögliche Gründe sind die geringe Oberfläche bzw. der geringe Anteil an Mikroporen im Graphen. Weitere Studien in der Literatur haben gezeigt, dass kommerziell erhältliche Graphene oftmals verunreinigt sind bzw. einen großen Anteil an funktionellen Gruppen besitzen, die die Eigenschaften des Materials negativ beeinflussen.<sup>[64]</sup> Ein weiteres Problem bei kommerziellen Graphenen ist die Ausbildung von Agglomeraten, aufgrund der  $\pi$ -

$\pi$ -Wechselwirkungen der einzelnen Graphen-Schichten („*Restacking*“), dabei wäre es von größter Wichtigkeit, dass das Graphen als Einzelschicht vorläge, um die positiven Eigenschaften des Materials zu erhalten.<sup>[194–196]</sup> Teilweise wird in der Literatur von Nanografit gesprochen. Das „*Restacking*“ der einzelnen Graphen-Schichten wird als größtes Hindernis für Graphen-Materialien und deren Einsatz in elektrochemischen Kondensatoren angesehen.<sup>[197]</sup> Diese hier aufgeführten Gründe könnten die Erklärung liefern, wieso das in diesem Kapitel getestete kommerzielle Graphen enttäuschend abgeschnitten hat. Trotz der ernüchternden ersten Ergebnisse mit diesem einen Graphen als Aktivmaterial wurde dennoch ein Screening von weiteren kommerziell erhältlichen Graphen-Materialien durchgeführt. Hierfür wurden Graphene-Nanoplates von drei verschiedenen Herstellern (*lolitec*, *Versarien* und *Graphenetech*) verglichen, sowie jeweils ein Graphenoxid (GOx) und ein „*reduced Graphene Oxide*“ (rGO), beide von dem Hersteller *Abalonyx*. Das Screening wurde aus Zeitgründen und da man sich nicht viel von den Ergebnissen erhofft hatte, in zyklischen Voltammetrie-Experimenten mit zwei verschiedenen Abtastraten (2 und 50 mV s<sup>-1</sup>) realisiert. Die getesteten Superkondensatorzellen enthielten 6 M KOH als Elektrolyten.

In Abbildung 33 sind die spez. Kapazitäten der Graphen-Materialien aus den CV-Experimenten von Superkondensator-Vollzellen in 6 M KOH aufgetragen. Das Graphenoxid mit 183 F g<sup>-1</sup> und das rGO mit 271 F g<sup>-1</sup> bringen die größten spez. Kapazitäten bei der geringen Abtastgeschwindigkeit (2 mV s<sup>-1</sup>) hervor.

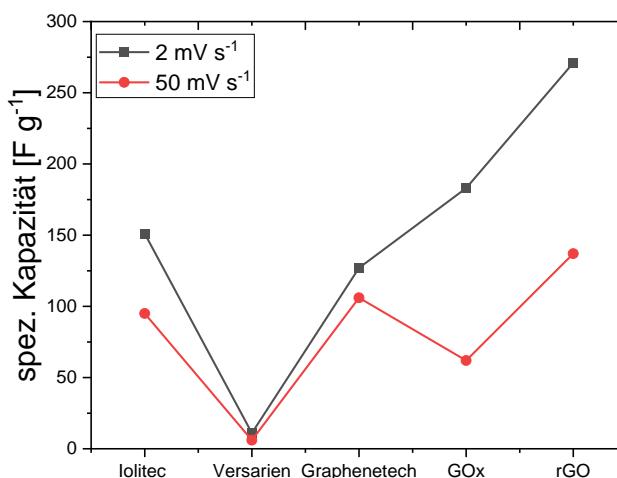


Abbildung 33 Spez. Kapazitäten Graphen-Materialien in 6 M KOH bei 2 und 50 mV s<sup>-1</sup>.

Zwei der drei Graphen-Materialien (*lolitec* und *Graphenetech*) liegen mit 151 F g<sup>-1</sup> bzw. 127 F g<sup>-1</sup> annähernd gleichauf. Das Graphen von *Versarien* zeigt mit 11 F g<sup>-1</sup> eine vernachlässigbar kleine Kapazität und kommt somit für den Einsatz in Superkondensatoren

nicht in Frage. Mögliche Gründe sind wie oben erwähnt, das Zusammenkleben vieler Graphen-Schichten, oder eine geringe Leitfähigkeit durch Defekte bzw. eine geringe spez. Oberfläche. Die hohen Kapazitätswerte für das GO und rGO resultieren aus dem hohen Anteil an funktionellen Gruppen mit Sauerstoffanteil, die durch ihre Pseudokapazität zu einer höheren Gesamtkapazität beitragen.<sup>[198]</sup> Ein Erhöhen der Abtastraten, was auch einer höheren Lade-/Entladerate entsprechen würde, resultiert in einem erheblichen Verlust der spez. Kapazitäten der beiden Oxide. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$  kommt das GO lediglich auf  $62 \text{ F g}^{-1}$  und das rGO auf  $137 \text{ F g}^{-1}$ . Ursächlich für diesen Kapazitätsverlust ist eine Verringerung der Leitfähigkeit durch die Anwesenheit der Sauerstoffgruppen.<sup>[198]</sup> Im Gegensatz dazu, die beiden Graphen-Materialien von *lolitec* und *Graphenotech*, die bei hohen Abtastraten für immer noch hohe spez. Kapazitäten sorgen bzw. keine großen Verluste hinnehmen mussten. Für das Graphen von *lolitec* verbleiben  $95 \text{ F g}^{-1}$  bei  $50 \text{ mV s}^{-1}$  und für *Graphenotech*  $106 \text{ F g}^{-1}$ . Dies zeigt je nach Anforderung an den Superkondensator, ob hohe Energie- oder Leistungsdichten gewünscht werden, müssen die Materialien dementsprechend ausgesucht werden.<sup>[198]</sup> Da die Ergebnisse mit Graphen-Materialien sehr unterschiedlich ausfielen und kommerzielle Graphen-Materialien großen Qualitätsschwankungen unterlagen, wurde sich dafür entschieden, in dieser Arbeit mit Aktivkohlen als Aktivmaterial fortzufahren. Im nächsten Kapitel wurden verschiedene kommerzielle Aktivkohlen strukturell und elektrochemisch für Superkondensatoranwendungen analysiert.

### 5.2.1.2 Kommerzielle Aktivkohle-Materialien

Da das Screening für kommerzielle Graphen-Materialien nicht mit zufriedenstellenden Resultaten abgeschlossen wurde, wurde auch ein Screening für kommerziell verfügbare Aktivkohlen durchgeführt. Dafür wurden acht verschiedene Materialien untersucht. Die ausgewählten Aktivkohlen wurden von drei verschiedenen Herstellern bezogen, sowie ein Material, das nicht pulvelförmig war, sondern ein Filz bestehend aus Aktivkohlefasern. Dieser Stoff konnte sofort, nach einmaligem Ausheizen, als Elektrodenmaterial benutzt werden und es bedurfte keiner Beschichtung oder die Verwendung eines Binders, was den Herstellungsprozess von Elektroden für Superkondensatoren erheblich vereinfachte. Die anderen sieben verbliebenen pulvelförmigen Aktivkohlen unterscheiden sich in ihrer Oberfläche und Porenstruktur. Die Elektroden, die aus dem Pulver hergestellt wurden, wurden über eine Slurry (laut Kapitel 4.2) standardmäßig gefertigt. Anschließend wurden die gefertigten Elektroden in Vollzellen elektrochemisch vermessen und mit den Ergebnissen der Gasadsorptionsversuche abgeglichen, um eine Abhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften aus der Oberflächenbeschaffenheit der Materialien abzuleiten zu können. Da lediglich die Güte der Materialien in kompletten Superkondensatorzellen bestimmt werden sollte, wurde sich für das galvanostatische Laden und Entladen als elektrochemische Methode

entschieden. Bedingt durch die teilweise späten Lieferzeiten der Materialien, haben diese Versuche zeitlich am Ende der Arbeit stattgefunden. Deshalb wurde als Elektrolyt 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verwendet. Abbildung 34 präsentiert die Ergebnisse des Materialtests der Aktivkohlen. Es wird deutlich, dass es auch bei Aktivkohlen einen enormen Unterschied in der Eignung für Superkondensatoren gibt. Interessanterweise liefert der Filz aus Kohlenstoff (*Kynol*) die besten Kapazitätswerte, so liegen die Werte für 0,1 A g<sup>-1</sup> bei 123 F g<sup>-1</sup> und auch bei hohen Strömen, wie 10 A g<sup>-1</sup>, blieb eine Kapazität von 66 F g<sup>-1</sup> erhalten, was beachtlichen Werten für Aktivkohlematerialien entspricht. Ursprung für das gute Ergebnis des Filzes war, dass für diese Art Elektroden keine Binder oder Leitadditive nötig waren, deren Verwendung in gewöhnlichen Elektroden Poren blockieren, und somit nicht die ganze verfügbare Oberfläche des Ausgangsmaterials zur Ladungsspeicherung genutzt werden kann. Von den aus Pulvern hergestellten Elektroden, konnte der Superkondensator mit *Kuraray YP80F* überzeugen. Hier wurden ähnlich hohe spez. Kapazitäten erreicht, wie mit dem Kohlenstofffilz (bei 0,1 A g<sup>-1</sup> 116 F g<sup>-1</sup>; bei 10 A g<sup>-1</sup> 67 F g<sup>-1</sup>). Für 10 A g<sup>-1</sup> erhält man mit dem *Kuraray YP 80F* den höchsten spez. Kapazitätswert. Neben diesen beiden herausragenden Materialien folgten drei Aktivkohlen im Mittelfeld, die ähnliche Werte aufweisen. Dies sind, dass in dieser Arbeit als Standard verwendete *Cabot Supra DLC30*, das *Kuraray YP50F* und das *Cabot ASUPRA*.

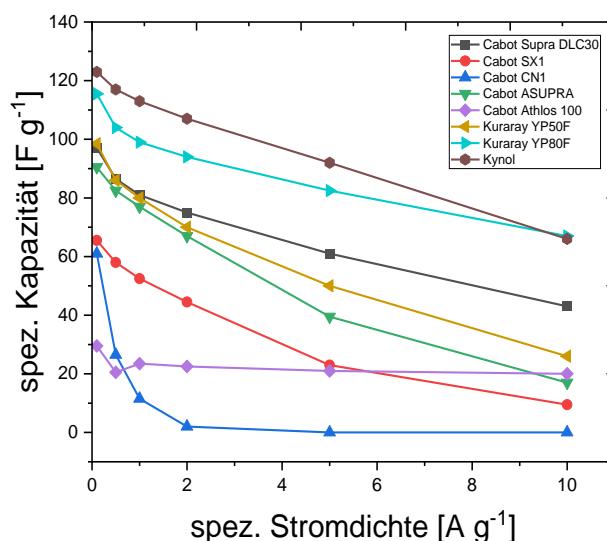


Abbildung 34 Spez. Kapazitäten verschiedener Aktivkohlen in Superkondensatoren bei verschiedenen spez. Stromdichten in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Bei niedrigen Strömen gibt es zwischen diesen drei Aktivkohlen keine nennenswerten Unterschiede und sie bewegen sich um die 100 F g<sup>-1</sup> für 0,1 A g<sup>-1</sup>, allerdings zeigen sich bei höheren Strömen kleine Unterschiede, so scheint das *Cabot Supra DLC30* mit 43 F g<sup>-1</sup> bei 10 A g<sup>-1</sup> besser für Hochleistungsanwendungen geeignet zu sein als das *Cabot ASUPRA* mit lediglich 17 F g<sup>-1</sup>. Mögliche Defekte, die die Leitfähigkeit beeinflussen oder auch durch Binder

blockierte Poren, könnten dafür ursächlich sein. Evtl. interagieren die unterschiedlichen Aktivkohlen auch unterschiedlich mit dem jeweiligen Binder, was die spez. Oberfläche der Elektrode beeinflussen kann.<sup>[198]</sup> Drei der untersuchten Aktivkohlen (Cabot CN1, SX1 und Athlos 100) weisen unbefriedigende elektrochemische Resultate auf, mit spez. Kapazitäten von  $65 \text{ F g}^{-1}$  für geringe Entladeströme bis hin zu  $0 \text{ F g}^{-1}$  für hohe Entladeströme. Wie bereits erwähnt, erhält man auch bei Aktivkohlen eine große Variation der Qualität der Materialien für den Einsatz in Superkondensatoren.

Adsorptionsisothermen der verschiedenen Aktivkohlematerialien sind in Abbildung 35 (a) abgebildet. Das Material *Cabot Athlos 100* konnte nicht vermessen werden, da das Material aus Pellets bestand, welche zu groß für die Gasadsorptions-Messzellen waren. Eine Zerkleinerung des Materials war nicht möglich. Dieses Material konnte jedoch vernachlässigt werden, da die Ergebnisse aus den Zykel-Versuchen nicht überzeugend waren. Daher wurden für die Oberflächenanalyse nur sieben Materialien untersucht. Die Isothermen (Abbildung 35 a) der Aktivkohlen verliefen bei fünf der sieben Proben gemäß einer Typ-1-Isotherme, was auf ein mikroporöses Material hindeutet. Für *Cabot SX1* und *CN1* erhielt man Isothermen vom Typ-2. Dies bedeutet, dass in diesem Material größere Poren, also Mesoporen, überwiegen.<sup>[191]</sup> Aus den Gasadsorptionsmessungen ist generell zu resümieren, dass die Reihenfolge der berechneten spez. Oberflächen der Aktivkohlen von den elektrochemischen Experimenten bestätigt wird. Der Kohlenstofffilz und das *Kuraray YP80F*, die auch die besten elektrochem. Werte ergaben, verfügen mit jeweils  $2170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  über die größten spez. Oberflächen. Diese hohen Werte erklären auch die guten elektrochemischen Resultate der beiden Materialien. Ähnlich wie bei der elektrochemischen Messreihe folgen nun *Cabot ASUPRA* ( $1625 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), *Cabot Supra DLC30* ( $1622 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) und *Kuraray YP50F* ( $1570 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Diese Werte liegen, wie bereits erwähnt, im Mittelfeld des für Aktivkohlen bekannten Bereichs für spez. Oberflächen.<sup>[182]</sup> *Cabot CN1* zeigt mit  $1652 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  noch eine akzeptable spez. Oberfläche verglichen mit *Cabot SX1* ( $681 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Allerdings lässt sich mit der in Abbildung 35 b dargestellten Porenverteilung erklären, warum die elektrochemischen Ergebnisse für diese beiden Pulver enttäuschend ausfielen. Neben der sehr kleinen spez. Oberfläche bei *Cabot SX1*, zeigten beide Aktivkohlen (*Cabot SX1* und *CN1*) einen höheren Anteil an Mesoporen als an Mikroporen. Das ist ein deutlicher Unterschied zu dem Rest der untersuchten Aktivkohlen. Alle anderen Materialien enthalten einen höheren Anteil an Mikroporen. *Kuraray YP80F* und das Kohlenstofffilz, die die besten spez. Kapazitäten hervorbrachten und auch die größten spez. Oberflächen bereitstellten, haben den höchsten Anteil an Mikroporen, das Kohlenstofffilz sogar noch einen höheren Anteil an Mikroporen als das *Kuraray YP80F*. Allerdings kommt dem *Kuraray YP80F* der etwas größere Anteil an Mesoporen bei höheren Strömen zugute, da hier die Ionen auf „Autobahnen“ schneller zu den Mikroporen gelangen können. Die im

Mittelfeld liegenden Aktivkohlen (*Cabot Supra DLC30*, *Cabot ASUPRA* und *Kuraray YP50F*) bewegen sich alle auf einem ähnlichen Niveau, auch bei der Porengrößenverteilung.

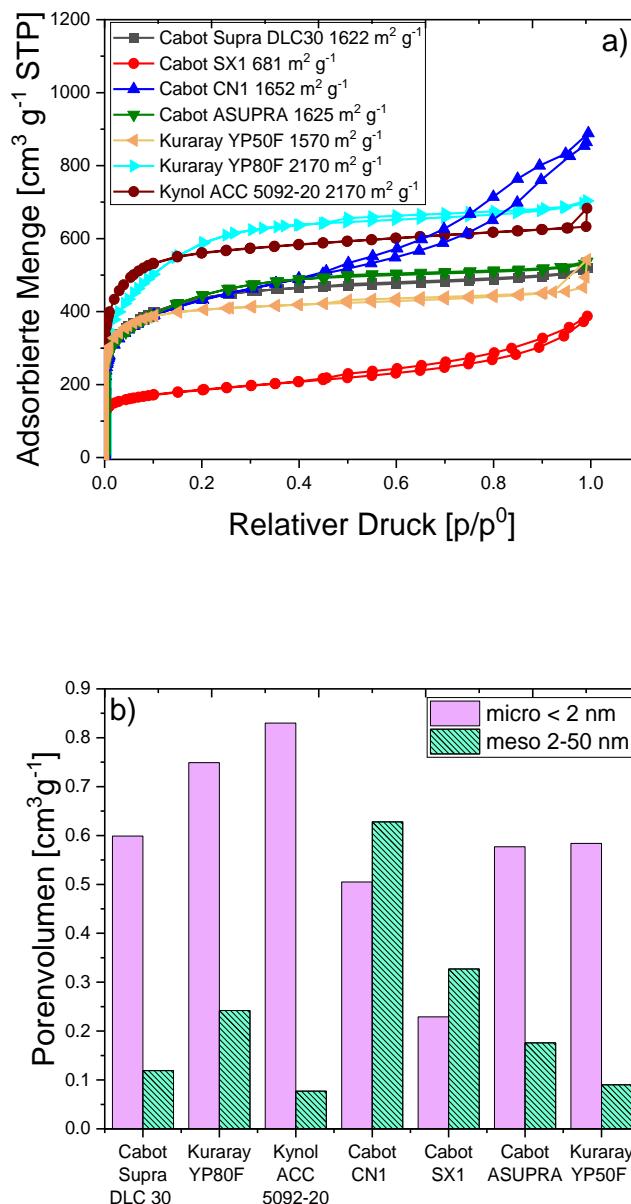


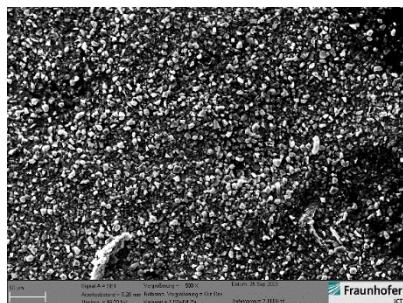
Abbildung 35 Stickstoffadsorptions-/Desorptionsisotherme bei 77 K (a) und Porenzusammensetzung (b), berechnet mit der 2D-NLDFT-Methode für verschiedene Aktivkohle-Materialien.

So verfügen sie über einen größeren Anteil an Mikroporen und auch einen als ausreichend anzusehenden Anteil an Mesoporen, was sie gleichermaßen für Anwendungen in Superkondensatoren qualifiziert. In dieser Arbeit wurde das *Cabot Supra DLC 30* als Standardmaterial ausgewählt, welches häufig in der Literatur als solches verwendet wird.<sup>[199-201]</sup> Die Frage, warum das Kohlenstofffilz in der Industrie keine größere Anwendung findet muss erlaubt sein, da es mit seinen strukturellen Eigenschaften, sowie mit den Ergebnissen in

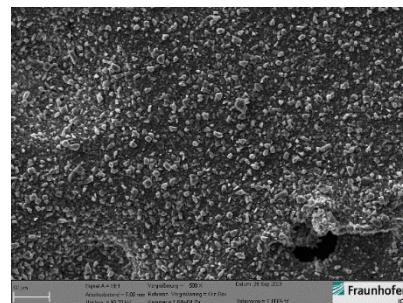
der Elektrochemie überzeugt. Darüber hinaus werden keine Binder bzw. nasschemischen Prozesse benötigt und auch keine Metallfolien als Ableiter. Dadurch, dass es ein Gewebe ist, würde es sich auch hervorragend von Rolle zu Rolle verarbeiten lassen. Wahrscheinlich ist hier noch etwas Forschungsbedarf nötig, um das Material zur industriellen Anwendung weiterzuentwickeln.

Die REM-Aufnahmen der verschiedenen Kohlenstoff-Pulver (Vergrößerung 500x) in Abbildung 36 bilden auch deutliche Unterschiede ab. Die REM-Bilder der Aktivkohlen, die in den elektrochemischen Versuchen die höchsten spez. Kapazitäten bzw. in den Gasadsorptionsversuchen die größten spez. Oberflächen aufweisen, bestechen durch eine homogene Verteilung der Partikelgrößen. Die Partikelgrößen des *Kuraray YP80F* sind sehr homogen verteilt (Abbildung 36 a). Ähnliches gilt für das *Kuraray YP 50F*, allerdings erscheinen hier die Partikel etwas größer. Das in dieser Arbeit als Standardmaterial verwendete *Cabot Norit Supra DLC30* zeigt ebenfalls eine sehr gleichmäßige Größenverteilung der Partikel, sogar noch etwas besser als das *Kuraray YP50F*. Die hohe Qualität des *Cabot Norit DLC30* machte sich auch in den elektrochemischen Versuchen bemerkbar. Im *Cabot ASUPRA* sind deutlich größere Partikel zu erkennen, allerdings sind die Partikelgrößen in diesem Pulver gleichmäßig verteilt. Die elektrochemischen Versuche, sowie die spez. Oberfläche lieferten noch zufriedenstellende Ergebnisse, sodass offensichtlich eine Homogenität innerhalb des Pulvers auch zur Güte der Ergebnisse in Superkondensatoranwendungen beiträgt. Die REM-Aufnahmen der Aktivkohlen *Cabot SX1*, *Cabot CN1* und *Cabot Athlos 100* (Abbildung 36 e-g) zeigen Partikel, die in Größe und Form deutlich variieren. Verglichen zu den REM-Bildern in Abbildung 36 a – d sind die Strukturen unregelmäßiger. Auch die elektrochemischen Versuche ergaben, dass man mit Pulvern mit homogen verteilten Partikelgrößen bessere Resultate erhielt.

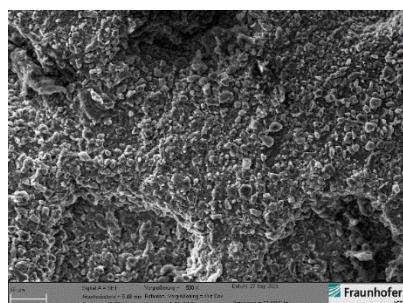
a) Kuraray YP80F



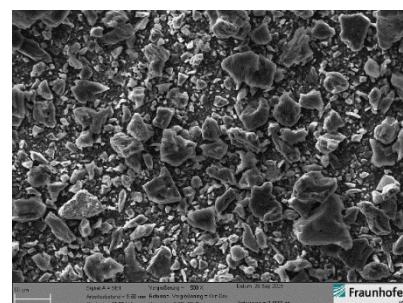
b) Kuraray YP50F



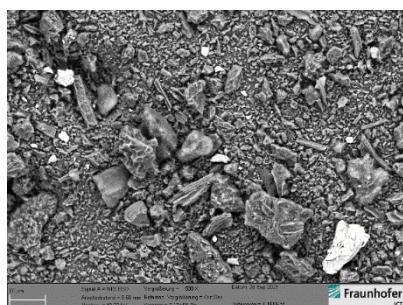
c) Cabot Norit Supra DLC30



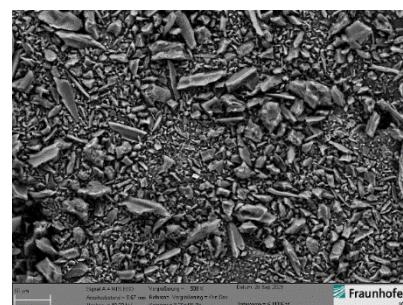
d) Cabot ASUPRA



e) Cabot SX1



f) Cabot CN1



g) Cabot Athlos 100

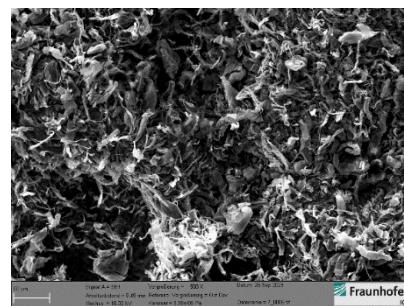


Abbildung 36 REM-Aufnahmen der verschiedenen untersuchten Aktivkohle-Pulvern.

### 5.2.1.3 Leitadditive

Um die Leitfähigkeit in kohlenstoffbasierten Elektroden zu erhöhen, werden Leitadditive beigemischt. Diese werden meist als „*carbon blacks*“ bezeichnet. Allerdings ist es bekannt, dass nicht alle Additive sich positiv auf die spez. Kapazitäten von Superkondensatoren auswirken, da sie im Vergleich zu Aktivkohlen eine geringere Oberfläche besitzen und somit die Gesamtoberfläche einer gefertigten Elektrode verringern.<sup>[79,202]</sup> In dieser Arbeit wurden vier verschiedene „*carbon blacks*“ getestet. Die Menge der Zugabe war auf 10 Gew. % beschränkt, bezogen auf das Gesamtgewicht der festen Bestandteile der Elektrode (Aktivmaterial, Binder, Leitadditiv). Darüber hinaus wurde der Effekt der Zugabe von CNTs als Leitadditiv getestet. Hier wurden einmal 10 Gew. % und 50 Gew. % Zugabe ausprobiert. Das Aktivmaterial wurde konstant gehalten und war *Cabot Supra DLC30*. Der verwendete Elektrolyt war 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die Ergebnisse aus Abbildung 37, welche die spez. Kapazitäten der Superkondensatoren mit unterschiedlichen Additiven aufführt, sind sehr überraschend. Es wird deutlich, dass obwohl man nur einen Massenanteil von 10 % ändert, die Auswirkungen teilweise erheblich sind. Das Additiv mit dem besten Ergebnis (C-Nergy C65) generierte eine spez. Kapazität von 125 F g<sup>-1</sup> für 0,1 A g<sup>-1</sup>, verglichen mit dem schlechtesten Ergebnis, 50 Gew. % CNTs, mit 73 F g<sup>-1</sup>. Es kann zusammengefasst werden, dass Additive einen erheblichen Einfluss auf die elektrochemischen Ergebnisse von Superkondensatoren haben. Was ebenfalls zu erwähnen ist, dass obwohl der Superkondensator mit 50 Gew. % an CNTs bei niedrigen Strömen die geringste Kapazität besaß, bei höheren Strömen allerdings den kleinste Kapazitätsverlust hinzunehmen hatte. Offensichtlich können CNTs somit als „Autobahnen“ dienen, um bei hohen Strömen einen schnellen Transport der Ionen zu den Mikroporen zu ermöglichen.

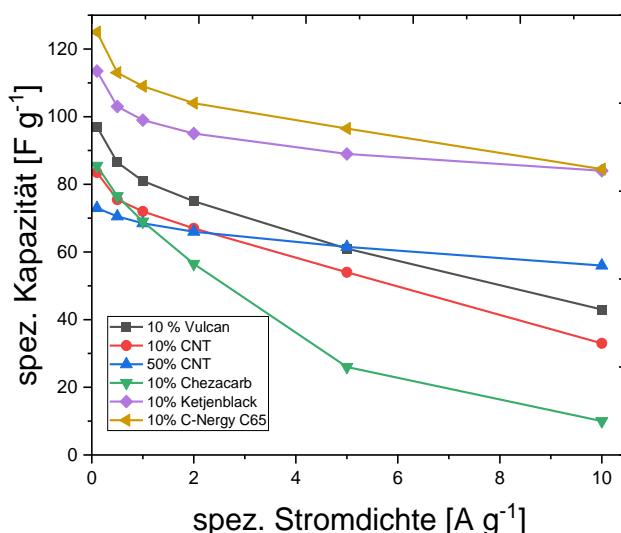


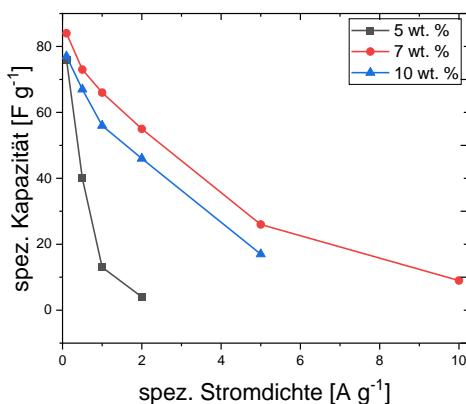
Abbildung 37 Spez. Kapazitäten bei versch. Entladeströmen von Superkondensatoren mit verschiedenen Leitadditiven in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Des Weiteren fällt auf, dass eine bestimmte Menge an CNTs vorhanden sein muss, da bei einem Anteil von 10 Gew. % CNTs ein derartiger Effekt nicht auftritt. Aus den Ergebnissen des Screenings der Aktivkohlen und der Additive lässt sich schließen, dass *Kuraray YP80F* und *C-Nergy C65* eine sehr gute Kombination wären und zu einer Verbesserung der Kapazität der Elektrode beitragen könnten. Allerdings wurde dies aus Zeitgründen in dieser Arbeit nicht weiterverfolgt und müsste bei zukünftigen Versuchen getestet werden.

#### 5.2.1.4 Binder

Neben den in den beiden vorhergehenden Kapiteln behandelten Bestandteilen einer Elektrode (Aktivmaterial und Leitadditiv) wird nun die dritte Komponente, der Binder, betrachtet. Der Binder soll die einzelnen Kohlenstoff-Partikel zusammenhalten, sowie die Haftung zwischen Elektrodenschicht und Ableitermaterial sicherstellen. Diese beiden Bedingung sind immens wichtig für die Anwendung in Energiespeichern.<sup>[71,78]</sup> So gilt es einerseits, so viel Bindermaterial wie nötig einzusetzen, andererseits soll so wenig Binder wie möglich verwendet werden, da das Bindermaterial Leitfähigkeit und Kapazität der Elektroden herabsetzt.<sup>[74,203]</sup> Daher wurde in dieser Arbeit die optimale Binderkonzentration bestimmt, da sich auch auf diese Weise die spez. Kapazität eines elektrochemischen Kondensators durch Einsparen von Bindermaterial beeinflussen bzw. erhöhen lässt. Weiter ist zu erwähnen, dass fluorierte Binder wie PTFE oder PVDF, die Standardbindersysteme in der Literatur sind, vor allem für wässrige Systeme, da natürliche Binder wie Cellulose oder CMC wegen ihrer Wasserlöslichkeit ausscheiden.<sup>[74,78,204,205]</sup> Um die geeignete Binderkonzentration zu ermitteln, wurden Elektroden mit 5, 7 und 10 Gew. % Binder angefertigt und elektrochemisch in Superkondensatoren vermessen. Die Resultate der Variation der Binderkonzentrationen sind in Abbildung 38 dargestellt. Aus Abbildung 38 a lässt sich ableiten, dass eine Konzentration von 7 Gew. % die höchsten spez. Kapazitäten einbringt. Mit einer Binderkonzentration von lediglich 5 Gew. %, scheint die Bindung zwischen Aktivmaterial und Ableiter zu gering zu sein und bei hohen Strömen sich keine spez. Kapazität bestimmen ließ. Wohingegen mit 10 Gew. % der Binderanteil zu hoch ist und die berechnete spez. Kapazität geringer ist als bei 7 Gew. % Binderanteil. Diese Ergebnisse werden durch CV-Experimente Abbildung 38 b) bestätigt. Hier wird ebenfalls deutlich, dass der Superkondensator mit 7 Gew. % Binderanteil die höchste spez. Kapazität besitzt (Fläche, die das CV einschließt am größten).<sup>[72]</sup> Neben der Verbesserung der Performance der Elektroden durch die Variation der Binderkonzentration, soll in dieser Arbeit auch die Umweltverträglichkeit einzelner Komponenten eine Rolle spielen. Wie zuvor beschrieben sind PTFE und PVDF die häufigsten verwendeten Binder in Superkondensatoren. Diese beiden Substanzen gehören zu der Familie der PFAS und stellen eine zunehmend globale Herausforderung für Umweltbehörden und die Öffentlichkeit dar.<sup>[75-77]</sup>

a)



b)

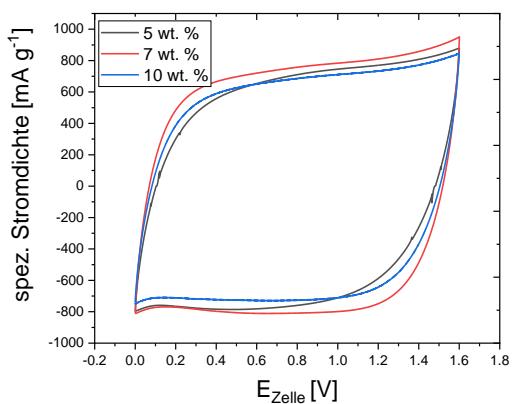


Abbildung 38 Variation der Binderkonzentration; a) Zykel-Experimente; b) CV-Experimente in 1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Daher hat *Baltes et. al* an einem Bindersystem geforscht und publiziert, welches eine unfluorierte umweltfreundlichere Alternative bieten soll. Zu dieser Veröffentlichung „Vinyl acetate-ethylene as a potential alternative to fluorine free binders in supercapacitors“<sup>[75]</sup> wurden Teile durch diese Arbeit in Form einer Co-Autorenschaft beigetragen und werden nun im Folgenden präsentiert und diskutiert.

Die Idee stammt aus der Farbenindustrie. Hier werden wässrige Silikatfarben mit Vinyl Acetat-Ethylen-Polymer (VAE) als Bindemittel verwendet und gelten als unproblematisch. Sie werden teilweise als Anstriche für Wohnräume verwendet.<sup>[75]</sup> Diese Arbeit trug mit Gasadsorptionsmessungen, Zykel-, Floating-Versuchen und Vergleichsmessungen mit anderen Bindern zu dieser Veröffentlichung bei. Dabei wurden folgende Bindersysteme verglichen: PTFE, PVDF, PVP/PVB<sup>[159]</sup>, sowie das neu eingesetzte VAE-System. Die Bindermischung aus PVP/PVB wurde mit in die Messreihe aufgenommen, da mit diesem Bindersystem ein weiteres unfluoriertes System in die Untersuchung integriert werden sollte.

Tabelle 4 Gasadsorptionsmessungen von Elektroden mit verschiedenen Bindersystemen.

Elektrodenmaterial (Kohlenstoff / Binder)	DLC30 PTFE	DLC30 PVDF	DLC30 PVP- PVB	DLC30 VAE
S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1297	1200	1260	1155
S <sub>DFT</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1096	1052	1174	1350
t-plot Mikroporenoberfläche [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	1070	990	1190	1065

In Tabelle 4 sind die spez. Oberflächen der vermessen Elektroden mit den verschiedenen Bindersystemen dargestellt. Es konnte ermittelt werden, dass die Elektrode mit dem neuartigen VAE-Bindersystem eine ähnliche spez. Oberfläche aufweist als die etablierten Bindersysteme. Alle spez. Oberflächen der unterschiedlichen Elektroden sind um  $1200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Daraus kann abgeleitet werden, dass der VAE-Binder sich in ähnlicher Weise, wie die anderen in Energiespeichern etablierten Bindern, verhält und nicht mehr Poren in den Elektroden blockiert. Daher ist er eine vielversprechende Alternative, vor allem zu den fluorierten Bindersystemen. Die Porenvolumenverteilung der Elektroden mit verschiedenen Bindern in Abbildung 39 rechts macht deutlich, dass die Poren aller Elektrodenmaterialien überwiegend im mikroporösen Bereich zw. 0,5 und 2 nm liegen. Da nachgewiesen wurde, dass eine Porengrößenverteilung im Bereich von 2 nm bis 5 nm vorteilhaft ist, um die elektrische Doppelschicht- (oder Pseudo-)Kapazität zu erhöhen, könnte sich dies begünstigend auf die Energiedichte auswirken.<sup>[75,206]</sup>

In Abbildung 39 (links) ist das Foto von einer mit dem neuen Bindersystem beschichteten und geprimerten Aluminiumfolie zu sehen. Die Haftung der Elektroden-Schicht mit dem VAE-Binder scheint sehr gut zu sein, da sich die Folie problemlos biegen lässt, ohne dass die Beschichtung abplatzt. Weiter sind auch an den Rändern der Ausstanzungen keine ausgefransten Kanten bzw. abgeplatzte Teile der Schicht zu erkennen. Folglich ist die Haftung des VAE-Binders bei mechanischer Einwirkung zufriedenstellend.

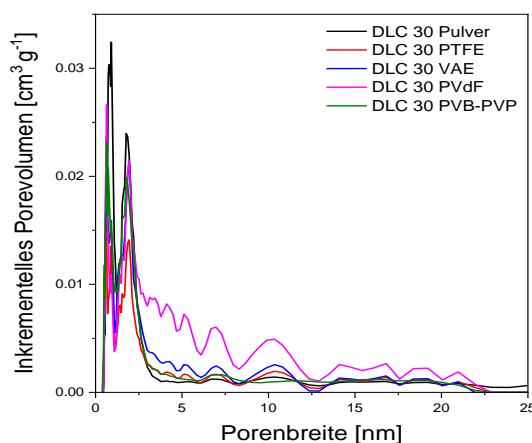


Abbildung 39 geprimerte Aluminiumfolie mit DLC30-VAE-Beschichtung, biegbar und ausgetanzt (links) Porengrößenverteilung von Elektroden mit verschiedenen Bindersystemen (rechts).<sup>[75]</sup>

Nach dem Vergleich der Oberflächenstrukturen der Elektroden mit den verschiedenen Binderarten, wurden die gefertigten Elektroden im Zwei-Elektrodenaufbau elektrochemisch vermessen und ihre spez. Kapazitäten errechnet. Dabei übertreffen die spez. Kapazitäten (Abbildung 40) der Elektroden mit dem neuen VAE-System sowohl die spez. Kapazitäten der Elektroden mit dem klassischen PTFE als auch die der fluorfreie Alternative (PVP/PVB). Lediglich die Elektrode, die PVDF als Binder enthält, zeigt etwas höhere Kapazitäten, diese Unterschiede sind aber marginal, wenn man den Einfluss auf die Umwelt durch PFAS mit in Betracht zieht. Daher ist das VAE-Bindersystem eine sehr gute umweltfreundliche Alternative, bei der man keine Einbußen in Sachen Energiedichte befürchten muss. Im Gegenteil, so kann die Energiedichte sogar verglichen mit PTFE und PVP/PVB gesteigert werden.

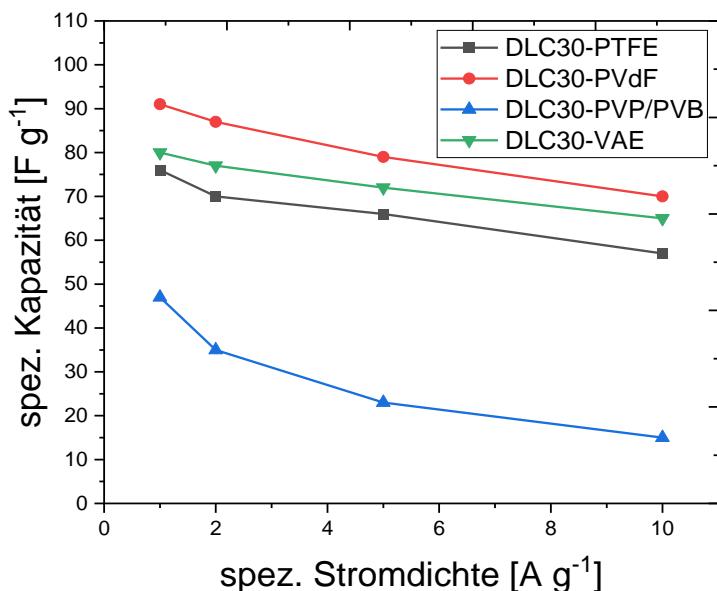


Abbildung 40 Vergleich zwischen klassischen und VAE-Bindematerial in galvanostatischen Lade-Entlade-Tests: Spez. Kapazität vs. Strombelastung in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 1,6 V Zellspannung.

Da die Ergebnisse der vorherigen Versuche positive Resultate einbrachten, wurde ein Floating-Test (Vorgehen in Kapitel 4.5.4 vorgestellt) durchgeführt. Hierfür sollten PTFE-Elektroden mit Elektroden des hier neu vorgestellten VAE-Bindemittels verglichen werden (Abbildung 41). Ziel war die Langzeitstabilität des neuen Binders zu untersuchen und zu beweisen, dass die Haftkraft des neuen Binders auch über längere Zeit im Elektrolyten gewährleistet ist. Die Zellen wurden mit 1 A  $\text{g}^{-1}$  zyklisiert und als Elektrolyt wurde 1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Kapazität des VAE-Systems (Abbildung 41 a) nach 120 Stunden Floating behielt 91 % der Anfangskapazität bei, was einer ausgezeichneten Langzeitstabilität entspricht.

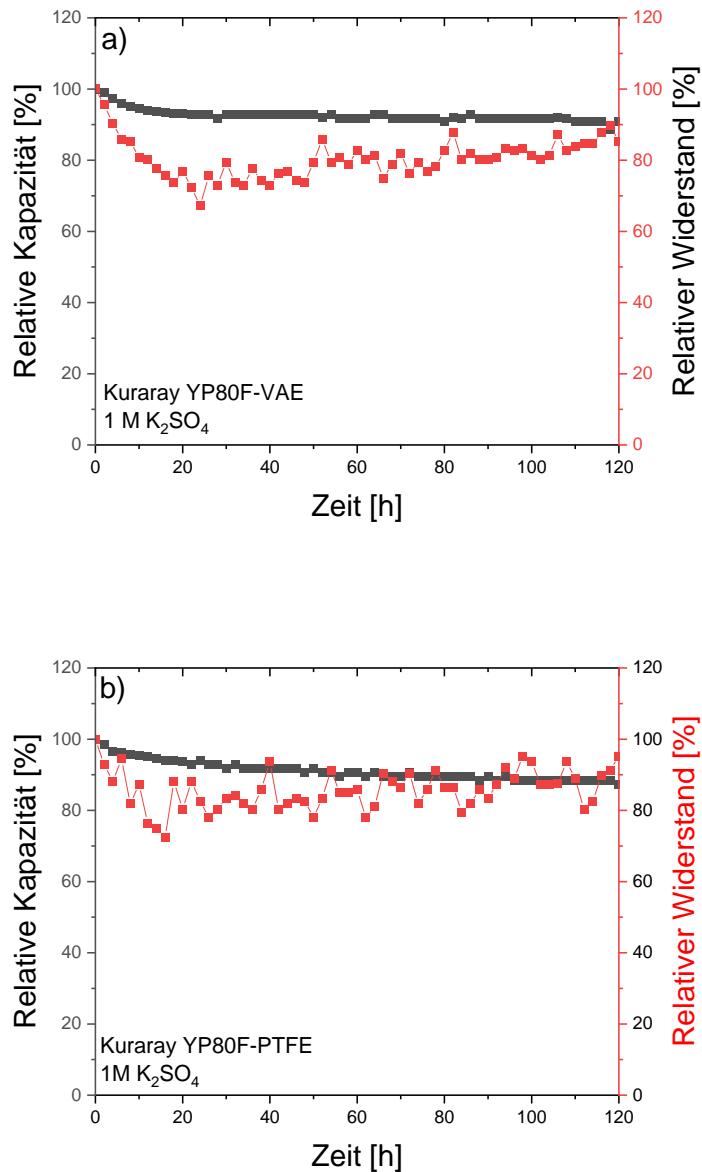


Abbildung 41 Floating-Tests mit YP80F-VAE (a) und YP80F-PTFE (b) in 1 M  $K_2SO_4$  bei 1,6 V.

Für Elektroden mit PTFE (Abbildung 41 b) beobachtet man eine Kapazitätserhaltung von 88 % nach 120 Stunden Floating. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das VAE-Bindemittel absolut vergleichbar mit dem PTFE-Bindersystem ist, wenn nicht sogar etwas besser, was die Kapazitätserhaltung über längere Zeiträume betrifft.

Der relative Widerstand ist ein weiterer wichtiger Parameter. Im VAE-System (Abbildung 41 a) sank der Widerstand innerhalb der ersten 24 h des Floatings auf 67 % des Ausgangswerts. Grund dafür ist wahrscheinlich das gute Benetzungsverhalten der Elektrode bei gleichzeitig guter Anbindung des aktiven Materials an den Stromkollektor. Dagegen sank der Widerstand der PTFE-basierten Elektrode nur auf 72 % nach 16 h Floating (Abbildung 41 b). Nach Erreichen eines Minimums stieg der Widerstand beider Kondensatorenzellen langsam auf ca.

90 % des anfänglichen Wertes an, hervorgerufen von Nebenreaktionen, z.B. Kohlenstoffoxidation oder Elektrolytzersetzung. Der relative Widerstand beider Zellen blieb über die ganze Testzeit unter dem Anfangswert des Widerstands. Dies spricht für ein konstantes und sicheres Arbeiten der getesteten Energiespeicher. Schlussendlich kann das vorgestellte VAE-Bindematerial herkömmliche fluorhaltige Binder substituieren.

### 5.2.1.5 3D-Druck

Nachdem im vorigen Kapitel Kohlenstoffmaterialien für die konventionelle Herstellung von Elektroden mittels Pasten betrachtet wurden, soll nun ein alternatives Konzept zur Elektrodenherstellung vorgestellt werden, nämlich das Thema der additiven Fertigung, spezieller, Elektroden mittels 3D-Druck-Verfahren herzustellen. Dies hat den Vorteil, dass keine Binder benötigt werden. Besonders im Falle des Binders stellt dies eine enorme Entlastung für die Umwelt dar. Weiter besteht eine derart gefertigte freistehende Elektrode komplett aus Aktivmaterial und somit werden keine Trägermaterialien wie metallische Folien benötigt. Ebenfalls ist es vorteilhaft, dass das Herstellen unterschiedlicher Formen oder Strukturen möglich ist bzw. auch die Herstellung von Elektroden mit unterschiedlichen Massen kein Problem darstellt (z.B. *Balancing*). Für diesen Teil der Arbeit wurde von *Heumann et. al* eine Veröffentlichung mit dem Titel „*Additive manufactured printed electrodes for energy storage in aqueous supercapacitors*“ vorbereitet. Diese befindet sich aktuell „*under review*“. Das Verfahren, welches in dieser Arbeit zum Einsatz kam, war die „*masked-stereolithography*“-Methode (masked-SLA) oder digitale Lichtverarbeitung. Hier entsteht die gewünschte Struktur durch eine Polymerisation mittels einer definierten UV-Belichtung. Ein solcher 3D-Drucker (*Photon S Anycubic*), der hier verwendet wurde, hat folgende Funktionsweise:

Für die Fertigung der gedruckten Elektroden wird ein flüssiges Acrylatharz verwendet, welches ein Oligomer, einen Photoinitiator, einen Quervernetzer und ein Additiv enthält. Die genauen Mengen und Anteile dieser Bestandteile sind in Tabelle 3 (Kap. 4.6) aufgeführt. Zur Herstellung werden ebenso Lösungsmittel (ACN und DMSO) benötigt. Der Photoinitiator wird für die Herstellung des Harzes in ACN vollständig gelöst. Anschließend wird der Quervernetzer, das Oligomer und das DMSO hinzugegeben, leicht erwärmt und mittels Rührer homogenisiert. Als letzte Komponente wird das Additiv dazugegeben und über zwei Stunden gerührt. Der 3D-Druck erfolgte am gleichen Tag. Das Harz befindet sich in einem Tank, dessen Boden transparent (fluorinierte Ethylenpropylen (FEP) Folie) ist. Dieser Tank sitzt auf einem Bildschirm, der das UV-Licht aussendet, welches zum Aushärten des Harzes nötig ist. Die Struktur wird an der Oberfläche einer Bauplattform aufgebaut. Diese Plattform ist in z-Achse beweglich und taucht in das flüssige Harz bis zu einem gewissen Abstand über dem Bildschirm

ein. Damit wird die Schichtdicke der Struktur bestimmt. Durch Beleuchtung lokal definierter Bereiche härtet das Harz an der Oberfläche der Bauplattform aus und baut so die Struktur „kopf-über“ und Schicht für Schicht auf. Die technische Auflösung dieser Methode liegt bei etwa 50 µm. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein eigenes Ausgangsharz (Tabelle 3) für die Versuche hergestellt. Die Polymerisierung während des 3D-Drucks erfolgte mit einer Schichtdicke von 100 µm und einer Verweilzeit der Bauplattform über dem belichteten Bildschirm von 70 Sekunden. Es sollte zuerst überprüft werden, ob sich aus dem Harz eine Struktur herstellen lässt, die für die Anwendungen in Superkondensatoren geeignet ist.

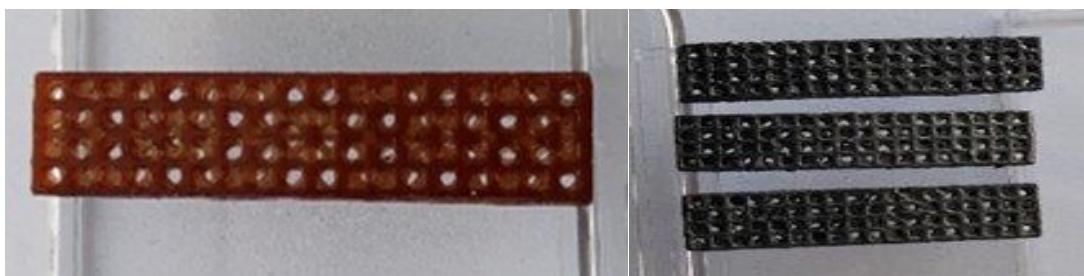


Abbildung 42 Additive gefertigte Strukturen: nach 3D-Druck (links); nach Pyrolyse (rechts)

In Abbildung 42 (links) ist die Struktur abgebildet, wie sie nach dem *masked-SLA*-Verfahren erhalten wurde, allerdings ist sie nicht elektrisch leitend. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode sollte durch eine anschließende Pyrolyse des gedruckten Materials ermöglicht werden. Hierfür wurde die Elektrode im Rohrofen in Keramikwannen pyrolysiert. Die Parameter waren wie folgt:  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  auf  $420^{\circ}\text{C}$ , 2 Stunden halten und anschließend  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  auf  $750^{\circ}\text{C}$  bei 12 Stunden halten. Als Inertgas wurde Stickstoff mit minimalem Fluss (ca.  $0,5 \text{ L min}^{-1}$ ) verwendet. Die nach der Pyrolyse erhaltenen Elektroden sind in Abbildung 42 (rechts) dargestellt und zeigen einen Farbwechsel ins matt schwarze, was eine Änderung in der Materialstruktur andeutet. Bekannt ist die Schrumpfung des Werkstoffes während der Pyrolyse durch das Emittieren von volatilen Produkten (Öle, leichtflüchtige Verbindungen, kurzkettige Gasverbindungen).<sup>[207]</sup> Der Faktor der Schrumpfung betrug 1,6. Die Schrumpfung während der Pyrolyse wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Pyrolyse mit Gaschromatographie und angeschlossener Massenspektrometrie (Pyrolyse-GC-MS) begleitet (Anhang 4 + Anhang 5). Dabei stellte sich heraus, dass der Massenverlust vor allem auf das Monomer zurückzuführen war, was bedeuten könnte, dass die Polymerisation während des Drucks nicht vollständig abgeschlossen war. Weitere Untersuchungen müssen zur genauen Aufklärung in Zukunft durchgeführt werden. Für die Anwendung in Superkondensatoren ist die Porosität der Elektroden unerlässlich. Um Kenntnisse über die Porosität der gedruckten Elektroden zu erlangen, wurde nach der Pyrolyse eine Gasadsorptionsmessung der Elektroden durchgeführt (Abbildung 43). Die Isothermen der Elektroden zeigen deutlich die Gestalt einer Typ-2-Isotherme, die auf eine nicht poröse Oberflächenstruktur schließen

lässt.<sup>[191]</sup> Die ebenfalls aus diesem Experiment berechneten spez. Oberflächen der pyrolysierten Elektroden waren mit 8; 8,9 bzw. 18,8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  viel zu niedrig für ein geeignetes Superkondensatormaterial. Auch die für die Speicherung der Energie nötigen Mikroporen waren in diesen Strukturen nicht zu finden.

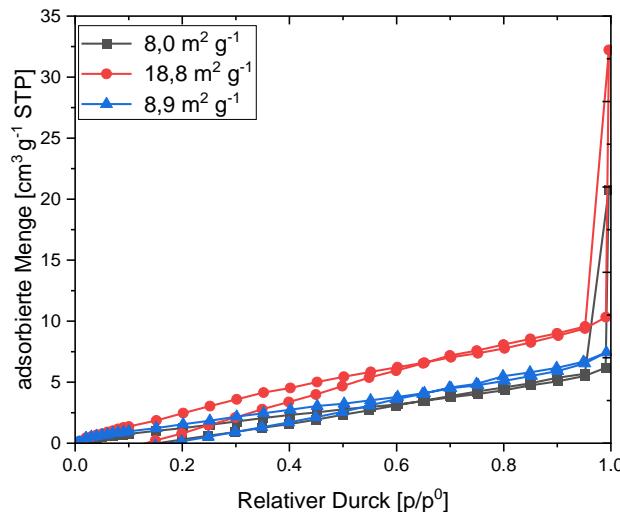


Abbildung 43 Adsorptionsisothermen von additiv gefertigten Elektroden nach Pyrolyse.

Eine Literaturrecherche machte deutlich, dass ein zusätzlicher Aktivierungsschritt entweder mit NaOH<sup>[208]</sup> oder CO<sub>2</sub><sup>[209,210]</sup> erfolgen muss, um die Poren nach erfolgter Pyrolyse zu öffnen. Die Veränderungen der Oberflächenstruktur der gedruckten Elektroden nach Aktivierung sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Gasadsorptionsisotherme (Abbildung 44 a) zeigt nun einen mikroporösen Charakter (Typ-1-Isotherme).<sup>[191]</sup> Die spez. Oberfläche konnte durch die erfolgte Aktivierung von 8  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  auf 499  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  angehoben werden. Hier ist allerdings noch weiter Spielraum für Verbesserungen, da dies die ersten Versuche zur Aktivierung waren und davon ausgegangen wird, dass durch Optimierung des Prozesses deutlich höhere spez. Oberflächen erzielt werden können.

Nach der Aktivierung wurden Poren im mikroporösen Bereich zwischen 0,4 und 0,8 nm detektiert (Abbildung 44 b). Die spez. Oberfläche, sowie die Porengrößenverteilung sind nun in einer Größenordnung, die für Elektroden für Superkondensatoren relevant ist.

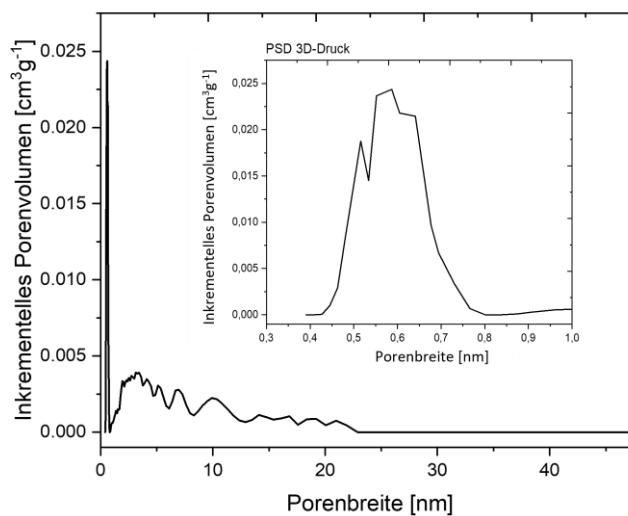
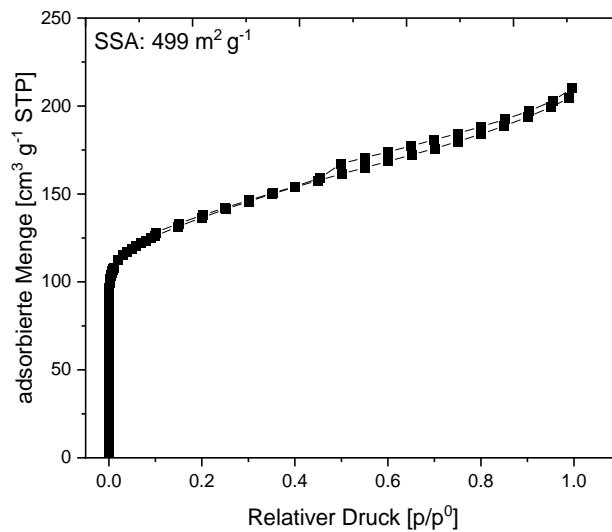


Abbildung 44 Gasadsorptionsisotherme (oben) und Porengrößenverteilung (unten) von additiv gefertigter Elektrode nach Aktivierung.

Um weitere Informationen der Kohlenstoffstruktur der gedruckten Elektrode zu erhalten, wurden Raman- und XRD-Spektren aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 45 dargestellt. Im Raman-Spektrum in (Abbildung 45) wurden zwei deutliche Banden bei  $1360 \text{ cm}^{-1}$  und  $1588 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese können der D1- und G-Bande zugeordneten werden. Die Anwesenheit der D1-Bande spricht für eine ungeordnete Gitterstruktur. Zusätzlich deutet die G-Band auf eine geordnete grafitische Kohlenstoffstruktur hin.<sup>[211]</sup> Das Verhältnis aus den Intensitäten der beiden Banden (D/G) beträgt 0,8 und kann als Gleichgewicht zwischen geordneten und ungeordneten Strukturen innerhalb der Kohlenstoffelektrode betrachtet werden. Das XRD-Spektrum der additiv gefertigten Elektrode besitzt drei breite

Peaks bei  $2\theta = 23.5^\circ$ ,  $43.7^\circ$  and  $80^\circ$ , welche die Beugung von (002), (100) und (110) darstellen.

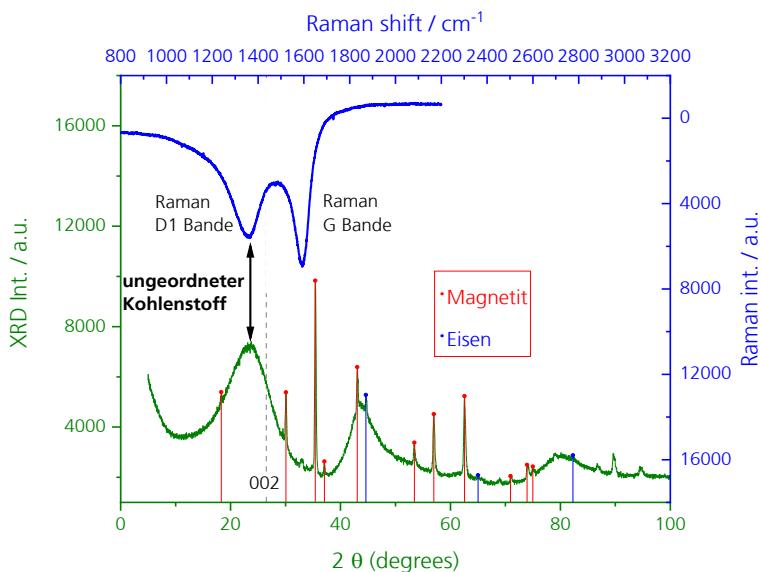


Abbildung 45 Raman- und XRD-Spektrum der additiv hergestellten Elektrode nach Pyrolyse und Aktivierung.

Die Breite der Peaks deutet das Vorhandensein von turbostratischen Graphen-Schichten an. Die Größe der Zwischenschicht (d002) beträgt  $3,915 \text{ \AA}$  und ist damit um 16,67 % größer als im kristallinen Grafit ( $3,36 \text{ \AA}$ ).<sup>[211]</sup> Diese turbostratischen Graphen-Schichten versprechen elektrische Eigenschaften ähnlich dem von Graphen-Monoschichten.<sup>[212]</sup> Daraus lässt sich für die Elektrode ableiten, dass mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode gerechnet werden kann. Außerdem konnte die Präsenz von Eisen und Magnetit nachgewiesen werden, welche durch den Einsatz der Eisen-MOFs (PCN-250), zur Einstellung der Porosität, hervorgerufen wurde. Die Magnetit-Kristalle, welche während der Pyrolyse geformt werden, sind im REM (Abbildung 46) deutlich zu erkennen.

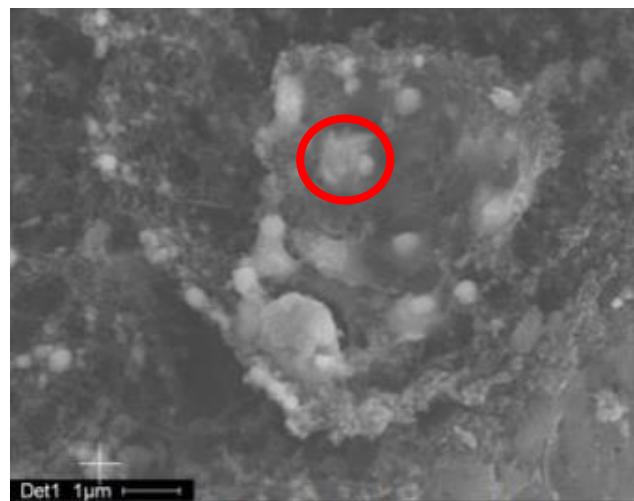


Abbildung 46 REM-Bild additiv gefertigte Elektrode nach Pyrolyse und Aktivierung; roter Kreis: Magnetit-Partikel auf Kohlenstoffoberfläche.

Anschließend an die strukturelle Untersuchung, wurden die Elektroden elektrochemisch charakterisiert. Als Methoden wurden Becherglas-, Drei-Elektroden- und Zweielektrodenversuche ausgewählt. Als Elektrolyt wurde 6 M KOH eingesetzt, da hier nur die Machbarkeit dieser Idee der gedruckten Elektroden gezeigt werden sollte. Die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der gedruckten Elektrode wird durch das CV der Elektrode in 6 M KOH (Abbildung 47) bestätigt. Im CV sind keine Redox-Peaks zu sehen und das CV beschreibt eine rechteckige Form, was für einen kapazitiven Ladungsspeichermechanismus spricht.<sup>[205]</sup>

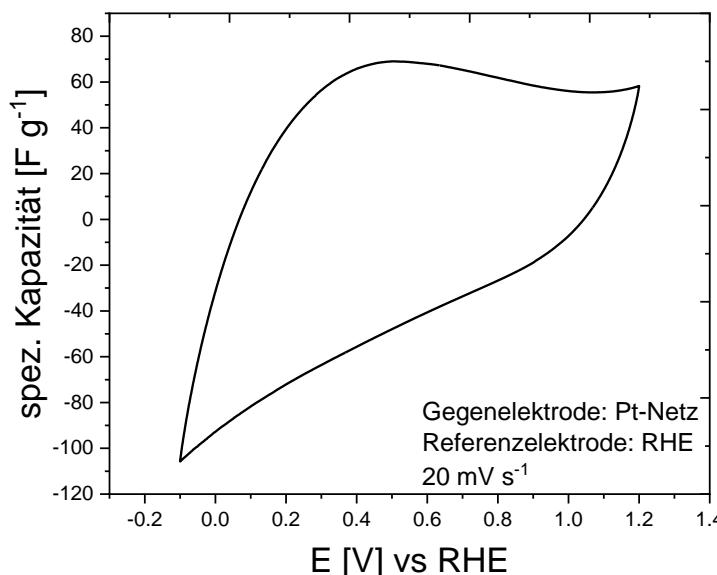


Abbildung 47 CV im Becherglas (Dreielektrodenanordnung; Gegenelektrode: Pt-Netz, Referenzelektrode: RHE) von additiver gefertigter Elektrode in 6 M KOH bei 20 mV s<sup>-1</sup>.

Die leichte Verzerrung des Rechtecks könnte von Kontaktierungsproblemen der Elektrode zum Potentiostat stammen, da die gedruckten Elektroden sehr spröde sind. Deshalb galt es bei der Kontaktierung vorsichtig zu sein, um die Elektroden nicht durch einen zu hohen Anpressdruck durch den Messaufbau zu zerstören. Die Elektrode besitzt ein mit den konventionell hergestellten Elektroden vergleichbares ESW von 1,3 V (-0,1 V – 1,2 V) in 6 M KOH.

Die galvanostatischen Lade-/Entladekurven (Abbildung 48 a) bilden symmetrische Dreiecke ab und ergeben bis zu einem Entladestrom von  $2 \text{ A g}^{-1}$  mit  $74 \text{ F g}^{-1}$  eine ausreichend hohe spez. Kapazität. Das Abfallen der Kapazitäten bei höheren Strömen, kann durch das Fehlen von Mesoporen (s. Abbildung 44 b) erklärt werden. Diese werden benötigt, um einen schnellen Ionentransport bei hohen Strömen zu ermöglichen. Allerdings fehlen diese Art der Poren in den gedruckten Elektroden und müssten in weiteren Forschungsarbeiten beim Herstellungsprozess eingeführt werden.

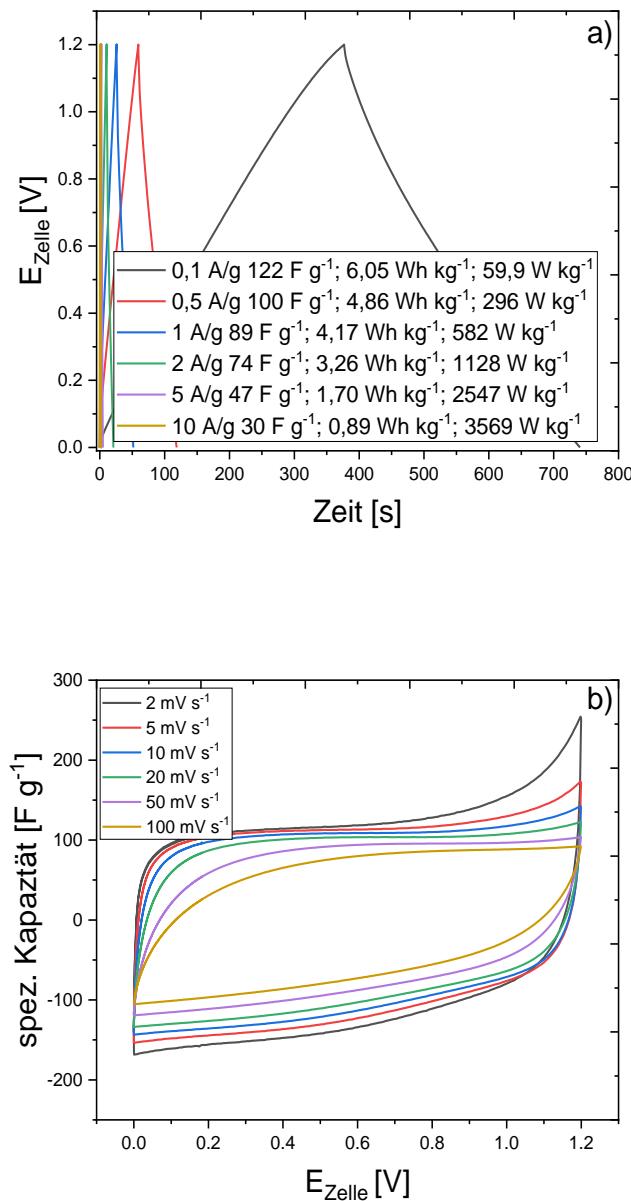


Abbildung 48 Galvanostatische Lade-/Entladekurven (a) bei versch. Spez. Stromdichten und CV-Experimente (rechts) gedruckter Elektroden in Superkondensatorzelle bei verschiedenen Abtastraten (b) in 6 M KOH.

Dass die gedruckten Elektroden eine gute Leitfähigkeit besitzen, lässt sich aus Abbildung 48 b entnehmen. Die CVs zeigen eine nahezu perfekte Rechtecks-Form, die sich auch bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten nicht verzerrt. Das zeugt von einer guten Leitfähigkeit bzw. eines geringen Widerstands des ganzen Systems, jedoch auch von den eingesetzten Elektroden im Speziellen. Weiter ist an den CVs zu erkennen, dass bei höheren Abtastraten, die Fläche unter dem CV kleiner wird, was einer kleineren spez. Kapazität des Superkondensators, aufgrund fehlender Mesoporen, entspricht. Dennoch ist keine Verzerrung des CVs, selbst bei 100 mV s<sup>-1</sup>, zu sehen.

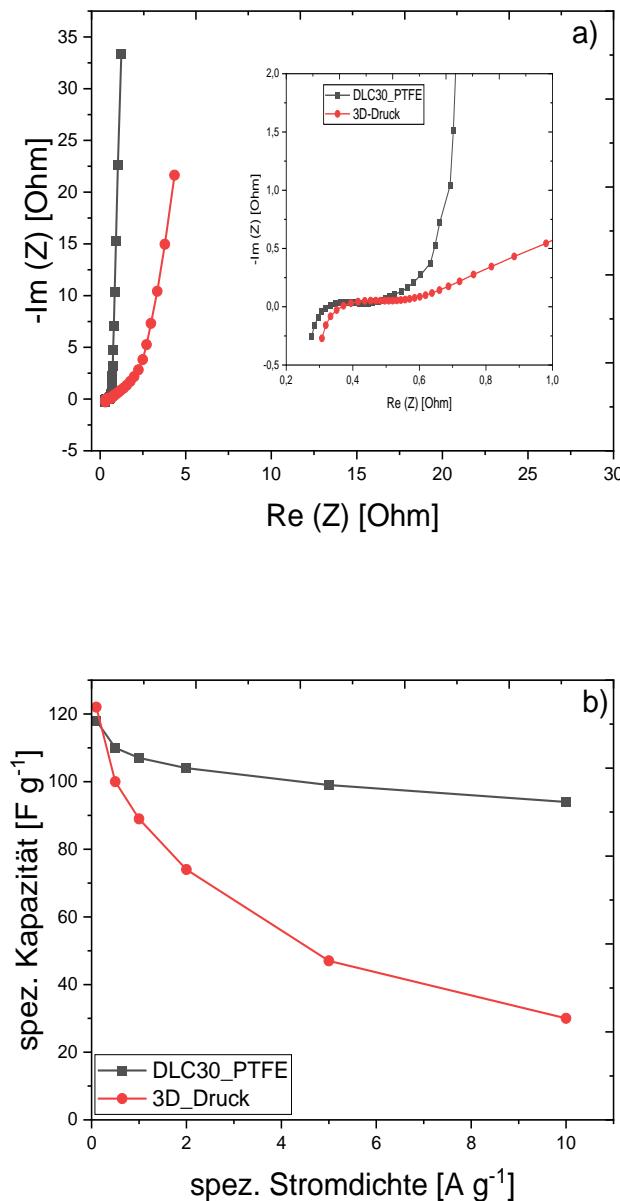


Abbildung 49 Vergleich konventionelle Elektrode mit gedruckter Elektrode in wässrigen Supercapacitor: Nyquist Plot (a) und spez. Kapazitäten (b) in 6 M KOH.

Zuletzt werden in diesem Kapitel die gedruckten Elektroden mit den konventionellen Elektroden verglichen. In Abbildung 49 a sind die Nyquist-Plots zweier Supercapacitorzellen mit unterschiedlich produzierten Elektroden aufgetragen. Es ist zu sehen, dass der ESR und somit der Gesamtwiderstand der Zelle in beiden Supercapacitoren mit  $0,3 \Omega$  ähnlich ist, was für die Tauglichkeit der gedruckten Elektroden spricht. Ein Unterschied zwischen den beiden Elektrodenarten ließ sich, wie bei den vorhergehenden Versuchen, bei der Diffusion ermitteln. Im Nyquist-Plot der gedruckten Elektrode knickt dieser Teil des Graphen etwas ab und ist nicht parallel zur y-Achse, was einer gehinderten Diffusion entspricht: Konträr zum Verlauf des Graphen der konventionellen

Elektroden, die parallel zur y-Achse verläuft und somit eine gute Diffusion besitzt.<sup>[9,213]</sup> Der Grund wurde mit der unterschiedlichen Porenstruktur bzw. dem Fehlen der Mesoporen in dem additiv gefertigtem Material bereits erklärt. Dies gilt auch für den Vergleich der spez. Kapazitäten in Abbildung 49 b der beiden unterschiedlich hergestellten Elektroden. Hier ist zu sehen, dass Superkondensatoren sowohl mit gedruckten als auch mit konventionellen Elektroden bei niedrigen Strömen eine ähnlich hohe spez. Kapazität von  $120 \text{ F g}^{-1}$  aufweisen. Jedoch baut bei höheren Strömen der Superkondensator mit den gedruckten Elektroden, aufgrund der fehlenden Mesoporen, stark ab. Dies gilt es in der Zukunft deutlich zu verbessern, ähnlich wie die Fragilität des Materials. Bemerkenswert ist allerdings, dass die gedruckten Elektroden grundsätzlich funktionieren und einen erheblichen Beitrag leisten können, umweltfreundlichere Materialien in Energiespeichern einzusetzen.

### *Kurzzusammenfassung*

In diesem Kapitel wurde die Materialebene zur Steigerung der spez. Kapazität bzw. Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren untersucht. Zunächst wurde das Aktivmaterial der Elektrode in den Fokus gerückt. Es wurde versucht Alternativen für Aktivkohlen zu finden und mittels kommerzieller Graphene zu ersetzen, da Graphen als Material, in der Theorie, vielversprechende Eigenschaften besitzt. Diese theoretischen Eigenschaften konnten aber in der Praxis in Superkondensatoren noch nicht vollständig nachgewiesen werden. Einerseits ergaben, die hier untersuchten, kommerziellen Graphen-Materialien eine zu geringe spez. Oberfläche und andererseits erstreckt sich die Porenstruktur über einem breiten Spektrum im mesoporösen Bereich, welcher für die Ladungsspeicherung in Superkondensatoren ungeeignet ist. Kommerziell verfügbare Aktivkohlen hingegen, zeigen hohe spez. Oberflächen und der überwiegende Anteil ihrer Poren befindet sich im mikroporösen Bereich. Allerdings gibt es sowohl bei kommerziellen Graphen-Pulvern als auch bei kommerziellen Aktivkohlen teilweise erhebliche Unterschiede in Bezug auf Eignung für Aktivmaterialien in Superkondensatoren. So ist ein Test des jeweiligen Materials vor dem Einsatz stets ratsam.

Des Weiteren wurde in diesem Kapitel der Einfluss des Binders untersucht. Mit einem Anteil von 7 Gew. % Binder in einer Elektrode konnten sowohl die besten elektrochemischen als auch Adhäsions-Ergebnisse erreicht werden. Durch die Bestimmung der optimalen Binderkonzentration lässt sich ebenfalls die Kapazität eines Energiespeichers steigern, wenn man den Anteil an „totem bzw. überflüssigem Material“ in der Elektrode reduziert bzw. optimiert. Darüber hinaus wurde ein Konzept eines neuen VAE-Bindersystems vorgestellt, welcher gänzlich auf fluorierte Materialien verzichtet und somit erheblich zur Verbesserung der

Umweltfreundlichkeit von Superkondensatoren beiträgt. Darüber hinaus kann das neue System elektrochemisch mit den etablierten fluorierten Bindern konkurrieren.

Im letzten Teil dieses Materialabschnitts wurde das Konzept einer 3D-gedruckten Elektrode behandelt. Diese Elektrode wurde aus einem Acrylatharz mittels *masked-SLA*-Verfahren gefertigt und nach Pyrolyse und Aktivierung in wässrigen Superkondensatoren getestet. Mit diesen additiv gefertigten Elektroden kann auf Bindermaterialien und metallische Ableiterfolien verzichtet werden. Außerdem besteht die Elektrode gänzlich aus Aktivmaterial und trägt mit ihrer kompletten Oberfläche zur Speicherung der Energie bei. In Untersuchungen mit herkömmlich hergestellten Elektroden zeigten die gedruckten Elektroden ähnliches elektrochemisches Verhalten bzw. vergleichbare Resultate. Allerdings ist zu erwähnen, dass bei höheren Lade-/ Entladeströmen die spez. Kapazitäten von den Superkondensatoren mit gedruckten Elektroden aufgrund von fehlenden Mesoporen einbrechen. Diese müssten in Zukunft im Herstellungsprozess integriert werden, um dieses Verfahren in die industrielle Anwendung zu transferieren.

### 5.2.2 Erhöhung der Energiedichte in wässrigen Elektrolyten

Da das Zellpotential mit dem Quadrat zur Energiedichte beiträgt (s. Gleichung (14)), ist die Erhöhung der Betriebsspannung eines Superkondensators von enormer Bedeutung und vielleicht sogar noch wichtiger als die spez. Kapazität durch Materialentwicklung zu steigern. Da das ESW von Wasser nur bei 1,23 V liegt, muss versucht werden, dieses ESW durch verschiedene Maßnahmen zu steigern. Gelingt dies nicht, sind für wässrige Superkondensatoren nahezu keine Anwendungen möglich. In diesem Kapitel werden zunächst neutrale Elektrolyte (wie z.B. Sulfat-haltige Lösungen) betrachtet. Diese sollen es ermöglichen das ESW auf 1,6 V auszuweiten. Da diese Elektrolyte bereits bekannt sind, wurde nach alternativen Salzen für neutrale Elektrolyte gesucht. Hier spielen Tartratsalze eine wichtige Rolle, die in dieser Arbeit neu für Superkondensatoranwendungen vorgestellt werden. Eine weitere Erhöhung des ESWs von wässrigen Lösungen versprechen sogenannte hochkonzentrierte „water-in-salt“-Elektrolyte. Mit diesen Elektrolyten sollen Zellspannung über 2 V möglich sein. Im letzten Teil des Kapitels werden Mikroemulsionen als Elektrolyte für Superkondensatoren untersucht. Durch einen Forschungsaufenthalt an der *University of Newcastle* in Australien, konnte mit diesen Elektrolyten gearbeitet werden, die eine Betriebsspannung von bis zu 2,7 V ermöglichen sollen.

#### 5.2.2.1 Sulfate

Im Jahr 2012, zeigte *Demarconnay et. al.*, dass mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  höhere Zellspannungen als die für wässrige Systeme üblichen 1,2 V für Elektrolyte in Superkondensatoren möglich seien.<sup>[100]</sup>

Dies sollte im Rahmen der Arbeit ebenfalls versucht werden. So wurde zunächst das ESW einer Kohlenstoffelektrode in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in einem Becherglas bestimmt (Dreielektrodenanordnung). Bei einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit ( $2 \text{ mV s}^{-1}$ ) wurde das angelegte Potential auf der negativen und positiven Seite sukzessive erhöht, bis die Wasserstoff-, oder Sauerstoffentwicklung durch Stromanstieg an den Potentialumkehrpunkten sichtbar wurde. Abbildung 50 präsentiert die resultierenden CVs. Es wird deutlich, dass ein ESW von 1,9 V (-0,5 V – 1,4 V) erreicht wurde. Zwischen diesen Potentialgrenzen ist ein kapazitives Verhalten des Systems zu erkennen und kein Stromanstieg an den jeweiligen Potentialumkehrpunkten. Lediglich zw. 0,6 und 0,8 V sind zwei kleine Redox-Peaks zu erkennen, die auf Redox-Aktivitäten von Sauerstoffgruppen des Kohlenstoffes bzw. Wasserstoffdesorption hindeuten.<sup>[214]</sup> Es kann allerdings festgehalten werden, dass mit diesem neutralen Elektrolyt (Tabelle 5) eine Vergrößerung des ESWs um 0,7 V verglichen mit 6 M KOH (Abbildung 23) erreicht werden konnte. Grund hierfür ist eine lokale Verschiebung des pH-Wertes des Elektrolyten in den Poren der Elektrode. Diese lokale Verschiebung wird durch Wasserreduktion hervorgerufen, bei der  $\text{OH}^-$ -Ionen entstehen und den pH-Wert dort in den alkalischen Bereich verschieben. Diese pH-Verschiebung ermöglicht, laut Nernst-Gleichung, eine negativere Überspannung für das Wasserstoffentwicklungs, was eine Ausdehnung des ESWs hin zu negativeren Potentialen zur Folge hat.<sup>[101]</sup>

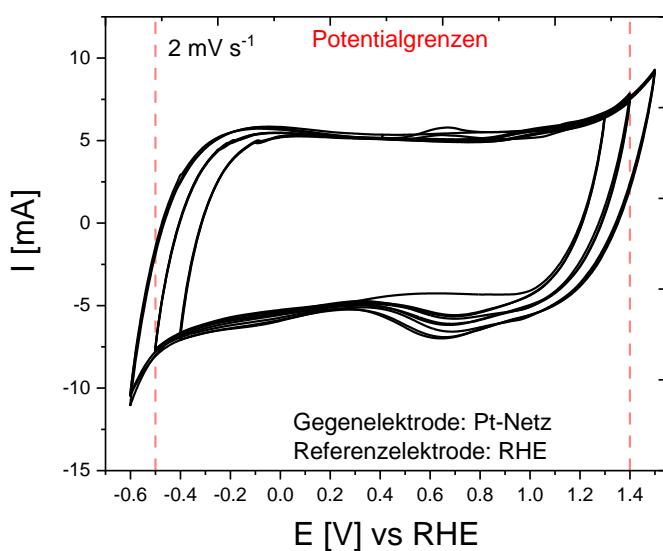


Abbildung 50 CV einer Kohlenstoffelektrode im Becherglas (Drei-Elektrodenaufbau, AE: Kohlenstoffelektrode; GE: Pt-Netz; Ref.: RHE) in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Nach diesem vielversprechenden CV-Experiment wurde die praktische Betriebsspannung einer kompletten Superkondensatorzelle mit 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bestimmt, da die 1,9 V aus dem CV-Experiment (Drei-Elektroden-Anordnung) zu hoch gewählt wären, wie in Kapitel 5.1.2 erklärt

ist. Zu diesem Zweck wurde die Zelle mit  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  ge- und entladen und die Zellspannung von  $0,6 \text{ V}$  auf  $2,0 \text{ V}$  in  $0,2 \text{ V}$ -Schritten erhöht, um zu ermitteln, bei welchem Potential die Lade-/Entladekurven nicht mehr symmetrisch sind.

In Abbildung 51 (links) sind die Lade-/Entladekurven des Superkondensators in  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Bis zu einer Zellspannung von  $1,6 \text{ V}$  zeigen die Kurven einen symmetrischen Verlauf, erst ab  $1,8 \text{ V}$  ist eine leichte Verzerrung zu erkennen, was wiederum auf eine zu hohe angelegte Zellspannung schließen lässt, bei der Degradationsreaktionen auftreten. Bei Betrachtung der coulomb'schen und energetischen Effizienz (Abbildung 51 rechts) ergibt sich ein stabiler Betrieb bis  $1,6 \text{ V}$ . Floating-Tests bestätigen den stabilen Betrieb bei  $1,6 \text{ V}$ , im Gegensatz dazu erreicht der Superkondensator bei  $1,8 \text{ V}$  sein Lebensende nach etwa  $80 \text{ h}$  (s. Abbildung 60).

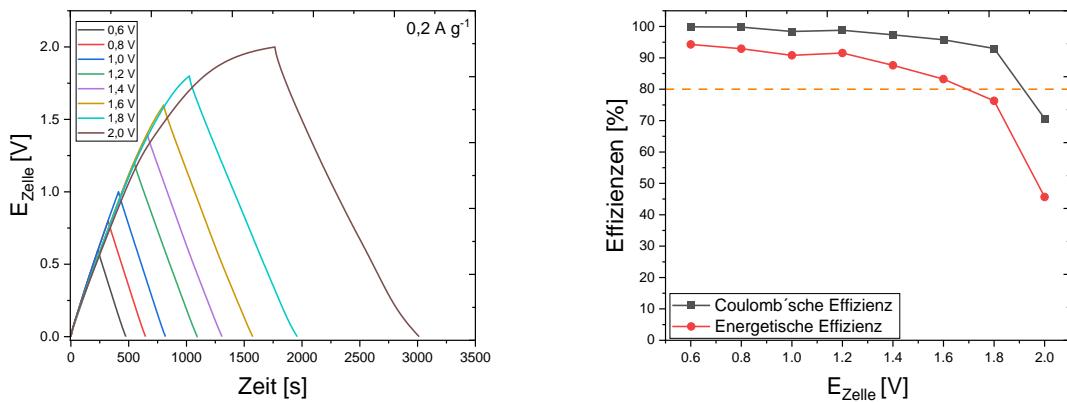


Abbildung 51 Galvanostatische Lade-/Entladekurven eines Superkondensators in  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  zur Bestimmung der praktischen Betriebsspannung (links); Coulomb'sche und energetische Effizienzen des Superkondensators mit  $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ .

Da bisher die Tests nur mit einer Konzentration  $1 \text{ M}$  ausgeführt wurden, sollte eine Variation der Leitsalzkonzentration durchgeführt werden. Dafür wurden CV-Versuche und galvanostatische Lade-/Entladexperimente mit Leitsalzkonzentrationen von  $0,5 \text{ M}$ ;  $1 \text{ M}$ ;  $1,5 \text{ M}$  und  $2 \text{ M}$  durchgeführt (Abbildung 52). In CVs (Abbildung 52 a) und galvanostatischen Zyklus-Versuchen (Abbildung 52 b) wurden identische Resultate beobachtet. Für eine Leitsalzkonzentration von  $0,5 \text{ M}$  resultiert ein resistives Verhalten bzw. geringere spez. Kapazitäten, als für die anderen drei Konzentrationen berechnet wurden.

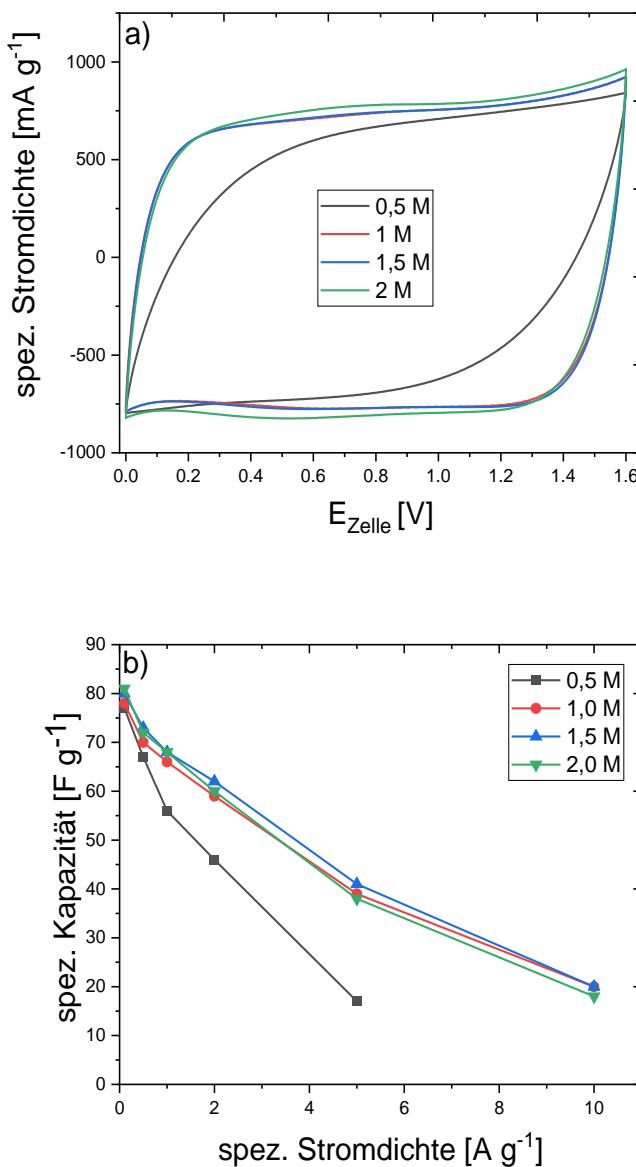


Abbildung 52 CV (a) und spez. Kapazitäten (b) bei verschiedenen Stromdichten für Variation der Konzentration des Leitsalzes.

Zwischen den Konzentrationen 1,0 M; 1,5 M; und 2 M konnte kein signifikanter Unterschied in den Experimenten ausgemacht werden, sodass für weitere Experimente die Konzentration von 1 M für Elektrolyte beibehalten wurde. Ähnliche Ergebnisse sind auch in der Literatur zu finden.<sup>[104]</sup> Als letzter Punkt in diesem Kapitel wurde der Einfluss des Kations beleuchtet. Dafür wurden Lithium-, Natrium-, und Kaliumsulfat verwendet. In Tabelle 5 sind die Leitfähigkeiten der 1 M Elektrolyte aufgeführt. Die höchste Leitfähigkeit wurde für 1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefunden, gefolgt von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dieser Befund lässt sich auf die Größe der solvatisierten Kationen zurückführen, so ist das solvatisierte Li-Kation mit 3,81 Å das größte solvatisierte Ion. Dies führt dazu, dass das Li-Kation die geringste Mobilität in einer Lösung hat, verglichen mit

den anderen beiden Kationen. Umgekehrt gilt für das solvatisierte Kalium-Kation mit einer Größe von 3,34 Å die größte Leitfähigkeit bzw. Mobilität.<sup>[17,104]</sup>

Tabelle 5 Leitfähigkeiten und pH-Werte von 1 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ; 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	1M $\text{Li}_2\text{SO}_4$	1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	1M $\text{K}_2\text{SO}_4$
Leitfähigkeit [mS cm <sup>-1</sup> ]	70,5	95,1	103,1
pH	6,8	6,9	6,7

Die Ergebnisse aus den Leitfähigkeitsmessungen wurden auch durch elektrochemische Versuche in Superkondensatoren bestätigt. Der Superkondensator mit 1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  brachte die größte Kapazität sowie den kleinsten ESR-Wert und auch die beste Diffusion (Abbildung 53) hervor.

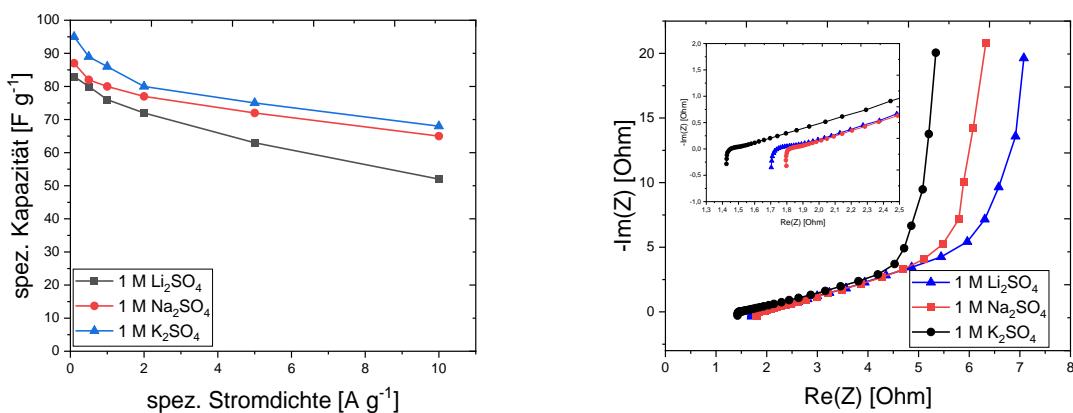


Abbildung 53 Spez. Kapazitäten bei verschiedenen Stromdichten und Nyquist-Plot von Superkondensatoren mit 1 M  $\text{Li}_2\text{-}$ ,  $\text{Na}_2\text{-}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Somit kann auch eine Erhöhung der Energiedichte bzw. eine elektrochemische Verbesserung eines Superkondensators lediglich durch den Austausch von einzelnen Ionen erfolgen. Daher ist es immer lohnend nach weiteren alternativen Leitsalzen für neutrale wässrige Elektrolyte Ausschau zu halten, zumal die Gruppe der wässrigen Sulfat-haltigen Elektrolyte die metallischen Ableiter in Energiespeichern korrosiv angreift.<sup>[102,103]</sup> Nichtsdestotrotz sind die Ansätze das ESW wässriger Elektrolyte durch neutrale Lösungen zu erweitern vielversprechend. So wird dieser Ansatz, mit Tartrat-Salzen, im nächsten Kapitel weiterverfolgt.

### 5.2.2.2 Tartrate als Leitsalz für wässrige Superkondensatoren

Neben den in der Literatur bereits bekannten und in dem vorhergehenden Kapitel untersuchten Sulfaten, wird in dieser Arbeit noch ein Schritt weitergegangen und auch neue Salze für wässrige Elektrolyte für den Einsatz in Superkondensatoren untersucht. Hierfür wurden vor allem wasserlösliche organische Salze in Betracht gezogen, da schon vielversprechende Ergebnisse in der Literatur publiziert wurden.<sup>[215–217]</sup> In dieser Arbeit wurde sich für Ammonium als Kation und Tartrat als Anion entschieden, da mit dieser Kombination ein metallfreier Superkondensator entwickelt werden kann. Die folgenden Ergebnisse wurden in der Veröffentlichung „Ammonium and Tartrate Salts as Alternatives to Neutral Aqueous Electrolytes for Supercapacitors“<sup>[94]</sup> publiziert. Um den Einfluss des jeweiligen Ions bzw. Salzes ermitteln zu können, wurden vier verschiedene Salze (Natriumtartrat, Ammoniumtartrat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat) auf ihre Eignung in wässrigen Superkondensatoren untersucht. Um einen Einblick in die physikochemischen Eigenschaften der ausgewählten Elektrolyte zu erhalten, wurden Leitfähigkeit, Viskosität und pH-Wert bestimmt. In Abbildung 54 sind die Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von verschiedenen molaren Konzentrationen abgebildet.

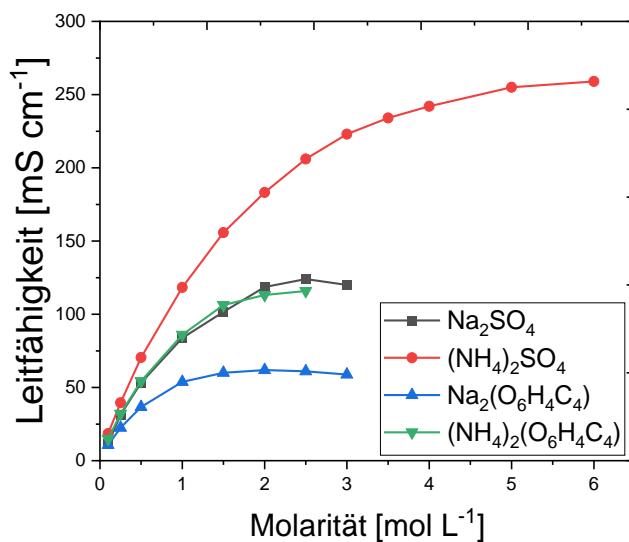


Abbildung 54 Leitfähigkeiten verschiedener molaren Salzkonzentrationen bis zur maximalen Löslichkeit des entsprechenden Salzes.

Die dargestellten Höchstkonzentrationen zeigen die maximale Löslichkeit der jeweiligen Salze in Wasser. So erreichte Ammoniumsulfat im Vergleich zu den anderen untersuchten Salzen die höchste Löslichkeit mit einer Konzentration von 6 M. Es wurde eine Leitfähigkeit von  $118 \text{ mS cm}^{-1}$  und  $259 \text{ mS cm}^{-1}$  für 1 M bzw. 6 M gemessen. Die erzielten Werte scheinen sehr vielversprechend zu sein. Natriumsulfat und Ammoniumtartrat zeigen ähnliche

Leitfähigkeitswerte mit etwa  $86 \text{ mS cm}^{-1}$  und eine maximale Löslichkeit von 3,0 M bzw. 2,5 M. Die gute Löslichkeit der Tartrat-Salze wurde aufgrund ihrer beiden hydrophilen Hydroxyl- und Carboxylat-Gruppen erwartet. Eine maximale Löslichkeit von 3 M wurde für Natriumtartrat erreicht. Allerdings war die Leitfähigkeit von Natriumtartrat mit  $54 \text{ mS cm}^{-1}$  bei 1 M etwas geringer als bei den oben genannten Elektrolyten. Auch wenn die Leitfähigkeit der Tartrate geringer war, als die entsprechenden Werte der analogen Sulfate, so ist doch nicht zu übersehen, dass sie die Leitfähigkeit der meisten anderen organischen Elektrolyte<sup>[218]</sup> übertreffen und für die Verwendung in wässrigen Superkondensatoren prinzipiell geeignet sind. Generell lässt sich festhalten, dass mit der Wahl von Ammonium als Kation eine Erhöhung der Leitfähigkeit erreicht werden kann. Diese höhere Leitfähigkeit von Ammoniumsalzen im Vergleich zu Natriumsalzen kann durch die Größe der hydratisierten Kationen erklärt werden. Die Größe der hydratisierten Ammoniumkationen (3,31 Å) <sup>[219,220]</sup> liegt im Bereich wie die der hydratisierten Kaliumkationen (3,34 Å) und ist kleiner als die der hydratisierten Natriumkationen (3,59 Å).<sup>[104]</sup> Außerdem werden bei den Tartrat-Anionen etwas geringere Leitfähigkeiten beobachtet. Dies könnte auf die Größe der Tartrat-Ionen und die eingeschränkte Mobilität in den Poren zurückzuführen sein. Dennoch sind diese Werte für die Anwendung in Superkondensatoren ausreichend; insbesondere die Leitfähigkeit des in Wasser gelösten Ammoniumtartrat-Salzes kann mit der Leitfähigkeit des wohlbekannten Natriumsulfat-Elektrolyten mithalten und wurde in dieser Arbeit als vielversprechender Elektrolyt für Doppelschichtkondensatoranwendungen ausgewählt, ebenso wie Natriumtartrat. Darüber hinaus wies Ammoniumsulfat die höchsten Löslichkeits- und Leitfähigkeitswerte auf und sollte ebenfalls für Superkondensatoranwendungen in Betracht gezogen werden.

Die Messungen der Viskosität und des pH-Werts zeigten keine großen Unterschiede zwischen den Elektrolyten (Abbildung 55). Die Viskosität lag zwischen 2 und 3 mPas bei 20 °C und sollte keine größeren Auswirkungen für die Anwendung in Superkondensatoren haben. Für Natriumsulfat und Natriumtartrat wurden pH-Werte zwischen 7 und 8 gemessen. Ammoniumsalze ergaben pH-Werte von 5 bis 6. Eine Erhöhung der Konzentration führte zu einem leichten Anstieg des pH-Werts. Für die nachfolgenden Experimente wurde eine Konzentration von 1 M für die Elektrolyte gewählt, da dies in der Literatur häufig die Standardkonzentration ist<sup>[104,158]</sup>.

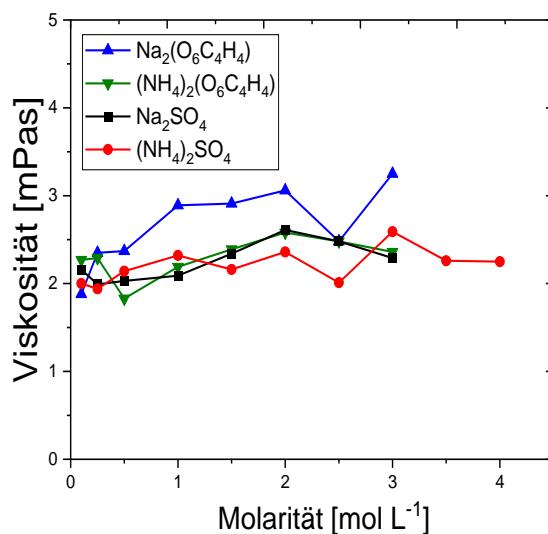
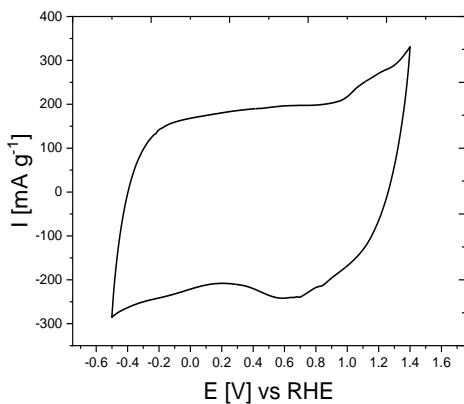


Abbildung 55 Viskositätsmessungen wässriger Lösungen der getesteten Salze.

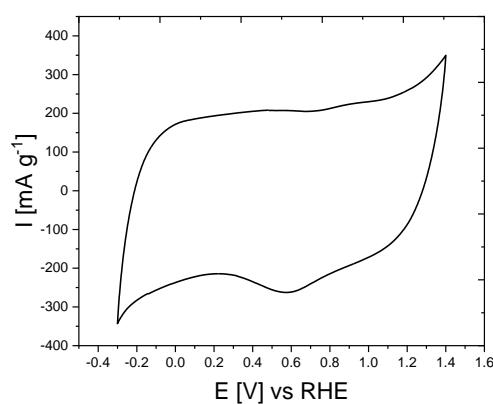
Für die Charakterisierung eines Elektrolyten für Superkondensatoranwendungen ist es sehr wichtig, die praktischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklungspotentiale einer einzelnen Elektrode in dem jeweiligen Elektrolyten zu kennen. Aus diesem Experiment kann die Betriebsspannung für einen Superkondensator abgeschätzt werden. Zu diesem Zweck wurden CV-Experimente an einer einzelnen Kohlenstoffelektrode in einem Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt, die mit einer Referenzelektrode (RHE) und einem Pt-Netz als Gegenelektrode ausgestattet ist. Auf diese Weise erhält man die positiven und negativen Potenzialgrenzen (Stromanstieg auf der positiven und negativen Seite) gegenüber einer Referenzelektrode der getesteten Elektrode im Elektrolyten.<sup>[221]</sup> Abbildung 56 zeigt die CVs einer einzelnen Kohlenstoffelektrode in den untersuchten Elektrolyten.

Die CVs wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $2 \text{ mV s}^{-1}$  aufgezeichnet. Alle vier CVs wiesen eine rechteckige Form auf, was auf die Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht und ein kapazitives Verhalten hinweist. Darüber hinaus wurde nur für Ammoniumtartrat eine leichte Verzerrung des Graphens beobachtet, was einen höheren Widerstand des Systems Elektrode/Elektrolyt anzeigt. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass Natriumtartrat und Natriumsulfat ein ESW von  $1,9 \text{ V}$  ( $-0,5 \text{ V}$  -  $1,4 \text{ V}$ ) aufwiesen. Ammoniumtartrat und Ammoniumsulfat wiederum erreichten ein etwas geringeres ESW von  $1,7 \text{ V}$  ( $-0,3 \text{ V}$  bis  $1,4 \text{ V}$ ), der Grund für dieses kleinere ESW könnte der niedrigere pH-Wert der Ammoniumsalze sein, der zu einer geringeren Überspannung für die Wasserstoffentwicklung führt.

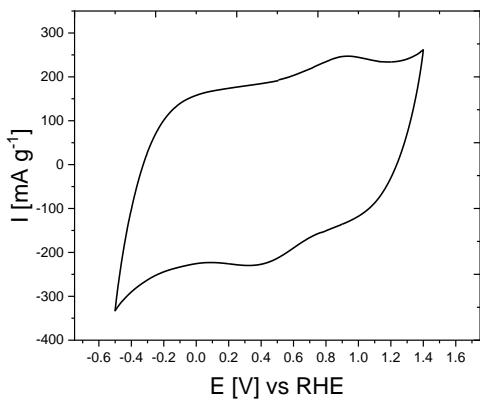
A) Natriumsulfat



B) Ammoniumsulfat



C) Natriumtartrat



D) Ammoniumtartrat

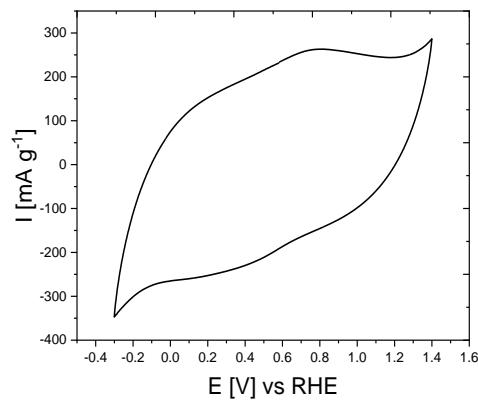
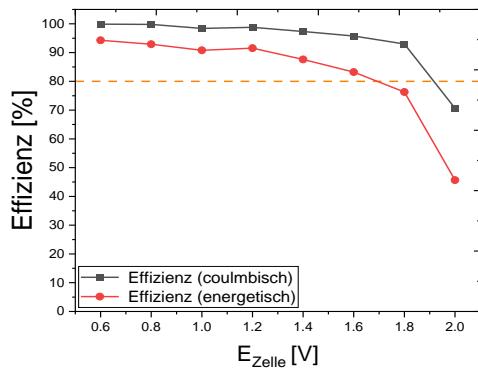


Abbildung 56 CV (bei  $2 \text{ mV s}^{-1}$ ) der untersuchten Elektrolyte im Becherglas mit Referenzelektrode (RHE) und Platinnetz als Gegenelektrode.

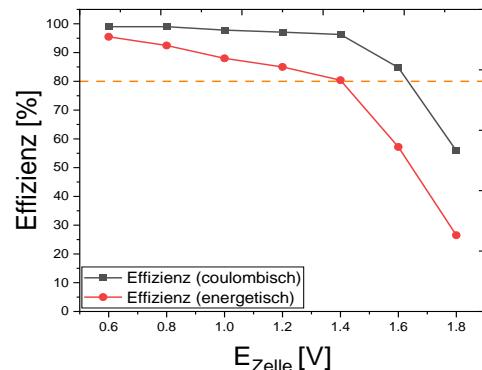
Die Kenntnis der praktischen positiven und negativen Grenzen einer Kohlenstoffelektrode im Elektrolyten ist von grundlegender Bedeutung, allerdings ist die Ermittlung der tatsächlichen Betriebsspannung eines kompletten Superkondensators entscheidend. Da sich zwei Elektroden in einer Zelle gegenseitig beeinflussen und in getrennten Potentialbereichen arbeiten, wird das in einer Halbzelle ermittelte ESW etwas höher sein als die tatsächliche Betriebsspannung einer Superkondensatorzelle (siehe auch Abbildung 7). Der Grund dafür ist, dass in einem Superkondensator, bestehend aus zwei Elektroden, eine Elektrode ihre Stabilitätsgrenze früher erreicht als die andere, was zur Zersetzung des Elektrolyten führt und ungenutztes Potential der zweiten Elektrode wiederum verloren geht. Daher wurden galvanostatische Lade-/Entladeversuche mit einer spezifischen Stromdichte von  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  durchgeführt. Hierfür wurde die Betriebsspannung des Superkondensators in 0,2-V-Schritten

von 0,6 V auf 2,0 V erhöht, um die praktische Betriebsspannung der Superkondensatorzelle zu erhalten. Die coulomb'schen und energetischen Wirkungsgrade wurden gemäß den Gleichungen (11) und (12) berechnet. Die sich daraus ergebenden Werte für die Energie- und Coulomb-Wirkungsgrade sollten über 80 % liegen (Abbildung 57), um eine Ineffizienz der Superkondensatorzelle zu vermeiden bzw. festzustellen.<sup>[134,135,169]</sup>

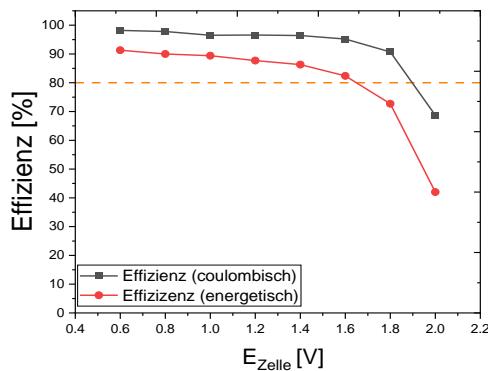
A) Natriumsulfat



B) Ammoniumsulfat



C) Natriumtartrat



D) Ammoniumtartrat

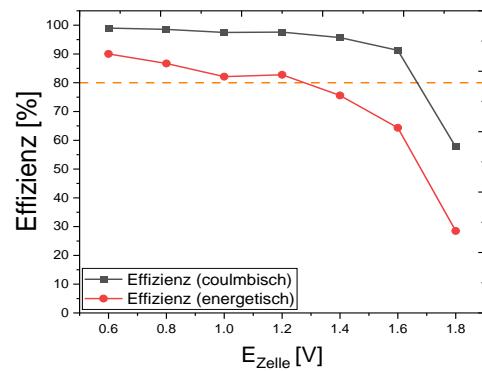
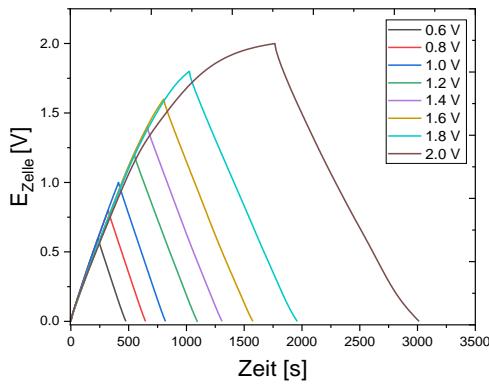


Abbildung 57 Coulomb'scher (schwarz) und energetischer (rot) Wirkungsgrad von Supercapacatoren mit unterschiedlichen untersuchten Elektrolyten, berechnet aus GCD-Experimenten mit  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ .

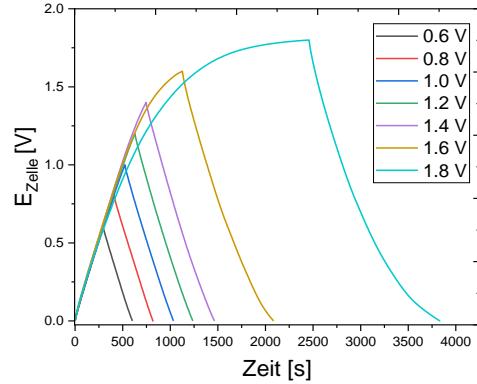
Abbildung 58 enthält die GCD-Kurven von Supercapacitorzellen mit den vier verschiedenen Elektrolyten, die alle bei einer Zellspannung zwischen 0,6 V und 1,4 V eine symmetrische dreieckige Form aufweisen. Oberhalb von 1,4 V erfuhrten die Messkurven der ammoniumbasierten Elektrolyte eine Verzerrung der Dreiecksform, was auf unerwünschte Konkurrenzreaktionen hinweist und zu sinkenden Wirkungsgraden führt und somit eine kleinere mögliche Zellspannung des Energiespeichers ermöglicht. Dagegen zeigten Supercapacatoren auf der Basis von Natriumsulfat und -tartrat symmetrische GCD-Kurven

und einen Lade-/Entladewirkungsgrad von mehr als 80 % bis zu einer maximalen Zellspannung von 1,8 V. Es sollte jedoch betont werden, dass alle hier untersuchten wässrigen Elektrolyte eine höhere Zellspannung als das theoretische ESW von reinem Wasser erreichen und somit eine Erhöhung der Energiedichte im Vergleich zu herkömmlichen wässrigen Elektrolyten, wie KOH oder  $H_2SO_4$ , ermöglichen.

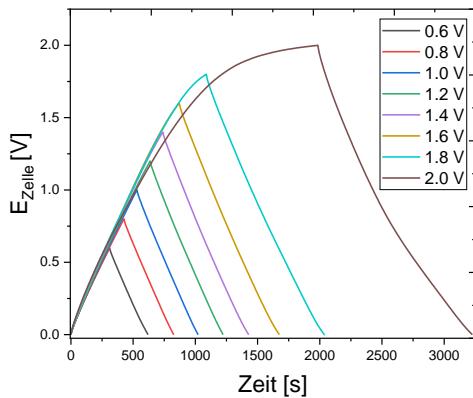
A) Natriumsulfat



B) Ammoniumsulfat



C) Natriumtartrat



D) Ammoniumtartrat

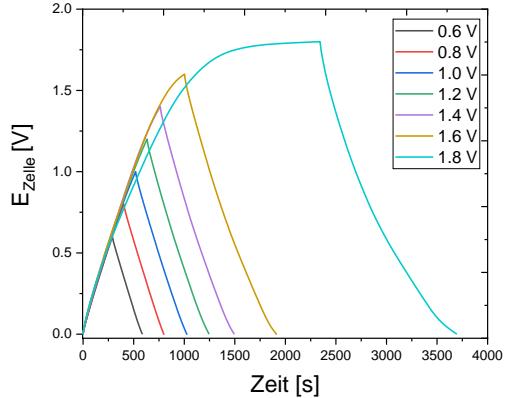
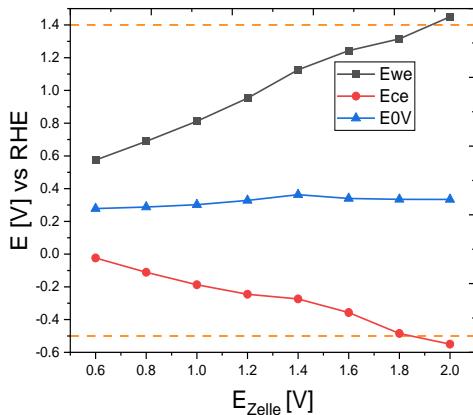


Abbildung 58 GCD-Experimente des Superkondensators bei  $0,2 \text{ A g}^{-1}$  mit verschiedenen Zellpotentialen.

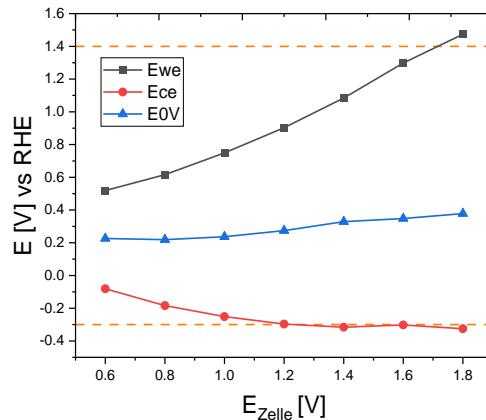
Um einen noch tieferen Einblick zu erhalten, wurden die Potenziale der positiven und negativen Elektroden während der GCD-Tests aufgezeichnet. Aus dieser Messung lässt sich ableiten, durch welche Elektrode die Zellspannung determiniert wird, indem sie ihre eigene Potentialgrenze erreicht. Bei den Energiespeichern, mit Ammoniumtartrat und Ammoniumsulfat als Elektrolyten, erreicht die negative Elektrode bei Zellbetriebsspannungen von 1,2 V bis 1,4 V zuerst ihre Potenzialgrenze (Abbildung 59). Während die positive Elektrode

noch weit vom eigenen Potential-Limit entfernt ist. Nach Abbildung 59 empfiehlt sich für Superkondensatoren mit Ammoniumsulfat eine Betriebsspannung von 1,2 V und für Ammoniumtartrat 1,4 V. Sowohl Natriumtartrat als auch -sulfat ermöglichen dagegen eine Zellspannung zwischen 1,6 V und 1,8 V. Auch bei Versuchen mit Natriumsalz-Elektrolyten erreichte die negative Elektrode erst bei 1,7 V (Natriumtartrat) und 1,8 V (Natriumsulfat) ihre Grenze. Im Gegensatz zu den Ergebnissen dieser Arbeit (negative Elektrode wirkt limitierend) wurde in der Literatur gezeigt, dass im Natriumsulfat-Elektrolyten die positive Elektrode limitierend ist.<sup>[100]</sup> In unseren Untersuchungen haben wir jedoch festgestellt, dass bei Natriumsulfat beide Elektroden gleichermaßen bei 1,8 V Zellspannung ihre Grenze erreichen.

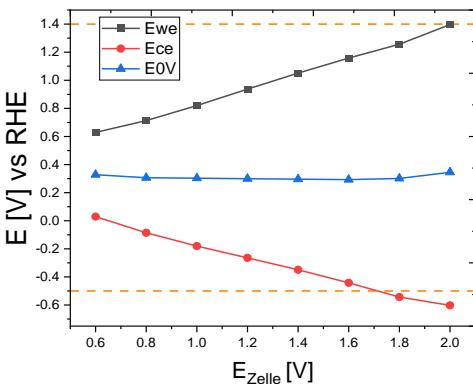
A) Natriumsulfat



B) Ammoniumsulfat



C) Natriumtartrat



D) Ammoniumtartrat

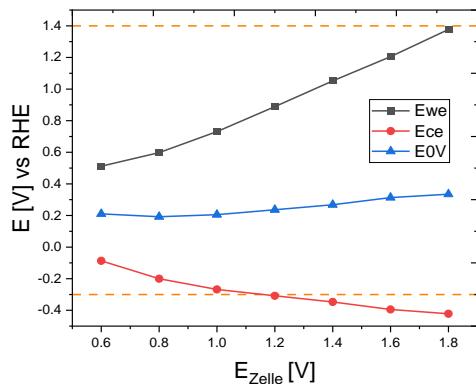
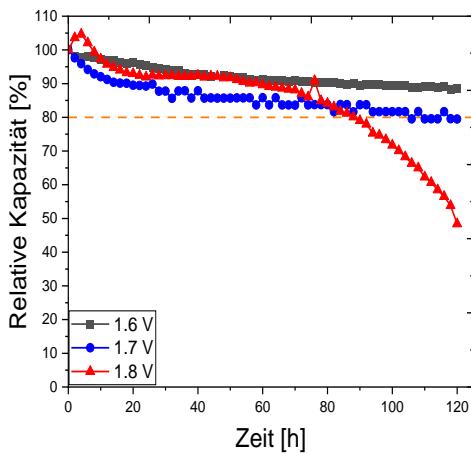


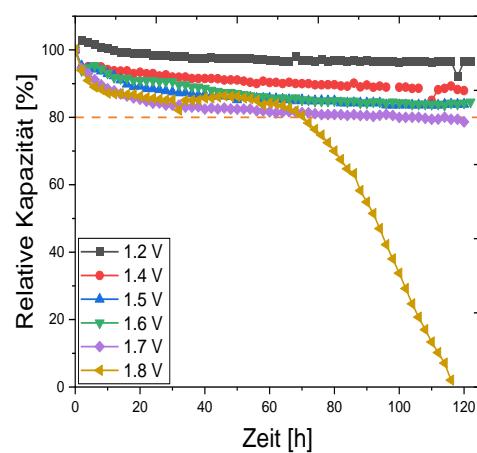
Abbildung 59 GCD bei 0,2 A g<sup>-1</sup>; Potenziale der positiven und negativen Elektroden; praktische Potenzialgrenzen der positiven und negativen Elektrode (orange), ermittelt aus drei Elektrodenmessungen.

Zur Verifizierung der ermittelten realen Betriebsspannung der vier untersuchten Elektrolyte wurden Floating-Tests durchgeführt (Abbildung 60). Zu diesem Zweck wurden 60 Zyklen des folgenden Verfahrens durchgeführt: Fünf Lade-/Entladezyklen bei  $1 \text{ A g}^{-1}$  gefolgt von einem zweistündigen Spannungshalteschritt.<sup>[143,144]</sup> Nach jeder Sequenz wird die spez. Kapazität des fünften Entladeschritts berechnet und mit der Anfangskapazität in Relation gesetzt. Das *End-of-Life*-Kriterium ist definiert als ein Kapazitätsabfall um 20 %.<sup>[176,222,223]</sup>

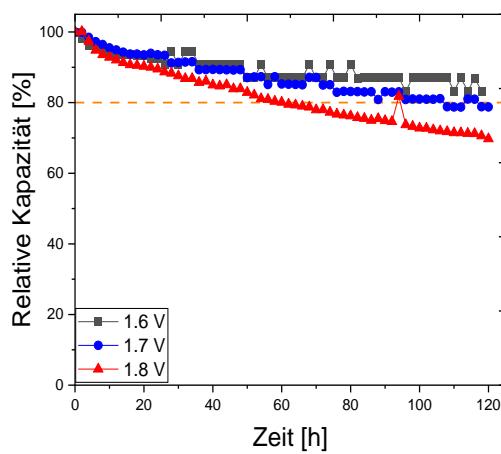
A) Natriumsulfat



B) Ammoniumsulfat



C) Natriumtartrat



D) Ammoniumtartrat

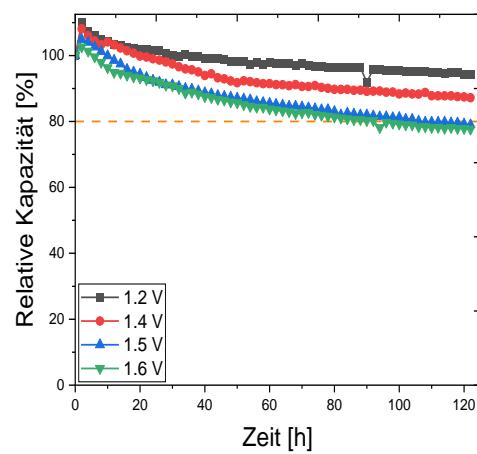


Abbildung 60 Floating-Tests mit verschiedenen Elektrolyten.

Die Ergebnisse aus Abbildung 59 dienten als Orientierung für die Auswahl der anzulegenden Zellspannungen für die Floating-Tests. 1,6 V, 1,7 V und 1,8 V wurden für Lebensdauertests

für Natriumsalzelektrolyte ausgewählt. Für die Ammoniumsalz-Zellen wurden niedrigere Zellspannungen von 1,2 V bis 1,6 V gewählt. Die Ergebnisse der Floating-Tests sind in Abbildung 60 dargestellt. Sie zeigen, dass eine Zellbetriebsspannung von 1,6 V sowohl für Natriumsulfat als auch für Natriumtartrat möglich ist. Versuche bei 1,7 V Zellspannung für Elektrolyte auf Natriumbasis führten zum Erreichen des End-of-Life-Kriteriums nach 110 h. Bei einer Zellspannung von 1,8 V zeigten Natriumsulfat und Natriumtartrat einen Kapazitätsverlust von 20 % und damit das Ende der Lebensdauer nach 90 h bzw. 62 h.

Die verlässliche maximale Zellspannung für Natriumsalz-Elektrolyte liegt daher bei 1,6 V. Da die Ergebnisse der Potentialtests in Abbildung 59 die Verwendung niedrigerer Zellspannungen für Ammoniumsulfat / -tartrat empfahlen, wurden die Floating-Tests bei einer Zellspannung von 1,2 V begonnen. Ammoniumtartrat zeigte jedoch überraschenderweise zufriedenstellende Ergebnisse bis zu 1,5 V (80 % der Anfangskapazität). Nach 92 Stunden Floating bei 1,6 V Zellspannung, erreichten die mit Ammoniumtartrat-Elektrolyt gefüllten Zellen das End-of-Life-Kriterium, wiesen aber immer noch 79 % der Anfangskapazität auf. Zufriedenstellende Ergebnisse wurden für Ammoniumsulfat bei Zellspannungen bis zu 1,6 V beobachtet, wobei nach 120 h Floating noch 84 % der Anfangskapazität vorhanden waren. Überraschenderweise generierten die Floating-Versuche mit Ammoniumsulfat einen Erhalt der Kapazität von fast 80 % nach 120 Stunden bei 1,7 V Zellspannung. Dies war anhand der Daten in Abbildung 59 nicht zu erwarten und würde die praktische Zellspannung von Natriumsulfat-haltigen Speichern übertreffen. Nach 70 h Floating bei 1,8 V wurde deutlich, dass der Ammoniumsulfat-enthaltende Doppelschichtkondensator sein Lebensende erreicht hat. Dennoch sind die Ergebnisse mit Ammoniumsulfat bei bis zu 1,7 V Zellspannung sehr vielversprechend. So ermöglichen Ammoniumsulfat, Ammoniumtartrat und Ammoniumsulfat ein vergleichbares oder sogar besseres Langzeitverhalten als der bekannte Natriumsulfat-Elektrolyt. Nach der Bestimmung der Betriebsspannung der Superkondensatoren ist ein Vergleich der Leistungsdaten der jeweiligen Superkondensatoren mit den untersuchten Elektrolyten aufschlussreich. Von besonderem Interesse sind die spez. Kapazität, die spez. Energiedichte und Leistungsdichte sowie der Widerstand. Zur Bestimmung der Kapazitätswerte sind galvanostatische Lade-/Entladeversuche bei unterschiedlichen spez. Stromdichten eine geeignete Methode. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden alle Zellen auf eine Zellspannung von 1,6 V geladen, wie Abbildung 60 zeigt, laufen alle Energiespeicher bei 1,6 V zufriedenstellend. Für die GCD-Experimente wurden die getesteten Superkondensatoren fünfmal mit der entsprechenden Stromdichte zyklisiert.

Um die Reproduzierbarkeit zu berücksichtigen, wurden die GCD-Tests (Abbildung 61) dreimal wiederholt (s. Fehlerbalken). Bei niedrigen Stromdichten ( $0,1 - 2 \text{ A g}^{-1}$ ) übertraf Ammoniumsulfat und die beiden Tartrat-Salze das Natriumsulfat hinsichtlich der spezifischen

Kapazität. Bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  wies Ammoniumtartrat mit  $117 \text{ F g}^{-1}$  die höchste spezifische Kapazität auf, gefolgt von Ammoniumsulfat ( $105 \text{ F g}^{-1}$ ), Natriumtartrat ( $100 \text{ F g}^{-1}$ ) und Natriumsulfat ( $91 \text{ F g}^{-1}$ ). Diese Reihenfolge wurde bis  $2 \text{ A g}^{-1}$  beibehalten. Bei höheren Stromdichten (5 bis  $10 \text{ A g}^{-1}$ ) zeigte Ammoniumsulfat die besten Kapazitätswerte ( $55 \text{ F g}^{-1}$  bei  $10 \text{ A g}^{-1}$ ), was wahrscheinlich auf die hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen ist (s. Abbildung 54).

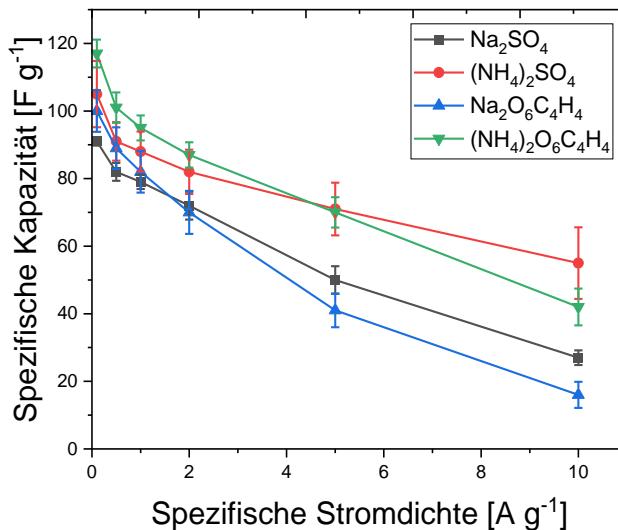
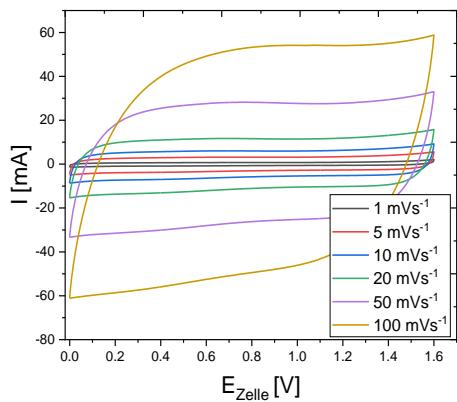


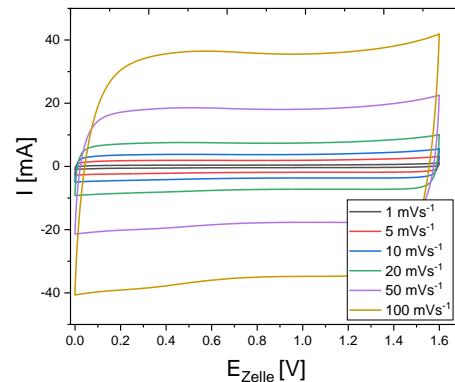
Abbildung 61 Spezifische Kapazitäten aus GCD-Experimenten bei verschiedenen Stromdichten ( $0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 \text{ A g}^{-1}$ ).

Ammoniumtartrat-basierte Superkondensatoren erreichten bei  $10 \text{ A g}^{-1}$  immer noch eine bemerkenswerte Kapazität von  $42 \text{ F g}^{-1}$ , während Natriumsulfat und Ammoniumtartrat niedrigere Werte von  $27 \text{ F g}^{-1}$  bzw.  $10 \text{ F g}^{-1}$  erzielten. Ein Grund dafür könnte die geringere Leitfähigkeit dieser Salze sein (Abbildung 54). Diese Ergebnisse sind mit der CV-Charakterisierung übereinstimmend. In Abbildung 62 sind die Ergebnisse von CV-Experimenten bei verschiedenen Abtastraten ( $1$  bis  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) von symmetrischen Superkondensatoren dargestellt, um eine umfassende Analyse in Bezug auf die Belastungsfähigkeit zu erhalten. Alle vier untersuchten Elektrolyte weisen eine rechteckige Form der CVs auf, was auf ein kapazitives Verhalten hinweist. Bei höheren Abtastraten zeigte Natriumtartrat die größte Verzerrung, Hinweis auf eine verringerte Belastungsfähigkeit. Natriumsulfat und Ammoniumtartrat wichen bei Abtastraten von  $50$  und  $100 \text{ mV s}^{-1}$  leicht von der Rechteckform ab. Bei Ammoniumsulfat wird fast keine Verzerrung und damit eine hohe Ratenleistung erreicht. Selbst bei  $100 \text{ mV s}^{-1}$  wurde eine hohe Stromantwort bei Spannungsumkehr beobachtet.

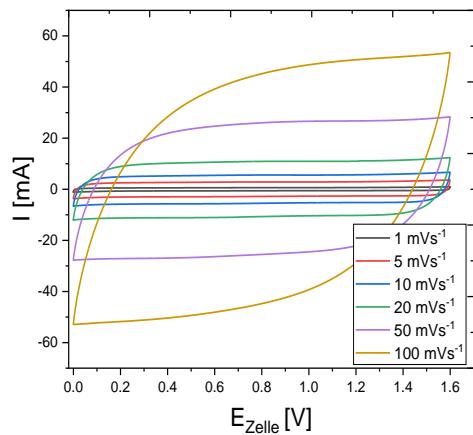
A) Natriumsulfat



B) Ammoniumsulfat



C) Natriumtartrat



D) Ammoniumtartrat

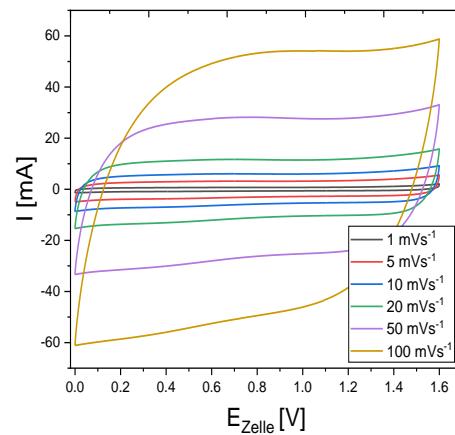


Abbildung 62 Zyklische Voltammetrie mit verschiedenen Abtastraten (1-100 mV s<sup>-1</sup>) von vier verschiedenen Superkondensatorzellen.

Nyquist-Plots von vier verschiedenen Superkondensatoren sind in Abbildung 63 dargestellt. Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ermöglicht Einblicke in die Eigenschaften der vier untersuchten Elektrolyte, da die Elektroden die gleiche Massenbeladung, Dicke, Menge an Aktivmaterial, Binder und Herstellung aufweisen. Ein Nyquist-Diagramm eines Superkondensators kann in drei verschiedene Bereiche unterteilt werden. Ein Hochfrequenzbereich, der häufig durch einen Halbkreis gekennzeichnet ist, gefolgt von einem Mittelfrequenzbereich, in dem eine gerade Linie mit einer Neigung von 45° überlagert wird, und einem Niederfrequenzbereich, der die Diffusionseigenschaften der Zelle angibt und durch

eine vertikale Linie im Diagramm dargestellt wird. Die soeben aufgeführten Merkmale sind auch in den Diagrammen in Abbildung 63 zu sehen. Im Allgemeinen sollte ein Halbkreis bei einem idealen elektrochemischen Doppelschichtkondensator nicht beobachtet werden.<sup>[172]</sup> Mögliche Gründe für das Vorhandensein des Halbkreises könnten funktionelle Gruppen auf der Oberfläche der Elektrode sein, die an Redoxreaktionen beteiligt sind, oder Kontaktwiderstände zwischen dem aktiven Material und dem Stromkollektor.<sup>[172,224]</sup>

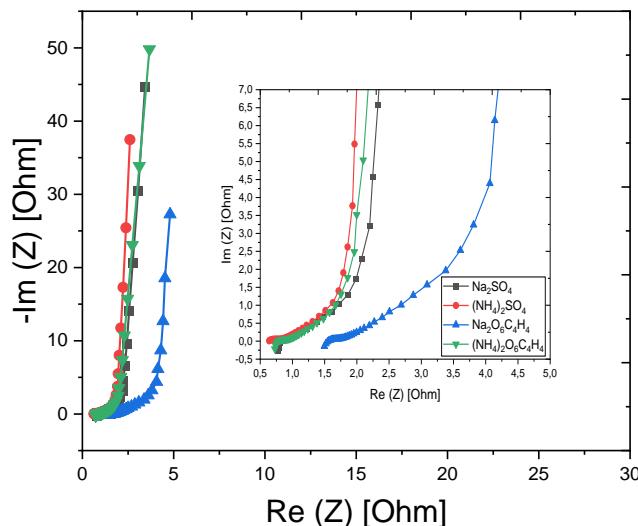


Abbildung 63 Nyquist-Spektren für Superkondensatoren, die in verschiedenen Elektrolyten betrieben werden. Der Einschub zeigt den Frequenzbereich von 100 kHz bis 71 mHz.

Die Werte des ESR stimmen mit den Ergebnissen früherer Leitfähigkeitsexperimente überein und sind in Tabelle 6 aufgeführt. Der ESR ist die Summe der Widerstände des Elektrolyten, der Elektrode und des Kontaktwiderstands zwischen der Elektrode und dem Stromabnehmer. Da die Elektroden identisch waren, kann man davon ausgehen, dass die Unterschiede durch die Elektrolyte verursacht wurden. Der Superkondensator mit Ammoniumsulfat weist mit  $0,64 \Omega$  den geringsten ESR auf, gefolgt von Natriumtartrat mit  $0,79 \Omega$  und Natriumsulfat ( $0,83 \Omega$ ). Der höchste ESR wird für Ammoniumtartrat mit  $1,57 \Omega$  ermittelt. Wie bereits erwähnt, geht dieser Trend mit den Leitfähigkeitsmessungen und den oben gezeigten elektrochemischen Experimenten einher. Der hohe äquivalent verteilte Widerstand (EDR) von Natriumtartrat sticht hervor und führt zu Diffusionseinschränkungen aufgrund des gehinderten Porenzugangs, des sperrigen Tartrat-Anions. Generell zeigten alle vier untersuchten Elektrolyte ein zufriedenstellendes kapazitives Verhalten, dargestellt durch die vertikale Linie im Niederfrequenzbereich, die möglichst parallel zur imaginären Achse verlaufen sollte. Diese Ergebnisse wurden durch die Berechnung der Diffusionskoeffizienten D bestätigt.

Tabelle 6 Äquivalenter Serienwiderstand (ESR) und äquivalenter verteilter Widerstand (EDR) von verschiedenen Elektrolyten.

Elektrolyt	ESR [Ohm]	EDR [Ohm]	Knie- frequenz [Hz]	Diffusions- koeffizient [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
Natrium- sulfat	0.83	1.81	0.232	4.1 * 10 <sup>-8</sup>
Ammonium- sulfat	0.64	1.57	0.960	1.7 * 10 <sup>-7</sup>
Ammonium- tartrat	0.79	1.69	0.344	6.1 * 10 <sup>-8</sup>
Natrium- tartrat	1.57	3.82	0.071	1.3 * 10 <sup>-8</sup>

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten D (Tabelle 6) wurde Gleichung (16) verwendet. Dabei wird die Kneifrequenz (Tabelle 6) mit dem Quadrat der Elektrodendicke multipliziert. D beschreibt die Bewegung der Ionen des Elektrolyten durch die Volumenelektrode.<sup>[225]</sup> Die Diffusionskoeffizienten spiegeln die Ergebnisse der vorherigen Messungen wider. Je höher D ist, desto besser ist die Diffusion der Ionen durch die Elektrode. Hier ist die folgende Reihenfolge zu erkennen: Ammoniumsulfat>Ammoniumtartrat>Natriumsulfat>Natriumtartrat. Es wurde festgestellt, dass eine bessere Diffusion erreicht werden kann, wenn das Natrium durch ein Ammoniumkation substituiert wird.

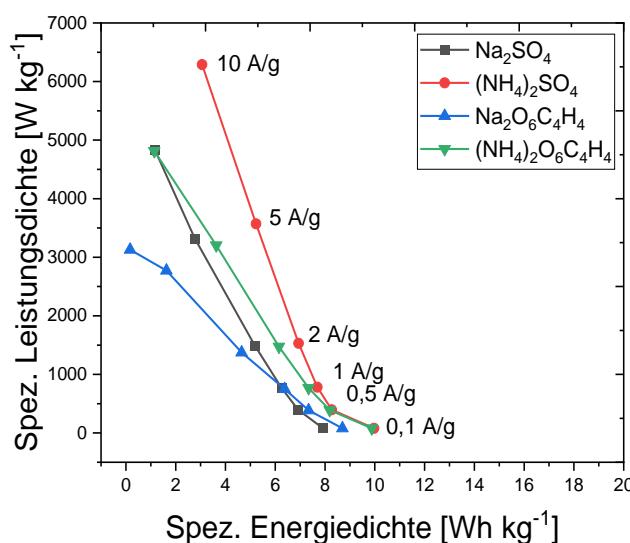


Abbildung 64 Ragone-Diagramm verschiedener Superkondensatoren mit Elektrolyten auf Ammonium/Natriumbasis.

Abbildung 64 fasst in einem Ragone-Diagramm die umfassende Charakterisierung der verschiedenen Elektrolyte zusammen. Bei einem Entladestrom von  $1 \text{ A g}^{-1}$  wies Ammoniumsulfat die höchste Energie- und Leistungsdichte auf ( $E_{SP}$ :  $7,69 \text{ Wh kg}^{-1}$  und  $P_{SP}$ :  $782 \text{ W kg}^{-1}$ ), gefolgt von Ammoniumtartrat ( $E_{SP}$ :  $7,34 \text{ Wh kg}^{-1}$ ;  $P_{SP}$ :  $768 \text{ W kg}^{-1}$ ). Natriumtartrat ( $E_{SP}$ :  $6,38 \text{ Wh kg}^{-1}$ ,  $P_{SP}$ :  $751 \text{ W kg}^{-1}$ ) und Natriumsulfat ( $E_{SP}$ :  $6,25 \text{ Wh kg}^{-1}$ ;  $P_{SP}$ :  $772 \text{ W kg}^{-1}$ ). Bei  $10 \text{ A g}^{-1}$  übertrifft Ammoniumsulfat die anderen Elektrolyte deutlich ( $E_{SP}$ :  $3,06 \text{ Wh kg}^{-1}$ ;  $P_{SP}$ :  $6290 \text{ W kg}^{-1}$ ). Im Vergleich zu Natriumsulfat ( $E_{SP}$ :  $1,16 \text{ Wh kg}^{-1}$ ;  $P_{SP}$ :  $4837 \text{ W kg}^{-1}$ ) verdreifacht sich die Energiedichte, während die Leistungsdichte um 30 % höher ist. Ammoniumtartrat zeigt nahezu gleiche Leistungsdaten für  $10 \text{ A g}^{-1}$  ( $E_{SP}$ :  $1,14 \text{ Wh kg}^{-1}$ ;  $P_{SP}$ :  $4817 \text{ W kg}^{-1}$ ) und ist somit unter diesen Bedingungen eine Alternative für Natriumsulfat. Nur Natriumtartrat scheint für hohe Stromdichteapplikationen nicht gut geeignet zu sein ( $E_{SP}$ :  $0,17 \text{ Wh kg}^{-1}$ ;  $P_{SP}$ :  $3129 \text{ W kg}^{-1}$ ).

Somit kann man zusammenfassen, dass Tartrat-Salze eine Alternative zu etablierten Elektrolyten wie  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sind. Tartrate sind umweltfreundlich, nicht korrosiv und kosteneffizient. Außerdem hat sich gezeigt, dass sich die Leitfähigkeit der untersuchten Salze um 40 bis 60 % verbessert, wenn man das Kation von Natrium zu Ammonium wechselt. Durch die Verwendung von Ammoniumtartrat ist es sogar möglich, einen neuartigen metallfreien Superkondensator herzustellen, der vollständig auf Metalle wie Li, Na, Mn und Co verzichtet, die normalerweise in Energiespeichern vorkommen. Elektrolyte auf Tartrat-Basis könnten daher neuartige interessante Kandidaten für künftige Superkondensatoranwendungen sein.

### 5.2.2.3 „Water-in-salt“-(WIS)-Elektrolyte

Da in den beiden vorhergehenden Kapiteln neutrale wässrige Elektrolyte behandelt wurden, mit denen beachtliche Erfolge im Hinblick auf die Vergrößerung der Betriebsspannung wässriger Superkondensatoren erzielt wurden, ging man in der Literatur einen Schritt weiter und führte sogenannte „water-in-salt“-Elektrolyte ein. Diese hochkonzentrierten Elektrolyte, welche eine noch höhere Betriebsspannung versprechen, wurden in dieser Arbeit untersucht und in den Gesamtkontext der Erhöhung der spez. Energiedichte von elektrochemischen Kondensatoren eingeordnet. Da dieses Thema nicht Schwerpunkt der Arbeit war, werden hier nur drei Elektrolyte (17 m  $\text{NaClO}_4$ <sup>[111]</sup>, 12m  $\text{NaNO}_3$ <sup>[112]</sup> und 8 m  $\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>[112]</sup>) kurz vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert. Das in 2018 erstmals in Superkondensatoren eingesetzte LiTFSI wurde hier aus Kostengründen nicht verwendet.<sup>[111,112,226]</sup> Kurz zur Erinnerung, WIS-Elektrolyte zeichnen sich dadurch aus, dass die Masse und das Volumen des Leitsalzes größer ist als die des Lösemittels. Dies hat zur Folge, dass die Anzahl freier Wassermoleküle reduziert wird, indem die freien Wassermoleküle an die Metallkationen koordinieren, was zu einer niedrigeren chemischen Aktivität der Wassermoleküle führt und somit ein höheres ESW des Elektrolyten

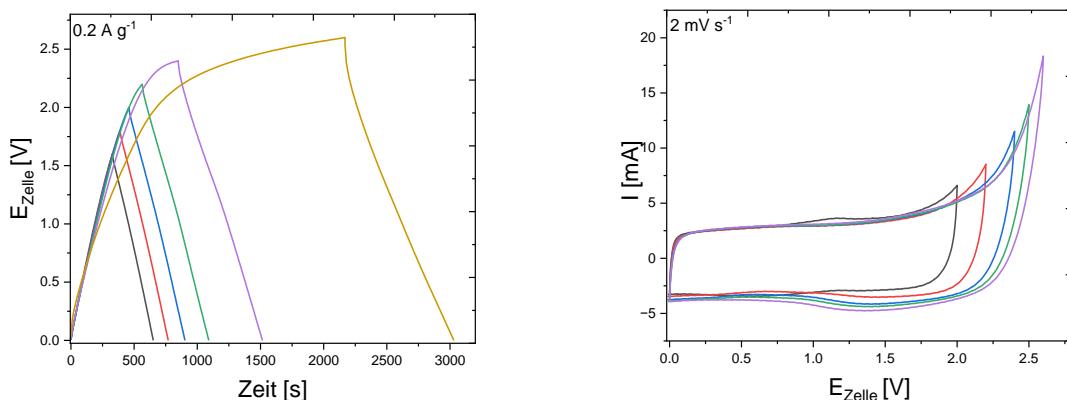
ermöglicht. Neben der Bindung von freien Wassermolekülen, bildet sich aus ionischen Agglomeraten eine Art Schutzschicht an der Elektrode aus.<sup>[106,107,111,112,226]</sup>

Da diese Art von Elektrolyten eine viel höhere Salzkonzentration als die vorher untersuchten wässrigen Elektrolyte aufweisen, wurde zunächst die Viskosität und Leitfähigkeit dieser Elektrolyte gemessen. Es sollte bestimmt werden, ob es hier Unterschiede zu den in den vorhergehenden Kapiteln behandelten Elektrolyten gibt. In Anbetracht der hohen Leitsalzkonzentrationen weisen die Elektrolyte eine geringe Viskosität bzw. akzeptable Leitfähigkeiten auf, abgesehen von dem 21 m LiTFSI, das mit 30,2 mPas sehr viskos ist und mit lediglich  $8,2 \text{ mS cm}^{-1}$  eine geringe Leitfähigkeit aufweist.

*Tabelle 7 Vergleich von Viskosität und Leitfähigkeit verschiedener „water-in-salt“-Elektrolyte.*

Elektrolyt	17 m NaClO <sub>4</sub>	12 m NaNO <sub>3</sub>	8 m K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21 m LiTFSI <sup>[111]</sup>
Viskosität [mPas]	4,7	2,3	2,5	30,2
Leitfähigkeit [mS cm <sup>-1</sup> ]	67,3	186	145	8,2

Die Werte für LiTFSI wurden der Literatur entnommen, da LiTFSI nicht verfügbar bzw. zu teuer war. Für 17 m NaClO<sub>4</sub>, 12 m NaNO<sub>3</sub> und 8 m K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> liegen die Werte für Viskosität und Leitfähigkeit im Bereich der neutralen und geringer konzentrierter Elektrolyte (vgl. Abbildung 54 und Abbildung 55). Daher sollten diese, im Vergleich zu LiTFSI wesentlich günstigeren, WIS-Elektrolyte auch in Superkondensatoren funktionieren.



*Abbildung 65 Galvanostatische Lade-/Entladeexperiment (links) und CV-Experiment (rechts) zur Bestimmung der praktischen Betriebsspannung eines Superkondensators mit 17 m NaClO<sub>4</sub>.*

Es wurden galvanostatische Zyklus-Experimente und zyklische Voltammetrie-Versuche zur Ermittlung der praktischen Zellspannung des 17m NaClO<sub>4</sub> enthaltenden Superkondensators durchgeführt (Abbildung 65). Dazu wurden niedrige Lade-/Entladeströme (0,2 A g<sup>-1</sup>) bzw. geringe Abtastraten (2 mV s<sup>-1</sup>) gewählt. Sowohl die Lade-/Entladezyklen (Abbildung 65 links) als auch die CVs (Abbildung 65 rechts) zeigen, dass Betriebsspannungen zwischen 2,0 V und 2,2 V realistisch sind. Für Zellspannungen größer 2,2 V wurde eine deutliche Verzerrung der Lade-/Entladekurven beobachtet und in den CV-Experimenten ein deutlicher Anstieg des Stromes erhalten, was auf Zersetzungreaktionen innerhalb der Zelle und somit auf eine zu hohe Betriebsspannung des Superkondensators hinweist. Allerdings sind die erreichten 2,0 V Zellspannung nochmals eine deutliche Verbesserung zu den mit neutralen Elektrolyten erreichte Zellspannung von 1,6 V. In der Literatur werden für Superkondensatoren mit 17 m NaClO<sub>4</sub> Betriebsspannungen bis zu 2,3 V angegeben.<sup>[111]</sup> Dies wurde in dieser Arbeit nicht erreicht. Mögliche Gründe können unterschiedliche Aktivmaterialien sein, oder auch unterschiedliche Zusammensetzungen der Elektroden z.B. Beladung, Binder etc.

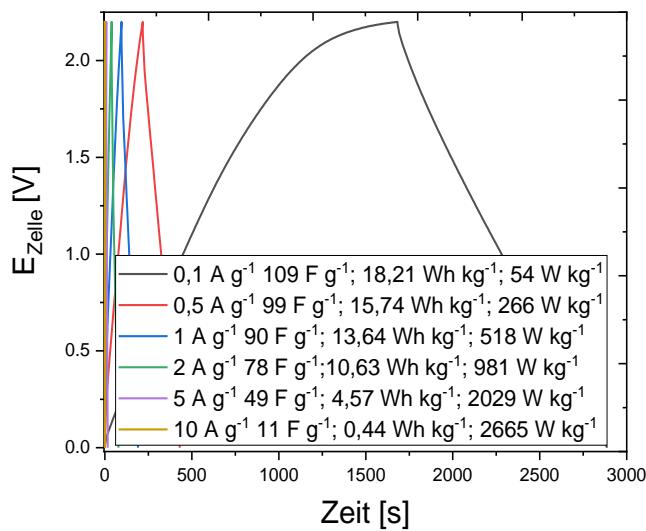


Abbildung 66 Galvanostatische Zyklus-Experimente (2,2 V Zellspannung) von Superkondensator mit 17 m NaClO<sub>4</sub> bei verschiedenen Stromdichten.

Um die gesteigerten Energiedichten durch WIS-Elektrolyte zu bestimmen, wurden Zyklus-Experimente mit verschiedenen Stromdichten durchgeführt (Abbildung 66). Dabei wurde für einen 17 m NaClO<sub>4</sub>-enthaltenden Superkondensator eine Betriebsspannung von 2,2 V gewählt. Durch diese Erhöhung der Zellspannung wurde eine Verbesserung der Energiedichte auf 18,21 Wh kg<sup>-1</sup> bei 0,1 A g<sup>-1</sup> erreicht. Dies bedeutet einen Zuwachs der Energiedichte um 80 % verglichen mit den Sulfat- oder Tartrat-haltigen Elektrolyten, bei ähnlicher spez. Kapazität. Dies verdeutlicht erneut den enormen Einfluss des ESWs des Elektrolyten auf die Energie- bzw. Leistungsdaten eines wässrigen Superkondensators. Es fällt allerdings auf,

dass bei 5 und 10 A g<sup>-1</sup> die spez. Kapazitäten bzw. die Energiedichten etwas abfallen, entweder hervorgerufen durch die geringere Leitfähigkeit für 17 m NaClO<sub>4</sub> (Tabelle 7), oder durch mögliches Ausfallen des hochkonzentrierten Salzes. Nichtsdestotrotz ist der Einsatz von 17m NaClO<sub>4</sub> ein gewaltiger Fortschritt für wässrige Elektrolyte bzw. Superkondensatoren.

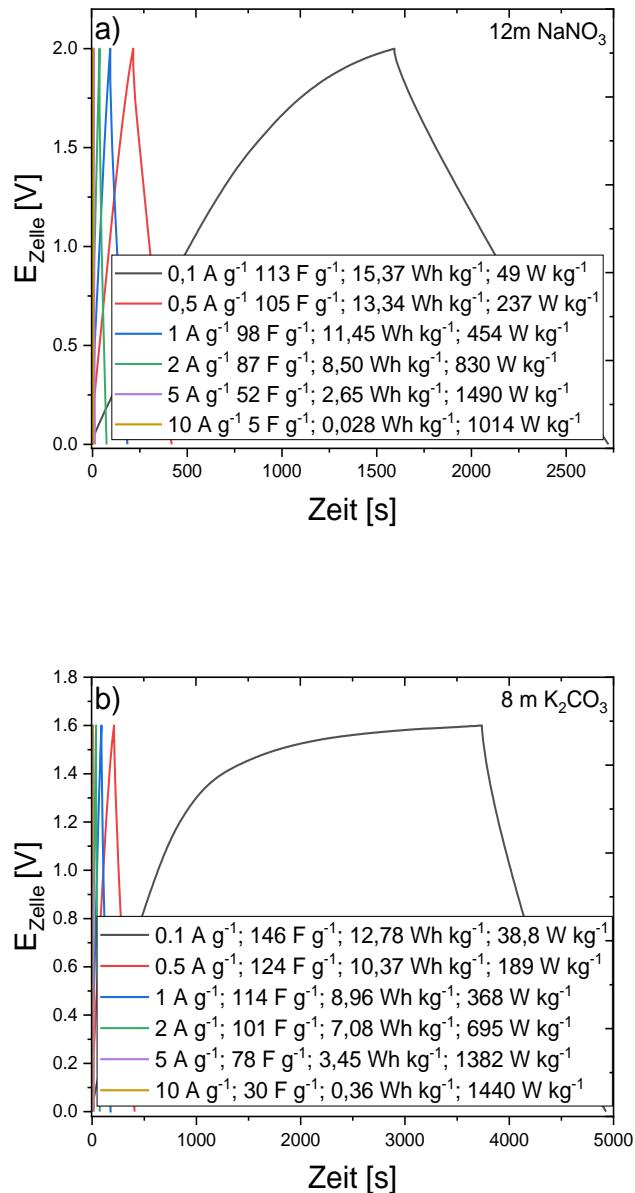


Abbildung 67 Galvanostatische Zyklus-Experimente von Superkondensatoren mit 12 m NaNO<sub>3</sub> (a) und 8 m K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (b) bei verschiedenen Stromdichten.

Um die Parameter verschiedener WIS-Elektrolyten validieren zu können, wurden Zyklus-Experimente von Superkondensatoren mit 12 m NaNO<sub>3</sub> (Abbildung 67 a) und 8 m K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Abbildung 67 b) durchgeführt. Dazu wurde für NaNO<sub>3</sub> eine Zellspannung von 2,0 V und für K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1,6 V gewählt, was keine Verbesserung zu neutralen Elektrolyten darstellt. Mit 12 m NaNO<sub>3</sub> wurde eine Erhöhung der Energiedichte um 50 % im Vergleich zu neutralen

Elektrolyten bei einer spez. Stromdichte von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  erreicht. Dieses Ergebnis bedeutet einen enormen Fortschritt für wässrige Elektrolyte, fällt allerdings geringer aus als mit 17 m NaClO<sub>4</sub>. In der Literatur wird für 12 m NaNO<sub>3</sub> eine Betriebsspannung von 2,1 V angegeben.<sup>[112]</sup> Der Superkondensator, der 8 m K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Elektrolyten enthält, zeigt keine Verbesserungen zu den neutralen wässrigen Elektrolyten. Hier wurde eine Zellspannung von 1,6 V als geeignet betrachten und selbst bei dieser Zellspannung verzerren sich die Lade-/ Entladekurve schon bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ , was wiederum auf parasitäre Nebenreaktionen hindeutet. Diese Nebenreaktionen sind wahrscheinlich auch die Ursache, für die hier sehr hohe spez. Kapazität von 146 F g<sup>-1</sup>. Folglich scheint, 8 m K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nicht geeignet zu sein, um damit eine weitere Erhöhung der Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren zu erzielen. Erwähnenswert ist, dass mit geeigneten WIS-Elektrolyten ein enormer Zuwachs der Energiedichte erreicht werden kann. Es muss hier allerdings noch weiter geforscht werden, um den genauen Mechanismus der Ladungsspeicherung und der damit einhergehenden Ausweitung des ESWs zu verstehen. Darüber hinaus bleibt abzuwarten, wie sich ein derartiger Elektrolyt bei tiefen Temperaturen, sowie Langzeittests, im Hinblick auf die Stabilität der hochkonzentrierten Salze verhält.

#### 5.2.2.4 Mikroemulsionen

Als letzte Elektrolyt-Klasse wurden in dieser Arbeit Mikroemulsionen für die Anwendung in Superkondensatoren untersucht. Dieses Kapitel wurde im Rahmen eines dreimonatigen Forschungsaufenthalts an der *University of Newcastle* bei der Arbeitsgruppe von *Prof. Thomas Nann* bearbeitet. Die Gruppe von *Prof. Nann* hat sich auf die Anwendungen von Mikroemulsionen (ME) in Energiespeichern spezialisiert. Mikroemulsionen als Elektrolyten zu verwenden ist deshalb so interessant, da sie sowohl wasserbasiert und kostengünstig sind als auch Zellspannungen von bis zu 2,7 V in Superkondensatoren ermöglichen.<sup>[118]</sup> Während des Forschungsaufenthaltes wurden verschiedene Mikroemulsionen auf ihre Eignung für den Einsatz in Superkondensatoren untersucht. Eine Mikroemulsion besteht aus einem hohen Anteil an Wasser, einem Tensid, einem Co-Tensid und einer Ölphase. Um die Leitfähigkeit der MEs zu erhöhen, wird ein Leitsalz hinzugefügt, dessen Löslichkeit in MEs meist sehr gering ist. Zunächst wurden Leitfähigkeiten und Löslichkeiten von Leitsalzen in verschiedenen MEs aufgenommen. Die Leitfähigkeiten von verschiedenen ME-Zusammensetzungen sind in Abbildung 68 dargestellt. Die untersuchten MEs sind alle aus Wasser, Natriumdodecylsulfat (SDS), Butanol, Cyclohexan sowie einem Leitsalz zusammengesetzt (Tabelle 8). Es ist zu erkennen, dass die MEs auch ohne Leitsalz eine gewisse Leitfähigkeit aufgrund des ionischen Tensids SDS besitzen. Diese beläuft sich lediglich auf etwa  $8 \text{ mS cm}^{-1}$ , was für Anwendungen in elektrochemischen Kondensatoren zu gering ist. Deshalb wurde zunächst versucht mit KCl

als Leitsalz die Leitfähigkeiten zu erhöhen. Generell erhöht sich mit steigender Leitsalzkonzentration auch die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

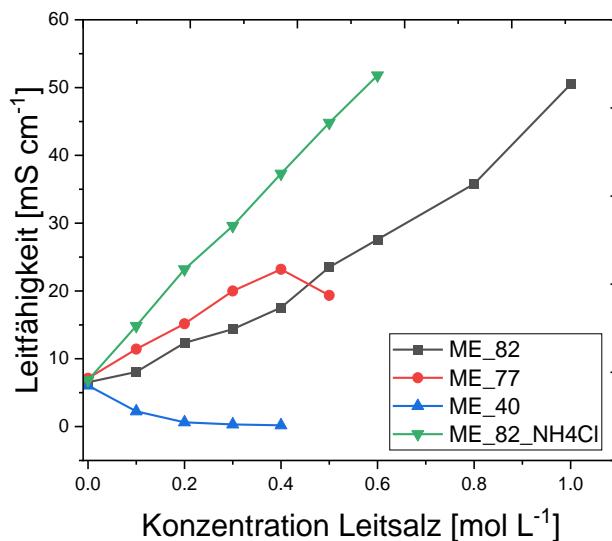


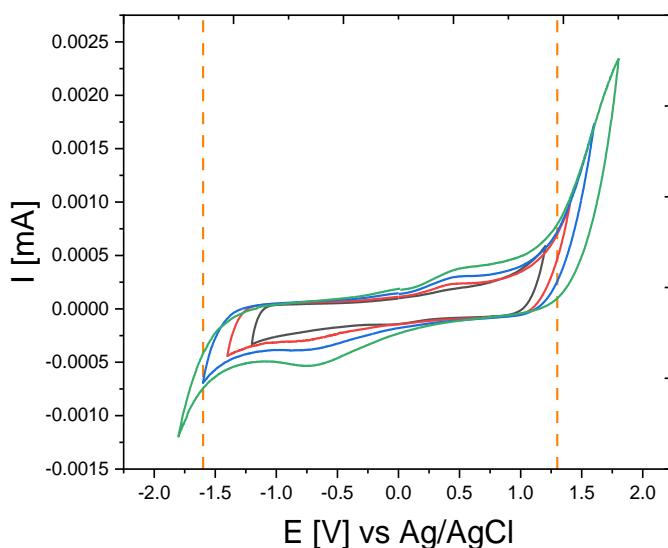
Abbildung 68 Leitfähigkeiten von Natriumdodecylsulfat-basierten MEs mit KCl bzw. NH<sub>4</sub>Cl als Leitsalz.

Jedoch wurde ab Leitsalzkonzentrationen von 0,3 mol L<sup>-1</sup> eine Trübung der MEs festgestellt, was bedeutet, dass die MEs nicht mehr stabil sind. Somit resultieren geringe Leitfähigkeiten von 10 – 30 mS cm<sup>-1</sup> für stabile MEs mit KCl. Wenn man das K<sup>+</sup>-Ion durch NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ersetzt (Abbildung 68 grün) so erhöht sich die Leitfähigkeit deutlich (29,6 mS cm<sup>-1</sup> bei 0,3 M), wie es auch in Kapitel 5.2.2.2 beschrieben wurde. Der Einsatz von NH<sub>4</sub>Cl als Leitsalz erhöht somit deutlich die Leitfähigkeit der MEs. Um zu ermitteln, welches Verhalten die MEs zeigen, falls eine Trübung eintritt, wurde die Leitsalzkonzentration der Lösungen nach Trübung weiter erhöht, um zu ermitteln, ob die Leitfähigkeiten ab diesem Punkt abnehmen oder weiter zunehmen. Die Leitfähigkeit nimmt weiterhin zu, auch bei Trübung der Suspension. Wie bereits angeführt, kann aber nicht mehr von einer stabilen ME gesprochen werden. Unterschiede in der Leitfähigkeit wurden für verschiedene Zusammensetzungen der MEs mit identischem Leitsalz beobachtet. Beispielsweise ist die Leitfähigkeit der ME\_40 eher gering, was an dem hohen Anteil der Ölphase liegen könnte. Die ME\_82 und ME\_77 zeigen ähnliche Leitfähigkeiten, da sie sich in ihrer Zusammensetzung wenig unterscheiden. Die geringfügig höhere Leitfähigkeit von ME\_77 ist auf den höheren Anteil an ionischem SDS zurückzuführen.

Aufgrund der Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen, wurde entschieden, ME\_77\_SDS\_0,1M\_KCl als Elektrolyt für erste elektrochemische Charakterisierungsexperimente auszuwählen. Außerdem wurde eine Messreihe mit unterschiedlichen Leitsalzen, bei der auch das hier sehr vielversprechende NH<sub>4</sub>Cl berücksichtigt wurde, durchgeführt.

Tabelle 8 Bestandteile der Natriumdodecylsulfat-basierten MEs.

Elektrolyt	ME_82	ME_77	ME_40	ME_82_NH <sub>4</sub> Cl
Wasser [Gew. %]	82,1	77	40	82,1
Tensid [Gew. %]	4,9 (SDS)	10 (SDS)	9,2 (SDS)	4,9 (SDS)
Co-Tensid [Gew. %]	9,8 (Butanol)	10 (Butanol)	19,8 (Butanol)	9,8 (Butanol)
Ölphase [Gew. %]	3,2 (Cyclohexan)	3 (Cyclohexan)	31 (Cyclohexan)	3,2 (Cyclohexan)
Leitsalz	KCl	KCl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl

Abbildung 69 Zyklische Voltammetrie im Becherglas: Dreielektroden-Versuch zur Ermittlung des ESW von Kohlenstoffelektrode in ME\_77\_SDS\_0,1M\_KCl; Ag/AgCl-Referenzelektrode; Gegenelektrode: Pt-Netz; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV s<sup>-1</sup>.

Die Ermittlung des ESWs einer Kohlenstoffelektrode in ME\_77\_SDS\_0,1M\_KCl ist in Abbildung 69 abgebildet. Das Potential der Elektrode wurde mit einer

Vorschubgeschwindigkeit von  $2 \text{ mV s}^{-1}$  sukzessive erhöht, bis an den jeweiligen Umkehrpunkten eine signifikante Erhöhung des Stromes detektiert wurde, was wiederum die Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung anzeigt. Die Grenzen des ESWs wurden bei -1,6 V und 1,3 V gewählt, sodass sich für das System aus Elektrode und Elektrolyt ein ESW von 2,9 V ergibt. Für ein wässriges System ist das herausragend. Grund hierfür ist die Bildung einer Elektroden/Elektrolyt-Grenzschicht (EEI). Diese entsteht durch die selbstständige Anlagerung der hydrophoben Ketten des SDS an die hydrophobe Oberfläche der Elektrode.<sup>[227]</sup> Zwischen den unpolaren, an der Elektrodenoberfläche angelagerten, Schwänzen entsteht eine ölige Schicht, die die Elektrode vor direktem Kontakt mit Wasser schützt. Durch diese EEI erreicht fast kein Wassermolekül die polarisierte Elektrodenoberfläche und somit kann das ESW zu hohen Potentialen hin ausgedehnt werden.<sup>[118]</sup> Des Weiteren sind bei 0,7 V und -0,7 V kleine Peaks zu erkennen. Diese dürften auf Ad- bzw. Desorption von sich bildendem Wasserstoff hindeuten.<sup>[156]</sup>

Abbildung 70 präsentiert das CV zur Ermittlung der praktischen Betriebsspannung einer Superkondensatorzelle (Zweielektrodenanordnung) mit einer ME. Auch hier wurde Schritt für Schritt die Zellspannung erhöht, um zu sehen, ab welchem angelegten Potential ein Stromanstieg zu detektieren war. Bis 2,3 V ergab das CV eine nahezu perfekte rechteckige Form. Erst ab 2,5 V ist ein leichter Stromanstieg zu sehen, der dann bei einer Zellspannung von 2,7 V sehr ausgeprägt ist. Daher wurde für eine Superkondensatorzelle eine Betriebsspannung von 2,4 V für die weiteren Versuche gewählt.

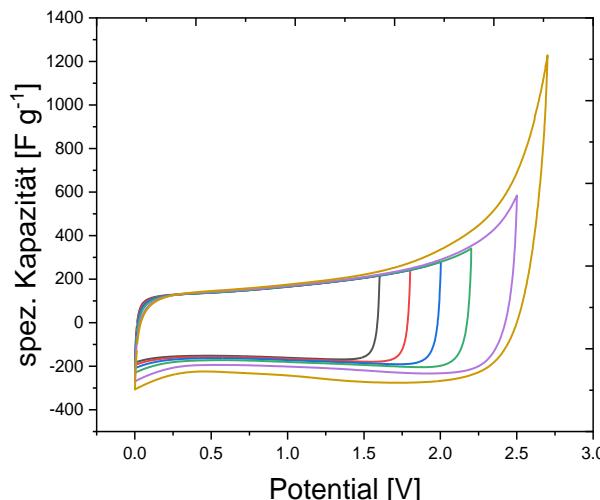


Abbildung 70 CV einer Superkondensatorzelle in ME\_77\_SDS\_0,1\_M\_KCl im Zwei-Elektrodenaufbau bei  $100 \text{ mV s}^{-1}$  zur Ermittlung der praktischen Betriebsspannung, Erhöhung der Zellspannung von 1,5 V auf 2,7 V in 0,2 V-Schritten.

Die Ergebnisse der galvanostatischen Zyklus-Experimente sind in Abbildung 71 dargestellt. Bei verschiedenen spez. Stromdichten wurde die Zelle auf 2,4 V geladen. Aus den Entladekurven wurden im Anschluss die spez. Kapazität, spez. Energiedichte und spez. Leistungsdichte errechnet. Dabei ergab sich für 0,1 A g<sup>-1</sup> eine spez. Kapazität von 113 F g<sup>-1</sup> und eine beeindruckende spez. Energiedichte von 22,4 Wh kg<sup>-1</sup>, sowie eine spez. Leistungsdichte von 120 W kg<sup>-1</sup>. Dies sind enorme Fortschritte für Wasser-basierte Superkondensatoren.

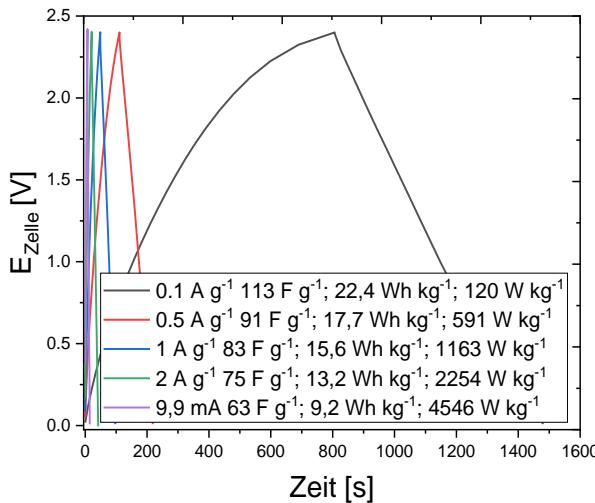


Abbildung 71 galvanostatische Zyklus-Experimente einer Superkondensatorzelle in ME\_77\_SDS\_0,1M\_KCl bei verschiedenen spez. Stromdichten.

Bei den australischen Kollegen war es lediglich möglich Ströme bis 2 A g<sup>-1</sup> bzw. 9,9 mA anzulegen. Deshalb sind hier nur Ströme dieser Größenordnung aufgeführt. Dennoch ist bei 2 A g<sup>-1</sup> zu erkennen, dass der Superkondensator stabil läuft und immer noch eine spez. Kapazität von 75 F g<sup>-1</sup> ermöglicht, bei einer spez. Energiedichte von 13,2 Wh kg<sup>-1</sup> und einer spez. Leistungsdichte von 2254 W kg<sup>-1</sup>. Die Lebensdauer dieses Systems wurde ebenfalls untersucht. Dafür wurde ein Floating-Test der Zelle durchgeführt (Abbildung 72 a). Die Zelle wurde auf eine Zellspannung von 2,4 V geladen und anschließend die Zellspannung für 2 h gehalten. Im Anschluss folgten fünf Lade-/Entladeschritte bei 1 A g<sup>-1</sup>. Aus dem fünften Entladeschritt wurden Widerstand und Kapazität berechnet. Nach bereits 20 h des Floating-Tests sank die Kapazität auf 40 % der anfänglichen Kapazität und auch der Widerstand war nach dieser Zeit schon stark angestiegen. Dies deutet darauf hin, dass die gewählte Zellspannung zu hoch gewesen ist. Allerdings waren die vorherigen Tests bei 2,4 V zufriedenstellend. Eine defekte Messzelle könnte der Grund für das Versagen der Zelle gewesen sein, da folglich das Elektrolyt mit einer Metallocberfläche in Kontakt war und es so zu Zersetzungsreaktionen des Elektrolyten kommt. Werden MEs als Elektrolyt eingesetzt, ist es wichtig, dass sie nur mit hydrophoben Oberflächen in Kontakt kommen, ansonsten bildet

sich die elektrodenschützende Zwischenschicht (EEI) nicht aus und das Wasser im Elektrolyten wird an metallischen Oberflächen zersetzt. Deshalb sind die in Kapitel 5.1.1 vorgestellten Grafit-Zellen für diesen Elektrolyten von enormer Bedeutung. Allerdings zeigt das CV in Abbildung 72 (b), dass die Zelle vor Versuchsbeginn intakt war, es ist ein Rechteck zu erkennen, ohne faradaysche Peaks.

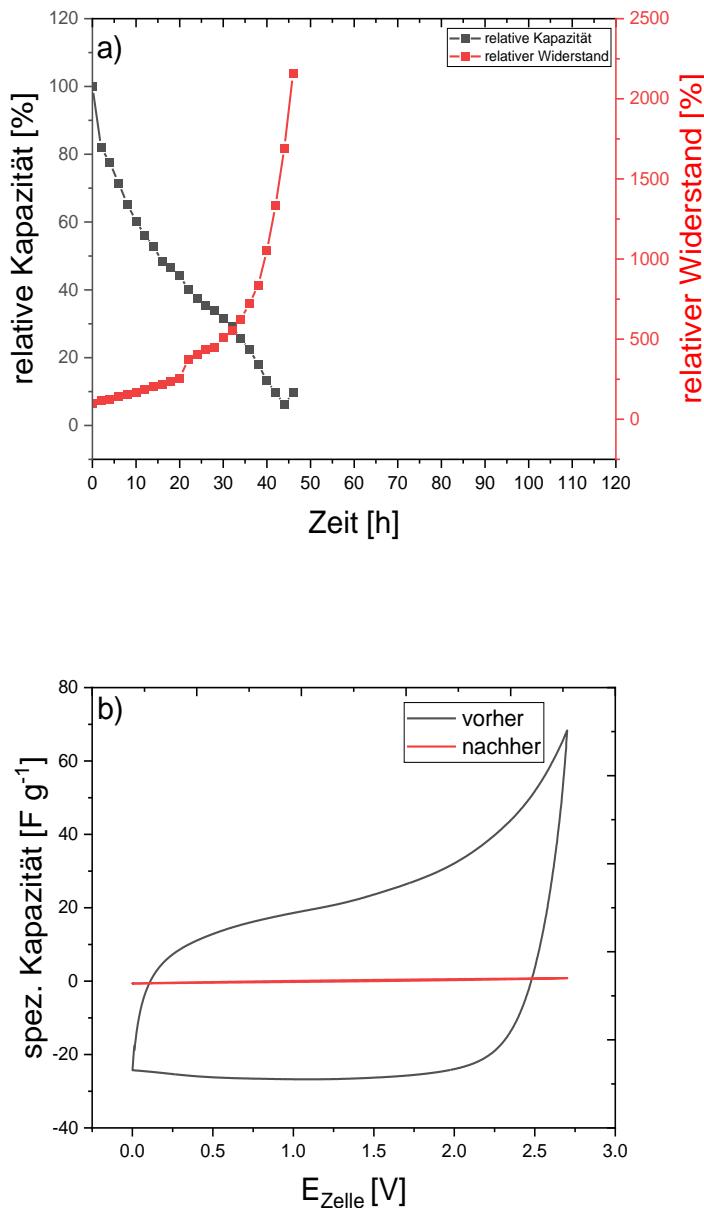


Abbildung 72 Floating-Test bei 2,4 V einer Superkondensatorzelle mit ME\_77\_SDS\_0,1M\_KCl (a); CV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s<sup>-1</sup> der in Floating-Tests vermessenen Zelle (b) vor (schwarz) und nach (rot) dem Langzeittest.

Nach den Floating-Tests ist im CV erkennbar (Abbildung 72 (b)), dass annähernd keine Ladungsspeicherung im Superkondensator mehr möglich war, was allem Anschein nach an einer zu hohen Zellspannung lag bzw. der Elektrolyt oder die Elektrode dadurch beschädigt

wurden. Ein weiterer Versuch war aus Zeitgründen leider nicht möglich. Nichtsdestotrotz ist diese Entwicklung im Bereich wässriger Superkondensatoren ein Meilenstein, hin zu höheren Energiedichten.

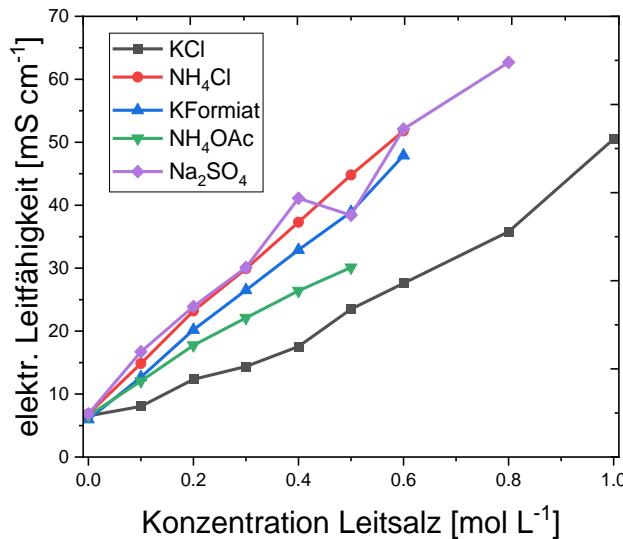


Abbildung 73 Leitfähigkeitsmessung ME\_77\_SDS mit verschiedenen Leitsalzen.

Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der MEs wurden im weiteren Verlauf verschiedene Leitsalze getestet. Nach den erfolgreichen elektrochemischen Tests mit KCl als Leitsalz, sollten noch andere Leitsalze ausprobiert werden, ob damit die Leitfähigkeiten von MEs erhöht werden können. In Abbildung 73 sind die Leitfähigkeiten von Elektrolyten mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{OAc}$ , KFormiat,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und KCl zusammengefasst. Auch hier wurden Konzentrationen bis zu  $1 \text{ mol L}^{-1}$  untersucht, um zu sehen, welchen Effekt eine Erhöhung des Leitsalzes für die Stabilität der MEs nach sich zieht. Aus diesen Versuchen lässt sich allgemein bemerken, dass die zusätzlich ausgewählten Leitsalze eine generelle Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten verglichen mit KCl bewirken. Darüber hinaus unterscheiden sie sich auch in ihrer Löslichkeit. So bleibt die ME mit einer Leitsalzkonzentration von  $0,5 \text{ M}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  klar, wohingegen eine Trübung der Flüssigkeit mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bereits bei Konzentrationen höher als  $0,1 \text{ M}$  eintritt. Die höchsten Leitfähigkeiten wurden mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erreicht. Dennoch sind die hier erreichten Leitfähigkeiten verglichen mit den zuvor behandelten neutralen bzw. WIS-Elektrolyten eher gering. Im Anschluss daran wurde ein Screening von MEs für Superkondensatoren mit unterschiedlichen Leitsalzen, mit der für das jeweilige Salz höchstmöglichen Konzentration, durchgeführt. Die Ergebnisse der Zykel-Versuche bei versch. Stromstärken für MEs mit verschiedenen Leitsalzen werden in Abbildung 74 a gezeigt. Die größte spez. Kapazität erzielte der Energiespeicher, welcher  $0,1 \text{ M}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  als Leitsalz enthielt. Dieser Befund ist mit den Leitfähigkeitsmessungen übereinstimmend. Für eine spez.

Stromstärke von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  konnte die spez. Kapazität mit  $0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  auf  $125 \text{ F g}^{-1}$  erhöht werden, im Gegensatz dazu wurden mit  $0,3 \text{ M KCl}$  lediglich  $80 \text{ F g}^{-1}$  erreicht. Somit ergibt sich eine Erhöhung der spez. Kapazität um  $56,3\%$  durch Austausch des Leitsalzes. Auch mit  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  können die elektrochemischen Daten deutlich verbessert werden.

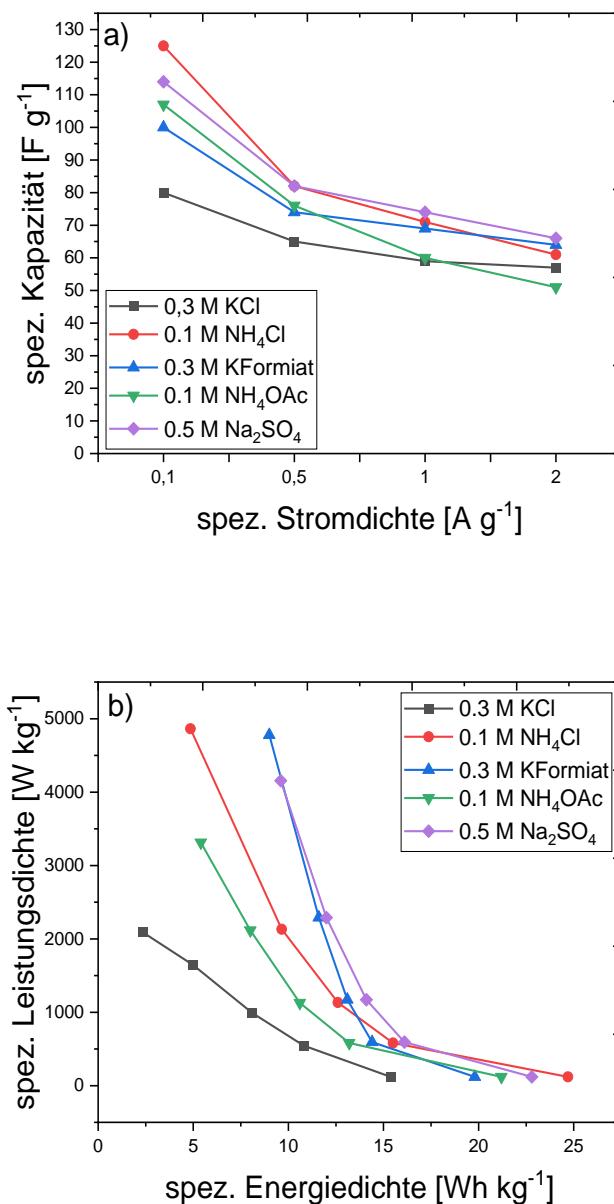


Abbildung 74 Spez. Kapazitäten bei versch. Stromdichten für Superkondensatoren mit unterschiedlichen Leitsalzen (a) in ME\_77\_SDS; Ragone Plot für Superkondensatoren mit unterschiedlichen Leitsalzen (b) in ME\_77\_SDS.

So erhielt man für dieses Salz bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  eine Kapazität von  $114 \text{ F g}^{-1}$ . In Abbildung 74 b sind im Ragone Plot die spez. Energiedichten und spez. Leistungsdichten zusammengefasst. Mit dem Elektrolyt ME\_77\_SDS\_0,1M\_NH<sub>4</sub>Cl wird bei einer spez. Stromdichte von  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  die höchste spez. Energiedichte von  $24,7 \text{ Wh kg}^{-1}$  erreicht. Sehr gute Werte wurden auch mit

0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 22,8 Wh kg<sup>-1</sup> und 0,1 M NH<sub>4</sub>OAc mit 21,2 Wh kg<sup>-1</sup> erzielt. Bei höheren Strömen änderte sich die Reihenfolge der Leitsalze, so zeigte 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> die besten Werte, während der Superkondensator mit NH<sub>4</sub>Cl geringfügig einbricht, allerdings befinden sich alle Werte auf einem hohen Niveau für wässrige Systeme. Unterschiede zwischen den einzelnen Messungen könnten auch durch Messungenauigkeiten der verwendeten Zellen entstanden sein, da die Messzellen teilweise aufgrund der Grafit-Ableiter hohe Widerstände aufgewiesen haben. Allerdings waren zeitlich und materialtechnisch keine neuen Messungen möglich. Abschließend ist dennoch festzuhalten, dass mit unterschiedlichen Leitsalzen die elektrochemischen Parameter dieser ME-enthaltenden Superkondensatoren im Vergleich zu KCl-enthaltenden MEs deutlich gesteigert werden können.

Als letzten Abschnitt in dieser Arbeit sollten die vielversprechenden Mikroemulsionen und die additiv gefertigten Elektroden zusammengeführt werden und so einen neuen Typen für wässrige Superkondensatoren bilden. Als Zellformat wurde hier eine Pouch-Zelle gewählt.



Abbildung 75 additive gefertigte Elektroden auf Grafit-Folie geklebt (links); fertige Pouch-Zelle (rechts) mit ME\_82\_SDS\_0,1M\_KCl.

Die Fragilität der gedruckten Elektroden stellte bei der Verarbeitung eine Schwierigkeit dar. Daher war die Kontaktierung der Elektroden innerhalb der Pouch-Zelle ein Problem. Die Elektroden wurden auf eine Grafit-Folie, die als Ableitermaterial dienen sollte, geklebt (Abbildung 75 links). Die resultierende Pouch-Zelle ist in Abbildung 75 rechts dargestellt. Als Elektrolyt wurde ME\_82\_SDS\_0,1M\_KCl verwendet. Die gefertigte Pouch-Zelle wurde zuerst mittels zyklischer Voltammetrie elektrochemisch analysiert. Es sollte das ESW der additiv gefertigten Elektroden in der ME kontrolliert werden. In Abbildung 76 ist das resultierende CV

aufgeführt, aus dem hervorgeht, dass das System ein ESW bis zu 2,5 V aufweist. Allerdings ist die spez. Kapazität des Systems mit  $2 \text{ F g}^{-1}$  ungenügend. Folglich findet an den Elektroden keine Anlagerung der Ionen statt. Grund hierfür ist die Länge der hydrophoben Schwänze des Tensids. Das SDS besteht aus einer Kette von 12 C-Atomen, bei der die C-C-Bindung einer Länge von 154 pm entspricht.<sup>[228]</sup> Somit ist die hydrophobe Kette des SDS über 1,5 nm lang. Im Kapitel 5.2.1.5 wurde gezeigt, dass die Größe der Poren der gedruckten Elektroden zwischen 0,4 und 0,8 nm liegt. Hieraus folgt, dass das SDS bei Anlagerung an die Elektrodenoberfläche mit seiner hydrophoben Kette die Poren blockiert und somit keine Ladungsspeicherung möglich macht. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die einzelnen Komponenten von Superkondensatoren aufeinander abgestimmt sein müssen. Einzelkomponenten, die hervorragende Eigenschaften aufweisen, müssen nicht zwangsläufig, wenn sie kombiniert werden, zu einem außergewöhnlichen Gesamtergebnis führen.

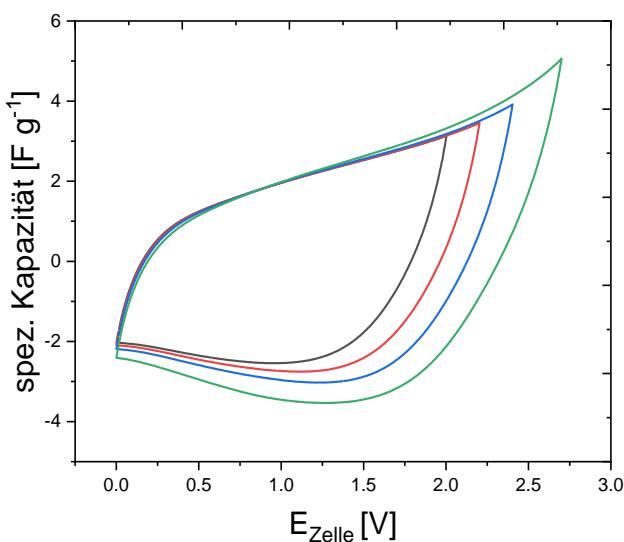


Abbildung 76 CV-Experimente additive gefertigte Elektroden mit ME\_82\_SDS\_0,1M\_KCl in Pouch-Zelle; Vorschubgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel sollte ausgehend von 6 M KOH das ESW von wässrigen Elektrolyten und somit die Betriebsspannung für Superkondensatoren weiter ausgedehnt werden, um die Energiedichte wässriger Superkondensatoren zu steigern. Ein erster Schritt war die Verwendung von neutralen Elektrolyten wie Sulfat-haltigen Lösungen. Es wurde gezeigt, dass mit 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine Betriebsspannung von 1,6 V für einen wässrigen Superkondensator erreicht werden kann. Dies übertrifft das ESW von Wasser und 6 M KOH deutlich. In der Reihe

der Alkalisulfate hat sich das  $K_2SO_4$  als das Salz herausgestellt, mit dem die höchsten spez. Kapazitäten erzielt werden können. Verantwortlich hierfür ist die Größe der Hydrathüllen der Kationen. Verglichen mit  $Li^+$  und  $Na^+$ , besitzt  $K^+$  die kleinste Hydrathülle und zeigt somit die größte Mobilität, um in die Poren der Kohlenstoffelektroden zu wandern. Allerdings greifen Sulfat-haltige neutrale Elektrolyte den metallischen Ableiter korrosiv an. Daher lohnt es sich nach Alternativen zu suchen, beispielsweise, in dieser Arbeit mit Tartrat-Elektrolyten. Diese Elektrolyte ermöglichen bei einer Konzentration von 1 mol L<sup>-1</sup> eine Betriebsspannung des Superkondensators von 1,6 V und eine hervorragende Langzeitstabilität. Darüber hinaus konnte dargestellt werden, dass der Einsatz von Ammoniumionen in einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit resultiert und damit auch höhere spez. Energiedichten ermöglicht. Da 1,6 V Zellspannung für wässrige Systeme noch nicht ausreichen, um mit ihren organischen Gegenstücken zu konkurrieren, mussten weitere Maßnahmen ergriffen werden, um das ESW von wässrigen Elektrolyten zu steigern. Zum Beispiel WIS-Elektrolyte, welche Zellspannung für Superkondensatoren zwischen 2,0 V und 2,3 V zulassen. Diese hochkonzentrierten Elektrolyte, hier übersteigt Masse und Volumen des Leitsalzes die des Lösemittels, ermöglichen enorme Zellspannung durch das Binden der freien Wassermoleküle an die vorhandenen Metall-Kationen und die Ausbildung einer Schutzschicht an der Elektrode, sodass nahezu kein freies Wasser an die polarisierten Elektroden gelangt und zersetzt wird. Mit 2,3 V Zellspannung hat sich hier 17 m  $NaClO_4$  als besonders geeignet erwiesen. Den Ansatz die Elektrode vor dem Kontakt mit Wassermolekülen zu schützen, wurde gleichfalls mit Mikroemulsionen verfolgt. Durch die Mixtur von Wasser, einem Tensid, einem Co-Tensid, einer Ölphase, sowie einem Leitsalz entstehen in bestimmten Verhältnissen sogenannte Mikroemulsionen. Diese Wasser-basierten Elektrolyte zeigen Zellspannungen von bis zu 2,4 V. Tensid und Ölphase bilden eine Art Schutzschicht für die Elektrode und freies Wasser kann somit nicht in direkten Kontakt mit der polarisierten Elektrode kommen und zersetzt werden. Das standardmäßig verwendete Leitsalz  $KCl$  ermöglichte zufriedenstellende Resultate, konnte aber mit Verwendung anderer Leitsalze deutlich verbessert werden. Die Langzeitstabilität ist noch ein Punkt an dem weiter geforscht werden muss, wie auch an dem genauen Verständnis des Mechanismus zur Ladungsspeicherung. Dennoch ist es ein weiterer Meilenstein, um wässrige Superkondensatoren in der industriellen Anwendung zu etablieren.

## 6 Zusammenfassung

Energiespeicher sind wichtiger denn je, da die Elektrifizierung der Gesellschaft stetig zu nimmt. Batterien sind hier vor allem das Mittel der Wahl, allerdings sollten Möglichkeiten für weitere Energiespeicher nicht außer Acht gelassen werden. Die in dieser Arbeit behandelten wässrigen elektrochemischen Superkondensatoren mögen in Zukunft eine solche umweltfreundliche Alternative sein. Dennoch benötigen sie gerade wegen ihrer geringen Energiedichte, verglichen mit organischen Superkondensatoren bzw. kommerziellen Batterien, die auch organische Elektrolyte verwenden, weiteren Forschungsbedarf. Diese vorliegende Arbeit sollte dazu beitragen, bieten doch wässrige Systeme einige Vorteile. Abgesehen von der geringen Energiedichte, übertreffen sie ihre organischen Gegenstücke in Sachen Toxizität, Umweltfreundlichkeit, Sicherheit, Handhabung und auch Kosten. Diese Arbeit zeigt Wege auf, höhere Energiedichten für wässrige Superkondensatoren zu erreichen.

Als Leitfaden galt die Formel der spez. Energiedichte  $E = \frac{1}{2} * C * U^2$ . Hier gab es vor allem zwei Ansätze, einerseits die spez. Kapazität C zu erhöhen, die vor allem vom Aktivmaterial bzw. der Zusammensetzung der Elektrode bestimmt wird und auf der anderen Seite größere ESWs der wässrigen Elektrolyte zu ermöglichen bzw. Strategien zu entwickeln, wie wässrige Elektrolyte größere Zellspannungen gewährleisten können.

Zunächst galt es eine geeignete Messzelle für wässrige Elektrolyte zu entwickeln. In wässrigen Systemen wurden Edelstahlkomponenten der Messzelle korrosiv angegriffen. Außerdem wurde ein hoher Widerstand, resultierend aus dem Aufbau der Zelle, in der zu Beginn verwendeten Messzelle, festgestellt. Der Widerstand und die Korrosion der Zellbestandteile konnten durch ein neues Zelldesign gesenkt bzw. verhindert werden. Ausschlaggebend war hierfür die Beschichtung der Edelstahlkomponenten mit Bor-dotiertem tetraedrisch amorphem Kohlenstoff. Mit diesem neuen Zell-Setup gelang es den Widerstand einer kompletten Superkondensatormesszelle um 55 % zu senken, sowie Korrosionsprozesse, die die Ergebnisse der Messungen negativ beeinflussten, zu verhindern. Weiter konnte die Qualität der neu entwickelten Messzellen durch Vergleichsmessung mit Zellen von anderen Forschungsgruppen bewiesen werden. So wurden zwei identische Superkondensatoren vermessen, die sich nur durch die verwendeten Messzellen unterschieden. Das Ergebnis zeigte, dass mit der in dieser Arbeit entwickelten Zelle annähernd doppelt so hohe spez. Kapazitäten erreicht wurden, als mit der Vergleichszelle einer australischen Forschergruppe. Daher lässt sich zusammenfassen, dass vor jedem neuen Projekt, die Infrastruktur auf ihre Tauglichkeit für die jeweiligen Prozessparameter zu untersuchen und im besten Fall zu optimieren ist, um valide und verlässliche Messergebnisse zu produzieren.

Nach der Entwicklung der Messzelle wurde mit der eigentlichen Forschungsarbeit an wässrigen Superkondensatoren begonnen. Es sollte zum einen ein Ausgangspunkt für diese Arbeit definiert und andererseits ein einheitliches Charakterisierungsverfahren für elektrochemische Kondensatoren vorgestellt werden. Zu Beginn einer elektrochemischen Charakterisierung von Superkondensatoren werden Elektrode und Elektrolyt in einem Drei-Elektroden-Aufbau zur Ermittlung des ESWs mittels zyklischer Voltammetrie vermessen. Im Anschluss daran wird mit Hilfe von galvanostatischen Zyklus-Experimenten bei einer niedrigen spez. Stromdichte die praktische Zellspannung einer kompletten Superkondensatorzelle ermittelt. Ist die Betriebsspannung des Superkondensators bekannt, werden die elektrochemischen Kenndaten (spez. Kapazität, spez. Energiedichte und spez. Leistungsdichte) bei verschiedenen spez. Stromdichten untersucht. Abgerundet wird die Charakterisierung von Impedanzmessungen und Langzeittests mittels der Floating-Methode.

Zur weiteren Verbesserung im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Superkondensator (Aktivkohle) mit 6 M KOH, welches ein ESW von 1,2 V besitzt, gewählt. Für dieses Energiespeichersystem wurde eine spez. Kapazität von  $118 \text{ F g}^{-1}$ , eine spez. Energiedichte von  $5,88 \text{ Wh kg}^{-1}$  und eine spez. Leistungsdichte von  $60 \text{ W kg}^{-1}$  für  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  errechnet. Für eine hohe Stromdichte von  $10 \text{ A g}^{-1}$  konnten  $94 \text{ F g}^{-1}$ ;  $3,69 \text{ Wh kg}^{-1}$  und  $5315 \text{ W kg}^{-1}$  erzielt werden. Die Betriebsspannung betrug 1,2 V, was dem ESW von Wasser entspricht.

Im nächsten Teil der Arbeit wurde sich den Materialien der Elektrode gewidmet. Das Ziel sollte zu einer Erhöhung der spez. Kapazität führen. Aktivkohle, welche auch in kommerziellen Superkondensatoren das Standardmaterial ist, wurde mit kommerziellen Graphenen verglichen. Graphen, als neuartiges Material, weist herausragende theoretische Eigenschaften im Hinblick auf elektrische Leitfähigkeit, spez. Oberflächenwerte und elektrochemische Kenndaten auf. Allerdings wurden diese vorhergesagten Werte noch nie in der Praxis erreicht. Nichtsdestotrotz wurden verschiedene kommerzielle Graphen-Materialien untersucht. Eine Oberflächenanalyse offenbarte allerdings, dass das untersuchte Graphen eine viel zu geringe spez. Oberfläche zeigte ( $721 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Das in dieser Arbeit standardmäßig verwendete Aktivkohle-Pulver bot hingegen eine spez. Oberfläche von  $1622 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  auf. Weitauß wichtiger noch als die spez. Oberfläche, ist die Porenverteilung des Materials. Hier lieferte das Graphen ebenfalls unbefriedigende Ergebnisse, da überwiegend Mesoporen vorlagen. Die getestete Aktivkohle besaß den größten Anteil ihrer Poren im mikroporösen Bereich. Auch in elektrochemischen Tests in 6 M KOH, schnitten Superkondensatoren mit Graphen als Aktivmaterial schlechter ab. Für Graphen-haltige Energiespeicher konnten Zellspannungen bis etwa 0,6 V ermittelt werden. Höhere Zellspannungen führten zu Nebenreaktionen, was den Superkondensator zerstörte. Mit Aktivkohle als Aktivmaterial, war eine Zellspannung von 1,2 V möglich für 6 M KOH. Dennoch wurde ein Screening

verschiedener kommerzieller Graphen-Materialien durchgeführt, welches hervorbrachte, dass es sehr große Unterschiede in der Qualität von kommerziellen Materialien gibt. Allerdings wurden mit Graphen-Materialien keine wirklich zufriedenstellenden Ergebnisse produziert. Deswegen sollten Aktivkohlen für weitere Versuche verwendet werden. Auch hier wurde ein Screening von verschiedenen kommerziell erhältlichen Materialien durchgeführt. Ähnlich wie bei den Graphen-Materialien wurden unterschiedlichste Ergebnisse erzielt. Es wurden spez. Oberflächen zw.  $2170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  und  $681 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ermittelt. Die sieben untersuchten Aktivkohlematerialien unterschieden sich ebenfalls in ihrer Porenstruktur. So wurden Materialien mit hohen Anteilen an gewünschten Mikroporen bestimmt, allerdings enthielten, speziell Materialien mit geringen spez. Oberflächen, große Anteile an Mesoporen, deren alleinige Anwesenheit für die Speicherung von hohen Energiedichten nicht ausreichend sind. Die elektrochemischen Versuche ergaben ein ähnliches Resultat. Generell am besten schnitt ein Aktivkohlefilz ab, das mit  $2170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  die größte spez. Oberfläche und auch den größten Anteil an Mikroporen aufwies. Jedoch wird dieses Material nicht in der Industrie verwendet. Die Aktivkohle *Kuraray YP80F* zeigte ebenfalls eine spez. Oberfläche von  $2170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , war in elektrochemischen Versuchen aber dem Kohlenstofffilz unterlegen, da in einer aus Pulver gefertigten Elektrode noch Binderanteile vorhanden sind, die teilweise die Poren blockieren und somit die spez. Oberfläche verringern. Generell gilt aber, dass kommerzielle Aktivmaterialien vor dem Einsatz auf ihre Tauglichkeit für die jeweilige Anwendung untersucht werden sollten.

Neben dem Aktivmaterial stellt auch das Bindermaterial einen wichtigen Bestandteil der Elektrode dar. Hier lag der Fokus darauf, die problematischen PFAS-Materialien, PTFE und PVDF, die üblicherweise als Binder verwendet wurden, zu ersetzen. Zur Substitution dieser PFAS-Materialien wurde das Konzept des für Superkondensatoren neuentwickelten VAE-Binders vorgestellt. Es konnte bewiesen werden, dass mit diesem Bindermaterial, welches die Umwelt nicht belastet, ähnliche elektrochemische Ergebnisse erreicht wurden, wie mit herkömmlichen fluorierten Bindern. Auch die durchgeführten Floating-Tests zeigten, dass der neuentwickelte Binder über längere Zeit eine gute Haftkraft besitzt und sich nicht nach kurzer Zeit auf- bzw. ablöst.

Im letzten Teil der Materialuntersuchungen dieser Arbeit wurden additiv gefertigte Elektroden für wässrige Superkondensatoren vorgestellt. Mit Hilfe des 3D-Drucks, hier die *masked-SLA*-Methode, wurden Elektroden hergestellt. Diese derart gefertigten Elektroden haben den Vorteil, dass sie auf Binder verzichten und komplett aus Aktivmaterial bestehen. Darüber hinaus kommen diese Elektroden ohne metallische Ableiterfolien aus und vermeiden somit auch den Einsatz von kritischen Metallen. Gasadsorptionsmessungen ergaben, dass die gefertigten Elektroden eine spez. Oberfläche von  $499 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  aufwiesen. Die Poren dieser

additiv gefertigten Elektroden waren im mikroporösen Bereich (zw. 0,4 nm und 0,8 nm) zu finden und sind damit für den Einsatz in wässrigen Superkondensatoren geeignet. Elektrochemische Messungen bestätigten eine hervorragende Leitfähigkeit der Elektroden und wiesen vergleichbare Kapazitätswerte, ähnlich zu den herkömmlich hergestellten Elektroden auf. Zukünftiges Verbesserungspotential besteht derzeit noch im Bereich der fehlenden Mesoporösität, sowie der extremen Brüchigkeit bei mechanischer Belastung. Dennoch konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass Elektroden mittels 3D-Druck, der einer neuartigen Herstellungsmethode entspricht, gefertigt werden können und sich für den Einsatz in Energiespeichern eignen.

Es wurde versucht das ESW der wässrigen Elektrolyten und damit die Zellspannung von Superkondensatoren zu vergrößern. Ausgehend von 6 M KOH und einer Zellspannung von 1,2 V wurden im nächsten Schritt neutrale Elektrolyte untersucht. Superkondensatoren mit Alkalisulfaten zeigten hier Betriebsspannungen von bis zu 1,6 V und eine damit verbundene Erhöhung der spez. Energiedichte. Der Fortschritt zur Erhöhung der spez. Energiedichte von wässrigen Systemen durch unterschiedliche Elektrolyte während dieser Arbeit sind im Ragone Plot in Abbildung 77 zusammengefasst. Es ist deutlich zu sehen, dass eine erste Verbesserung der spez. Energiedichte mit 1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  erreicht wurde. Allerdings ist die Energiedichte mit  $8,38 \text{ Wh kg}^{-1}$  verglichen mit organischen Energiespeichern noch deutlich zu niedrig. Weiter greifen Sulfate den metallischen Stromableiter korrosiv an, sodass mit Tartrat-Salzen eine neuartige nicht-korrosive Alternative vorgestellt wurde. Es konnte weiter gezeigt werden, dass durch den Austausch des Kations (z.B. von  $\text{Na}^+$  zu  $\text{NH}_4^+$ ) die Leitfähigkeit eines Elektrolyten deutlich gesteigert werden kann. Die spez. Energie- und Leistungsdichte liegen im Bereich der Sulfat-Elektrolyte und das ESW für Tartrat-Elektrolyte wurde ebenfalls auf 1,6 V festgelegt. Einen enormen Fortschritt brachte der Einsatz von WIS-Elektrolyten. Hiermit wurden Zellspannungen von 2,0 V – 2,3 V möglich. Dies bedeutet eine spez. Energiedichte von bis zu  $18,21 \text{ Wh kg}^{-1}$  (17 m  $\text{NaClO}_4$ ). Allerdings zeigten diese Elektrolyte bei hohen Strömen einen Abfall der Leistungskenndaten. Einerseits wegen der hohen Viskosität der Lösungen, andererseits ist bei diesen hohen Konzentrationen ein Ausfallen der Leitsalze nicht auszuschließen. Mit einer Energiedichte von bis zu  $22,8 \text{ Wh kg}^{-1}$  und einer Zellspannung von 2,4 V versprechen Mikroemulsionen das größte Potential für industrielle Anwendungen von wasserbasierten Superkondensatoren. Es wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass im Bereich der wässrigen Superkondensatoren enormes Potential liegt und auch die Energiedichten enorm ausgebaut werden können. Wenn man das zu Beginn verwendete KOH mit Mikroemulsionen in Relation setzt, so konnten die spez. Energiedichten der elektrochemischen Kondensatoren um bis zu 387 % gesteigert werden. Es ist deutlich hervorzuheben, wie sich durch unterschiedliche Ansätze die Energiedichte von wässrigen Elektrolyten steigern lässt.

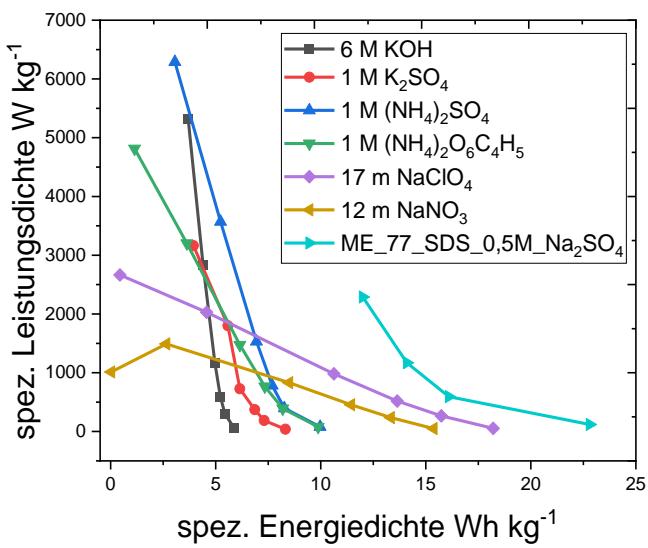


Abbildung 77 Ragone Plot, der in der vorliegenden Arbeit behandelten, wässrigen Elektrolyte als Zusammenfassung.

## 7 Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat sich mit der Frage der Erhöhung der Energiedichte von wässrigen Superkondensatoren beschäftigt, da die aktuell zu niedrige spez. Energiedichte den Einsatz in kommerziellen Energiespeichern verhindert. Auf Materialebene wurde deutlich, dass für eine gewünschte Anwendung das geeignete Aktivmaterial erst gefunden werden muss. Kommerziell verfügbare Materialien unterliegen großen Qualitätsschwankungen und auch neuartige Materialien wie Graphen müssen erst auf das Anwendungsgebiet richtig zugeschnitten werden. So wäre es in Zukunft nötig, Materialien für die Anforderungen des gewünschten Einsatzbereiches und für den jeweilig eingesetzten Elektrolyten zu designen. Zukünftig wird immer häufiger auch die CO<sub>2</sub>-Bilanz bzw. die Umweltverträglichkeit von Produkten eine Rolle spielen. Superkondensatoren bzw. wässrige Superkondensatoren sind dabei im Vorteil. Folglich gilt es, die hier gezeigten Ansätze, wie fluorfreie Binder und binderfreie Elektroden weiterauszubauen. Eine Erhöhung der spez. Kapazität mittels kommerziell verfügbarer Materialien bleibt allerdings äußerst schwierig.

Für den Bereich wässriger Elektrolyte konnten enorme Fortschritte erzielt werden und in den Bereich organischer Systeme vorgestoßen werden. Dabei wäre es nun essenziell, den Transfer der erzielten Ergebnisse von der Laborebene in die industrielle Anwendung zu schaffen. Beispielsweise müssten Tests in industriellen Zellformaten wie Pouch-Zelle und Knopfzelle erfolgen. Darüber hinaus müssen für diese neuen wässrigen Systeme temperatur- sowie zeitabhängige Experimente durchgeführt werden. Weiter könnte untersucht werden, wie sich diese hier verwendeten Elektrolyte mit pseudokapazitiven Materialien verhalten und ob damit noch eine weitere Steigerung der Energiedichte möglich wäre.

Alles in allem gibt es im Bereich der wässrigen Superkondensatoren noch viel Forschungsbedarf, aber auch sehr viel Raum für Verbesserungen. Daher wäre es fatal diesen Energiespeicher außer Acht zu lassen. Dies setzt aber auch eine gewisse Technologieoffenheit und Mut bei den jeweiligen Anwendern voraus.

## Verwendete Abkürzungen

€.....	<i>Euro</i>
A.....	<i>Oberfläche</i>
ACN .....	<i>Acetonitril</i>
AGG .....	<i>ionische Aggregate</i>
BET .....	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>
CMC .....	<i>Carboxymethylzellulose</i>
CNT.....	<i>Carbonnanotube</i>
CV.....	<i>zyklisches Voltammogramm</i>
d.....	<i>Abstand Elektroden</i>
DLP .....	<i>digital-light-processing</i>
DMSO .....	<i>Dimethylsulfoxid</i>
EDLC .....	<i>elektrochemische Doppelschichtkondensatoren</i>
EDR .....	<i>äquivalent verteilte Widerstand</i>
EDX.....	<i>energiedispersive Röntgenspektroskopie</i>
EEI .....	<i>Elektrode/Elektrolyt Grenzschicht, Elektroden/Elektrolyt-Grenzschicht</i>
ESR.....	<i>äquivalente Serienwiderstand</i>
ESW.....	<i>elektrochemisches Stabilitätsfenster</i>
FEP .....	<i>fluoriniertes Ethylenpropylen</i>
GCD .....	<i>galvanostatische Lade-/Entladeexperimente</i>
GC-MS .....	<i>Gaschromatographie mit angeschlossener Massenspektrometrie</i>
Gew.....	<i>Gewicht</i>
GO .....	<i>Graphene Oxide</i>
IHP .....	<i>innere Helmholtz-Ebene</i>
Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid.....	<i>Lithiumbis(trifluoromethansulfonyl)imid</i>
ME.....	<i>Mikroemulsionen</i>
Mrd.....	<i>Milliarden</i>
NEC .....	<i>Nippon Electric Company</i>
NMP .....	<i>N-Methyl-Pyrrolidon</i>
OHP .....	<i>äußere Helmholtz-Ebene</i>
PC .....	<i>Propylencarbonat</i>
PFAS.....	<i>Per- oder Polyfluoroalkyl-Substanzen</i>
Polyehteretherketon .....	<i>Polyehteretherketon</i>
ppm .....	<i>part per million</i>
PTFE .....	<i>Polytetrafluorethylen</i>

Pt-Netz .....	<i>Platin-Netz</i>
PVB .....	<i>Polyvinylbutyral</i>
PVDF .....	<i>Polyvinylidenfluorid</i>
PVP .....	<i>Polyvinylpyrrolidon</i>
REM .....	<i>Rasterelektronenmikroskopie</i>
reversible Wasserstoffelektrode .....	<i>reversible Wasserstoffelektrode</i>
RF .....	<i>Radiofrequenz</i>
rGO .....	<i>reduced Graphene Oxide</i>
SDS .....	<i>Natriumdodecylsulfat</i>
SEI .....	<i>solid electrolyte interface</i>
spez. .....	<i>spezifisch</i>
TDS-Stufe .....	<i>Thermodesorptionsstufe</i>
TEABF <sub>4</sub> .....	<i>Tetraethylammonium Tetrafluoroborat</i>
TEMPO .....	<i>2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy</i>
TGA .....	<i>thermogravimetrische Analyse</i>
USD .....	<i>US Dollar</i>
USV .....	<i>Unterbrechungsfreie Stromversorgung</i>
VAE .....	<i>Vinyl Acetat-Ethylen</i>
WIS .....	<i>Water-in-salt</i>
XRD .....	<i>Röntgenbeugung</i>

## Physikalischen Größen

Abkürzung	Name	Einheit
A	Elektrodenoberfläche	[cm <sup>2</sup> ]
$A_{SP}$	Spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
C	Kapazität	[F]
$C_{-}$	Kapazität negative Elektrode	[F]
$C_{+}$	Kapazität positive Elektrode	[F]
$C_F$	Flächengebogene Kapazität	[F cm <sup>-2</sup> ]
$C_{SP}$	Spez. Kapazität	[F g <sup>-1</sup> ]
c	Konzentration	[mol L <sup>-1</sup> ]
D	Diffusionskoeffzient	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
d	Abstand Elektroden	[cm]
E	Energie	[J]
$E_{Zelle}$	Zellspannung	[V]
$E_{SP}$	Spez. Energiedichte	[Wh kg <sup>-1</sup> ]
$E_{Ox}$	Oxidationspotenzial	[V]
$E_{red}$	Reduktionspotenzial	[V]
$E_{-}$	Potenzial negative Elektrode	[V]

---

$E_+$	Potenzial positive Elektrode	[V]
$F$	Kraft	[N]
$I$	Strom	[A]
-	Spez. Stromdichte	[A g <sup>-1</sup> ]
$M$	Molarität	[mol L <sup>-1</sup> ]
$m$	Molalität	[mol kg <sup>-1</sup> ]
$m$	Masse	[kg]
$m^-$	Masse negative Elektrode	[kg]
$m^+$	Masse positive Elektrode	[kg]
$n_E$	Energetische Effizienz	-
$n_C$	Coulomb'sche Effizienz	-
$P_{SP}$	Spezifische Leistung	[W kg <sup>-1</sup> ]
$p$	Druck	[mbar]
	Relativer Druck	[p/p <sup>0</sup> ]
$Q$	Ladungsmenge	[C]
$R$	Elektrischer Widerstand	[ $\Omega$ ]
$R$	Diffusionsweg Ionen innerhalb der Elektrode	[cm]

---

T	Temperatur	[K], [°C]
t	Zeit	[s]
$t_c$	Ladezeit	[s]
$t_d$	Entladezeit	[s]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[cm <sup>3</sup> ], [ml]
-	Inkrementelles Porenvolumen	[cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums	8,854 * 10 <sup>-12</sup> AsV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>
$\epsilon_r$	Permittivität des Dielektrikums	[AsV <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Viskosität	[Pas]
$\kappa$	Elektrische Leitfähigkeit	[S cm <sup>-1</sup> ]
v	Abtastrate/Vorschubgeschwindigkeit	[mV s <sup>-1</sup> ]
$\omega$	Frequenz	[s <sup>-1</sup> ]

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Ragone Plot verschiedener Energiespeicher. <sup>[9]</sup> .....	1
Abbildung 2 Modelle der elektrischen Doppelschicht nach a) Helmholtz, b) Gouy-Chapman und c) Stern. <sup>[10]</sup> .....	7
Abbildung 3 Vergleich typischer CVs und galvanostatischer Lade-/Entladekurven von elektrochemischen Energiespeichern. <sup>[30]</sup> .....	9
Abbildung 4 Einteilung von verschiedenen Superkondensator-Typen. <sup>[32]</sup> .....	9
Abbildung 5 Verschiedene Arten von Mikroemulsionen: Öl-in-Wasser (links); Wasser-in-Öl (mitte); bikontinuierlich (rechts). <sup>[117]</sup> .....	21
Abbildung 6 Galvanostatisches Zykel-Experiment in 1 M KI; Drei-Elektrodenaufbau; Referenzelektrode: RHE; 0,2 A g <sup>-1</sup> .....	23
Abbildung 7 Verlauf der Potentiale der Elektroden eines symmetrischen (links) und eines Masse balancierten Superkondensators (rechts). <sup>[129]</sup> .....	24
Abbildung 8 Pourbaix-Diagramm von Wasser. <sup>[128]</sup> .....	26
Abbildung 9 Aufbau Messzelle im Labor (links); Einzelne Zellbestandteile ohne Elektroden/Separator (rechts).....	37
Abbildung 10 Lade-/Entladekurven bei verschiedenen spezifischen Strömen; symmetrischer Doppelschichtkondensatoren in 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Fenster oben rechts: Vergrößerung des Bildes: Darstellung der IR-Drops bei 1 - 10 A g <sup>-1</sup> . Fenster mitte: Spez. Stromstärken und berechnete spez. Kapazitäten.....	38
Abbildung 11 Widerstandsmessung der Edelstahlfeder mit einem Multimeter .....	39
Abbildung 12 Links: Durch Löten verbundene Zellbestandteile (Edelstahlstempel, Edelstahlfeder, Edelstahlplättchen); rechts: Vergleich der spez. Kapazitäten eines Superkondensators in 1M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gemessen mit Standardzelle (rot) und gelöteten Komponenten (schwarz) 1. Messung .....	40
Abbildung 13 Wiederholungsversuch Superkondensatorzelle mit gelöteten Zellkomponenten in 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	41
Abbildung 14 Edelstahlstempel mit Federkontaktstift (links); Lade-/Entladeexperimente Zelle mit Federkontaktstift (rechts) in 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
Abbildung 15 Impedanzmessungen Superkondensatorzelle mit vier verschiedenen Zellkonfigurationen, Standardzelle (blau), Federkontaktstift (schwarz), Federkontaktstift + isolierter Edelstahlfeder (rot), Federkontaktstift + Edelstahlfeder (grün) in 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ....	42

---

Abbildung 16 Grüner Niederschlag nach elektrochemischen Experimenten (links); Untersuchung der Beständigkeit der Zellkomponenten in 1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ mittels zyklischer Voltammetrie (20 mV $\text{s}^{-1}$ ).....	43
Abbildung 17 Neues Zelldesign (links); Vergleich beschichteter Edelstahlstempel und Standard-Edelstahlstempel (rechts).....	44
Abbildung 18 Energiedispersive Röntgenspektren (EDX) beschichteter Edelstahlstempel (oben) und Standard-Edelstahlstempel (unten). .....	45
Abbildung 19 Ermittlung des Leerfensters beschichteter (rot) und unbeschichteter (schwarz) Edelstahlstempel in 1M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ mittels CV (2 mV $\text{s}^{-1}$ ). .....	46
Abbildung 20 Ermittlung der maximalen praktischen Zellspannung eines Superkondensators in Standard-Zelle (a) und Zelle mit beschichtetem Edelstahlstempeln (b) in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ mittels galvanostatischer Zykel-Experimente bei 0,2 A $\text{g}^{-1}$ .....	47
Abbildung 21 Impedanzmessungen Superkondensator mit 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in Standardzelle (schwarz) und Zelle mit beschichteten Edelstahlstempeln (rot). .....	48
Abbildung 22 Messzelle einer etablierten Superkondensatorgruppe in Australien (oben); Spez. Kapazitäten von wässrigen Superkondensatoren in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ in den beiden unterschiedlichen Messzellen (unten): Australien (schwarz); am Fraunhofer ICT entwickelte Zelle (rot).....	49
Abbildung 23 CV im Becherglas Drei-Elektrodenaufbau zur Bestimmung des ESW einer Kohlenstoff-Elektrode im Elektrolyten (6 M KOH) bei 2 mV $\text{s}^{-1}$ .....	52
Abbildung 24 Lade-/Entladeexperiment mit 0,2 A $\text{g}^{-1}$ Superkondensatorzelle mit Referenzelektrode in 6 M KOH von 0,6 V bis 1,4 V. .....	53
Abbildung 25 Potentiale der Elektroden (rot: negative Elektrode, schwarz: positive Elektrode) bei verschiedenen Zellspannungen; Blau: Differenz der Potentiale der Einzelelektroden gleich 0V (d.h. Zelle ist entladen); orange: positives und negatives Limit der Elektrode in Elektrolyten, bestimmt aus CV im Becherglas Drei-Elektroden-Versuch. .....	54
Abbildung 26 Coulomb'sche und energetische Effizienz bei verschiedenen Zellspannungen; Superkondensator in 6 M KOH.....	55
Abbildung 27 CVs in Zweielektrodenanordnung in 6 M KOH; Potentialtest mit 2 mV $\text{s}^{-1}$ (a); Belastungsfähigkeit bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten (2- 100 mV $\text{s}^{-1}$ ) (b). .....	57
Abbildung 28 Lade-/Entladekurven eines Superkondensators in 6 M KOH bei versch. spez. Stromdichten (0,1 A $\text{g}^{-1}$ - 10 A $\text{g}^{-1}$ ) mit spez. Kapazitäten, spez. Energie- und Leitungsdichten. .....	58

---

Abbildung 29 Impedanzmessung (Nyquist-Plot) Superkondensator in 6 M KOH bei open circuit potential.....	59
Abbildung 30 Floating-Tests Superkondensator in 6 M KOH bei 1,0 V; 1,2 V; 1,4 V.....	61
Abbildung 31 Stickstoffadsorptions-/Desorptionsisotherme bei 77 K (a) und Porengrößenverteilung (b), berechnet mit der 2D-NLDFT-Methode für Cabot Norit DLC 30 (schwarz) und Iolitec Graphene Nanoplatelets (rot).....	64
Abbildung 32 Lade-/Entladekurven von Aktivkohle (a) und Graphen (b) in wässrigen Superkondensatoren zur Ermittlung der praktischen Zellspannung ( $I = 0,2 \text{ A g}^{-1}$ ).....	66
Abbildung 33 Spez. Kapazitäten Graphen-Materialien in 6 M KOH bei 2 und 50 mV $\text{s}^{-1}$ .....	67
Abbildung 34 Spez. Kapazitäten verschiedener Aktivkohlen in Superkondensatoren bei verschiedenen spez. Stromdichten in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	69
Abbildung 35 Stickstoffadsorptions-/Desorptionsisotherme bei 77 K (a) und Porenzusammensetzung (b), berechnet mit der 2D-NLDFT-Methode für verschiedene Aktivkohle-Materialien. ....	71
Abbildung 36 REM-Aufnahmen der verschiedenen untersuchten Aktivkohle-Pulvern.....	73
Abbildung 37 Spez. Kapazitäten bei versch. Entladeströmen von Superkondensatoren mit verschiedenen Leitadditiven in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . ....	74
Abbildung 38 Variation der Binderkonzentration; a) Zykel-Experimente; b) CV-Experimente in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	76
Abbildung 39 geprimerte Aluminiumfolie mit DLC30-VAE-Beschichtung, biegbar und ausgetanzt (links) Porengrößenverteilung von Elektroden mit verschiedenen Bindersystemen (rechts). <sup>[75]</sup> .....	77
Abbildung 40 Vergleich zwischen klassischen und VAE-Bindematerial in galvanostatischen Lade-Entlade-Tests: Spez. Kapazität vs. Strombelastung in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ bei 1,6 V Zellspannung.....	78
Abbildung 41 Floating-Tests mit YP80F-VAE (a) und YP80F-PTFE (b) in 1 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ bei 1,6 V. ....	79
Abbildung 42 Additive gefertigte Strukturen: nach 3D-Druck (links); nach Pyrolyse (rechts) .	81
Abbildung 43 Adsorptionsisothermen von additiv gefertigten Elektroden nach Pyrolyse.....	82
Abbildung 44 Gasadsorptionsisotherme (oben) und Porengrößenverteilung (unten) von additiv gefertigter Elektrode nach Aktivierung. ....	83

---

Abbildung 45 Raman- und XRD-Spektrum der additiv hergestellten Elektrode nach Pyrolyse und Aktivierung.....	84
Abbildung 46 REM-Bild additiv gefertigte Elektrode nach Pyrolyse und Aktivierung; roter Kreis: Magnetit-Partikel auf Kohlenstoffoberfläche. ....	85
Abbildung 47 CV im Becherglas (Dreielektrodenanordnung; Gegenelektrode: Pt-Netz, Referenzelektrode: RHE) von additiver gefertigter Elektrode in 6 M KOH bei 20 mV s <sup>-1</sup> .....	85
Abbildung 48 Galvanostatische Lade-/Entladekurven (a) bei versch. Spez. Stromdichten und CV-Experimente (rechts) gedruckter Elektroden in Superkondensatorzelle bei verschiedenen Abtastraten (b) in 6 M KOH. ....	87
Abbildung 49 Vergleich konventionelle Elektrode mit gedruckter Elektrode in wässrigen Superkondensator: Nyquist Plot (a) und spez. Kapazitäten (b) in 6 M KOH.....	88
Abbildung 50 CV einer Kohlenstoffelektrode im Becherglas (Drei-Elektrodenaufbau, AE: Kohlenstoffelektrode; GE: Pt-Netz; Ref.: RHE) in 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	91
Abbildung 51 Galvanostatische Lade-/Entladekurven eines Superkondensators in 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zur Bestimmung der praktischen Betriebsspannung (links); Coulomb'sche und energetische Effizienzen des Superkondensators mit 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	92
Abbildung 52 CV (a) und spez. Kapazitäten (b) bei verschiedenen Stromdichten für Variation der Konzentration des Leitsalzes.....	93
Abbildung 53 Spez. Kapazitäten bei verschiedenen Stromdichten und Nyquist-Plot von Superkondensatoren mit 1 M Li <sub>2</sub> -, Na <sub>2</sub> -, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	94
Abbildung 54 Leitfähigkeiten verschiedener molaren Salzkonzentrationen bis zur maximalen Löslichkeit des entsprechenden Salzes.....	95
Abbildung 55 Viskositätsmessungen wässriger Lösungen der getesteten Salze. ....	97
Abbildung 56 CV (bei 2 mV s <sup>-1</sup> ) der untersuchten Elektrolyte im Becherglas mit Referenzelektrode (RHE) und Platinnetz als Gegenelektrode. ....	98
Abbildung 57 Coulomb'scher (schwarz) und energetischer (rot) Wirkungsgrad von Superkondensatoren mit unterschiedlichen untersuchten Elektrolyten, berechnet aus GCD-Experimenten mit 0,1 A g <sup>-1</sup> . ....	99
Abbildung 58 GCD-Experimente des Superkondensators bei 0,2 A g <sup>-1</sup> mit verschiedenen Zellpotentialen. ....	100
Abbildung 59 GCD bei 0,2 A g <sup>-1</sup> ; Potenziale der positiven und negativen Elektroden; praktische Potenzialgrenzen der positiven und negativen Elektrode (orange), ermittelt aus drei Elektrodenmessungen.....	101

---

Abbildung 60 Floating-Tests mit verschiedenen Elektrolyten.....	102
Abbildung 61 Spezifische Kapazitäten aus GCD-Experimenten bei verschiedenen Stromdichten (0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 A g <sup>-1</sup> ). .....	104
Abbildung 62 Zyklische Voltammetrie mit verschiedenen Abtastraten (1-100 mV s <sup>-1</sup> ) von vier verschiedenen Superkondensatorzellen.....	105
Abbildung 63 Nyquist-Spektren für Superkondensatoren, die in verschiedenen Elektrolyten betrieben werden. Der Einschub zeigt den Frequenzbereich von 100 kHz bis 71 mHz.....	106
Abbildung 64 Ragone-Diagramm verschiedener Superkondensatoren mit Elektrolyten auf Ammonium/Natrium-Basis.....	107
Abbildung 65 Galvanostatische Lade-/Entladeexperiment (links) und CV-Experiment (rechts) zur Bestimmung der praktischen Betriebsspannung eines Superkondensators mit 17 m NaClO <sub>4</sub> . .....	109
Abbildung 66 Galvanostatische Zykel-Experimente (2,2 V Zellspannung) von Superkondensator mit 17 m NaClO <sub>4</sub> bei verschiedenen Stromdichten. .....	110
Abbildung 67 Galvanostatische Zykel-Experimente von Superkondensatoren mit 12 m NaNO <sub>3</sub> (a) und 8 m K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (b) bei verschiedenen Stromdichten. ....	111
Abbildung 68 Leitfähigkeiten von Natriumdodecylsulfat-basierten MEs mit KCl bzw. NH <sub>4</sub> Cl als Leitsalz.....	113
Abbildung 69 Zyklische Voltammetrie im Becherglas: Dreielektroden-Versuch zur Ermittlung des ESW von Kohlenstoffelektrode in ME_77_SDS_0,1M_KCl; Ag/AgCl-Referenzelektrode; Gegenelektrode: Pt-Netz; Vorschubgeschwindigkeit 2 mV s <sup>-1</sup> . ....	114
Abbildung 70 CV einer Superkondensatorzelle in ME_77_SDS_0,1_M_KCl im Zwei-Elektrodenaufbau bei 100 mV s <sup>-1</sup> zur Ermittlung der praktischen Betriebsspannung, Erhöhung der Zellspannung von 1,5 V auf 2,7 V in 0,2 V-Schritten.....	115
Abbildung 71 galvanostatische Zykel-Experimente einer Superkondensatorzelle in ME_77_SDS_0,1M_KCl bei verschiedenen spez. Stromdichten. ....	116
Abbildung 72 Floating-Test bei 2,4 V einer Superkondensatorzelle mit ME_77_SDS_0,1M_KCl (a); CV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV s <sup>-1</sup> der in Floating-Tests vermessenen Zelle (b) vor (schwarz) und nach (rot) dem Langzeittest. ....	117
Abbildung 73 Leitfähigkeitsmessung ME_77_SDS mit verschiedenen Leitsalzen.....	118
Abbildung 74 Spez. Kapazitäten bei versch. Stromdichten für Superkondensatoren mit unterschiedlichen Leitsalzen (a) in ME_77_SDS; Ragone Plot für Superkondensatoren mit unterschiedlichen Leitsalzen (b) in ME_77_SDS. ....	119

Abbildung 75 additive gefertigte Elektroden auf Grafit-Folie geklebt (links); fertige Pouch-Zelle (rechts) mit ME_82_SDS_0,1M_KCl. ....	120
Abbildung 76 CV-Experimente additive gefertigte Elektroden mit ME_82_SDS_0,1M_KCl in Pouch-Zelle; Vorschubgeschwindigkeit $100 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	121
Abbildung 77 Ragone Plot, der in der vorliegenden Arbeit behandelten, wässrigen Elektrolyte als Zusammenfassung. ....	127

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich der Eigenschaften von Batterie und Superkondensator. <sup>[10]</sup> .....	2
Tabelle 2 Vergleich von Eigenschaften wässriger, organischer und ionischer Liquide als Elektrolyte in Superkondensatoren. <sup>[85]</sup> .....	16
Tabelle 3 Zusammensetzung Acrylatharz für 3D-Druck.....	36
Tabelle 4 Gasadsorptionsmessungen von Elektroden mit verschiedenen Bindersystemen. .	76
Tabelle 5 Leitfähigkeiten und pH-Werte von 1 M Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	94
Tabelle 6 Äquivalenter Serienwiderstand (ESR) und äquivalenter verteilter Widerstand (EDR) von verschiedenen Elektrolyten.....	107
Tabelle 7 Vergleich von Viskosität und Leitfähigkeit verschiedener „water-in-salt“-Elektrolyte. ....	109
Tabelle 8 Bestandteile der Natriumdodecylsulfat-basierten MEs. .....	114

## Literaturverzeichnis

- [1] Deutscher Wetterdienst, "Wetter und Klima - Deutscher Wetterdienst - Presse - Deutschlandwetter im Jahr 2023", can be found under [https://www.dwd.de/DE/presse/pressemitteilungen/DE/2023/20231229\\_deutschlandwetter\\_jahr2023\\_news.html](https://www.dwd.de/DE/presse/pressemitteilungen/DE/2023/20231229_deutschlandwetter_jahr2023_news.html), abgerufen am 22.02.2024.
- [2] E. Erdmann, J. Bauer, "Wetterrückblick 2023: Das heißeste Jahr aller Zeiten", can be found under <https://www.zeit.de/wissen/umwelt/2024-01/wetterrueckblick-2023-weltweite-temperaturen-extremwetter>, abgerufen am 22.02.2024.
- [3] Deutsches Klima-Konsortium, Deutsche Meteorologische Gesellschaft, Deutscher Wetterdienst, "Was wir heute übers Klima wissen. Basisfakten zum Klimawandel, die in der Wissenschaft umstritten sind", can be found under [https://www.deutsches-klimakonsortium.de/fileadmin/user\\_upload/pdfs/Publikationen\\_DKK/Faktenpapier\\_2023.pdf](https://www.deutsches-klimakonsortium.de/fileadmin/user_upload/pdfs/Publikationen_DKK/Faktenpapier_2023.pdf), abgerufen am 22.02.2024.
- [4] M. C. MacCracken, *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* **2008**, 58, 735.
- [5] P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Rahmenbedingungen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2018**.
- [6] A. G. Olabi, *Energy* **2017**, 136, 1.
- [7] H. Zhao, Q. Wu, S. Hu, H. Xu, C. N. Rasmussen, *Applied Energy* **2015**, 137, 545.
- [8] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, 26, 2219-51, 2283.
- [9] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 2483.
- [10] A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 58, 1189.
- [11] P. Schmidt, R. Barkhausen, A. Hofmann, E. Gervais, J. Heumann, *Critical Materials for Climate Technologies in the EU*, TechRxiv, January **2023**.
- [12] Mordor Intelligence, "Marktgröße und Marktanteil von Superkondensatoren - Hersteller, Prognose & Wachstum", can be found under <https://www.mordorintelligence.com/de/industry-reports/supercapacitors-market>, abgerufen am 27.02.2024.
- [13] Verband der Elektro- und Digitalindustrie, "Faktenblatt\_Batterien\_Wachstum\_End", can be found under

[https://www.zvei.org/fileadmin/user\\_upload/Presse\\_und\\_Medien/Pressebereich/2022-041\\_Batterie\\_PK\\_2022/Faktenblatt\\_Batterien\\_Wachstum\\_End.pdf](https://www.zvei.org/fileadmin/user_upload/Presse_und_Medien/Pressebereich/2022-041_Batterie_PK_2022/Faktenblatt_Batterien_Wachstum_End.pdf), abgerufen am 27.02.2024.

- [14] T. S. Bhat, P. S. Patil, R. B. Rakhi, *Journal of Energy Storage* **2022**, *50*, 104222.
- [15] E. P. Roth, C. J. Orendorff, *Interface magazine* **2012**, *21*, 45.
- [16] M. Ma, Z. Shi, Y. Li, Y. Yang, Y. Zhang, Y. Wu, H. Zhao, E. Xie, *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 4827.
- [17] Q. Gao, *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *38*, 219.
- [18] Deutsche Welle, "Brand auf der "Fremantle Highway" – DW", can be found under <https://www.dw.com/de/brand-auf-autofrachter-fremantle-highway/t-66383932>, abgerufen am 27.02.2024.
- [19] L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, F. Sun, D. G. Dorrell, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *81*, 1868.
- [20] G. Gautham Prasad, N. Shetty, S. Thakur, Rakshitha, K. B. Bommegowda, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2019**, *561*, 12105.
- [21] J. Conder, K. Fic, C. Matei Ghimbeu in *Char and Carbon Materials Derived from Biomass Production, Characterization and Applications*. (Eds.: Joanna Conder, Krzysztof Fic, Camelia Matei Ghimbeu), Elsevier, **2019**, pp. 383–427.
- [22] K. Fic, M. Meller, E. Frackowiak, *Electrochimica Acta* **2014**, *128*, 210.
- [23] E. Frackowiak, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1774.
- [24] D. P. Chatterjee, A. K. Nandi, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9*, 15880.
- [25] S. S. Shah, E. Cevik, M. A. Aziz, T. F. Qahtan, A. Bozkurt, Z. H. Yamani, *Synthetic Metals* **2021**, *277*, 116765.
- [26] P. Forouzandeh, V. Kumaravel, S. C. Pillai, *Catalysts* **2020**, *10*, 969.
- [27] V. Khomenko, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Journal of Power Sources* **2006**, *153*, 183.
- [28] W. Wei, X. Cui, W. Chen, D. G. Ivey, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 1697.
- [29] S. Trasatti, G. Buzzanca, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *29*, A1-A5.
- [30] Y. Jiang, J. Liu, *Energy & Environmental Materials* **2019**, *2*, 30.
- [31] J. Huang, K. Yuan, Y. Chen, *Adv Funct Materials* **2022**, *32*, 2108107.

- [32] M. Yaseen, M. A. K. Khattak, M. Humayun, M. Usman, S. S. Shah, S. Bibi, B. S. U. Hasnain, S. M. Ahmad, A. Khan, N. Shah et al., *Energies* **2021**, *14*, 7779.
- [33] A. Eftekhari, L. Li, Y. Yang, *Journal of Power Sources* **2017**, *347*, 86.
- [34] E. Frackowiak, M. Meller, J. Menzel, D. Gastol, K. Fic, *Faraday discussions* **2014**, *172*, 179.
- [35] M. Şahin, F. Blaabjerg, A. Sangwongwanich, *Energies* **2022**, *15*, 674.
- [36] V. Castiglia, P. Livreri, R. Miceli, F. Pellitteri, G. Schettino, F. Viola in *2019 AEIT International Conference of Electrical and Electronic Technologies for Automotive (AEIT AUTOMOTIVE)*, IEEE, **2019**, pp. 1–5.
- [37] L. Kouchachvili, W. Yaïci, E. Entchev, *Journal of Power Sources* **2018**, *374*, 237.
- [38] Aurecon Group, "Projects | Newcastle Light Rail, Australia", can be found under <https://www.aurecongroup.com/projects/transport/newcastle-light-rail>, abgerufen am 04.03.2024.
- [39] Skeleton Technologies, "Energy storage for bus transportation | Skeleton", can be found under <https://www.skeletontech.com/en/bus>, abgerufen am 04.03.2024.
- [40] P. S. Karthik, A. L. Himaja, S. P. Singh, *Carbon letters* **2014**, *15*, 219.
- [41] H. Xia, Y. Shirley Meng, G. Yuan, C. Cui, L. Lu, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2012**, *15*, A60.
- [42] E. Raymundo-Piñero, V. Khomenko, E. Frackowiak, F. Béguin, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, *152*, A229.
- [43] T. Brousse, D. Bélanger, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2003**, *6*, A244.
- [44] X. Wang, M. Xu, Y. Fu, S. Wang, T. Yang, K. Jiao, *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 701.
- [45] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J.-F. Fauvarque, *Journal of Power Sources* **1999**, *80*, 142.
- [46] D. J. Tarimo, K. O. Oyedotun, N. F. Sylla, A. A. Mirghni, N. M. Ndiaye, N. Manyala, *Journal of Energy Storage* **2022**, *51*, 104378.
- [47] W. Raza, F. Ali, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, S. Kumar, A. Mehmood, E. E. Kwon, *Nano Energy* **2018**, *52*, 441.
- [48] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Aurbach, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 2486.
- [49] L. Eliad, G. Salitra, A. Soffer, D. Aurbach, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 6880.

- [50] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051.
- [51] Z. S. Iro, C. Subramani, S. S. Dash, *International Journal of Electrochemical Science* **2016**, *11*, 10628.
- [52] Y. Guo, J. Qi, Y. Jiang, S. Yang, Z. Wang, H. Xu, *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *80*, 704.
- [53] X. An, G. Xing, J. Wang, Y. Tian, Y. Liu, Q. Wan, *Carbon letters* **2021**, *31*, 667.
- [54] M. Li, S. Zhou, L. Cheng, F. Mo, L. Chen, S. Yu, J. Wei, *Advanced Functional Materials* **2023**, *33*, 2208034.
- [55] T. Gao, Z. Zhou, J. Yu, J. Zhao, G. Wang, D. Cao, B. Ding, Y. Li, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1802578.
- [56] Y. Hancock, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44*, 473001.
- [57] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature materials* **2007**, *6*, 183.
- [58] T. J. Booth, P. Blake, R. R. Nair, Da Jiang, E. W. Hill, U. Bangert, A. Bleloch, M. Gass, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson et al., *Nano letters* **2008**, *8*, 2442.
- [59] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *321*, 385.
- [60] J. Xia, F. Chen, J. Li, N. Tao, *Nature nanotechnology* **2009**, *4*, 505.
- [61] Q. Ke, J. Wang, *Journal of Materomics* **2016**, *2*, 37.
- [62] F. Su, Z.-S. Wu, *Journal of Energy Chemistry* **2021**, *53*, 354.
- [63] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano letters* **2008**, *8*, 3498.
- [64] A. P. Kauling, A. T. Seefeldt, D. P. Pisoni, R. C. Pradeep, R. Bentini, R. V. B. Oliveira, K. S. Novoselov, A. H. Castro Neto, *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1803784.
- [65] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4812.
- [66] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko et al., *Nature Nanotech* **2008**, *3*, 563.
- [67] L. L. Zhang, R. Zhou, X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5983.
- [68] D.-W. Wang, F. Li, J. Zhao, W. Ren, Z.-G. Chen, J. Tan, Z.-S. Wu, I. Gentle, G. Q. Lu, H.-M. Cheng, *ACS nano* **2009**, *3*, 1745.
- [69] J. R. Miller, R. A. Outlaw, B. C. Holloway, *Science (New York, N.Y.)* **2010**, *329*, 1637.
- [70] Y. Yu, Y. Sun, C. Cao, S. Yang, H. Liu, P. Li, P. Huang, W. Song, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 7706.

- [71] P. Ruschhaupt, A. Varzi, S. Passerini, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 763.
- [72] Z. Zhu, S. Tang, J. Yuan, X. Qin, Y. Deng, R. Qu, G. M. Haarberg, *International Journal of Electrochemical Science* **2016**, *11*, 8270.
- [73] Q. Gao, L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 9611.
- [74] Q. Abbas, D. Pajak, E. Frąckowiak, F. Béguin, *Electrochimica Acta* **2014**, *140*, 132.
- [75] N. T. Baltes, J. Heumann, P. M. Rabenecker, J. Tübke, *Chemical Engineering Journal* **2023**, *476*, 146517.
- [76] M. Cornelsen, R. Weber, S. Panglisch, *Emerging Contaminants* **2021**, *7*, 63.
- [77] G. M. Sinclair, S. M. Long, O. A. H. Jones, *Chemosphere* **2020**, *258*, 127340.
- [78] N. Böckenfeld, S. S. Jeong, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, *Journal of Power Sources* **2013**, *221*, 14.
- [79] N. Jäckel, D. Weingarth, A. Schreiber, B. Krüner, M. Zeiger, A. Tolosa, M. Aslan, V. Presser, *Electrochimica Acta* **2016**, *191*, 284.
- [80] D. Weingarth, D. Cericola, F. Mornaghini, T. Hucke, R. Kötz, *Journal of Power Sources* **2014**, *266*, 475.
- [81] M. E. Spahr, D. Goers, A. Leone, S. Stallone, E. Grivei, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 3404.
- [82] H. ZHANG, W. ZHANG, J. CHENG, G. CAO, Y. YANG, *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 1946.
- [83] A. G. Pandolfo, G. J. Wilson, T. D. Huynh, A. F. Hollenkamp, *Fuel Cells* **2010**, *10*, 856.
- [84] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, J. Zhang, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 7484.
- [85] X. Wu, H. Yang, M. Yu, J. Liu, S. Li, *Materials Today Energy* **2021**, *21*, 100739.
- [86] L. Xia, L. Yu, Di Hu, G. Z. Chen, *Materials Chemistry Frontiers* **2017**, *1*, 584.
- [87] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, R. Jose, *Nanoscale advances* **2019**, *1*, 3807.
- [88] N. I. Jalal, R. I. Ibrahim, M. K. Oudah, *Journal of Physics: Conference Series* **2021**, *1973*, 12015.
- [89] P. W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, A. Wokaun, *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4412.

- [90] P. Sharma, V. Kumar, *Journal of Electronic Materials* **2020**, *49*, 3520.
- [91] M. Usha Rani, K. Nanaji, T. N. Rao, A. S. Deshpande, *Journal of Power Sources* **2020**, *471*, 228387.
- [92] Z. Zou, T. Liu, C. Jiang, *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *223*, 16.
- [93] M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho, *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 13082.
- [94] J. Heumann, N. T. M. Baltes, J. Tübke, *ChemElectroChem* **2023**, *10*, e202300355.
- [95] A. Ray, B. Saruhan, *Materials (Basel, Switzerland)* **2021**, *14*, 2942.
- [96] O. Boujibar, F. Ghamouss, A. Ghosh, O. Achak, T. Chafik, *Journal of Power Sources* **2019**, *436*, 226882.
- [97] K. Gajewska, A. Moyseowicz, D. Minta, G. Gryglewicz, *Journal of Material Science* **2023**, *58*, 1721.
- [98] J. Y. Hwang, M. F. El-Kady, M. Li, C.-W. Lin, M. Kowal, X. Han, R. B. Kaner, *Nano Today* **2017**, *15*, 15.
- [99] S. Yu, Y. Li, N. Pan, *RSC Advances* **2014**, *4*, 48758.
- [100] L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin, *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 1275.
- [101] Q. Abbas, P. Ratajczak, P. Babuchowska, A. Le Comte, D. Bélanger, T. Brousse, F. Béguin, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A5148-A5157.
- [102] J. Wojciechowski, Ł. Kolanowski, M. Graś, K. Szubert, A. Bund, K. Fic, G. Lota, *Electrochimica Acta* **2021**, *372*, 137840.
- [103] Q. Abbas, P. Ratajczak, F. Béguin, *Faraday discussions* **2014**, *172*, 199.
- [104] K. Fic, G. Lota, M. Meller, E. Frackowiak, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 5842.
- [105] T. Liang, R. Hou, Q. Dou, H. Zhang, X. Yan, *Adv Funct Materials* **2021**, *31*, 2006749.
- [106] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *350*, 938.
- [107] X. Tian, Q. Zhu, B. Xu, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 2501.
- [108] O. Borodin, L. Suo, M. Gobet, X. Ren, F. Wang, A. Faraone, J. Peng, M. Olguin, M. Schroeder, M. S. Ding et al., *ACS nano* **2017**, *11*, 10462.

- [109] Y.-X. Yao, X. Chen, C. Yan, X.-Q. Zhang, W.-L. Cai, J.-Q. Huang, Q. Zhang, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 4090.
- [110] L. Suo, D. Oh, Y. Lin, Z. Zhuo, O. Borodin, T. Gao, F. Wang, A. Kushima, Z. Wang, H.-C. Kim et al., *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 18670.
- [111] X. Bu, L. Su, Q. Dou, S. Lei, X. Yan, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 7541.
- [112] J. Guo, Y. Ma, K. Zhao, Y. Wang, B. Yang, J. Cui, X. Yan, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 5433.
- [113] A. Tatlisu, Z. Huang, R. Chen, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3899.
- [114] W. Giurlani, L. Sergi, E. Crestini, N. Calisi, F. Poli, F. Soavi, M. Innocenti, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2022**, *26*, 85.
- [115] Q. Dou, S. Lei, D.-W. Wang, Q. Zhang, D. Xiao, H. Guo, A. Wang, H. Yang, Y. Li, S. Shi et al., *Energy & Environmental Science* **2018**, *11*, 3212.
- [116] Q. Dou, Y. Lu, L. Su, X. Zhang, S. Lei, X. Bu, L. Liu, D. Xiao, J. Chen, S. Shi et al., *Energy Storage Materials* **2019**, *23*, 603.
- [117] F. Hughson, *Microemulsion electrolytes for electrochemical energy storage devices*, **2023**, Thesis University of Wellington.
- [118] F. R. Hughson, R. Borah, T. Nann, *Batteries & Supercaps* **2021**, *4*, 1122.
- [119] G. Tartaro, H. Mateos, D. Schirone, R. Angelico, G. Palazzo, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2020**, *10*, 1657.
- [120] S.P. Moulik, A.K. Rakshit, *Journal of Surface Science and Technology* **2006**, *22*, 159.
- [121] L. Hu, T. Zhai, H. Li, Y. Wang, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1118.
- [122] M. Yu, Y. Lu, H. Zheng, X. Lu, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *24*, 3639.
- [123] G. Lota, E. Frackowiak, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 87.
- [124] Q. Gou, S. Zhao, J. Wang, M. Li, J. Xue, *Nano-micro letters* **2020**, *12*, 98.
- [125] L. Chen, H. Bai, Z. Huang, L. Li, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1750.
- [126] W. Li, F. Zhang, Y. Dou, Z. Wu, H. Liu, X. Qian, D. Gu, Y. Xia, B. Tu, D. Zhao, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 382.
- [127] X. Li, Y. Jiang, P. Wang, Y. Mo, W. Lai, Z. Li, R. Yu, Y. Du, X. Zhang, Y. Chen, *New Carbon Materials* **2020**, *35*, 232.

- [128] T. Guo, Di Zhou, L. Pang, S. Sun, T. Zhou, J. Su, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2022**, *18*, e2106360.
- [129] S.-E. Chun, J. F. Whitacre, *Journal of Power Sources* **2013**, *242*, 137.
- [130] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla., *Journal of The Electrochemical Society*, **2013**, *160*, A2064-A2069.
- [131] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, R. Marcilla, *International Journal of Electrochemical Science* **2013**, *8*, 10293.
- [132] E. G. Calvo, N. Rey-Raap, A. Arenillas, J. A. Menéndez, *RSC Adv* **2014**, *4*, 32398.
- [133] E. Taer, F. Febriyanti, Apriwandi, R. Taslim, Agustino, W. Sinta Mustika, *Journal of Physics: Conference Series* **2021**, *1940*, 12033.
- [134] K. Fic, A. Płatek, J. Piwek, J. Menzel, A. Ślesiński, P. Bujewska, P. Galek, E. Frąckowiak, *Energy Storage Materials* **2019**, *22*, 1.
- [135] A. Laheäär, P. Przygocki, Q. Abbas, F. Béguin, *Electrochemistry Communications* **2015**, *60*, 21.
- [136] M. S. El Halimi, F. Poli, N. Mancuso, A. Olivieri, E. J. Mattioli, M. Calvaresi, T. Chafik, A. Zanelli, F. Soavi, *Electrochimica Acta* **2021**, *389*, 138653.
- [137] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 2520.
- [138] P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, *Electrochimica Acta* **2003**, *150*, A292.
- [139] X. Fan, C. Yu, J. Yang, Z. Ling, C. Hu, M. Zhang, J. Qiu, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1401761.
- [140] G. Paasch, K. Kicka, P. Gersdorf, *Electrochimica Acta* **1993**, *18*, 2653.
- [141] Ping Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter, and R. E. White, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 8.
- [142] K. L. van Aken, J. K. McDonough, S. Li, G. Feng, S. M. Chathoth, E. Mamontov, P. F. Fulvio, P. T. Cummings, S. Dai, Y. Gogotsi, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2014**, *26*, 284104.
- [143] P. Ratajczak, K. Jurewicz, P. Skowron, Q. Abbas, F. Béguin, *Electrochimica Acta* **2014**, *130*, 344.
- [144] P. Ratajczak, K. Jurewicz, F. Béguin, *J Appl Electrochem* **2014**, *44*, 475.
- [145] D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y.-P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T.-F. Liu, S. Fordham et al., *Nature communications* **2014**, *5*, 5723.
- [146] T. Krülle, F. Kaulfuß, V. Weihnacht, F. Hofmann, F. Kirsten, *Coatings* **2022**, *12*, 188.

- [147] Q. Abbas, P. Babuchowska, E. Frąckowiak, F. Béguin, *Journal of Power Sources* **2016**, 326, 652.
- [148] K. Fic, Lota Gregorz, Meller Mikolaj, Frackowiak Elzbieta, *Energy and Environmental Science* **2012**, 5, 5842.
- [149] TEAM EDELSTAHL GmbH Co. KG, "Stahl Werkstoff-Nr.: 1.4404 Datenblatt | TEAM EDELSTAHL GmbH", can be found under <https://www.teamedelstahl.de/werkstoffe/1-4404/>, abgerufen am 25.01.2024.
- [150] K. Juodkazis, J. Juodkazytė, R. Vilkauskaitė, V. Jasulaitienė, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, 12, 1469.
- [151] L. Coustan, K. Zaghib, D. Bélanger, *Journal of Power Sources* **2018**, 399, 299.
- [152] P. Przygocki, Q. Abbas, P. Babuchowska, F. Béguin, *Carbon* **2017**, 125, 391.
- [153] J. Wojciechowski, Ł. Kolanowski, A. Bund, G. Lota, *Journal of Power Sources* **2017**, 368, 18.
- [154] J. Hu, Z. Kang, F. Li, X. Huang, *Carbon* **2014**, 67, 221.
- [155] C. Portet, P. Taberna, P. Simon, C. Laberty-Robert, *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 905.
- [156] P. Ratajczak, M. E. Suss, F. Kaasik, F. Béguin, *Energy Storage Materials* **2019**, 16, 126.
- [157] M. Aslan, D. Weingarth, N. Jäckel, J. S. Atchison, I. Grobelsek, V. Presser, *Journal of Power Sources* **2014**, 266, 374.
- [158] P. Galek, A. Slesinski, K. Fic, J. Menzel, *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, 9, 8644.
- [159] M. Aslan, D. Weingarth, P. Herbeck-Engel, I. Grobelsek, V. Presser, *Journal of Power Sources* **2015**, 279, 323.
- [160] T. Brousse, D. Bélanger, J. W. Long, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, 162, A5185-A5189.
- [161] X. Du, P. Guo, H. Song, X. Chen, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 4812.
- [162] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S. Passerini, *Journal of Power Sources* **2007**, 165, 922.
- [163] P. Ruschhaupt, S. Pohlmann, A. Varzi, S. Passerini, *Batteries & Supercaps* **2020**, 3, 698.
- [164] J. Conder, K. Fic, C. Matei Ghimbeu (Eds.) *Char and Carbon Materials Derived from Biomass Production, Characterization and Applications.*, Elsevier, **2019**, 383.
- [165] J. Pedro Aguiar dos Santos, F. Cesar Rufino, J. I. Yutaka Ota, R. C. Fernandes, R. Vicentini, C. J. Pagan, L. Da Moraes Silva, H. Zanin, *Journal of Energy Chemistry* **2023**, 80, 265.

- [166] J. Piwek, A. Platek, K. Fic, E. Frackowiak, *Electrochimica Acta* **2016**, 215, 179.
- [167] P. Galek, E. Frackowiak, K. Fic, *Electrochimica Acta* **2020**, 334, 135572.
- [168] A. Slesinski, K. Fic, E. Frackowiak in *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, **2018**, 72, 247.
- [169] J. Piwek, A. Platek, E. Frackowiak, K. Fic, *Journal of Power Sources* **2019**, 438, 227029.
- [170] G. Wang, H. Wang, X. Lu, Y. Ling, M. Yu, T. Zhai, Y. Tong, Y. Li, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, 26, 2676-82, 2615.
- [171] Z. Chen, X. Wang, Z. Ding, Q. Wei, Z. Wang, X. Yang, J. Qiu, *ChemSusChem* **2019**, 12, 5099.
- [172] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1902007.
- [173] C. Xu, H. Du, B. Li, F. Kang, Y. Zeng, *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, 156, A435.
- [174] X. Sun, X. Zhang, H. Zhang, D. Zhang, Y. Ma, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, 16, 2597.
- [175] J.-P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 471, 126.
- [176] Maxwell Technologies®, Boostcap®, Energy storage Moduls, Life Duration Estimation **2007**, 1012839.
- [177] D. Weingarth, A. Foelske-Schmitz, R. Kötz, *Journal of Power Sources* **2013**, 225, 84.
- [178] K. S. Nielsen, S. Clayton, P. C. Stern, T. Dietz, S. Capstick, L. Whitmarsh, *The American psychologist* **2021**, 76, 130.
- [179] A. Brandt, P. Isken, A. Lex-Balducci, A. Balducci, *Journal of Power Sources* **2012**, 204, 213.
- [180] A. Krause, A. Balducci, *Electrochemistry Communications* **2011**, 13, 814.
- [181] S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim, J. H. Lee, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 767.
- [182] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* **2006**, 157, 11.
- [183] E. Raymundo-Piñero, F. Leroux, F. Béguin, *Advanced Materials* **2006**, 18, 1877.
- [184] K. Fic, S. Sr, P. Galek, J. Menzel, A. Platek-Mielczarek, *Fundamentals and implication of PZC determination for activated carbons in aqueous electrolytes*, **2023**.

- [185] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, *Nature materials* **2015**, *14*, 271.
- [186] A. L. Ivanovskii, *Russian Chemical Reviews* **2012**, *81*, 571.
- [187] J. Chen, C. Li, G. Shi, *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4*, 1244.
- [188] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 9524.
- [189] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 13103.
- [190] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1113.
- [191] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, Ga., **1997**.
- [192] Y. Liu, Q. Liu, X. Zhou, X. Liu, M. Li, Z. Liu, A. Ying, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *445*, 136726.
- [193] G. Lv, X. Dai, Y. Qiao, Q. Tan, Y. Liu, Y. Chen, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *448*, 137660.
- [194] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2014**, *195*, 145.
- [195] S. F. Parker, V. Leich, J. Hönig, P. W. Albers, *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 1060.
- [196] P. W. Albers, V. Leich, A. J. Ramirez-Cuesta, Y. Cheng, J. Hönig, S. F. Parker, *Materials Advances* **2022**, *3*, 2810.
- [197] Y. Huang, J. Liang, Y. Chen, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *8*, 1805.
- [198] L. W. Le Fevre, J. Cao, I. A. Kinloch, A. J. Forsyth, R. A. W. Dryfe, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 418.
- [199] P. Babuchowska, F. Béguin, *ECS Meeting Abstract* **2016**, MA2016-02, 1026.
- [200] A. S. Ermakova, A. V. Popova, M. Y. Chayka, T. A. Kravchenko, *Russian Journal of Electrochemistry* **2017**, *53*, 608.
- [201] P. Kleszyk, P. Ratajczak, P. Skowron, J. Jagiello, Q. Abbas, E. Frąckowiak, F. Béguin, *Carbon* **2015**, *81*, 148.
- [202] N. Jäckel, D. Weingarth, M. Zeiger, M. Aslan, I. Grobelsek, V. Presser, *Journal of Power Sources* **2014**, *272*, 1122.
- [203] P. Azaïs, L. Duclaux, P. Florian, D. Massiot, M.-A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, J.-P. Peres, C. Jehoulet, F. Béguin, *Journal of Power Sources* **2007**, *171*, 1046.

- [204] V. Ruiz, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, 37, 717.
- [205] B. Dyatkin, V. Presser, M. Heon, M. R. Lukatskaya, M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *ChemSusChem* **2013**, 6, 2269.
- [206] L. Chen, H. Li, H. Yoshitake, L. Qi, N. Gu, H. Wang, *Electrochimica Acta* **2015**, 157, 333.
- [207] B. Cardenas-Benitez, C. Eschenbaum, D. Mager, J. G. Korvink, M. J. Madou, U. Lemmer, I. de Leon, S. O. Martinez-Chapa, *Microsystems & nanoengineering* **2019**, 5, 38.
- [208] A. Platek-Mielczarek, J. Conder, K. Fic, C. M. Ghimbeu, *Journal of Power Sources* **2022**, 542, 231714.
- [209] P. Blyweert, V. Nicolas, V. Fierro, A. Celzard, *Carbon* **2021**, 183, 449.
- [210] H. Steldinger, A. Esposito, K. Brunnengräber, J. Gläsel, B. J. M. Etzold, *Advanced Science (Weinheim, Baden-Wurttemberg, Germany)* **2019**, 6, 1901340.
- [211] K. Narita, M. A. Citrin, H. Yang, X. Xia, J. R. Greer, *Advanced Energy Materials* **2021**, 11, 2002637.
- [212] P. Kokmat, P. Surinlert, A. Ruammaitree, *ACS omega* **2023**, 8, 4010.
- [213] R. Liu, S. I. Cho, S. B. Lee, *Nanotechnology* **2008**, 19, 215710.
- [214] K. Fic, M. Meller, J. Menzel, E. Frackowiak, *Electrochimica Acta* **2016**, 206, 496.
- [215] S. Liu, R. Klukas, T. Porada, K. Furda, A. M. Fernández, A. Balducci, *Journal of Power Sources* **2022**, 541, 231657.
- [216] S. Liu, T. Stettner, R. Klukas, T. Porada, K. Furda, A. M. Fernández, A. Balducci, *ChemElectroChem* **2022**, 9, e202200711.
- [217] Z. Tian, W. Deng, X. Wang, C. Liu, C. Li, J. Chen, M. Xue, R. Li, F. Pan, *Functional Materials Letters* **2017**, 10, 1750081.
- [218] A. Balducci, *Journal of Power Sources* **2016**, 326, 534.
- [219] A. L. Horvath, *Handbook of aqueous electrolyte solutions. Physical properties, estimation and correlation methods*, Ellis Horwood, Chichester, **1985**.
- [220] S. G. Krishnan, H. D. Pham, C. Padwal, H. Weerathunga, X. Wang, K. Mahale, D. Dubal, *Journal of Power Sources* **2023**, 570, 232994.
- [221] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J. W. Long, W. Sugimoto, *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164, A1487-A1488.
- [222] Paul Kreczanik, Christian Martin, Pascal Venet, Guy Clerc, Gerard Rojat, Younes Zitouni, *13th European Conference on Power Electronics and Applications* **2009**, 1.

- [223] R. German, A. Sari, P. Venet, Y. Zitouni, O. Briat, J.-M. Vinassa in *2014 IEEE 23rd International Symposium Istanbul*, **2014**, 1773.
- [224] B.-A. Mei, O. Munteşari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, *The journal of Physical Chemistry C* **2018**, 122, 194.
- [225] K. L. van Aken, J. K. McDonough, S. Li, G. Feng, S. M. Chathoth, E. Mamontov, P. F. Fulvio, P. T. Cummings, S. Dai, Y. Gogotsi, *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2014**, 26, 284104.
- [226] P. Lannelongue, R. Bouchal, E. Mourad, C. Bodin, M. Olarte, S. Le Vot, F. Favier, O. Fontaine, *Journal of The Electrochemistry Society* **2018**, 165, A657-A663.
- [227] J. Peng, N. M. Cantillo, K. M. Nelms, L. S. Roberts, G. Goenaga, A. Imel, B. A. Barth, M. Dadmun, L. Heroux, D. G. Hayes et al., *ACS applied materials & interfaces* **2020**, 12, 40213.
- [228] Mortimer Charles e., *Chemie*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2010**.
- [229] J. Jiang, B. Liu, G. Liu, D. Qian, C. Yang, J. Li, *Electrochimica Acta* **2018**, 274, 121.
- [230] N. K. Thangavel, K. Mahankali, Y. Ding, L. Arava, *ECS Meeting Abstract* **2018**, MA2018-01, 148.

## Publikationsliste

Verschiedene Themen der vorliegenden Arbeit wurden in Publikationen, Posterbeiträgen und Vorträgen veröffentlicht.

### Veröffentlichung als Erstautor

1. „Ammonium and tartrate salts as alternatives to neutral aqueous electrolytes for supercapacitors.”  
J. Heumann, N. Baltes, J. Tübke  
ChemElectroChem, **2023**, 10, e202300355  
DOI: 10.1002/celc.202300355
2. „Additive manufactured electrodes for aqueous supercapacitors”  
J. Heumann, D. Müller, S. Geiger, N. Baltes, A. Poyzoidis, P. Schultz, J. Tübke  
Batteries and Supercaps, **2024**, (under review)

### Veröffentlichung als Co-Autor

1. „Vinyl acetate-ethylene as a potential alternative to fluorine free binders in supercapacitors.”  
N.T.M. Baltes, J. Heumann, P.M. Rabenecker, J. Tübke  
Chemical Engineering Journal, **2023**, 476, 146517  
DOI: 10.1016/j.cej.2023.146517
2. “Critical Materials for Climate Technologies in the EU”  
P. Schmidt, R. Barkhausen, A. Hofmann, E. Gervais, J. Heumann  
TechRxiv, January 23, **2023**  
DOI: <https://doi.org/10.36227/techrxiv.21909168.v1> (nicht peer-reviewed)

### Vorträge und Posterbeiträge

1. Vortrag: “Keep it simple: Investigation of supercapacitor materials for industrial applications”  
1st German-French Summer Workshop on High Power Devices, 14.-17.09. **2020**, Jena, Deutschland.
2. Poster: “Investigation of commercially available materials for industrial application in supercapacitors”

7<sup>th</sup> International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors, 11.-15.07.2022, Bologna, Italien.

3. Poster: „Ammonium and tartrate salts as alternatives to neutral aqueous electrolytes for supercapacitors“  
8<sup>th</sup> International Symposium on enhanced Electrochemical Capacitors Workshop, 08.-12.07.2024, Vitoria-Gasteiz, Spanien.
4. Poster: „Additive manufactured electrodes for water-based supercapacitors“  
8<sup>th</sup> International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors, 08.-12.07.2024, Vitoria-Gasteiz, Spanien.
5. Vortrag: “Additiv gefertigte Elektroden für wässrige Elektrolyte“  
Batterieforum Deutschland, 21.-23.01.2025, Berlin, Deutschland.
6. Poster: “Additive manufactured electrodes for water-based supercapacitors“  
Batterieforum Deutschland, 21.-23.01.2025, Berlin, Deutschland.

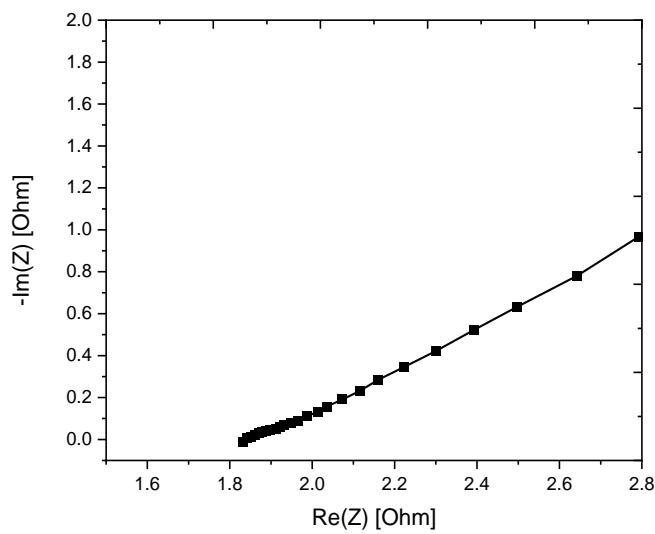
## Betreute Abschluss- und Studienarbeiten

Während der vorliegenden Arbeit wurden keine Abschlussarbeiten betreut.

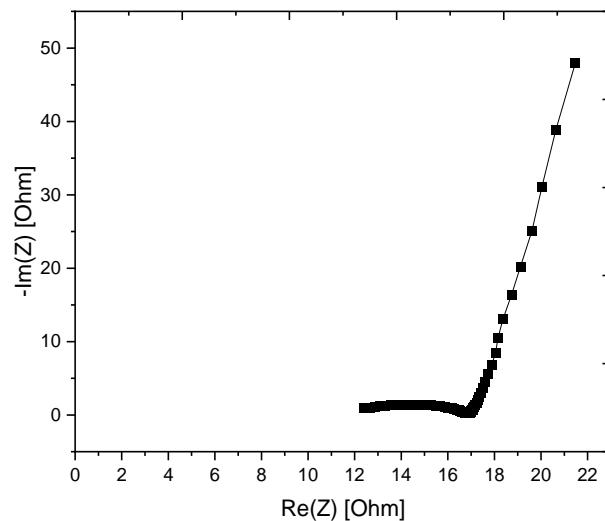
# Anhang

Anhang 1 Zusammenfassung verschiedener in der Literatur verwendeter Elektrolyte<sup>[94]</sup>

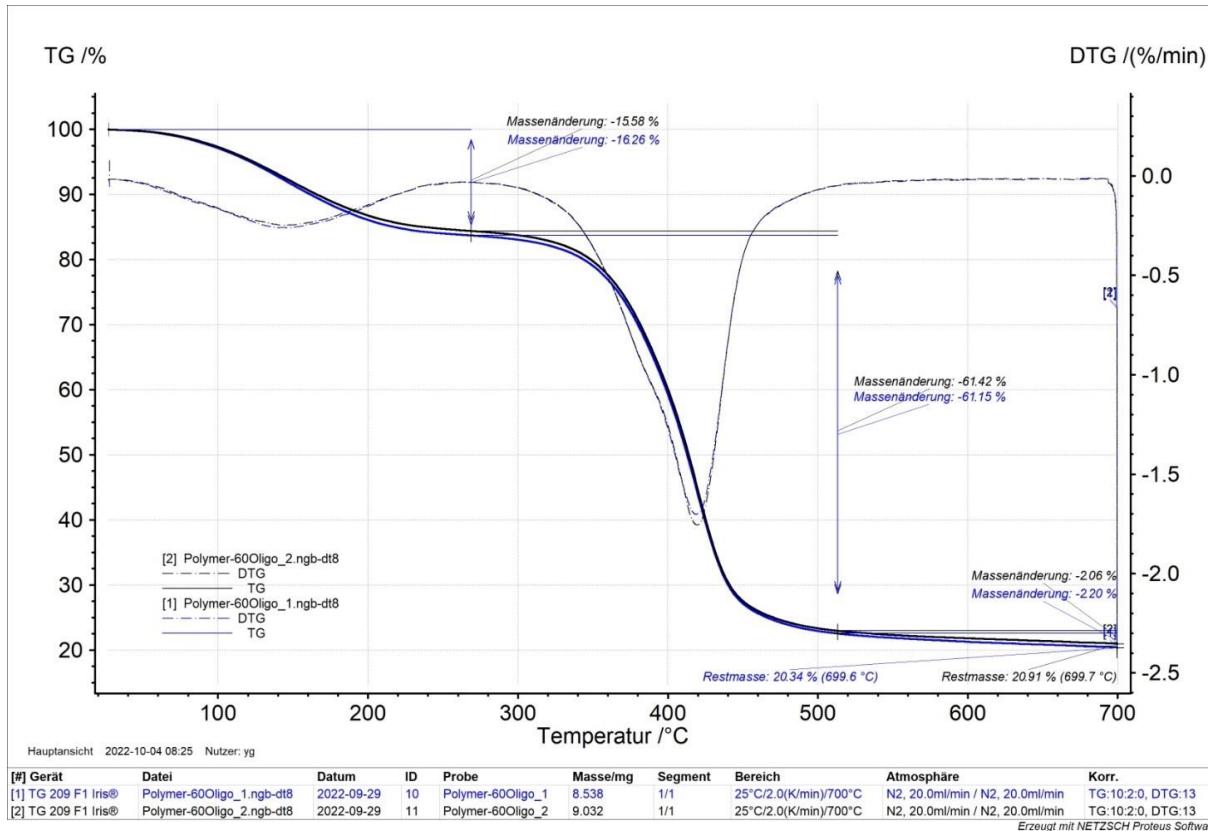
Salt	Concentration	Cell Voltage [V]	Energy density [Wh kg <sup>-1</sup> ]	Costs [€ kg <sup>-1</sup> ]	Ref
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M	0.8	2.5	64	[214]
KOH	6 M	1.0	5.4	39.5	[100]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 M	1.6	10.0	91	[100]
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 M	1.8	18.43	292	[229]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1 M	1.6	7.69	31.5	[94]
NaNO <sub>3</sub>	12 m	2.0	20.5	24.5	[112]
LiNO <sub>3</sub>	5 M	1.8	21.16	202	[229]
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	8 m	1.6	8.8	74.6	[112]
NaClO <sub>4</sub>	17 m	2.3	23.7	313	[111]
HCOOK	14 m	1.7	10.6	77.9	[215]
CsOAc	6.4 m	1.6	7.8	1860	[216]
KOAc	27 m	1.8	8.3	72.9	[112]
Na <sub>2</sub> (O <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )	1 M	1.6 V	6.38	85.9	[94]
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (O <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> )	1 M	1.6 V	7.34	239	[94]
LiTFSI	21 m	2.9	12.5	1708	[230]
TEABF <sub>4</sub> (org)	0.7 M in AND	3.75	26.7	2750	[179]
Pyr <sub>14</sub> TFSI (org)	1 M in PC	3.5	19.2	3990	[180]
EMIM-BF <sub>4</sub> (IL)	-	3.5	82.93	1050	[96]



Anhang 2 Impedanz-Messung Superkondensatorzelle mit Edelstahlstempel und Edelstahlfeder in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



Anhang 3 Impedanz-Messung Superkondensatorzelle in Vergleichszelle Australien in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

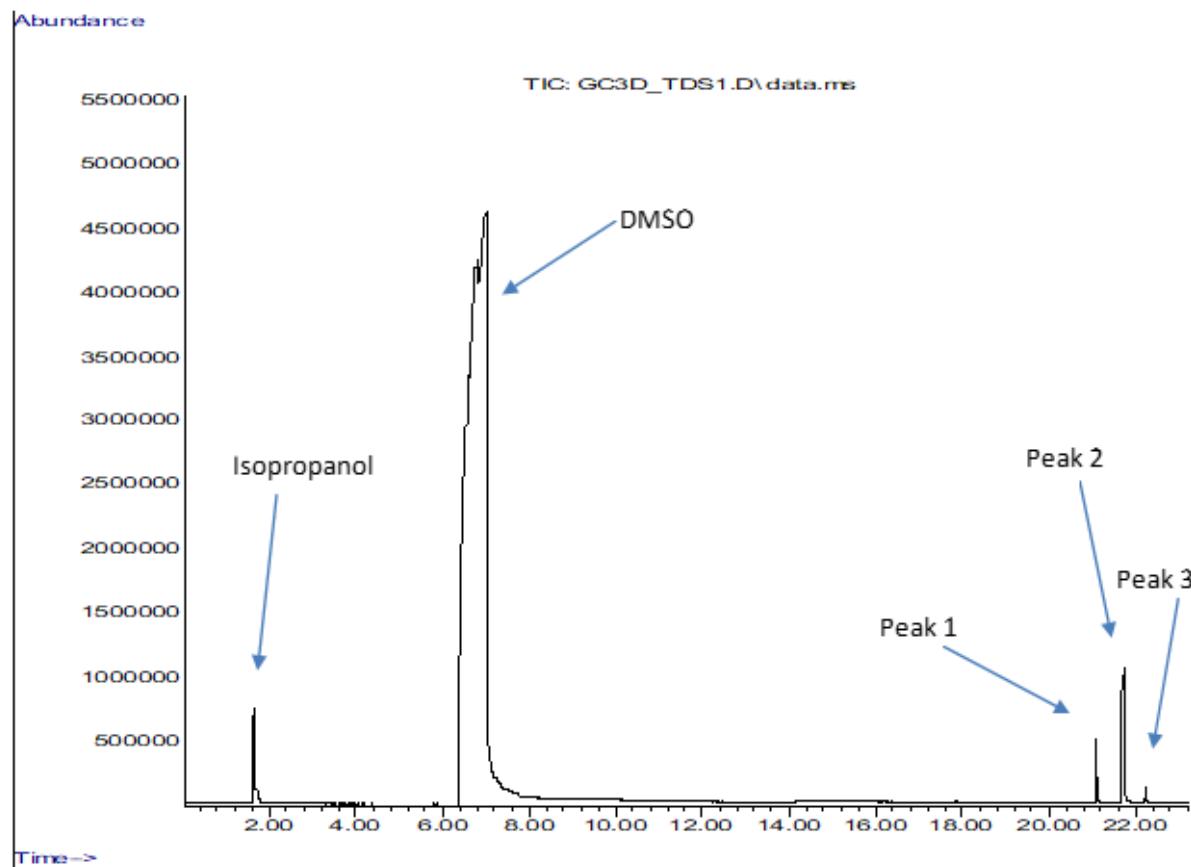


#### Anhang 4 TGA-Analyse gedruckte Elektrode.

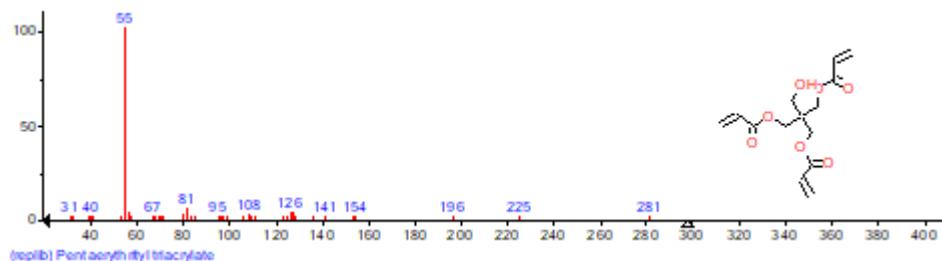
Ein Massenverlusten von ca. 16 % ist bis zu einer Temperatur von 270 °C zu erkennen. Ferner ist die Hauptzersetzungsstufe zwischen 260 – 510 °C erkennbar, mit einer leichten Schulter zwischen 350 – 400 °C. Nach Erreichen der Endtemperatur von 700 °C betrug die Restmasse ca. 20 %.

## Anhang 5 Pyrolyse GC-MS gedruckte Elektroden.

### Thermodesorptions-(TDS)-Stufe 1 bis 220°C:



### *Zuordnung der Peaks:*



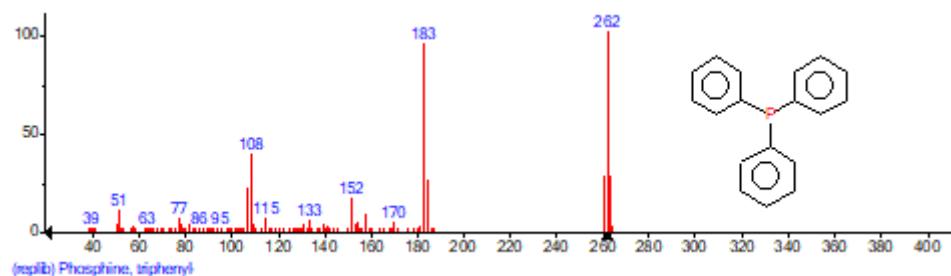
### **Peak 1:**

## Pentaerythrityl triacrylat

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$

CAS: 3524-68-3

Wahrscheinlichkeit: 85.1%

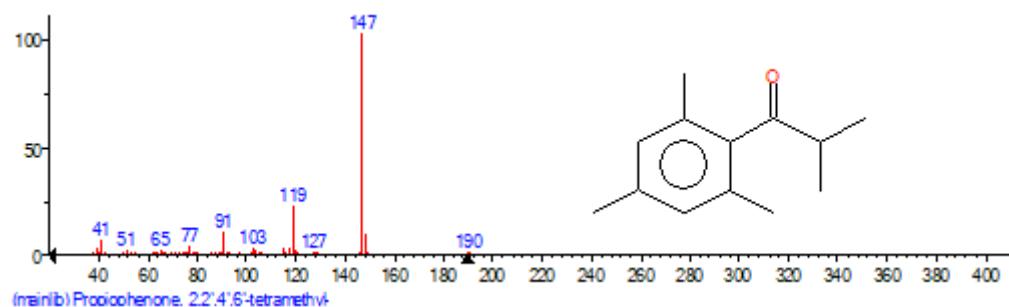
**Peak 2:**

Phosphine, triphenyl

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>P

CAS: 603-35-0

Wahrscheinlichkeit: 92,7%

**Peak 3:**

Propiophenone, 2,2',4',6'-tetramethyl

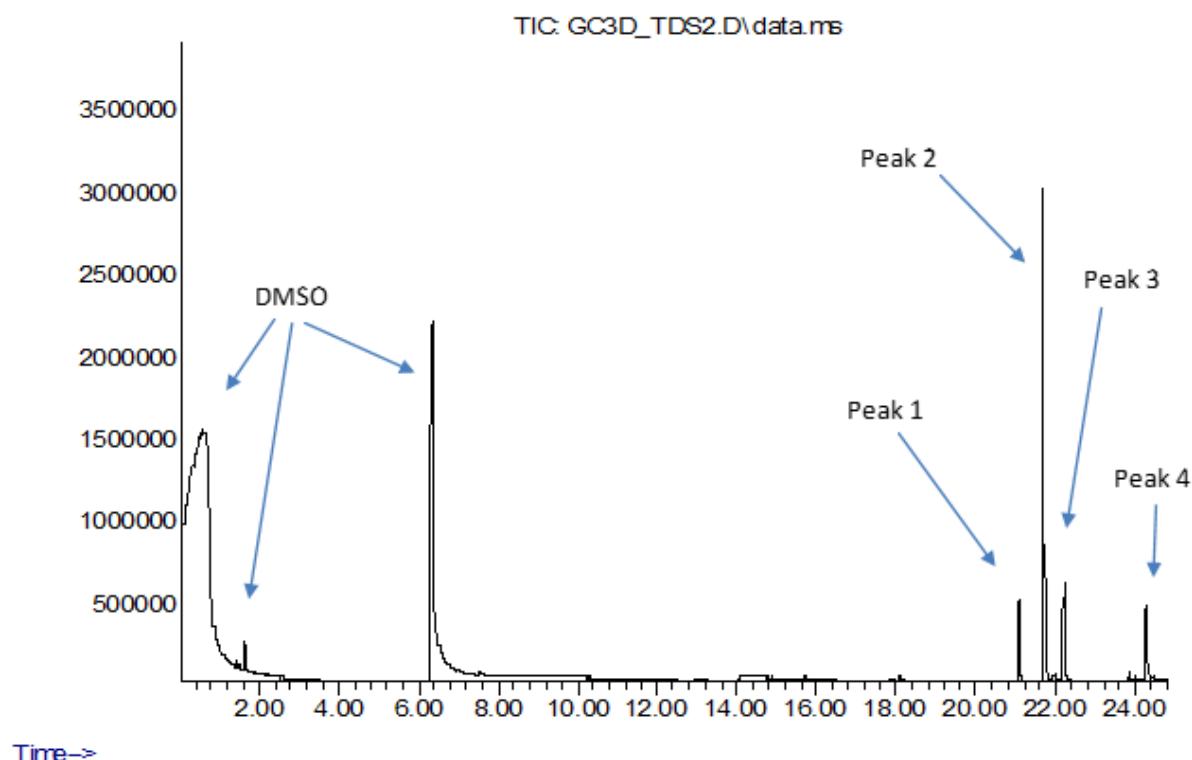
C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O

CAS: 2040-22-4

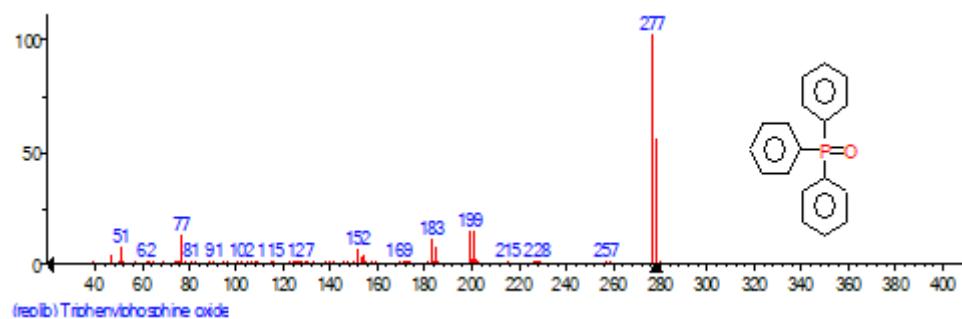
Wahrscheinlichkeit: 87%

**TDS 2 bis 370°C:**

Abundance



Zuordnung der Peaks:

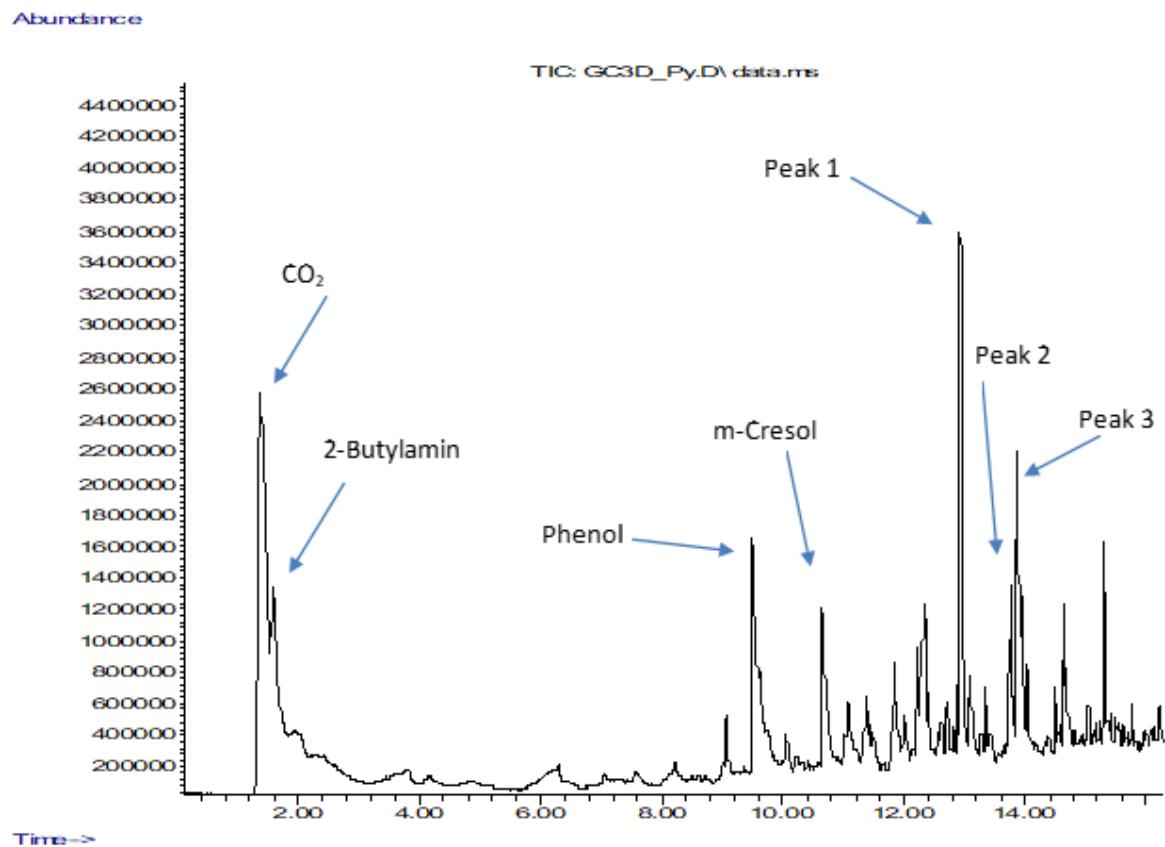
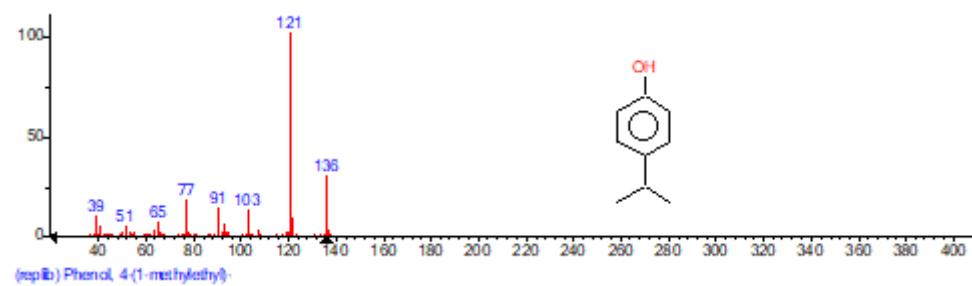
**Peak 1-3** wie bei TDS-Stufe 1**Peak 4:**

Triphenylphosphine oxide

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>OP

CAS: 791-28-6

Wahrscheinlichkeit: 91,4%

**Pyrolyse bei 500°C:****Zuordnung der Peaks:****Peak 1:**

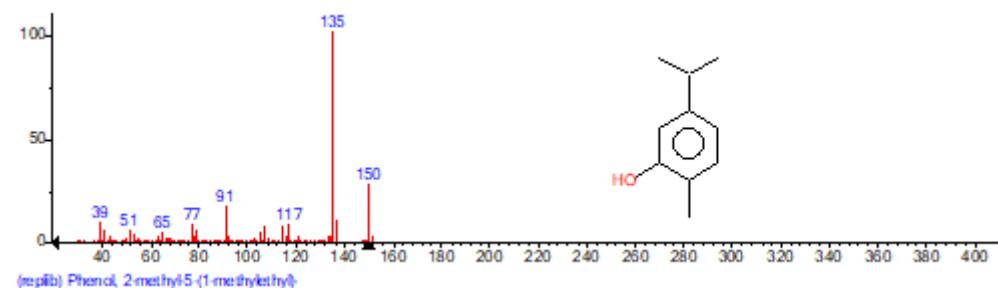
P-Isopropylphenol

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O

CAS: 99-89-8

Wahrscheinlichkeit: 92,2%

**Peak 2:**



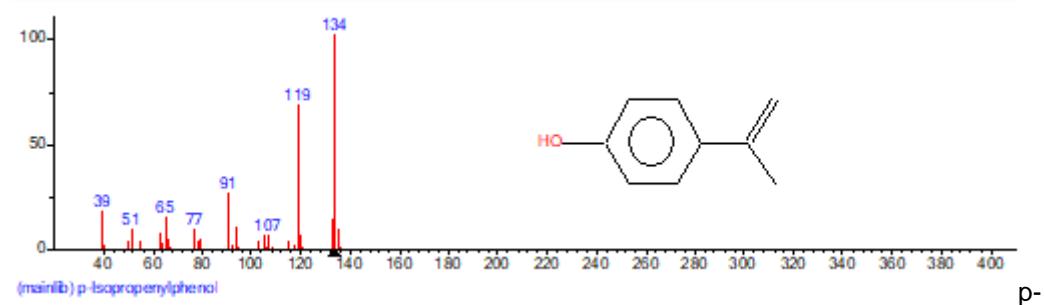
Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O

CAS: 499-75-2

Wahrscheinlichkeit: 87,4%

**Peak 3:**



Isopropenylphenol

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O

CAS: 4286-23-1