

Abschlussbericht Teilprojekt 2

Nanostrukturierte Zellkomponenten für reversible Energiespeicher mit verbesserter Lebensdauer (Superkondensatoren)

Projektverbund

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

Auftraggeber

Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz
Rosenkavalierplatz 2
81925 München

Projektnehmer

Ostbayerische Technische Hochschule (OTH)
Prof. Dr. Peter Kurzweil
Fakultät MBUT
Kaiser-Wilhelm-Ring 23
92224 Amberg

Berichtszeitraum:

1. September 2013 bis 31. August 2016



Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Abkürzungen	4
1 Zusammenfassung	5
2 Einleitung, Aufgabenstellung und Projektinhalte	6
3 Nanomaterialien	8
3.1 Kohlenstoffbasierte Materialien für Energiespeicher	8
3.2 Kohlenstoff aus Carbidvorstufen	9
3.2.1 Stand der Technik	9
3.2.2 Elektrodenherstellung	11
3.2.3 Optimierung des Binderanteils	13
3.2.4 Notwendigkeit von Leitruß	14
3.2.5 Einfluss der Partikelgröße	14
3.2.6 Vergleich von CDC und Aktivkohle	15
3.2.7 Alterungsstabilität von CDC-Material	15
3.3 Elektrolytische Formierung von Kohlenstoff	17
3.3.1 Elektrolytische Formierung	17
3.3.2 Grafitoxid als Modellsubstanz	19
3.3.3 Heißverpresste Elektroden	20
3.4 Grafit als Referenzsystem	21
3.5 Laserstrukturierte Metalloxide	24
3.5.1 Thermolytisches Screening von Metallsalzen	24
3.5.2 Laserthermolyse von Metallsalzen	26
4 Elektrolytssystem	28
4.1 Stand der Technik	28
4.2 Thermische Alterung	30
4.2.1 Asymmetrische Leitsalze	30
4.2.2 Thermische Zersetzungsprodukte im Langzeittest	31
4.2.3 Stabilisierte Elektrolyte	33
4.3 Elektrochemische Alterung	34
4.3.1 Elektrochemische Stabilität von quartären Ammoniumsalzen	34
4.3.2 Analyse von Elektrolyserückständen	36
4.3.3 Elektrolyse in Acetonitril	38
4.3.4 Elektrolyse in Propylencarbonat mit Spuren von Acetonitril	40

4.4	Mechanistische Folgerungen für Alterungsvorgänge.....	41
4.4.1	Thermische Zersetzungsprodukte.....	41
4.4.2	Elektrochemische Zersetzungsprodukte durch Modellelektrolyse	42
5	Alterungsstudien an Bauteilen	44
5.1	Stand der Technik.....	44
5.2	Beschleunigte thermische Alterung.....	44
5.3	Elektrochemische Alterung (Überspannungstest).....	47
5.4	Chemische Analytik an Ausfallteilen.....	49
5.4.1	Allgemeine Beobachtungen	49
5.4.2	Alterungsprodukte in Kondensatoren der zweiten Generation.....	49
5.4.3	Röntgenografische Analyse fester Rückstände.....	52
6	Toxikologische Studie an Nanomaterialien	52
7	Fazit und Ausblick	53
8	Literatur	53

Formelzeichen und Abkürzungen

BET	Spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller
BF_4^-	Tetrafluoroborat-Anion
C	Kapazität (F)
CDC	carbide-derived carbon
CMC	Carboxymethylcellulose
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Et_4N^+	Tetraethylammonium-Kation
F g^{-1}	Farad pro Gramm Aktivmaterial
f	Frequenz (Hz)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatografie
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektrometrie-Kopplung
nm	Nanometer: $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$
PTFE	Polytetrafluorethylen
R	Widerstand (Ω)
SBR	Styrol-Butadien-Synthesekautschuk
TDS-GC-MS	Thermodesorptions-Gaschromatografie-Massenspektrometrie-Kopplung
TEMA	Triethylmethylammonium
TEA	Tetraethylammoniumion
TiC	Titancarbid
U	elektrische Spannung (V)
XRD	Röntgendiffraktion
Z	Impedanz (Ω)
ϵ_r	relative Permittivität, früher: Dielektrizitätskonstante
$\omega = 2\pi f$	Kreisfrequenz (s^{-1})

1 Zusammenfassung

Das Projekt liefert Einsichten in die Alterungsphänomene in Superkondensatoren unter thermischer Beanspruchung und Spannungsüberlast. Modellstudien und Langzeitversuche an Elektrodenmaterialien, Elektrolytsystemen und Bauteilen geben Hinweise zur Verbesserungen heutiger nanobasierter Komponenten für die Energiespeicherung.

1. **Nanomaterialien.** Als aussichtsreiche Aktivmaterialien für Superkondensatoren der Generation nach Aktivkohle wurden carbidische Nanopartikel (CDC) und Grafitoxid, sowie die elektrolytische Formierung von Aktivkohleschichten untersucht. Erstmals durch Laserthermolyse aus salzartigen Vorstufen wurden nanopartikuläre Metalloxidhydrate gewonnen. Für die Elektrodenfertigung und die Anwendung bei erhöhten Temperaturen stellte sich das Bindersystem als kritische Komponente heraus.
2. **Langzeitversuche** an Superkondensatoren zeigten die schleichende Zerstörung der polymergebundenen Kompositelektroden. Als Qualitätskriterium für die praktische Beurteilung der Alterung wurden Anomalien der Strom-Spannungs-Kurve identifiziert. Für die Alterung als Gesamtbild sind thermische und elektrochemische Beiträge durch Überhitzung und Überspannung unterscheidbar.
3. **Messmethoden.** Zur reproduzierbaren Kapazitätsbestimmung wurde eine voltammetrische Methode entwickelt, die eine Unterscheidung der nutzbaren Kapazität von parasitären Restladungen, Kontaktierungsproblemen und Alterungsphänomenen erlaubt. Als Frühindikator für die Abschätzung der Lebensdauer eignet sich der Anstieg der relativen Zeitkonstante $\tau/\tau_0 = RC/(R_0C_0)$ aus Innenwiderstand R und Kapazität C des gealterten Bauteils gegenüber dem Neuzustand 0 . Die entwickelten Messverfahren und Alterungsindikatoren wurden in ein industrielles Qualitätssicherungsprogramm bei einem Kondensatoranwender transferiert.
4. **Analytik von Alterungsprodukten.** Typische Alterungsprodukte und Degradationsmechanismen, die im Langzeitbetrieb technischer Superkondensatoren unter bestimmungsgemäßen und außergewöhnlichen Betriebszuständen auftreten, wurden instrumentell-analytisch aufgeklärt. Elektrolytsysteme auf Basis quartärer Ammoniumsalze altern durch Freisetzung von Trialkylaminen (*Hofmann*-Eliminierung).
5. **Elektrolytsystem.** Die Langzeitversuche an Superkondensatoren unter thermischer Beanspruchung und Spannungsüberlast zeigten Schwachstellen konventioneller Elektrolytsysteme auf, die durch kommerzielle Stabilisatoren nicht beseitigt werden.

Publikationen während der Projektlaufzeit

1. P. Kurzweil, A. Hildebrand, M. Weiß, Accelerated Life Testing of Double-Layer Capacitors: Reliability and Safety under Excess Voltage and Temperature, *ChemElectroChem* 2(1) (2015) 150–159.
2. P. Kurzweil, B. Frenzel, A. Hildebrand, Voltage-dependent capacitance, aging effects and failure indicators of double-layer capacitors during life testing, *ChemElectroChem* 2(1) (2015) 160-170.

3. P. Kurzweil, *Electrochemical double-layer capacitors*, Ch. 19, In: *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* (Eds.: P. T. Moseley, J. Garche), Elsevier, Amsterdam, 2015, pp. 346-407.
4. P. Kurzweil, Langzeitstabilität elektrochemischer Speicher unter thermischer Überlast und hoher Spannung: TGA-IR-Studie an Elektrolytsystemen, S. 54-58, In: *Forschungsbericht 2015*, OTH Amberg-Weiden.
5. P. Kurzweil, O. K. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher*, Springer Vieweg, Wiesbaden 2015. Kap. 2: Doppelschichtkondensatoren, S. 23–156.

2 Einleitung, Aufgabenstellung und Projektinhalte

Ziel des Vorhabens

Die Entwicklung der Märkte für die Kurzzeitspeicherung von Energieüberhängen stellt neue Herausforderungen an größere und leistungsfähige Energiespeicher für mobile und stationäre Anwendungen. Die Entwicklung von Superkondensatoren fokussierte sich in den letzten Jahren vorrangig auf die Erzielung hoher Kapazitäten; die chemischen Prozesse der Degradation in Elektrolyt, Elektroden, Separatoren und Gehäusekomponenten bleiben weitgehend unverstanden. Dieses anwendungsnahe Projekt betrachtet das Alterungsverhalten von Bauteilen und Materialien unter gewöhnlichen und außergewöhnlichen Betriebszuständen. Insbesondere geht es um die Aufklärung der chemisch-technologischen Prozesse in Superkondensatoren, die zur schleichenden Alterung durch Kapazitätsverlust und Widerstandszunahme führen. Ursächlich ist die Degradation des polymergebundenen Verbunds aus porösen Kohlenstoffpartikeln auf dem metallischen Stromkollektor, sowie die Zersetzung des Elektrolytsystems durch erhöhte Temperaturen und Überspannungen.

Projektinhalte

Mittelfristige Verbesserungsansätze für praktische Bauteile ergeben sich durch (1) neuartige Elektrodenmaterialien mit hoher spezifischer Kapazität, z. B. von Carbiden abgeleitete Kohlenstoffnanopartikel und kolloidale Metalloxide, (2) angepasste Elektrolytsysteme für eine effektivere Nutzung der nanoporösen Elektrodenstruktur durch adsorbierte Ionen, z. B. durch stabilere Lösemittel, modifizierte Leitsalze und die Lebensdauer verlängernde Additive

Die Aufgabenstellung wurde anwendungsnahe und in Kooperation mit industriellen Kondensatoranwendern gelöst.

1. Aufbau und Test von Laborzellen und praktischen Bauteilen mit neuartig modifizierten Elektrodenmaterialien und Elektrolytsystemen
2. Langzeittest kommerziell verfügbarer Doppelschichtkondensatoren im Hinblick auf Alterungsstabilität unter Bedingungen für Energiespeicher-Anwendungen
3. Entwicklung industriell einsetzbarer Messverfahren zur Qualitätsbeurteilung von Superkondensatoren

4. Instrumentell-analytische Aufklärung von Alterungsprodukten in Superkondensatoren und Modellsystemen

5. Toxikologische Bewertung nanopartikulärer Metalloxidhydrate für Energiespeicher

Pos.	Arbeitsbeschreibung	2013 3 M.	2014	2015	2016 9 M.
1	Entwicklung und Herstellung nanoporöser Zellkomponenten				
1.1	<p>■ Kohlenstoffbasierte Nanomaterialien mit hoher Energiedichte</p> <p>a) Elektroden auf Basis neuartiger Kohlenstoffmaterialien</p> <p>b) Elektrodenmaterialien auf Basis kolloidaler Metalloxide</p> <p>Meilenstein: Auswahl Elektrodenmaterial (insbesondere Tauglichkeit von CDC-Material)</p>			▲	
1.2	<p>■ Angepasste Elektrolytsysteme zur Nutzung der Nanoporosität</p> <p>a) Screening: Additive gegen Alterungseffekte in der Doppelschicht</p> <p>b) Beschaffung oder Synthese von Elektrolytadditiven</p> <p>c) Aufbau und Test von Laborzellen</p>				
2	Qualifizierung von Materialien und Prototypen				
2.1	Untersuchung von Elektrodenmaterialien und Doppelschichtkondensatoren mit verbesserten Materialien				
2.2	Lebensdauertest an Komponenten				
	Meilenstein: Aussage über Langzeitstabilität (insbesondere Elektrodenmaterialien und Elektrolyte)			▲	
3	Test von realen Doppelschichtkondensatoren im Langzeitbetrieb				
3.1	Langzeitstudien an Bauteilen				
3.2	Alterungstest unter technischen Bedingungen für mobile und stationäre Anwendungen (Leckstromverhalten, Pulsentladung, Lade-Entlade-Kurven, Impedanzspektroskopie etc.)				
3.3	<p>Untersuchungen an technischen Ausfallmustern aus Langzeitversuchen: chemische Analytik von Alterungsprodukten:</p> <p>a) Elektrochemische Methoden (Impedanzspektroskopie, Cyclovoltammetrie, transiente Methoden),</p> <p>b) Strukturaufklärung (GC-MS, FTIR), Metallanalytik (AAS, RFA), Thermische Analytik (TGA, DSC)</p> <p>Meilenstein: Superkondensatorkonzept mit kommerziellem Anspruch durch Verständnis der Alterungsmechanismen</p>				▲

3 Nanomaterialien

Stand der Technik sind Elektrodenmaterialien auf Basis polymergebundener Aktivkohle, die durch einen Heißwalzprozess hergestellt werden. Das Projekt verfolgte zukunftsweisende Partikel auf Basis von Kohlenstoff und Metalloxiden mit verbesserten Eigenschaften, die in bestehende Produktionsprozesse übernommen werden können. Leitfähige Polymere wurden aufgrund der schlechten Zyklenstabilität nicht betrachtet.

3.1 Kohlenstoffbasierte Materialien für Energiespeicher

Die weltweiten Untersuchungen der letzten Jahre ergaben, dass die *spezifische Oberfläche* des Elektrodenmaterials für die Grenzflächenkapazität nicht ausschlaggebend ist, weil die Elektrolytmoleküle in Poren mit einem Durchmesser von weniger als 2 nm nicht eindringen können. Andererseits ist die nanoporöse Strukturierung der Oberfläche für eine große Grenzflächenkapazität notwendig, und es muss die richtige Verteilung von Meso- und Mikroporen im Material vorliegen. Maßgeschneiderte Porengrößen und Porositäten sollen den Solvatationsradien der Elektrolyte entsprechen.¹ Die höchsten spezifischen Leistungen werden mit thermisch und chemisch hergestellten Aktivkohlen aus Kohlenhydraten, Kokosnüssen, Holz und Polymerharzen erzielt. Es hat nicht an Anstrengungen gefehlt, die Kohlenstoffoberfläche durch Graftierung, Oxidation und Einlagerungsreaktionen zu verändern. Die Auswirkung dieser Maßnahmen auf die Alterung wurde bisher nur unzureichend untersucht. Kohlenstoffmaterialien mit sehr hoher Oberfläche degradieren im technischen Betrieb schnell.

Aktivkohlefaser, Ruße, Glaskohlenstoff und Kohlenstoffschäume (Aerogelen) haben geringere Bedeutung auf dem Markt erlangt. Insbesondere *Aerogele* altern unseren Messungen zufolge schneller als Aktivkohle. Unsere Arbeiten konzentrierten sich daher auf grafitische und carbidische Materialien.

Aktivkohle² hat trotz ihrer riesigen spezifischen Oberfläche ($1000\text{--}3000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) eine moderate volumenbezogene Kapazität. Die *flächenbezogene* Kapazität (in F cm^{-2}) wächst, je kleiner die Partikel der Aktivschicht sind. Die *volumenbezogene* Kapazität (in F cm^{-3}) wächst mit steigender Dichte des Kohlematerials; ein kleines Porenvolumen zieht eine große mikroporöse Oberfläche nach sich. Die *spezifische* Kapazität (in F g^{-1}) nimmt zu in der Reihe: Aktivkohle (100 F g^{-1}) < Templatkohle (110 F g^{-1}) < Carbidkohle (140 F g^{-1}).³

Dass Nanostrukturen zur Grenzflächenkapazität in Superkondensatoren überhaupt beitragen, ist erst seit einigen Jahren bekannt.⁴ Die Kapazität von Kohlematerialien hängt von der Porengrößenverteilung und Größe der adsorbierten Ionen ab, weniger von der spezifischen

¹ K. P. Gadkaree, K. P. Reddy, Ultracapacitor With Improved Aging Performance, US 20120257326 (2012).

² K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, New York: Wiley-Interscience, 1988.

³ P. Simon, P.-L. Taberna, F. Béguin, Electrical double layer capacitors and carbons for EDLCs, Kap. 4, S. 131-166, in: F. Béguin, E. Frackowiak (Eds.), *Supercapacitors: materials, systems and applications*, Wiley-VCH, Weinheim 2013.

⁴ J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science* 313 (2006) 1760-1763.

Oberfläche. Enge Poren begünstigen hohe spezifische Oberflächen und Energiedichten, während weite Poren hohe Ströme ermöglichen. Technisch wünschenswert sind Porengrößen um 3 nm, wobei die Subnanoporen (< 1 nm) genutzt werden, wenn die Leitsalzionen darin Platz finden. Die erwünschte Rechteckform der Lade-Entlade-Kurve (Cyclovoltogramm) technischer Superkondensatoren wird durch Mikroporen für die Entladung und durch Mesoporen für den Ladevorgang verbessert.

Mesoporen (2–50 nm) erlauben das Eindringen von Ionen aus der Elektrolytlösung ins poröse Material. Grafit fehlt jede Mikroporosität, Aktivkohlen und Ruße bieten Mikro- und Mesoporosität. *Mikroporen* (Durchmesser < 2 nm) erzeugen den größten Teil der Kohleoberfläche, erlauben die Sorption von Lösemittelmolekülen und Ionen von 0,6 bis 2,2 nm Größe in den Porenraum. Poren größer als 0,4–0,5 nm sind für Lösungen offen, solange Ionen nach Abstreifen der Hydrathülle eindringen können. Mikroporen herrschen in Kohlenstoff aus Carbidvorstufen, engl. *carbide-derived carbon*, vor.

In **wässrigen Elektrolyten** kann das hydratisierte Proton H_3O^+ allein in Poren größer als 2 nm eindringen, nicht aber in Subnanoporen. Hydratisierte Ionen (Cl^- , Na^+ , K^+) besetzen mindestens 0,9 nm große Porendurchmesser; an den breiten Porenwänden haften immer Wassermoleküle.

Organische Elektrolyte können die Subnanoporen des Elektrodenmaterials ausnutzen. Bildlich wie Kugeln in einem Kugellager adsorbieren Ionen aus dem Elektrolyten an den Porenwänden. Solvatisierte Ionen (Et_4N^+ 1,3 nm; BF_4^- 1,16 nm) sind zu groß für die Ultramikroporen ($< 0,8$ nm) und müssen ihre Solvathülle abstreifen (nackt: Et_4N^+ 0,68 nm; BF_4^- 0,48 nm). Bei zu kleinen Poren ($< 0,7$ nm) bestimmt das BF_4^- -Ion die Kapazität, weil das zu große Et_4N^+ nicht mehr einlagern kann. Die geschätzte effektive Permittivität $\epsilon_r \approx 2$ liegt nahe am Vakuumwert, d. h. die Lösemittelhülle ist praktisch nicht vorhanden. Die NEt_4^+ -Kationen in der Pore kommen sich in den 0,7–0,8 nm kleinen Subnanoporen auf 0,046 bis 0,074 nm nahe, die BF_4^- -Anionen auf 0,05–0,071 nm. Je näher, umso größer ist die erzielte Kapazität. Am Nullladungspotential (ungeladene Elektrodenoberfläche) ist die Eindringtiefe der Ionen in die Nanoporen minimal.

3.2 Kohlenstoff aus Carbidvorstufen

Carbidischer Kohlenstoff, engl. *carbide-derived carbon* (CDC), mit mittleren Porendurchmessern von 0,7–2,5 nm zeigt herausragende volumetrische, spezifische und flächenbezogene Kapazität.⁵ Unter dem Mikroskop zeigt sich eine völlig homogene, nanoporöse Oberfläche.

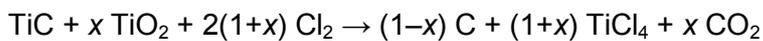
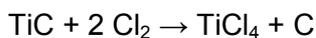
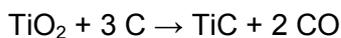
3.2.1 Stand der Technik

Skeleton Technologies (WO 2012/056050A2) beschreibt von Carbiden abgeleitete Kohlenstoffpartikel mit Porengrößen unterhalb von 0,7–4 nm und spezifischen Oberflächen von 800–2000 m^2/g . Die kristalline Vorstufe zerfällt erfindungsgemäß in Carbide mit uniformer, enger Porenstruktur und hoher volumenbezogener Kapazität (90 F cm^{-3}). Die Porengrößen hängen von der Temperatur der Chlorierung (600 – 1000 °C) ab. Die erhaltenen Materialien

⁵ F. Eckert, *Elektrodenherstellung CDC*, Technischer Bericht, OTH Amberg, Juli 2015.

können kleine Mengen Wasserstoff speichern, was für die Kapazität von 80 – 120 F g⁻¹ nützlich sein könnte. *Carbide-Derived Carbons* versprechen ein größeres Spannungsfenster als konventionelle Aktivkohleelektroden. Die Elektroden werden schrittweise in einem Elektrolyt aus 1,8 mol/L Triethylmethylammonium-tetrafluoroborat in Acetonitril durch Zyklisieren mit 0,2 V Amplitude zu immer größerer Betriebsspannung formiert (z. B. 50 bis 100 Zyklen galvanostatisch bei 50 mA/F zwischen 2,85 V und 1,425 V; dann potentiodynamisch mit 10 mV/s zwischen 1,5 V bis 4,0 V).

Synthese. Feinstpartikel mit spezifischen Oberflächen von 800 bis 2000 m² g⁻¹ werden aus dem Kristallgitter von Carbiden (TiC, besser als Mo₂C, Al₄C₃, B₄C, SiC, NbC, ZrC) freigesetzt. Die Hochtemperatur-Reduktion von Titandioxid mit Holzkohle oder Ruß liefert Titan-carbid (TiC); bei der nachfolgenden Chlorierung dampft Titantetrachlorid ab⁶:



Die Porengrößen im Subnano- und Nanometermaßstab hängen von der Temperatur der Chlorierung (600–1000 °C) ab. Der kleinste Widerstand wird bei 1200 °C, die größte Kapazität bei 600 °C erhalten ($\approx 120 \text{ F g}^{-1}$, $\approx 100 \text{ F cm}^{-3}$); bei 1000–1200 °C tritt zunehmende Ordnung des amorphen Materials, Vergrößerung der Poren und nachteilige Grafitierung auf.⁷ Die Aktivierung von 600 °C-TiC-CDC in CO₂ bei 875–900 °C (2 h) statt in Luft führt zu Subnanometerporen.⁸ Die maßgeschneiderten Porengrößen und Porositäten sollen den Solvatationsradien der Elektrolyte entsprechen.⁹ Für organische Leitsalzen sind Poren oberhalb 0,6–0,7 nm zugänglich; daher ist das kleinere Triethylmethylammonium (TEMA) dem Tetraethylammoniumion (TEA) überlegen.¹⁰ Das solvatisierte Kation [(C₂H₅)₃CH₃N · 7 CH₃CN]⁺ ist etwa 1,32 nm groß, das Anion [BF₄ · 9 CH₃CN]⁻ 1,156 nm. Die erhaltenen Materialien können kleine Mengen Wasserstoff speichern, was für die Pseudokapazität von 80 – 120 F g⁻¹ nützlich sein könnte.

Material. Wir haben titanbasiertes CDC-Material in drei Partikelgrößen verwendet, das im Argon- und Wasserstoffstrom (600 °C)¹¹ gereinigt wurde.

1. Partikelgröße 1...5 µm, BET-Oberfläche 1318–1756 m² g⁻¹, DFT 1402–1775 m² g⁻¹.
2. Partikelgröße 63...80 µm
3. Partikelgröße 280...315 µm

⁶ M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma et. al. (SkeletonTech), The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor, *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1460–1466. Elektrode: Ti-CDC + 8 % PTFE (wässrige Suspension); 60 °C/48 h, asymmetrischer Elektrolyt: TEMA.

⁷ J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 765–772.

⁸ Y. Gogotsi, V. Presser, *Carbon Nanomaterials*, CRC Press, Boca Raton, 2014.

⁹ K. P. Gadkaree, K. P. Reddy, Ultracapacitor with improved aging performance, US 20120257326 (2012).

¹⁰ A. Jänes, L. Permann, M. Arulepp, E. Lust, Electrochemical characteristics of nanoporous carbide-derived carbon materials in non-aqueous electrolyte solutions, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 313–331.

¹¹ R. Dash, J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, et al, Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications, *Carbon* 44 (2006) 2489.

Der durch die Herstellung bedingte Restgehalt an Chlorid erwies sich als sauer-korrosiv auf die Aluminiumfolie des Stromkollektors, so dass eine Nachreinigung in destilliertem Wasser notwendig war (Abbildung 1).

3.2.2 Elektrodenherstellung

Durch bloßes Verpressen von Kohlenstoffnanopartikeln erhält man keine mechanisch stabile Elektrode für Superkondensatoren. Tablettenförmige Presslinge¹² sind weit entfernt von kommerziellen Bandedelektroden für gewickelte Kondensatoren, auch wenn diese Vorgehensweise in der Literatur weit verbreitet ist und Aktivschichten behelfsmäßig mit einem Lack¹³ aufgeklebt werden. Professionell bedarf es eines polymeren *Binders*, um die Kohlenstoffnanopartikel auf dem metallischen Stromableiter dauerhaft zu fixieren, und eines *Leitadditivs*, das den Korngrenzenwiderstand zwischen den Partikeln verkleinert.

Kommerzielle Bandedelektroden setzen hauptsächlich Fluorpolymere und Synthesekautschuke als Binder ein. Die Verarbeitung ist nicht trivial; insbesondere die Dispergierung von Nanopartikeln, Binder und Leitruß muss unter hohen Energieeintrag geschehen, damit die Aktivpartikel nicht in einer inaktiven Bindermatrix eingeschlossen werden. Problematisch ist zudem die beständige Haftung der Aktivmasse auf dem Aluminiumträger (Abbildung 1).

Elektrodenherstellung. (1) Natriumcarboxymethylcellulose¹⁴ (3 % Na-CMC in Wasser, 250000 g mol⁻¹) haben wir mit einem Dispergiergerät zu einem Gel verarbeitet (15 min, 1500–2000 min⁻¹). Das in Ethanol dispergierte CDC-Material mit Rußadditiv (5 % VULCAN XC 72 R) wurde zugesetzt und zu einer viskosen Slurry verarbeitet (3 min, 3000 min⁻¹). Der scherempfindliche SBR-Kautschuk (40%ig in Wasser) muss sanft eingerührt werden. Die erhaltene Paste wird eingedickt, auf Aluminiumfolie durch Filmbeschichtung (Rakeln, *Doctor-blade*-Verfahren) aufgetragen, an Luft getrocknet und bei 60 °C für 20 h ausgelagert. (2) Alternativ wurde wässrige PTFE-Suspension als Binder eingesetzt.¹⁵

Haftung. In der Kugelmühle gemahlene Pulver haften besser als ungemahlene. PTFE-Suspension mit und ohne Rußzusatz führt zu tief-schwarzen, mechanisch stabilen Beschichtungen, die sich auch im Alterungsversuch nicht im Elektrolyten auflösen. Feinverteilte Teflonfäden sintern in die Rußschicht ein, so dass sich der PTFE-Binder diffus zwischen Rußpartikeln verteilt. Synthesekautschuk gibt relativ stabile Beschichtungen, die jedoch beim Trocknen und im Langzeitversuch zum Abplatzen neigen.

¹² J.A. Fernandez, M. Arulepp, J. Leis, et al., EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7111–7116. Presslinge aus 75 % Kohlenstoff + 20 % PVDF + 5 % Ruß (Imerys Super P). Kapazität von Ti-CDC: 0,107 F m⁻²; 152 F g⁻¹; 62,7 F cm⁻³.

¹³ Y. Korenblit, M. Rose, E. Kockrick, L. Borchardt et al., High-rate electrochemical capacitors based on ordered mesoporous silicon carbide-derived carbon, *ACS Nano*, 4 (2010) 1337–1344. Leitlack: (Acheson Colloids EB-012) direkt auf mit Sandpapier aufgerauter Alufolie.

¹⁴ F. Beguin, E. Frackowiak: *Supercapacitors*, Wiley-VCH, Weinheim 2013, S. 322 f.

Stabil bis 2,75 V Zellspannung \approx +1,3 V NHE und pH 5...7. Daher Kombination mit Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR). Nicht brennbar und umweltfreundlicher als frühere PVdF/PVP-Mischungen..

¹⁵ P. Gao, W. Tsai, B. Daffos, P. Taberna, Graphene-like carbide derived carbon for high-power supercapacitors: *Nano Energy* 12 (2015) 197–206. Mischung: 96,5 % CDC-G + 5 % (PTFE 60 % in H₂O).

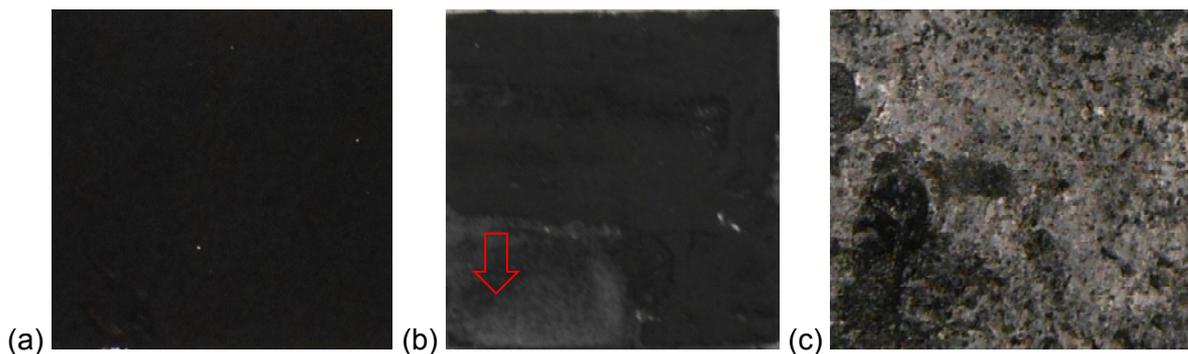


Abbildung 1: (a) Stabile Beschichtung: Ti-CDC + 5–10 % PTFE-Suspension + ≤ 5 % Ruß Vulcan XC 72R, 60 °C. (b) Mechanische Ablösung: Ti-CDC + 3 % SBR + 2 % NaCMC + 5 % Ruß. (c) Korrosion durch Restchlorid.

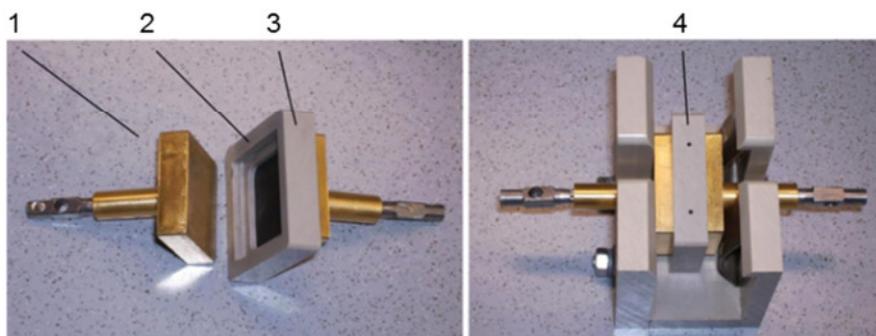


Abbildung 2: Zweielektrodenanordnung¹⁶ mit vergoldeten Kupferstempeln 1 (9 cm²), Dichtung 2, Rahmen 3 und Einfülllöchern für den Elektrolyten 4.

Tabelle 1: Carbidkohlenstoffelektroden (Ti-CDC) in 1 mol L⁻¹ Et₄NBF₄ in Acetonitril. Mittelwerte aus mehreren Messungen.

Ti-CDC-Partikelgröße	Binderanteil	Leitrußanteil	Zellkapazität C	Elektrodenkapazität		
				flächenbezogen 2C/A	spezifisch 4C/m	Oberfläche 2A/m
µm	%	%	F	F cm ⁻²	F g ⁻¹	m ² g ⁻¹
250	3 % SBR + 2 % NaCMC	ohne	0,12	0,038	2,1	55
		5	0,42	0,13	17	125
63...80	3 % SBR + 2 % NaCMC	5	0,06	0,019	17	874
			0,36	0,12	61	525
1...4	3 % SBR + 2 % NaCMC	5	0,61	0,20	150	769
			0,47	0,15	45	300
	10 % PTFE	ohne	0,33	0,11	33	316
		5	0,80	0,26	40	155

Benetzter Elektrodenquerschnitt A = 6,25 cm². m aktive Masse beider Elektroden (ca. 0,01–0,2 g Styrol-Butadien-Synthesekautschuk (SBR), Natrium-Carboxymethylcellulose (NaCMC))

¹⁶ P. Kurzweil, M. Chwistek, Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 555-567.

Leistungsdaten. Kommerzielle Bindersysteme in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen wurden mit titanbasiertem Carbidkohlenstoff (Ti-CDC) zu einer Paste verarbeitet, auf Aluminiumträger aufgebracht und in einer realistischen Zweielektrodenanordnung in organischem Elektrolyten auf ihre Tauglichkeit für Superkondensatoren geprüft.

Voltammetrische Kapazität. Die voltammetrisch im Spannungsfenster von 0 bis 2,7 V gemessene Kapazität wird auf die Beschichtungsmasse oder den Elektrodenquerschnitt bezogen (Tabelle 1).

Ladung und Kapazität	Spezifische Kapazität	Flächenbezogene Kapazität
$Q = \int_0^{\Delta t} I(t) dt = \frac{1}{v} \int_0^{\Delta U} I(U) dU$		$S_m = \frac{2A}{m}$
$C = \frac{Q}{\Delta U} = \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right]^{-1} \approx \frac{1}{2} C_1$	$C_m = \frac{C_1}{m_1} = \frac{2C}{m} \approx \frac{4C}{m_1 + m_2}$	$C_A = \frac{C_1}{A} = \frac{2C}{A} = \frac{C_m}{S_m}$

Q elektrische Ladung (C = As), ΔU Spannungsfenster (V), C Kapazität der Kondensatorzelle (F), C_1 mittlere Kapazität einer Elektrode (F), C_A flächenbezogene Kapazität (F cm⁻²), C_m spezifische Kapazität (F g⁻¹), S_m spezifische Oberfläche (m² g⁻¹), m Beschichtungsmasse, A Elektrodenfläche (cm²).

3.2.3 Optimierung des Binderanteils

Der Binder soll die Nanopartikel zusammenhalten, ohne den Widerstand der Elektrode signifikant zu erhöhen. Zehn statt fünf Prozent Binder im Massenanteil verschlechtern das Lade-Entlade-Verhalten der CDC-Elektroden drastisch und erzeugen einen diagnostisch wertvollen „Korngrenzenbogen“ in der Ortskurve der Impedanz bei hohen Frequenzen (Abbildung 3).

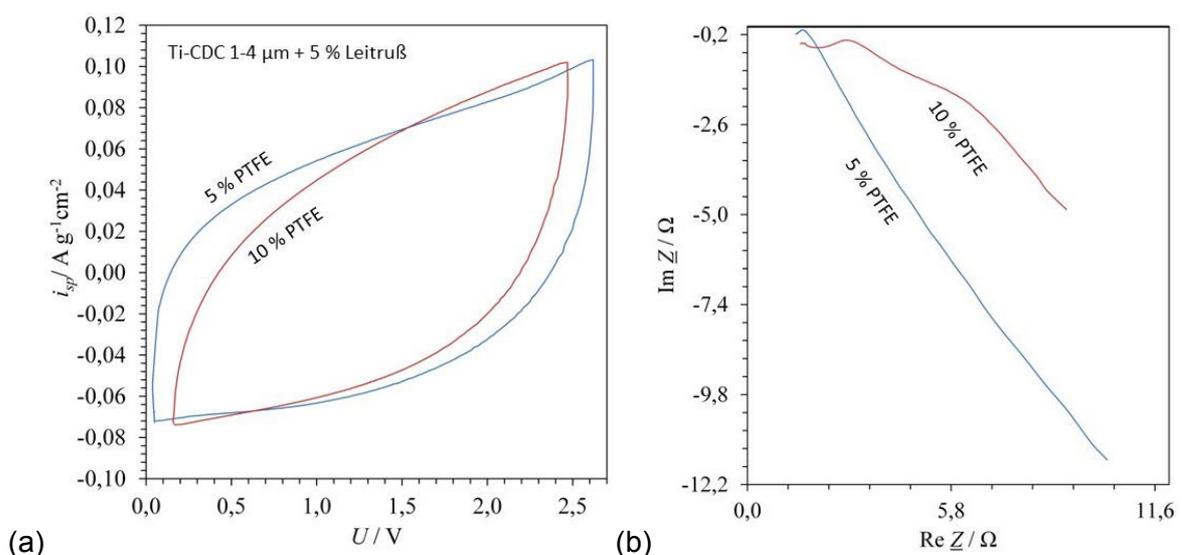


Abbildung 3: Ti-CDC-Elektroden von 1 bis 4 µm Partikelgröße mit Rußzusatz und 5 % bzw. 10 % Fluorpolymer-Binder. (a) voltammetrische Lade-Entlade-Kurve in 1 mol L⁻¹ Et₄NBF₄ in Acetonitril. (b) Impedanzspektrum.

3.2.4 Notwendigkeit von Leitruß

Der längenbezogene Widerstand von carbidischem Kohlenstoff (CDC) ist mit $1 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ausreichend gering¹⁷, so dass ein Zusatz von 5 % Leitruß¹⁸ in der Literatur für verzichtbar gehalten wird.¹⁹ Unsere Untersuchungen zeigen jedoch, dass der unzureichende elektrische Kontakt der Nanopartikel einen Korngrenzenwiderstand erzeugt, der im Impedanzspektrum als markanter Ortskurvenbogen bei hohen Frequenzen auftritt. Die Zugabe von Leitruß verbessert den Widerstand signifikant, so dass der „Korngrenzenbogen“ verschwindet (Abbildung 4). Mit 5 % Rußzusatz werden deutlich höhere Lade- und Entladeströme gemessen; die spezifische Kapazität von titanbasiertem Carbidkohlenstoff (Ti-CDC) nimmt von 2,1 auf 17 F g^{-1} (grobe Partikel) bzw. von 33 auf 40 F g^{-1} (feine Partikel) zu. Der Zusatz von Leitruß verbessert die Leistungsdaten der Elektroden demnach insbesondere bei größeren Partikeln.

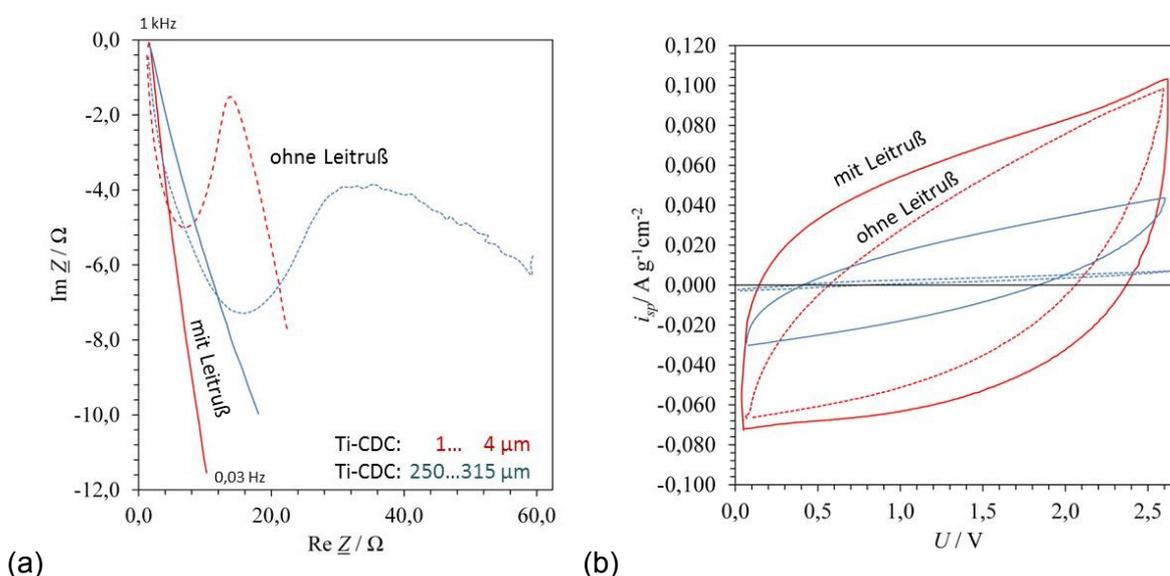


Abbildung 4: Vergleich zweier Ti-CDC-Elektroden mit unterschiedlichen Partikelgrößen ohne und mit 5 % Leitrußzusatz: **(a)** Impedanzspektrum, **(b)** voltammometrische Lade-Entlade-Kurve in $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Et}_4\text{NBF}_4$ in Acetonitril.

3.2.5 Einfluss der Partikelgröße

Der Verbund kleiner Partikel schafft eine große geometrische Oberfläche, die eine hohe Kapazität des Elektrodenmaterials nach sich zieht. Der elektrische Widerstand der CDC-Partikel wird bei ausreichend hoher Synthesetemperatur brauchbar klein.²⁰ 1 bis $4 \mu\text{m}$ kleine Partikel erzielen gegenüber 250 bis $315 \mu\text{m}$ großen Partikeln einen geringeren Widerstand und ermöglichen so vorteilhaft größere Lade-Entlade-Ströme und eine nahezu lineare Ortskurve mit einem geringen Verlustwinkel (Abbildung 5).

¹⁷ J. Chmiola, G. Yushin, R. K. Dash, et al., Double-layer capacitance of carbide derived carbons in sulfuric acid, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) 357-360.

¹⁸ J.A. Fernandez, M. Arulepp, J. Leis, et al., EDLC performance of carbide-derived carbons in aprotic and acidic electrolytes, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7111-7116.

¹⁹ Y. Gao, V. Presser, L. Zhang, J. J. Niu, et al., High power supercapacitor electrodes based on flexible TiC-CDC nano-felts: *J. Power Sources* 201 (2012) 368-375.

²⁰ J. Chmiola, G. Yushin, R. Dash, Y. Gogotsi, Effect of pore size and surface area of carbide derived carbons on specific capacitance, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 765-772.

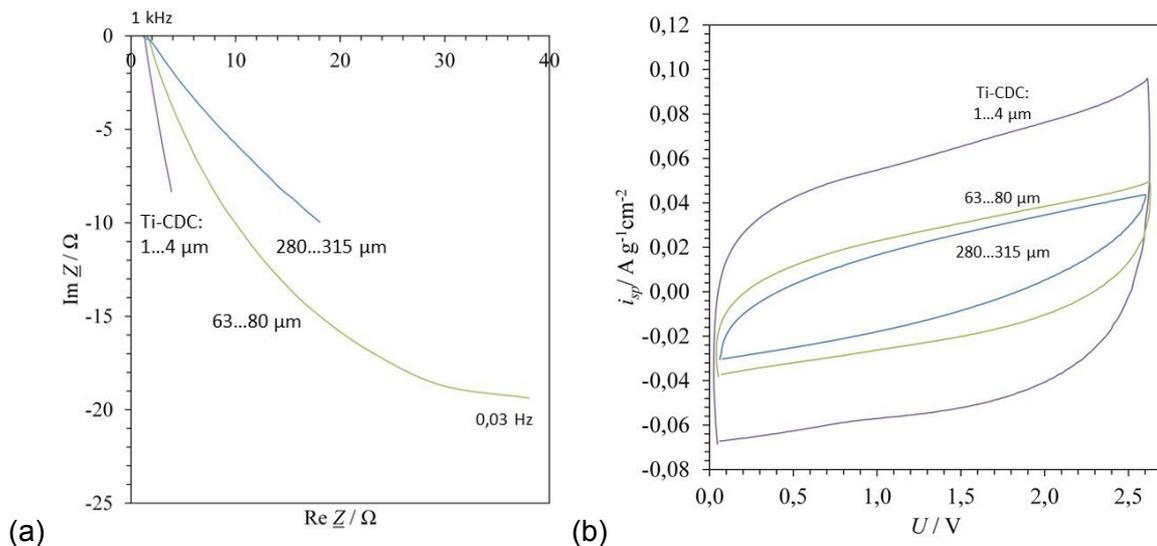


Abbildung 5: Ti-CDC-Elektroden unterschiedlicher Partikelgröße in 1 mol L⁻¹ Et₄NBF₄ in Acetonitril: **(a)** Impedanzspektrum, **(b)** Cyclovoltogramm, normiert auf Aktivmasse und Querschnittsfläche, 50 mV s⁻¹, *IR*-Drop korrigiert.

250- μm -Partikel sind für Superkondensatoren unbrauchbar durch den unerwünschten Korn-grenzenwiderstand und die mangelhafte Doppelschichtkapazität, obgleich die Beschichtung optisch und mechanisch stabil erscheint. Ein Zusatz von Leitruß verbessert den Widerstand in die Größenordnung von Naturgraphit, verbessert aber nicht die kapazitiven Eigenschaften.

3.2.6 Vergleich von CDC und Aktivkohle

Polymergebundene Aktivkohle-Bandelektroden auf Aluminiumträgern sind Stand der Technik für kommerzielle Superkondensatoren. Die weniger preiswerten CDC-Nanomaterialien sind technisch interessant, wenn sich grundsätzliche Leistungsvorteile ergeben. Unsere Untersuchungen zeigen, dass eine CDC-Elektrode mit einer aktiven Belegung von 4 mg cm⁻² die Leistungsdaten einer kommerziellen GORE-Aktivkohleelektrode (9 mg cm⁻²) hinsichtlich Widerstand und Kapazität übertrifft (Abbildung 6). Die gewünschte Rechteckform des Cyclovoltogramms und der Kapazitätskurve $C(U) = I/v$ wird bei sehr langsamem Spannungsvorschub ($v < 10 \text{ mV s}^{-1}$) erreicht²¹, wenn die Ionen Zeit finden, aus der Elektrolytlösung in die Subnanoporen einzudringen. Bei höheren Scanraten werden die größeren Poren besetzt und die voltammetrische Lade-Entlade-Kurve ähnelt einer Linse.

3.2.7 Alterungsstabilität von CDC-Material

Aktivmaterialien mit hoher spezifischer Oberfläche neigen im technischen Langzeitbetrieb zur Degradation. Mit Synthesekautschuk und Carboxymethylcellulose gebundenes Ti-CDC-Material unterschiedlicher Partikelgröße wurde einem voltammetrischen Zyklentest unterworfen.

²¹ J. Torop, M. Arulepp, J. Leis, A. Punning et al., Nanoporous carbide-derived carbon material-based linear actuators, *Materials* 3 (2010) 9-25. Elektrode: Ti-CDC + 10 % PTFE (wässrige Suspension).

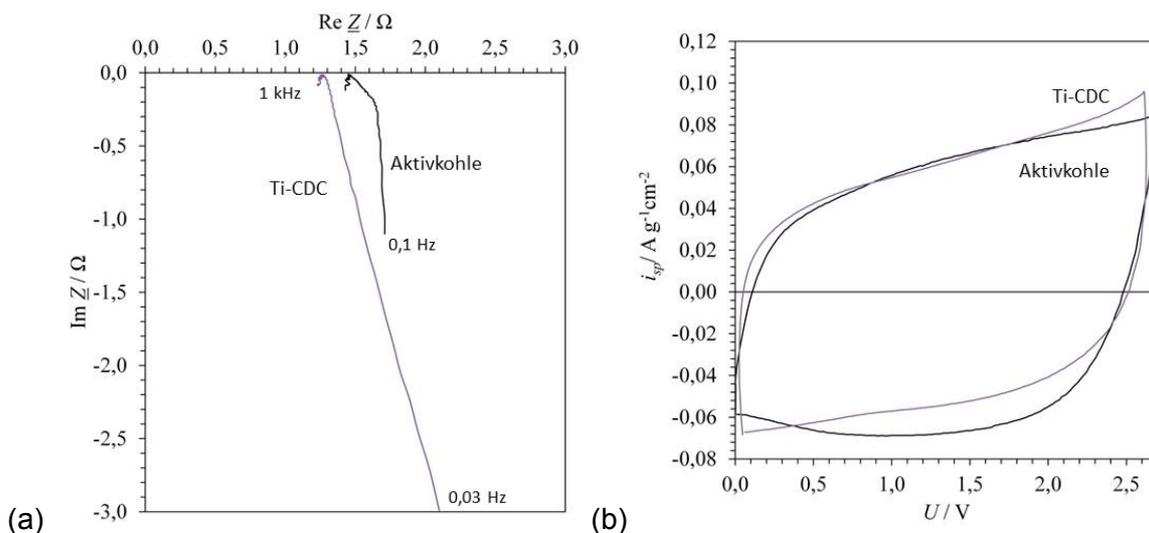


Abbildung 6: Zelle aus zwei gleichen Ti-CDC-Elektroden (Partikelgröße 1-4 μm , 5 % Leitruß Vulcan XC72R, 2 % Na-CMC, 3 % SBR-Binder) in 1 mol L^{-1} Et_4NBF_4 in Acetonitril im Vergleich zu kommerziellen Aktivkohleelektroden: **(a)** Impedanzspektrum, **(b)** Cyclovoltogramm, normiert auf Aktivmasse und Querschnittsfläche $12,5 \text{ cm}^2$, 50 mV s^{-1} , iR -Drop korrigiert.

Nach 100 Zyklen im Spannungsfenster von 2,7 V zeigt das grobkörnige CDC-Material eine Degradation der Kapazität um 36 % bis 50 %. Die kleinen Partikel (1 bis 4 μm) verlieren nur 21 % an nutzbarer Kapazität, was auf den besseren Zusammenhalt des Komposits hindeutet. Mit PTFE-Binder liegt der Kapazitätsverfall im Bereich von 36 % bis 57 %. Ein geringerer Binderanteil verbessert den Innenwiderstand, der im Cyclovoltogramm die Steigung der Ellipse verursacht (Abbildung 7).

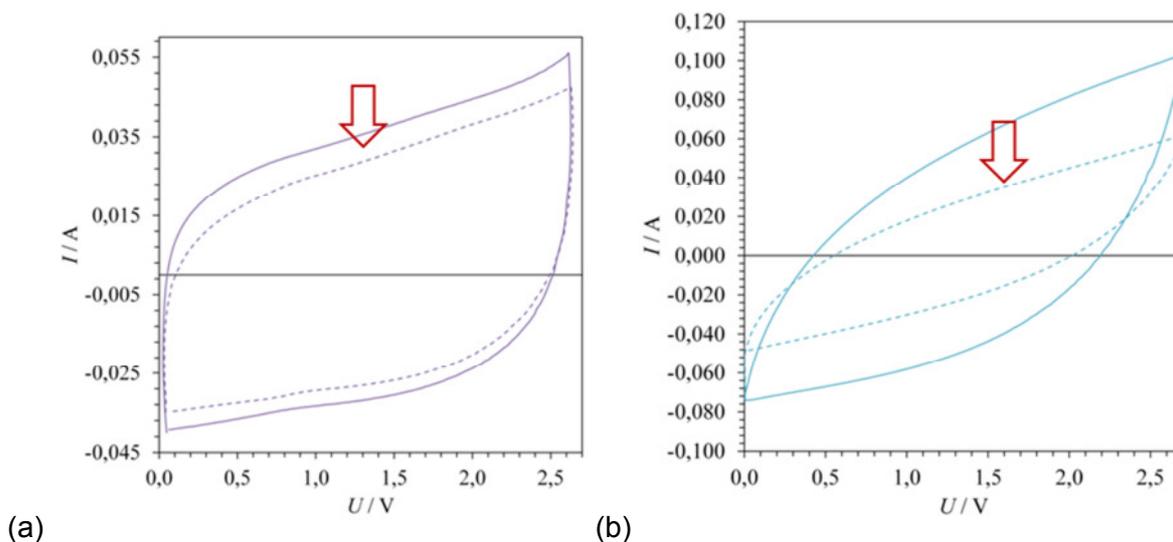


Abbildung 7: Alterung von Ti-CDC-Elektroden mit unterschiedlichen Bindern im Verlauf von 100 Lade-Entlade-Zyklen (Pfeil): Zweielektrodenanordnung, Elektrolyt: 1 mol L^{-1} Et_4NBF_4 in Acetonitril, 50 mV s^{-1} : **(a)** 1-4 μm Ti-CDC + 5 % Vulcan XC72R + 2 % Na-CMC + 3 % SBR; Degradation 21 %; **(b)** 85 % Ti-CDC + 5 % Vulcan XC72R + 10 % PTFE, Degradation 47 %.

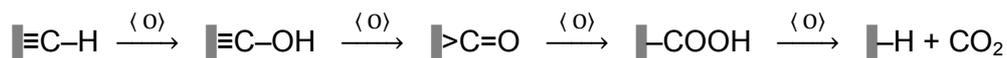
3.3 Elektrolytische Formierung von Kohlenstoff

Die von der Bleibatterie bekannte elektrolytische Formierung der Elektroden in Mineralsäuren soll genutzt werden, um den positiven oder negativen Einfluss von Sauerstoff- und Wasserstoffspezies auf die kapazitiven Eigenschaften von Aktivkohleelektroden zu erforschen. Eine Formierung der Elektroden bei der Bauteilherstellung könnte aus unserer Grundüberlegung heraus die Leistungsfähigkeit von Doppelschichtkondensatoren verbessern.

3.3.1 Elektrolytische Formierung

Kommerzielle PTFE-gebundene Aktivkohle-Elektroden auf Aluminiumträger wurden in einer Elektrolysezelle mit 6-molarer Kalilauge bei einer mittleren Stromdichte von 170 mA cm^{-2} für eine Dauer von 10 min beaufschlagt.

1. Die **anodische Formierung** verschlechtert die Stromtragfähigkeit: Mit zunehmender Elektrolysezeit wird der reversible Lade-Entladestrom der CV-Kurve kleiner. Ein qualitativer Vergleich mit Grafitoxid legt die stufenweise Oxidation der Kohlenoberfläche²² nahe.



Das IR-Spektrum belegt sauerstoffhaltige Gruppen ($\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$), die mit zunehmender Elektrolysezeit immer deutlicher werden (Abbildung 8). Für die teilweise Oxidation der Grafitoberfläche durch Sauerstoffblasen spricht auch das verschobene Verhältnis der UV-Absorptionsmaxima der D- und G-Banden und das negative Zetapotential der abgelösten Grafitkolloide.²³ Bei der Gasphasenoxidation von Grafit treten vorrangig Hydroxyl- und Carbonylgruppen auf, in wässriger Phase entstehen bevorzugt Carbonsäuren.²⁴ Die thermische Abspaltung von CO aus Phenol-, Carbonyl-, Ether-, Anhydrid- und Chinongruppen auf der Kohlenstoffoberfläche und von CO₂ aus Carbonsäuren, Lactonen und Anhydriden erfolgt erst bei hohen Temperaturen von 200–800 °C.

2. Die steil-linsenförmige CV-Kurve der **kathodischen Formierung** zeigt einen dramatischen Anstieg des Widerstands an (Abbildung 9). Wasserstoffbläschen lösen die Aktivbeschichtung vom Kollektor mechanisch ab. Das Impedanzspektrum belegt den mit der Elektrolysezeit wachsenden Kontaktwiderstand durch eine minderleitende Al₂O₃-Zwischenschicht bzw. die Ablösung der Aktivschicht durch einen ausgeprägten hochfrequenten Bogen. Die Formierung von Aktivkohleelektroden in wässrigen Lösungen ist nach diesen Ergebnissen zur Erhöhung der Speicherdichte nicht vorteilhaft und widerlegt vergleichbare Ansätze in der Literatur. Elektrolysegase begünstigen die Zerstörung des Kohlenstoff-Polymerverbunds und die Ablösung der Aktivschicht, wie durch unsere Impedanzmessungen aufgezeigt werden kann.

²² Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, C.U. Pittman Jr., Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers, *Carbon* 37 (1999) 1785-1796.

²³ Y.-F. Li, S.-M. Chen, W.-H. Lai, Y.-J. Sheng, H.-K. Tsao, Superhydrophilic graphite surfaces and water-dispersible graphite colloids by electrochemical exfoliation, *The Journal of Chemical Physics* 139 (2013) 064703.

²⁴ J.L. Figueiredo, M.F. Pereira, M. Freitas, J. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbon, *Carbon* 37 (1999) 1379–1389.

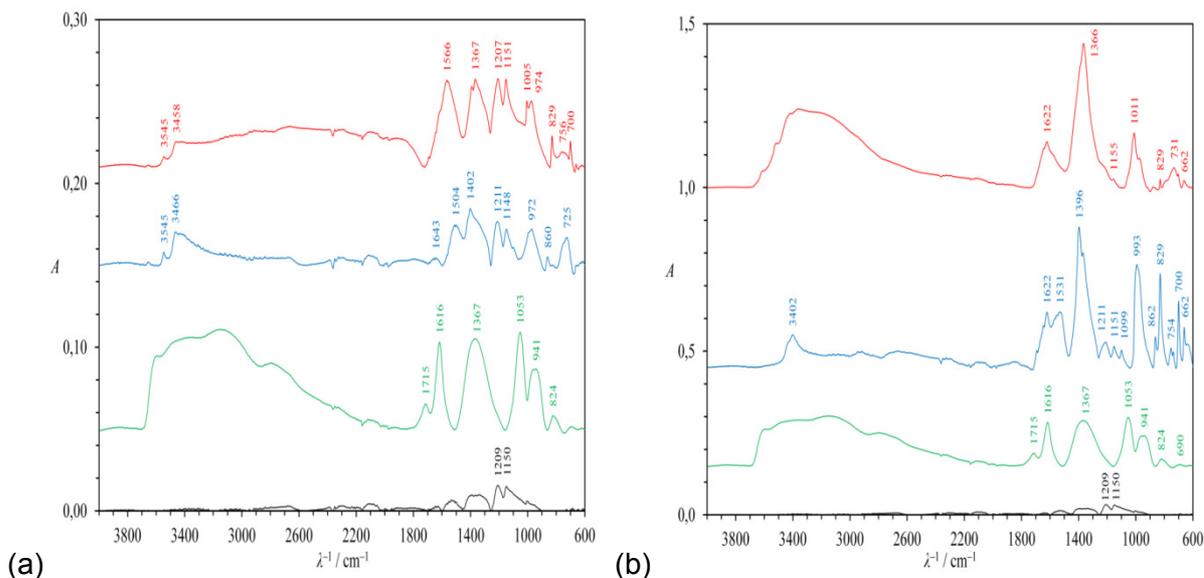


Abbildung 8: FTIR-Spektren von Aktivkohleelektroden nach anodischer (rot) bzw. kathodischer Formierung (blau) in 6-molarer Kalilauge: **(a)** nach 6902 As ($0,17 \text{ A cm}^{-2}$, $6,5 \text{ V}$), **(b)** nach 7300 As, im Vergleich zum Ausgangszustand (schwarz) und Grafitoxid (grün) als Modellsubstanz: $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{OH})$, 1719 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1614 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{C})$, 1360 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{OH})$, 1047 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O})$, 924 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ in Epoxid.

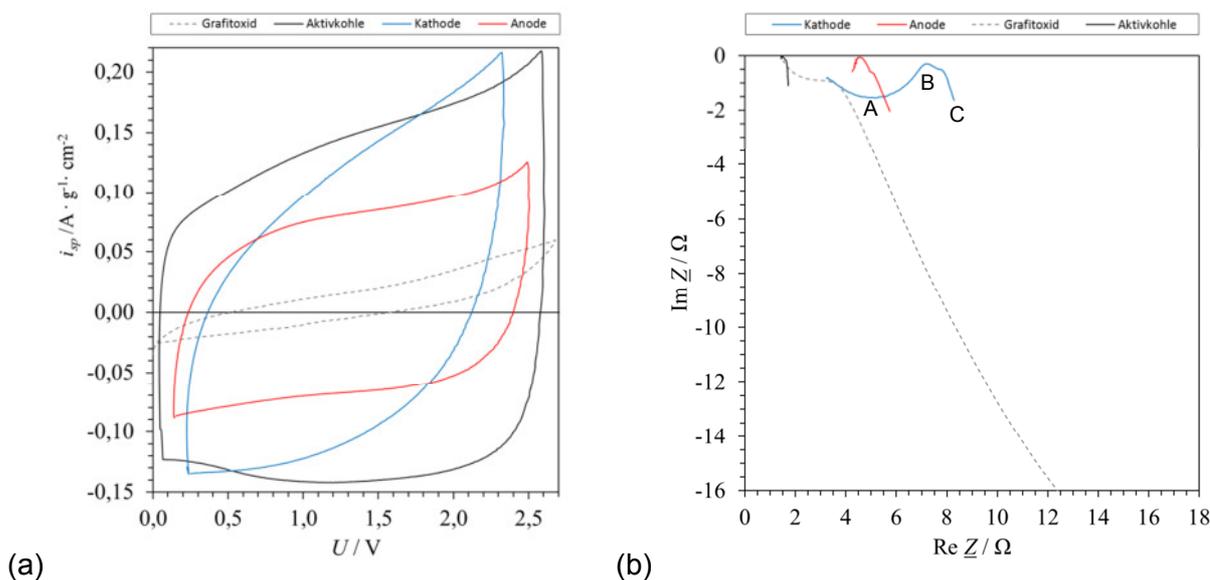
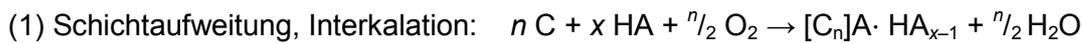


Abbildung 9: **(a)** Strom-Spannungskurven (CV) von anodisch und kathodisch formierter Aktivkohle (6-molare Kalilauge, $6,5 \text{ V}$; $\sim 170 \text{ mA cm}^{-2}$, 6902 As). Zweielektroden-Anordnung mit frischer Aktivkohle-Gegenelektrode, $1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$ in Acetonitril; 20 mV s^{-1} ; IR-Drop korrigiert: Aktivkohle ($1,46 \text{ }\Omega$), Anode nach Elektrolyse ($4,45 \text{ }\Omega$), Kathode ($4,91 \text{ }\Omega$), PTFE- und rußgebundenes Graphitoxid auf Alufolie ($1,9 \text{ }\Omega$). Elektrodenquerschnitt $6,25 \text{ cm}^2$. **(b)** Impedanzspektren: **A** Kontaktwiderstand Aktivschicht/Träger, **B** Aktivschicht/Elektrolyt: Korngrenzen- und Durchtrittswiderstand, **C** poröse Elektrode: Diffusionsimpedanz.

3.3.2 Grafitoxid als Modellsubstanz

Grafitoxid weist im Gegensatz zu Grafit durch das Ersetzen von konjugierten Doppelbindungen durch sauerstoffhaltige Gruppen isolierende Eigenschaften auf. Partiiell reduziertes Graphenoxid²⁵ mit höherer Kapazität kann durch Reduktion mit Bromwasserstoffsäure hergestellt werden.²⁶ Gegenüber Grafit ist das Schichtgitter aufgeweitet und für Ionen aus dem Elektrolyt besser zugänglich.

Die Synthese von Grafitoxid erfolgt durch die oxidative Interkalation zum Grafitsalz und anschließende Oxidation mit Natriumchlorat (nach BRODIE),



Kaliumchlorat, konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure (nach STAUDENMAIER) oder, weniger rein, mit Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure (nach HUMMERS und OFFEMAN).

Das aus Reinflockengrafit (Kropfmühl, RFL 99,5) hergestellte Grafitoxid zeigt im Röntgendiffraktogramm (XRD) einen Reflex bei $2\Theta = 13,179^\circ$, der gemäß der BRAGG-Gleichung, $n \lambda = 2d \sin \Theta$, einem Schichtabstand von 0,67 nm zugeordnet werden kann (Literaturwert: 0.70 nm). Ein sehr schwacher Reflex bei $2\Theta = 26,28^\circ$ deutet auf nicht umgesetztes Grafit. IR-Spektrum siehe Abbildung 8b.

Die **Grafitoxid-Elektrode** wurde aus oxidiertem Naturgrafit nach BRODIE²⁷ hergestellt und nach Trocknung in der Kugelmühle zerkleinert (1 h, 300 min^{-1}):

a) mit 10 % PTFE-Binder und 10 % Ruß als Leitfähigkeitsverbesser²⁸

b) mit 3 % SBR und 2 % NaCMC (als 3%ige wässrige Suspension)²⁹ und 5 % Ruß³⁰.

Grafitoxid, Cellulosegel und Ruß werden in Ethanol dispergiert (Ultra-Turax, 3 min, 11000 min^{-1}). Der scher- und koagulationsempfindliche Synthesekautschuk wird in die Feststoffdispersion sanft eingerührt.³¹ Die erhaltene Paste wird auf leitfähig grundierter Aluminiumfolie beschichtet, an Luft und anschließend bei 60°C getrocknet, sodann heißverpresst. Wird die

²⁵ M. Hantel, T. Kaspar, R. Nespe, Partially Reduced Graphite Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Double-Layer Capacitors, *Chemistry* 18 (2012) 9125–9136.

²⁶ Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu, Y. Ma, High performance supercapacitors based on reduced graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes, *Carbon* 49(2) (2011) 573–580.

²⁷ 10 g Flockengrafit (>250 µm, gesiebt, 99,5 % rein) werden mit 85 g NaClO₃ verrührt. Unter Kühlung im Eisbad folgen tropfenweise 60 mL rauchende HNO₃ (> 90 %) über 3 h. Nach 30 min Rühren und Ruhe über Nacht werden weitere 40 mL HNO₃ unter Rühren zugetropft, sodann mit 1,5 °C/min auf 60°C erhitzt; die Temperatur 12 h gehalten; die Reaktion durch Zugabe von 2 L Wasser abgebrochen. Die Reinigung des Grafitoxids erfolgt durch mehrmals Auswaschen mit VE-Wasser; abschließend wird im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und in der Kugelmühle zerkleinert.

²⁸ F. Eckert, Neuartige Elektrodenmaterialien und Elektrolyte für Energiespeicher (Novel electrode materials and electrolytes for energy storage devices), Masterarbeit, OTH Amberg, 2014.

²⁹ Feststoff-Mischungsverhältnis: Aktivkohle : Ruß : SBR : NaCMC = 100 : 5 : 3 : 2.

SBR-Kautschuk: ZEON AY 9391, wässrige Suspension; Ruß: Imerys C-ENERGY Super P.)

Aktivkohle: YP-50F (Kuraray), Shirsagi PC (Japan Envirom. Chem.), CEP-21 (JX Nippon Oil Energy).

³⁰ H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, P. Novak, Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative. electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 161 (2006) 617–622.

³¹ J. Kaiser, V. Wenzel, H. Nirschl, *Chemie Ingenieur Technik* 86 (2014) 1–13.

Cellulose (NaCMC) als Feststoff dispergiert, haftet die Beschichtung schlechter und erzielt geringere Ströme.

Das Impedanzspektrum verdeutlicht den großen Durchtrittswiderstand durch einen riesigen Ortskurvenbogen bei niedrigen Frequenzen, der sich über den gesamten Messbereich erstreckt (Abbildung 9). Das IR-Spektrum belegt charakteristische Banden für oxidierte Funktionalitäten (Abbildung 8). Die Elektrodenoberfläche bildet bei Spannungsüberlast irreversibel mit Grafitoxid vergleichbare Strukturen – was die oxidative Degradation als grundlegenden Alterungsmechanismus in Superkondensatoren aufdeckt.

3.3.3 Heißverpresste Elektroden

Mit PTFE-gebundene Aktivkohleelektroden werden üblicherweise mit dem Träger heißverpresst. Die fein verteilten PTFE-Fäden verhalten sich bei hohen Temperaturen (300 °C, 4 MPa) nicht mehr thermoplastisch, sondern sintern diffus zwischen die Rußpartikel.³² Im Laborversuch wird häufig eine ungenügende Haftung³³ erzielt und die voltammetrische Lade-Entlade-Kurve verläuft wegen des erhöhten Widerstands linsenförmig.

Mit SBR-Binder erhaltene Beschichtungen auf Aluminiumträger haften gut und ergeben eine rechteckige voltammetrische Lade-Entlade-Kurve.

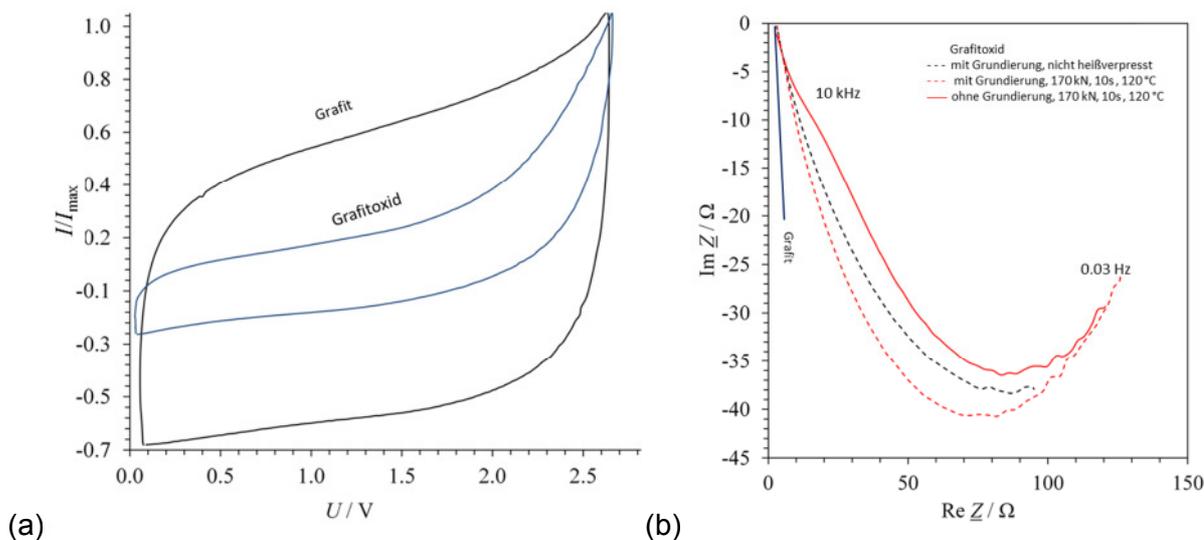


Abbildung 10: (a) Voltammetrische Strom-Spannungskurven von kautschukgebundenem Reinflockengrafit und Grafitoxid auf Aluminiumträger, auf den größten Strom bezogen. Zweielektroden-Anordnung, 50 mV/s, 1 M Et₄NBF₄ in Acetonitril, IR -Drop korrigiert, Elektrodenquerschnitt 6,25 cm². (b) Impedanzspektren: Grafitoxid (90 % Grafitoxid, 5 % Ruß C65, 3 % SBR, 2 % NaCMC) mit und ohne Heißverpressung.

³² Prozedur für Heißwalzanlagen: 1. Vortrocknung 90–120 °C, 2. Trocknung 230–320 °C, 3. Sintern 360–400 °C.

³³ S. Dsoke, X. Tian, C. Täubert, S. Schlüter, M. Wohlfahrt-Mehrens, Strategies to reduce the resistance sources on Electrochemical Double Layer Capacitor electrodes, *J. Power Sources* 238 (2013) 422-429. Empfehlungen für Aktivkohle/5 % Ruß/10 % PTFE: niedriger Kontaktwiderstand: 50 bar, 160 °C; Erhalt der Porosität: 10 bar, 200 °C.

Beim Heißpressen (170 kN, 120 °C, 347 bar auf 70 mm ×70 mm) entstehen glatte, glänzende Stellen. Die Kompaktierung der Aktivschicht führt zu einem leicht erhöhten Widerstand. Eine leitfähige Grundierung des Aluminiumträgers (aus 60 % H₂O, 5 % PVP, 5 % Carbon Black, 30 % Grafit) bringt höhere Lade- und Entladeströme. Die Impedanz-Ortskurve zeigt den "Korngrenzenbogen" bei Verpressung ohne ausgleichende Grundierungsschicht (Abbildung 10).

Als Elektrodenmaterial für Superkondensatoren ist Grafitoxid wegen seines hohen Widerstandes und engen Spannungsfensters nicht geeignet. Die Veränderung des Cyclovoltagramms gibt jedoch ein diagnostisches Kriterium für die Beurteilung von oxidativ gealterten Elektroden durch den steilen Anstieg oberhalb 2 V Zellspannung.

3.4 Grafit als Referenzsystem

Den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Grenzflächenkapazität Elektrode/Elektrolyt zeigt ein Vergleich von Grafit, Aktivkohle, CDC-Kohlenstoff und Grafitoxid. Der qualitative Verlauf der voltammetrischen Lade-Entlade-Kurve ist nützlich für die Beurteilung von Ausfallteilen: Aktivkohle ist gleichmäßig stromtragfähig über das Spannungsfenster; CDC-Material zeigt Einschränkungen beim Laden und Vorteile beim Tiefentladen; Grafit steht für die Doppelschichtkapazität der Oberfläche ohne faraday'sche Reaktionen; Grafitoxid markiert das Ausfallkriterium für die technische Anwendung (Abbildung 11).

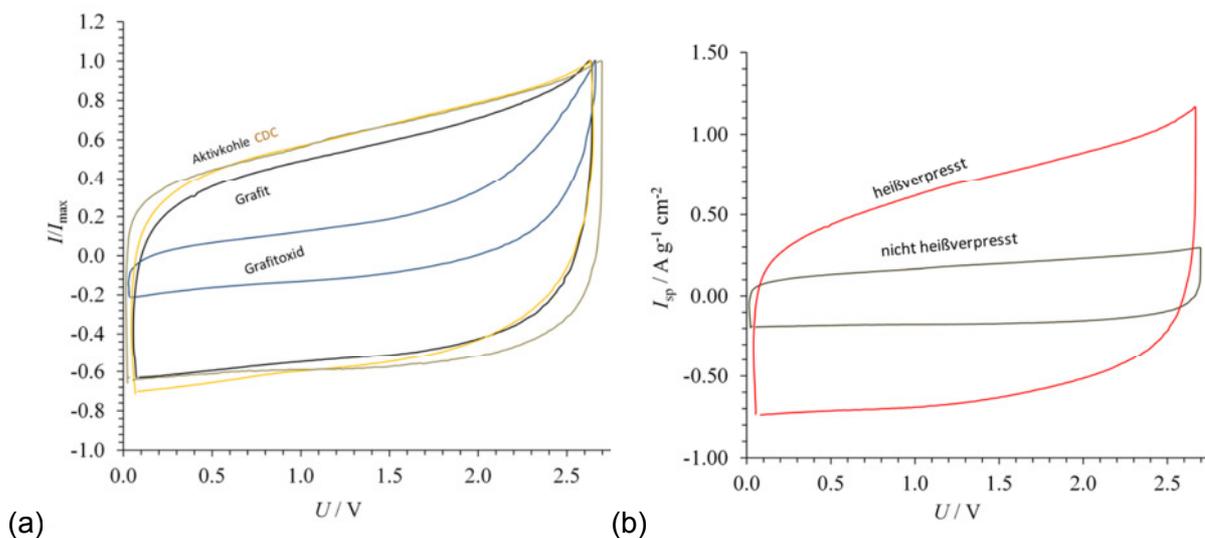


Abbildung 11: (a) Voltammetrische Strom-Spannungskurven, auf den größten Strom bezogen: Aktivkohle/SBR-NaCMC, CDC-Material/SBR-NaCMC, Grafit/PTFE, Grafitoxid/SBR-NaCMC. Zweielektroden-Anordnung, 50 mV/s, 1 M Et₄NBF₄ in Acetonitril, I/R -Drop korrigiert, Elektrodenquerschnitt 6,25 cm². (b) Aktivkohle (Kuraray YP 50F + 5 % Ruß C65 + 2 % NaCMC + 3 % SBR) auf mit Leitgrafit grundierter Aluminiumfolie mit Heißverpressung (170 kN, 120 °C, 10 s).

In Absolutwerten liefert Ti-CDC die größte Kapazität (195 F cm^{-2} , 52 F g^{-1}), gefolgt von Aktivkohle (61 F cm^{-2} , 39 F g^{-1}), Grafit (20 F cm^{-2} , 7 F g^{-1}) und Grafitoxid ($\approx 10 \text{ F cm}^{-2}$, 3 F g^{-1}). Die Grundierung des Aluminiumträgers und das Heißpressen der Aktivschicht bringen einen erheblichen Gewinn an Stromtragfähigkeit und Kapazität. Die Aktivkohleelektrode zeigt über 100 Lade-Entlade-Zyklen weder Leistungseinbußen noch Abplatzen oder Auflösung im Elektrolyten.

Korngrenzenwiderstand. Der Partikelkontakt führt zum ausgeprägten "Korngrenzenbogen" im Impedanzspektrum bei allen Formen von Grafit; nicht jedoch bei Aktivkohle und CDC. Mit zunehmender Schichtdicke wandert die Impedanzortskurve nach rechts zu höheren Widerständen und der hochfrequente Korngrenzenbogen wächst.

Partikelgröße. Das Mahlen des Grafitmaterials vor der Beschichtung verbessert die Stromtragfähigkeit der Elektrode um Faktoren über das ganze Spannungsfenster.

Die runde Form von Kugelgrafits ($\leq 15 \mu\text{m}$; $d_{50} = 10 \mu\text{m}$) zeigt keine Vorteile hinsichtlich Widerstand und Kapazität, sondern schneidet schlechter ab als in der Kugelmühle gemahlener Flockengrafit ($100\text{...}315 \mu\text{m}$, zerkleinert auf $6\text{...}60 \mu\text{m}$, $d_{50} 21 \mu\text{m}$). Das Cyclovoltogramm von Kugelgrafit verläuft steiler (höherer Widerstand) und bei ca. $1,8 \text{ V}$ ist ein Oxidationsvorgang sichtbar, der bei Naturgrafit, Aktivkohle und CDC-Material fehlt.

Kontaktwiderstand. Wichtig ist die leitfähige Grundierung des geätzten Aluminiumträgers, um die Haftung der Aktivschicht und den „Korngrenzenwiderstand“ der Grenzfläche Aktivschicht/Aluminiumträger (hochfrequenter Halbkreisbogen in der Impedanzortskurve) zu verbessern. Die kapazitiven Eigenschaften und das Lade-Entlade-Verhalten der Aktivschicht werden durch die Grundierung nicht verändert.

Der Aluminiumträger wird vor der Beschichtung geätzt³⁴: Einlegen in 5%ige Natronlauge für 3 min, Spülen mit Wasser (30 s), Einlegen in 1%ige Salzsäure (30 s), Abspülen mit Wasser (30 s) und Aceton, Trocknen. Als leitende Grundschicht eignet sich eine Suspension aus Ruß und Grafit in wässrigem Polyvinylpyrrolidon.

Sauer und alkalisch modifizierter Grafit. In den voltametrischen Lade-Entlade-Kurven an Superkondensatoren nach Langzeitmessungen treten Redoxpeaks auf, die im frischen Aktivmaterial nicht erscheinen. Die Vermutung, dass durch Zersetzung des Elektrolytsystems schädliche pH-Änderungen auftreten, haben wir durch folgenden Modelversuch untermauert: Reiner Flockengrafit wurde mit Kaliumhydroxid (im Ofen bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h; Auswaschen bis pH-neutral) und konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um die Oberfläche alkalisch und sauer zu modifizieren. Im Cyclovoltogramm des sauer modifizierten Systems treten typische Redoxpeaks der Sauerstoffoxidation und -reduktion auf ($\approx 2 \text{ V}$, Abbildung 12), die bei vollständiger Reinigung von Spuren von Schwefelsäure verschwinden.³⁵

³⁴ L. Kouchachvii, N. Maffei, E. Entchev, Novel binding material for supercapacitor electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 2539-2547.

³⁵ Theoretisch: Oxidation $2 [\text{SO}_4]^{2-} \rightarrow [\text{S}_2\text{O}_8]^{2-} + 2 \text{e}^-$ bei $+2,01 \text{ V}$.

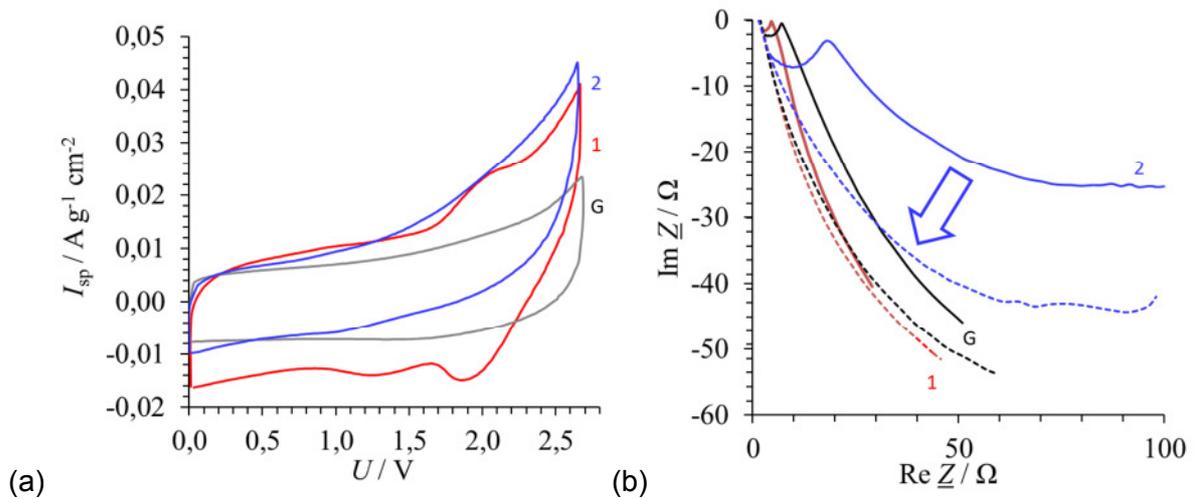


Abbildung 12: G = Grafitelektroden (85 % Reinflockengrafit + 10 % Ruß C65 + 5 % PTFE-Binder) auf leitfähig grundierter Aluminiumfolie: 1 sauer, 2 basisch modifiziert. **(a)** Voltammetrische Lade-Entlade-Kurven, auf den Querschnitt $6,25 \text{ cm}^2$ und die aktive Masse bezogen. Zweielektrodenanordnung, 50 mV/s , IR-Drop korrigiert. **(b)** Ortskurve der Impedanz.

3.5 Laserstrukturierte Metalloxide

Hochoberflächige Metalloxide werden Anfang der 1990er Jahre intensiv untersucht, konnten sich aber aufgrund der Kosten im Markt nicht behaupten. Anwendungen beschränken sich auf kohlegetragerte Metalloxide und Hybridkondensatoren, die Doppelschichtkapazitäten mit batterieähnlichen Elektroden oder Elektrolytkondensatorfolien kombinieren. Kolloidale Nanopartikel aus Platinmetalloxiden³⁶ erzeugen nach unseren früheren Untersuchungen eine immense Flächenkapazität. Die Herstellung erfolgt durch Fällung aus alkalischen Lösungen oder durch thermische Zersetzung geeigneter Vorstufen. Erstmals wird in dieser Arbeit die Einwirkung von Laserlicht zur Erzeugung nanoporöser Strukturen erprobt.

3.5.1 Thermolytisches Screening von Metallsalzen

Im Vorgriff der Laserthermolyse wurden geeignete Metallsalze identifiziert, die unter Hitze- einwirkung mikroporöse Metalloxide bilden.³⁷ Die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen erfolgte durch Thermogravimetrie mit einer Netzsch 209 F1 Libra Thermomikro- waage (TGA) unter Sauerstoffatmosphäre. Als Tiegelmateriale diente Platin-Rhodium. Der Probenraum wurde zu Beginn der Messung fünf Minuten mit dem Oxidans gespült und auf eine Evakuierung verzichtet. Die TGA-Kurven von Metallchloriden, Nitraten und Sulfaten wurden hinsichtlich der Massenänderung durch verdampfendes Kristallwasser und die Bil- dung von Oxidphasen ausgewertet (Abbildung 13). Die Umwandlungstemperaturen für die Oxidbildung wurden aus den Wendepunkten der TGA-Kurve ermittelt (Tabelle 2).

Redoxaktiv sind vorzugsweise die Platinmetalloxide, insbesondere Ruthenium- und Iridium- dioxid. Rhodiumtrichlorid zersetzt sich erst oberhalb 700 °C. Kohlenstoff und andere Me- talloxide eignen sich zum Verdünnen der teuren Aktivmaterialien. In der Schmelze des ungif- tigen Bismutoxids lösen sich andere Metalloxide auf, was prinzipiell nützlich sein könnte. Wenig giftig sind Mangandioxid, Molybdändioxid, Palladiumoxid, Zinndioxid. Toxikologisch bedenklich wegen einer möglichen kanzerogenen Wirkung, und daher für die technische Anwendung unter Einschränkungen nutzbar sind: Cobalt(II,III)-oxid, Hexachloroiridiumsäure, Nickel(II)-oxid, Nickelsulfat und Zinnchlorid (teratogen).

Tabelle 2: Umwandlungstemperatur der Metalloxidbildung aus Salzvorstufen (in °C).

BiCl ₃	CoCl ₂	CrCl ₃ · 6 H ₂ O	H ₂ IrCl ₆ · 6 H ₂ O	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	MoCl ₃	OsCl ₃ · x H ₂ O	PdCl ₂
Bi ₂ O ₃	Co ₂ O ₃ /Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	IrO ₂	MnO ₂ / Mn ₂ O ₃	MoO ₂	OsO ₂	PdO
286,2	615,5	398,8	571,7	197,4 / 585,3	210,4	299,3	678,2
H ₂ PtCl ₆ · x H ₂ O	RhCl ₃ · 3 H ₂ O	RuCl ₃ · x H ₂ O	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	MnSO ₄	NiSO ₄ · 6H ₂ O	PdSO ₄	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O
PtO ₂	Rh ₂ O ₃	RuO ₂	SnO ₂	Mn ₂ O ₃	NiO	PdO	Mn ₂ O ₃
325,1	~ 726	363,9	~250	260,8	808,4	548,8	230,9

³⁶ S. Trasatti, P. Kurzweil, Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores, *Platinum Met- als Review* 38 (1994) 46–56.

³⁷ H. Hartmann, TGA-Messungen zur Ermittlung der Oxidationspunkte verschiedener Schwermetall- salze, Projektbericht, OTH Amberg-Weiden, Juli 2015.

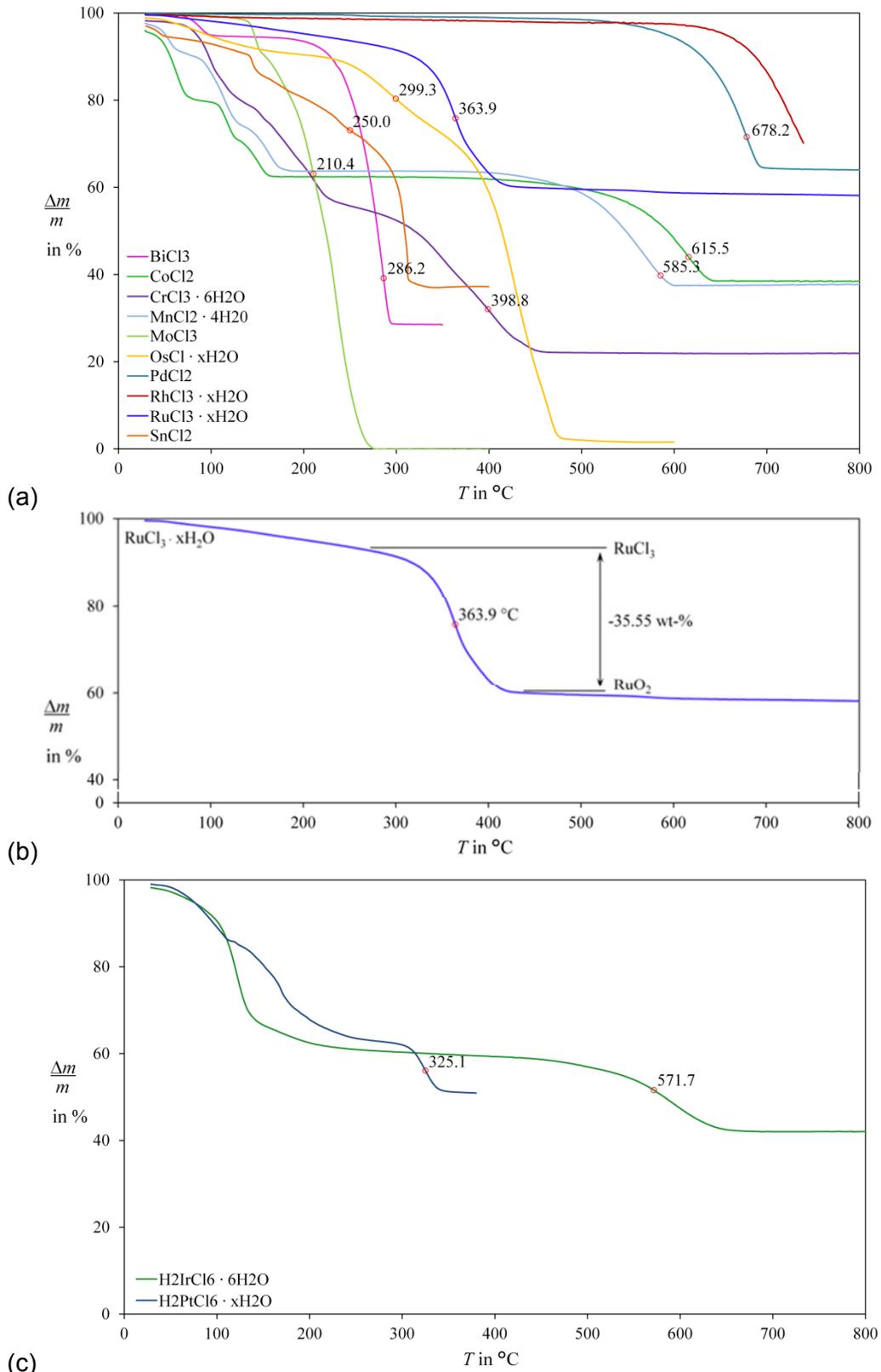


Abbildung 13: (a) Thermogravimetrische Analyse von Metallchloriden: Umwandlungstemperaturen in die Oxide (in °C). (b) wasserhaltiges Rutheniumtrichlorid. (c) Hexachloridoiridiumsäure und Hexachloridoplatinsäure.

3.5.2 Laserthermolyse von Metallsalzen

Um strukturierte Aktivschichten herzustellen, wurden Platinmetallsalzlösungen mit einem Laserstrahl behandelt.³⁸ Eine Lösung von Rutheniumtrichlorid-hydrat in Aceton (ca. 5 g L⁻¹); das besser dispergiert als Isopropanol (Löslichkeitsgrenze ≈ 3 g L⁻¹), wird auf 75 µm dünne, entfettete Aluminiumfolie aufgebracht und bei 90 °C für 48 h eingetrocknet (≈ 0,12 mg cm⁻²). Knicke und Falten sind für eine homogene Schicht zu vermeiden (Abbildung 14). Alternativ wurde Nickelfolie in einen 3 mm starken Aluminiumrahmen mit quadratischen Aussparungen (35 mm × 35 mm) und Gummidichtungen eingespannt, um mit etwa 1,5 mL Lösung dickere Schichten (≈ 0,3 mg cm⁻²) herzustellen. Das Abrastern im Laserstrahl (Nd:YAG, 1064 nm, 3,0 kHz, 150-ns-Pulse, Pulsenergie 1 mJ) ändert die Masse der aufgetragenen Schicht nur langsam; die Umsetzung zu Rutheniumdioxid zieht eine Massenzunahme nach sich. Trotz hoher Pumpleistung (29–32 %) bringt der Laser bei 10 mm s⁻¹ Vorschub und 35 µm Bahnabstand nicht ausreichend schnell Energie in die Phasenumwandlung RuCl₃ → RuO₂ ein.

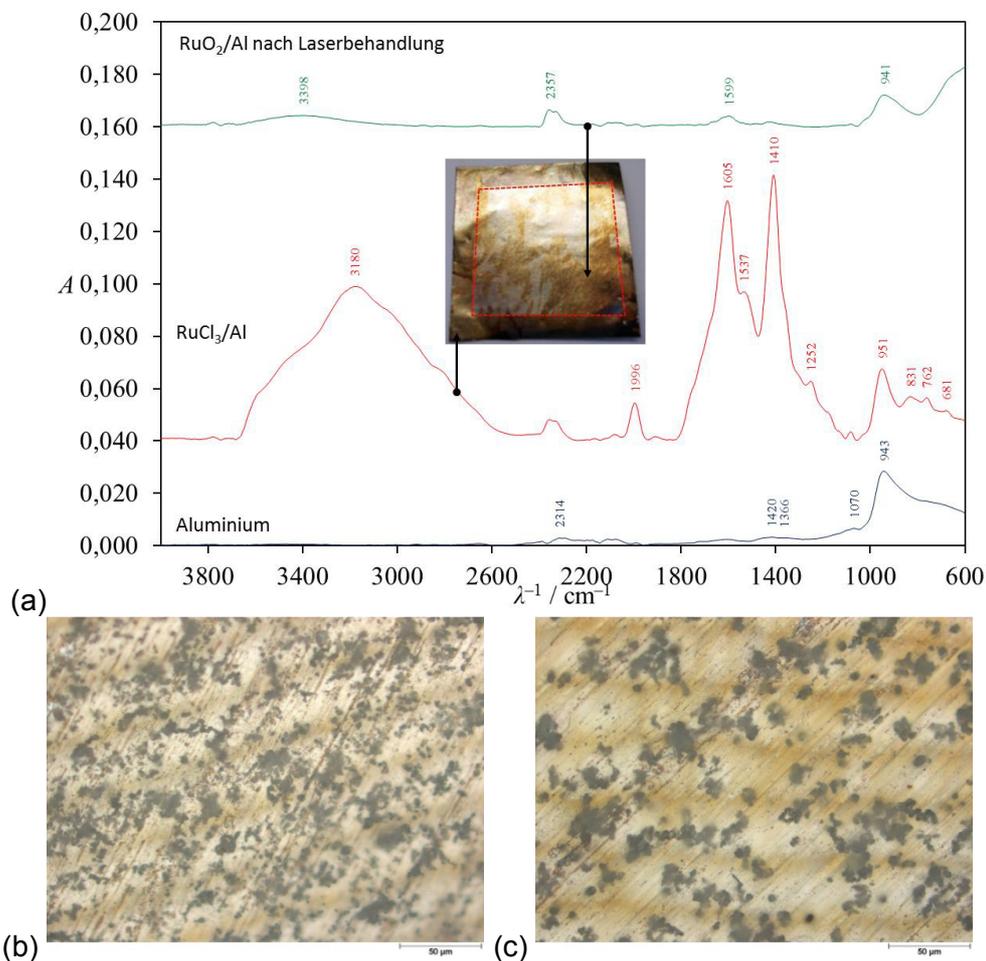


Abbildung 14: (a) Infrarotspektroskopischer Nachweis der unvollständigen Laserthermolyse von wasserhaltigem Rutheniumtrichlorid zu Rutheniumdioxid. Rot: bearbeitete Fläche (33 mm × 33 mm). (b) Inhomogene RuCl₃-Inseln auf Aluminium nach der Beschichtung aus Aceton und (c) Isopropanol.

³⁸ P. Kurzweil, J. Koch, Laserstrukturierte Funktionsschichten für elektrochemische Energiespeicher auf Basis redoxaktiver Metalloxide, Forschungsbericht 2016, OTH Amberg-Weiden, S. 95-98.

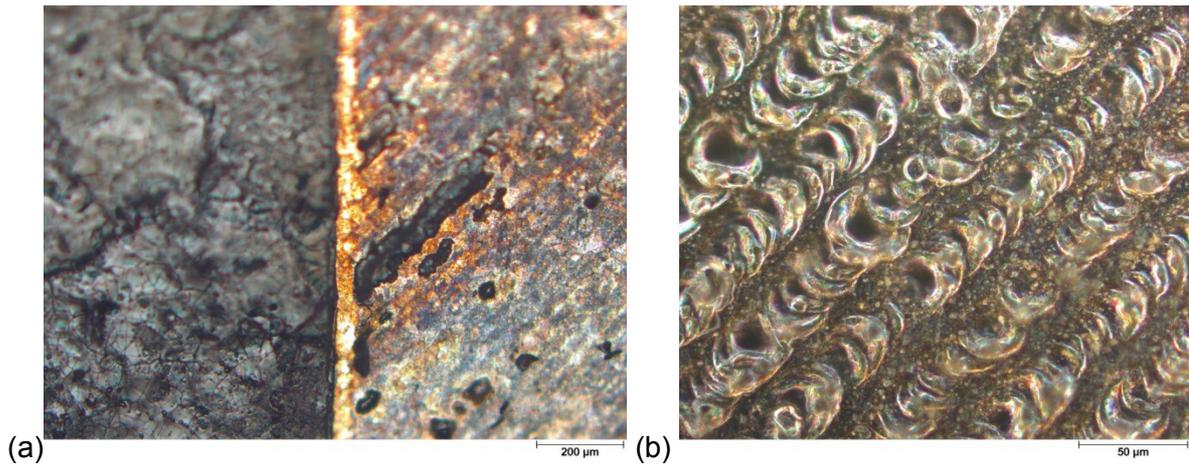


Abbildung 15: (a) Haftende und abgesprengte RuCl_3 -Schicht bei 48,5 % (links) und 49 % (rechts) Laserleistung mit Modenblende. Hell-gold: freigelegter Nickelträger. (b) Umgeschmolzenes Nickel mit eingelagerten Metalloxidpartikeln bei 31 % Pumpleistung ohne Modenblende.

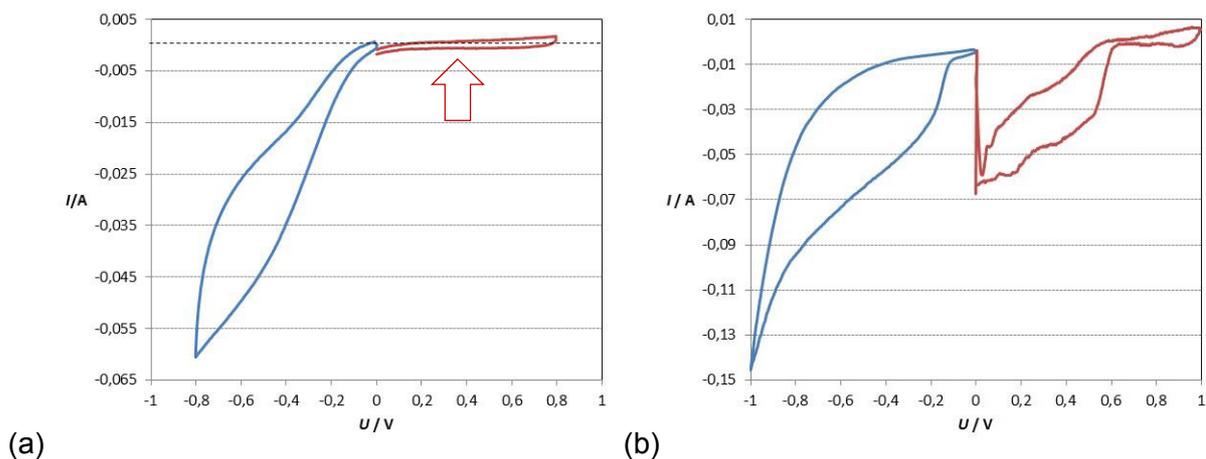


Abbildung 16: (a) Cyclovoltogramm einer Zelle aus RuO_2 -Elektrode (aus RuCl_3 , $380\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, $\sim 0,4\text{ mg cm}^{-2}$) und kommerzieller Aktivkohle-Gegenelektrode in Kaliumchloridlösung, 2. Zyklus, 5 mV s^{-1} . Pfeil: Lade-Entlade-Zyklus über das Spannungsfenster. (b) Zum Vergleich: laserbehandeltes RuCl_3 .

Der mechanische Abtrag des bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$ schmelzenden Nickels ist zu beobachten (Abbildung 15). Das IR-Spektrum, die röntgenografische Phasenanalyse (XRD) und das Cyclovoltogramm zeigen keine merkliche Bildung von RuO_2 an. Das Metallchlorid scheint für das Laserlicht mit einer Wellenlänge von 1064 nm transparent, so dass durch die oberflächige Erwärmung des Nickelträgers die darüber liegende RuCl_3 -Schicht abgesprengt wird. Unter starker Fokussierung mit einer Blende, die höhere Lasermoden herausfiltert, ist bei mittlerer Laserleistung eine thermische Veränderung der Beschichtung in Form dunkler Streifen erkennbar (Abbildung 16). Bei geringfügig höherer Laserleistung platzt die Beschichtung ab; das freigelegte Nickel schmilzt lokal und bindet Metalloxidpartikel ein, die erst bei hoher Leistung wieder freigesetzt werden.

Die Laserthermolyse erfordert andere Lasertypen als Nd:YAG.

4 Elektrolytssystem

4.1 Stand der Technik

Das Elektrolytssystem besteht in kommerziellen Produkten aus einem Leitsalz (z. B. Tetraethylammonium-tetrafluoroborat) in einem organischen Lösungsmittel (Acetonitril oder Propylencarbonat). Herausforderungen sind die Leitfähigkeit, die dazu fast indirekt proportionale Viskosität und der Dissoziationsgrad des Leitsalzes. Organische Lösemittel müssen wasserfrei sein, um unerwünschte Elektrolyse- und Selbstentladereaktionen einzuschränken. Entflammbarkeit und Toxizität schränken die Verwendung von Acetonitril ein. Trotz neuer Ansätze, das begrenzte Spannungsfenster von etwa 2,8–3 V zu erweitern, wurden nachhaltig verbesserte Elektrolytssysteme bislang nicht gefunden (Tabelle 3).

Tabelle 3: Aus der Literatur zusammengestellte Daten über Elektrolyte und Additive.

Elektrolyt- typ	Lösemittel PC = Propylen carbonat AN = Acetonitril	Leitsalz M = mol L ⁻¹	ionische Flüssigkeit	Additiv	spez. Kapazi- tät	Leitfä- higkeit	dyn Vis- kosi- tät	Spannungs- fenster max.
					F g ⁻¹	mS cm ⁻¹	mPa s V	V
wässrige Elektrolyte	—	H ₂ SO ₄	—	—	—	826	—	< 1,5
		KOH 6 M				540		
organisches Lösemittel + Leitsalz	PC	Pyr ₁₄ BF ₄ 1.9 M	—	—	85	10	6,3	5,5 3,2
	PC	Et ₄ NBF ₄ 1.0 M	—	—	96	14	2,5	4,9 2,7
	AN	Et ₄ NBF ₄ 1.0 M	—	—	98	58)	0,6	4,0 2,7
	PC	TEAODFB 1.6 mol L ⁻¹	—	—	21	14	—	— 2,5
	GBL	Et ₄ NBF ₄ 1.0 M	—	—	—	18	—	— —
	—	LiPF ₆	—	Acetamid	87	< 8	—	5,2 —
	1,1,1,3,3,3- Hexafluoro- propan-2-ol (je 1 M)	TEABF	—	—	105	15	—	3
		TBABF	—	—	94	7,4	—	—
		TBAPC	—	—	—	6,8	—	< 5
		TBAPF	—	—	—	7,1	—	—
organisches Lösemittel + ionische Flüssigkeit	PC	—	Me ₃ STFSI (3.8 M)	—	95	5,4	31	4,8 2,9
		—	Pyr ₁₄ TFSI (1.5 M)	—	86	10	5,6	5,4 3,5
ionische Flüssigkeit	—	—	Pyr ₁₄ TFSI	—	76	2,2	77	5,6 3,7
			Et ₃ NHTFSI	—	73	4,0	39	3,8 2,4
Polymerelektrolyt + Leitsalz + Additiv	PVA 55.2 %	LiClO ₄ 36.8 %	—	TiO ₂ 8 %	11	0,13	—	4,6
	PVA 35 %	CH ₃ COO- NH ₄ 15 %	BmImCl 50 %	—	28	7,3	—	4,0 —
Gelelektrolyt + Leitsalz + ionische Flüssigkeit	PVdF-HFP (1 : 1)	LiPF ₆ 0.5 M	EMImFAP (1 : 4)	—	127	2,6	—	4,0

PC = Propylencarbonat, AN = Acetonitril, PVA = Polyvinylalkohol

Die Alterungsversuche an Zellkomponenten für Superkondensatoren stehen in engem Zusammenhang mit der Stabilität des Elektrolytsystems unter thermischer Beanspruchung und Spannungsüberlast.³⁹

1. Die meisten Angaben in der Literatur beziehen sich auf polymergebundene Aktivkohle-Elektroden in Acetonitril. Die wichtigsten Bindersysteme sind Fluorpolymere (PTFE, PVDF) und *N*-methyl-2-pyrrolidon. Ruß (Carbon black) dient als Leitfähigkeitsverbesserer. Zum Ausgleich der Alterung wird eine größere *aktive Masse* der positiven Aktivkohle-Elektrode vorgeschlagen (65 % : 35 %), um die Beanspruchung der Anode gegenüber der Kathode in Lösungen von Et_4NBF_4 in Acetonitril zu vermindern.⁴⁰ In Acetonitril altert vorrangig die positive Elektrode, in Propylencarbonat die negative Elektrode.⁴¹

2. **Redoxaktive Elektrolytadditive** bergen bei näherer Betrachtung keinen Fortschritt.

- **Kaliumiodid** in einem PVA-KOH-Gelelektrolyt erhöht die ionische Leitfähigkeit bis zu einem Bestwert (13 mS cm^{-1}), steigert die Redoxkapazität (237 F g^{-1}) und deren Langzeitstabilität über magere 1000 Zyklen.⁴²
- **Hydrochinon** in einem PVA- H_2SO_4 -System verbessert die Kapazität, aber verschlechtert langfristig Spannungsfenster und Zyklenstabilität im Verlauf von 3000 Lade-Entlade-Zyklen.⁴³
- **Methylenblau** an Multiwalled-Carbon-Nanotubes (0.07-molar in 1 M H_2SO_4) erhöht die Kapazität durch Redoxaktivität bei $\sim 0,1 \text{ V}$ um das 4,5-fache, bei mäßiger Erhöhung des Innenwiderstandes. Die Kapazität schwindet um 12 % innerhalb von 6000 Lade-Entlade-Zyklen.⁴⁴
- **Indigocarmin** (0.05-molar in 1 M H_2SO_4) zeigt sich lichtempfindlich, verdoppelt jedoch die spezifische Kapazität von Multiwalled-Carbon-Nanotubes und degradiert um 30 % nach 10000 Zyklen (360 mA cm^{-2}).⁴⁵

3. **Tenside** als die Grenzflächenaktivität verändernde Elektrolyt-Additive bieten sich in wässriger Lösung an, und werden in organischen Elektrolyten nicht eingesetzt.

³⁹ Ch. Schell, Projektbericht „Thermische Alterung verschiedener Elektrolyte“, OTH Amberg, Juli 2015.

⁴⁰ D. Cericola, R. Kötz, A. Wokaun, Effect of electrode mass ratio on aging of activated carbon based supercapacitors utilizing organic electrolytes, J. Power Sources 196(6) (2011) 3114–3118.

⁴¹ P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske, R. Kötz, A. Wokaun, A comparison of the aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile and propylene carbonate-based electrolytes at elevated voltages, Electrochim. Acta 55(7) (2010) 2352–2357.

⁴² L. Fan, K. Xu, X. Zhong, Y. Lin, J. Lin. Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA–KOH–KI polymer gel electrolyte. Electrochim. Acta 56(20) (2011) 6881–6886.

⁴³ H. Yu, J. Wu, L. Fan, Y. Lin, K. Xu, Z. Tang, C. Cheng, Sh. Tang, J. Lin, M. Huang, Z. Lan A novel redox-mediated gel polymer electrolyte for high-performance supercapacitor, J. Power Sources 198 (2012) 402–407.

⁴⁴ S. Roldán, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, C. Blanco, Supercapacitor modified with methylene blue as redox active electrolyte, Electrochim. Acta 83 (2012) 241–246.

⁴⁵ S. Roldán, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría. Redox-active electrolyte for carbon nanotube-based electric double layer capacitors, Electrochim. Acta 56(9) (2011) 3401–3405.

- Dodecylsulfat (SDS, LDS), quartäre Ammoniumsalze (TPAI, TPAB) und insbesondere nichtionische Tenside auf Basis von **Polyethylenglycol** (Triton X-100), jeweils 0.005 molar in 6 molarer Kalilauge, erhöhen die Kapazität, voltammetrische Ladung und das Spannungsfenster (~1.6 V), verbessern den Verlauf des Impedanzspektrums und den Selbstentladestrom.⁴⁶
- Durch Redoxaktivität mit den chinoiden Strukturen von Norit[®]-Aktivkohleelektroden soll **Natriumlignosulfonat** (5 g/L) in Schwefelsäure die Kapazität um weniger als 5 % steigern, wobei der Effekt im Lade-Entlade-Test über 5000 Zyklen auftritt und bei hochporösen Elektroden Nachteile erbringt.⁴⁷
- Ein erweitertes Spannungsfenster versprechen silylierte Ester, z. B. Bis(trimethylsilyl)itaconat und Bis(trimethylsilyl)adipat.⁴⁸

4. Ionische Flüssigkeiten werden in der vorliegenden Arbeit wegen ihrer ungenügenden elektrochemischen Stabilität nicht betrachtet. Eutektische Mischungen von ionischen Flüssigkeiten lassen Zellspannungen von 3.7 V bei Raumtemperatur und 3,0 V bei 100 °C zu.

Ein Zusatz von nicht weniger als 16 % Acetonitril zu 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat (EMImBF₄, Schmelztemperatur 14 °C) erhöht die Leitfähigkeit und spezifische Leistung, reduziert die Viskosität auf ein Fünftel und soll die Lebensdauer verlängern.⁴⁹ Ein maßvoller Zusatz von 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat (BMImBF₄, max. 0.5 mol/L) erniedrigt die Schmelztemperatur auf 6 °C ohne Nachteile für die spezifische Kapazität und die elektrochemische Stabilität.⁵⁰ Die flüssige 1:1-Mischung aus *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imid (PIP₁₃FSI) und *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imid (PYR₁₄FSI) ist zwischen –80 °C und +100 °C einsetzbar, hat jedoch eine sehr geringe Leitfähigkeit.

4.2 Thermische Alterung

4.2.1 Asymmetrische Leitsalze

Im thermischen Langzeittest konnten wir Verbesserungen des Elektrolytsystems mit asymmetrischen Ammoniumsalzen in Acetonitril nachweisen. Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (Et₄NBF₄) und Triethylmethylammonium-tetrafluoroborat (Et₃MeNBF₄) wurden mit der TGA-IR-Kopplung auf ihre thermische Stabilität und die Bildung von möglicherweise gefährlichen Zersetzungsprodukten untersucht (**Abbildung 17**). Im Stickstoffstrom finden sich Ethen,

⁴⁶ K. Fic, G. Lota, E. Frackowiak, Effect of surfactants on capacitance properties of carbon electrodes, *Electrochim. Acta* 60 (2012) 206–212.

⁴⁷ G. Lota, G. Milczarek, The effect of lignosulfonates as electrolyte additives on the electrochemical performance of supercapacitor, *Electrochem. Comm.* 13(5) (2011) 470–473.

⁴⁸ V. Bhat, G. C. S. Kaye, B. Li, R. Olugbile, J.-H. Yang, Materials for battery electrolytes and methods for use, US 8734668 B2 (2014).

⁴⁹ R. Palm, H. Kurig, K. Tönurist, A. Jänes, E. Lust, Electrical double layer capacitors based on 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with small addition of acetonitrile, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 139–144.

⁵⁰ R. Palm, H. Kurig, K. Tönurist, A. Jänes, E. Lust, Is the mixture of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate applicable as electrolyte in electrical double layer capacitors? *Electrochem. Comm.* 22 (2012) 203–206.

Triethylamin und fluorierte Kohlenwasserstoffe, ferner Bortrifluorid und Spuren Fluorwasserstoff. Hinweise auf Cyanwasserstoff ergeben sich nicht. Hauptsächliche Zersetzungsreaktion des Leitsalzes scheint eine *Hofmann*-Eliminierung zu sein.



Ferner werden heterozyklische Stickstoffverbindungen gebildet.

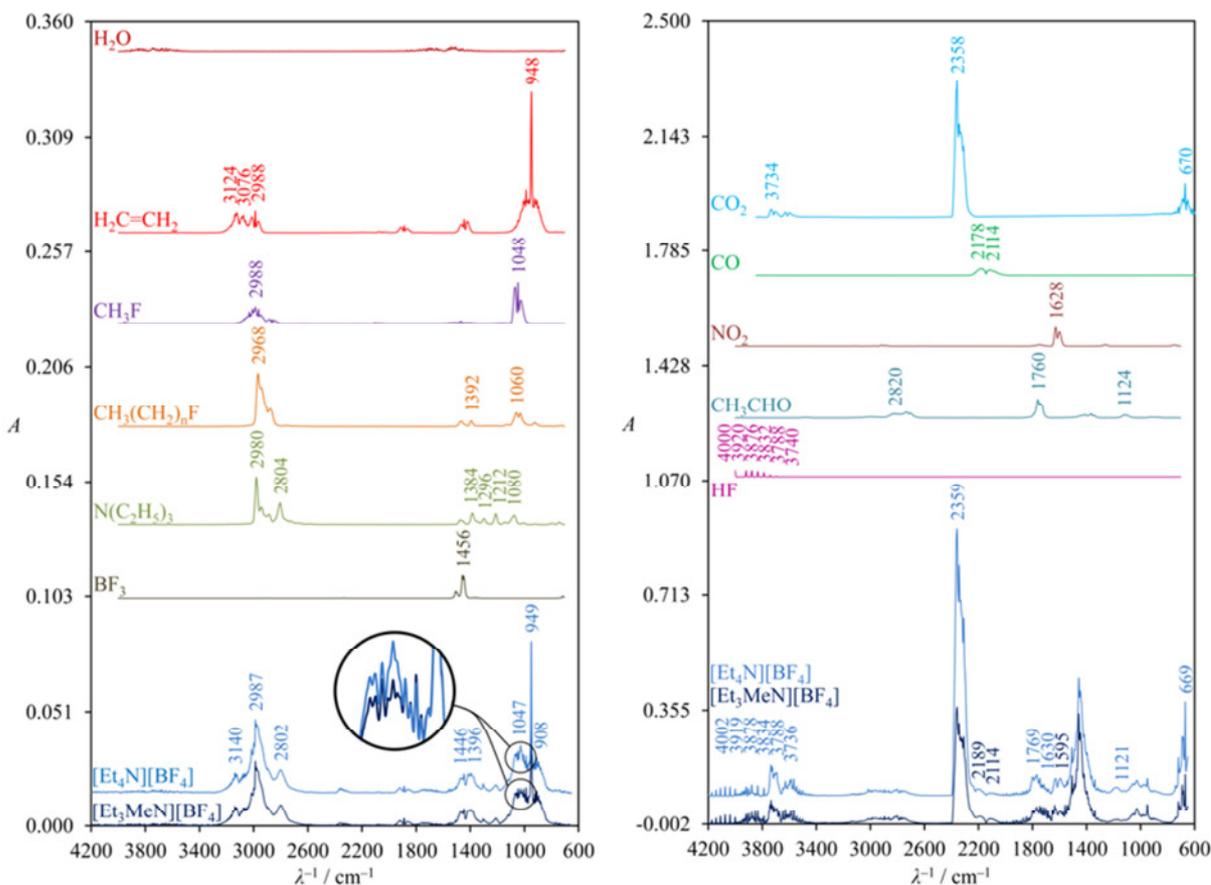


Abbildung 17: TGA-IR-Messungen an quartären Ammoniumsalzen unter Stickstoff (links) und Luftatmosphäre (rechts). IR-Spektren und Referenzspektren.

4.2.2 Thermische Zersetzungsprodukte im Langzeittest

Elektrolyte aus quartären Ammoniumsalzen in Acetonitril wurden in Headspace-Gläschen für zehn Wochen bei 90 °C ausgelagert und die gebildeten thermischen Zersetzungsprodukte gaschromatografisch getrennt und massenspektroskopisch identifiziert (Abbildung 18).

- Als typische Zersetzungsprodukte, wie sie im Langzeitbetrieb von Superkondensatoren zu erwarten sind, treten bereits bei 4 Wochen Lagerung **Triethylamin** und heterozyklische Stickstoffverbindungen auf. Die in den IR-Spektren beobachtete *Hofmann*-Eliminierung wird als Hauptreaktion bestätigt. Triethylamin tritt in hoher Konzentration auf (m/z 101, 86, 73, 58 NMe₃) und wird in deprotoniertes Diethylmethylamin und Ethyldimethylamin fragmentiert.

- In Gegenwart von Wasser entsteht **Acetamid** (m/z 59), das neben $[(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}]^+$ (m/z 73) und *N,N*-Dimethylacetamid (m/z 100, 86, 72, 53) nachgewiesen wurde. In besonders trockenen Elektrolyten ist auch nach zehn Wochen kein Acetamid nachweisbar; dafür aber Trimethylamin. In stabilisierten Elektrolyten treten statt Acetamid andere Derivate auf (siehe Kap. 4.2.3).
- Erstmals konnten radikalische **Dimerisationsprodukte** nachgewiesen werden, die sogar mit einer unerwünschten Erzeugung von Wasserstoff einhergehen. Bei der kathodischen Reduktion von Alkylammoniumsalzen in Acetonitril wird das Anion $^-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ (m/z 40) gebildet, das in Gegenwart von CO_2 weiter Cyanoessigsäure bildet.⁵¹
- Weiterer Analyse bedürfen die Fragmente 101, 89/88/87/86, 73/72 und 59 im Hinblick auf fluoridierte Zerfallsprodukte. Unklarer Herkunft sind die NIST-Ergebnisse für Ethylthiocyanat (92 %, m/z 87,72, 59) und *O*-Methyl-butanoxim (92 %, m/z 101, 86, 73, 58).
- Elektrolyte auf Basis von Propylencarbonat setzten erwartungsgemäß große Mengen CO_2 frei. Weitere Abbauprodukte liegen unterhalb der Nachweisgrenze.

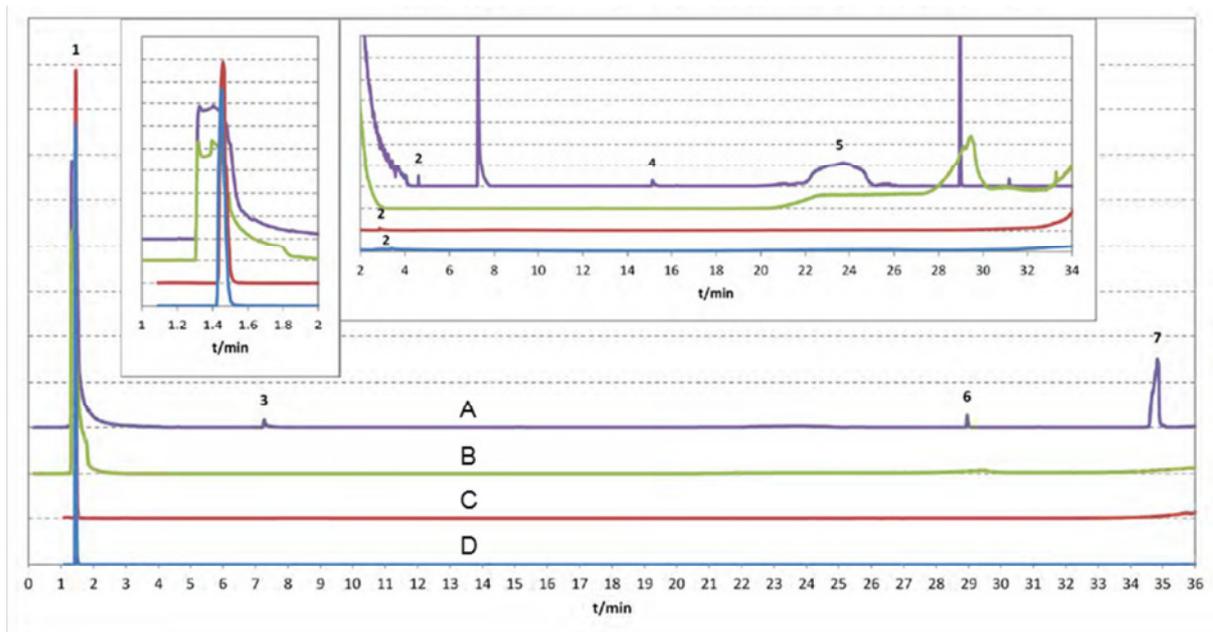
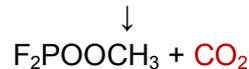
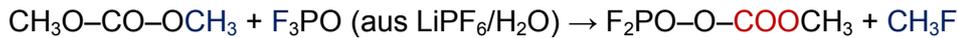
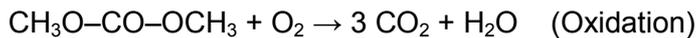
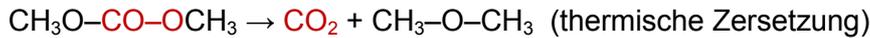


Abbildung 18: Gaschromatogramme von bei 90 °C über 76 Tage thermisch gealterten Elektrolytlösungen: **A** Et_4NBF_4 in trockenem Acetonitril, stabilisiert; **B** Et_4NBF_4 in trockenem Acetonitril, unstabilisiert (Honeywell). Frische Vergleichsproben: **C** $1 \text{ mol L}^{-1} \text{Et}_4\text{NBF}_4$, **D** $1 \text{ mol L}^{-1} \text{Et}_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ in Acetonitril. Peaks: **1** Acetonitril (Säulentemperatur 60 °C), **2** Cyclohexanon (A, 68 °C), Acetamid (B), **3** Isocyanatocyclohexan (81 °C), **4** *N*-Cyclohexylformamid (121 °C), **5** Triethylamin (172 °C), **6** Dicyclohexylcarbodiimid (179 °C), **7** 1,3-Dicyclohexylharnstoff (238 °C).

⁵¹ O. Scialdone, M. A. Sabatino, A. Galia, G. Filardo, G. Silvestri, Synthesis of cyanoacetic acid by carbon dioxide and electrogenerated acetonitrile anion in undivided cells equipped with sacrificial anodes, *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 175–178.

Von Lithiumionenbatterien ist bekannt, dass Elektrolyte auf Basis **organischer Carbonate** (EC, DMC, EMC) und Lithiumhexafluorophosphat als Leitsalz unter thermischer Belastung CO₂, Wasser, Fluoralkane (CH₃F, (CH₃)₂CHF, CH₃CH₂F, FCH₂CH₂F), Alkene (Propen) und Alkohole (Propan-2-ol, 2-Fluorethanol) bilden.⁵² Bei Überladung und thermischem Durchgehen werden große Gasmengen freigesetzt, hierunter Fluorwasserstoff, Aldehyde, Alkane und Alkene.



Die Temperatur der Elektrolytzersetzung auf dem Elektrodenmaterial zeigt sich in der Differentialkalorimetrie (DSC) als exothermer Peak. Die Peakfläche korreliert mit der freiwerdenden Energie ($dQ = m c_p dT$). RAMAN-Spektren bestätigen H₂, CO und CO₂ bei der Alterung von Propylencarbonat-Supercapacitoren unter thermischer Belastung (70 °C, 2,8 V).⁵³

4.2.3 Stabilisierte Elektrolyte

Literaturrecherchen empfehlen Ketone als Additive, die die Viskosität erniedrigen und die Leitfähigkeit steigern, so dass ökonomisch weniger Leitsalz eingesetzt werden kann⁵⁴.

In stabilisierten Elektrolyten⁵⁵ treten Cyclohexanon-Derivate auf (Abbildung 18). Durch thermische Zersetzung von Cyclohexanon (m/z 98, 83, 69, 55) entstehen Cyclohexanoderivate, z. B. Isocyanatocyclohexan (m/z 125, 110, 97, 82, 67), *N*-Cyclohexylformamid (m/z 127, 98, 84, 67, 56) und 1,3-Dicyclohexylharnstoff (m/z 224, 143, 99, 56), sowie Dicyclohexylcarbodiimid (m/z 206, 191, 177, 163, 151, 124, 109, 95, 83). Ferner sind fluorierte Silane (m/z 150, 77, 73) und alkylierte Siloxane (m/z 147) nachweisbar, die nachweislich nicht aus den Dichtungen der Headspace-Gläschen stammen können. In verschiedenen GC-Peaks treten die Massen 233, 225/224, 207, 190, 150/152, 147, 143, 141, 125/126, 111, 108, 94, 86, 81/82/83, 69, 73, 70, 60, 58/59, 55/54 auf, die noch strukturell verifiziert werden müssen.

⁵² M. Fleischhammer, H. Döring, *Chemische Sicherheit*, Kap. 23, S. 285-298, in; R. Korthauer (Ed.), *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*, Berlin: Springer 2013.

⁵³ J. Kim, E. Kim, I. Lee, S. Han, H. Son, S. Yeon, Non-disruptive in situ Raman analysis for gas evolution in commercial supercapacitor cells, *Electrochim. Acta*, 2016.

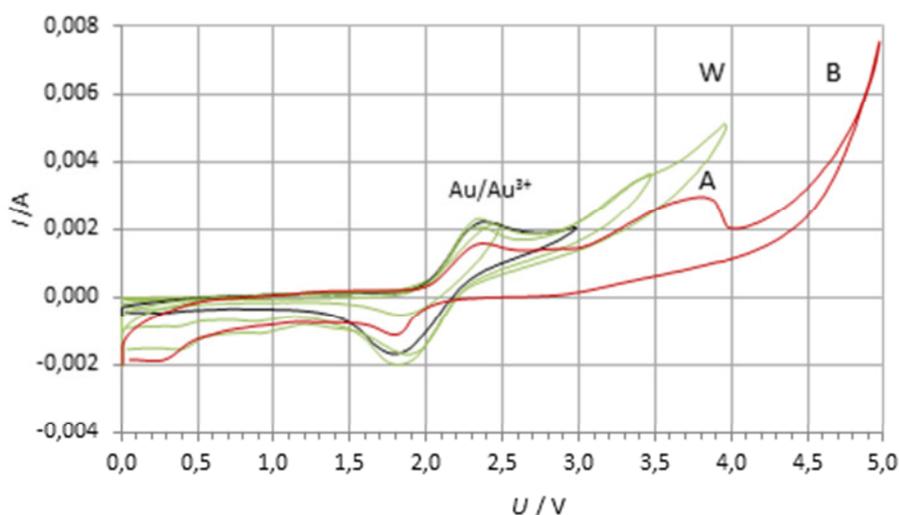
⁵⁴ Nonaqueous electrolyte, WO2004084335 A2 (2004): C₃ bis C₁₀-Keton, z. B. Pentan-2-on mit bis zu 15 % technischen Verunreinigungen von Methylisobutylketon. Anteil am Elektrolyt: ca. 15 %. Bevorzugte Leitsalze: Et₄NBF₄, Et₃NMeBF₄, Pyridiniumtetrafluorborat. Lösemittel: Propylencarbonat, Acetonitril, γ -Butyrolacton.

⁵⁵ Honeywell 15556 Digirena Antigas E; Lösemittel: Acetonitril.

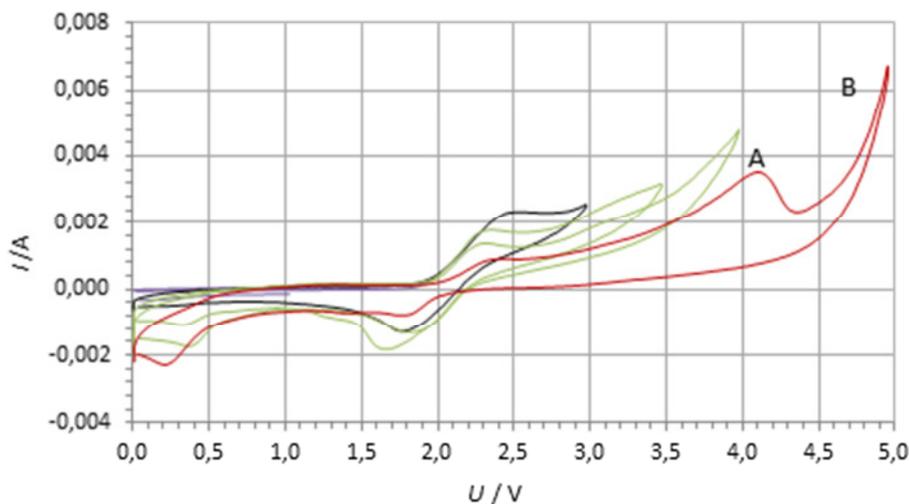
4.3 Elektrochemische Alterung

4.3.1 Elektrochemische Stabilität von quartären Ammoniumsalzen

Spannungsfenster. In trockenem Acetonitril gesättigte Lösungen von Tetraethylammoniumtetrafluoroborat (Et_4NBF_4) und Triethylmethylammoniumtetrafluoroborat ($\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$) zeigen ihre elektrochemische Stabilität im Cyclovoltogramm. Die Messung erfolgte in einer Apparatur aus zwei vergoldeten Kupferstempeln in fixiertem Abstand, die einem Superkondensator nachempfunden ist und ca. 2,5 mL Elektrolyt aufnehmen kann (Abbildung 2).



(a)



(b)

Abbildung 19: Cyclovoltammogramme von quartären Ammoniumsalzen (Et_4NBF_4) in Acetonitril an Goldelektroden unter wachsender Beanspruchung (schwarz \rightarrow grün \rightarrow rot). **(a)** Elektrolyt ohne Stabilisator, $R_e = 2,77 \Omega$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 81 \text{ mg/L}$. **(b)** Stabilisierter Elektrolyt, $R_e = 3,29 \Omega$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 15 \text{ mg/L}$. **A, B.** elektrochemische Zersetzung; **W** mit $w(\text{H}_2\text{O}) = 214 \text{ mg/L}$. Elektrodenquerschnitt $6,25 \text{ cm}^2$, Spannungsvorschub 100 mV s^{-1} . Elektrolytwiderstand wurde korrigiert: $U(t) = U'(t) - I \cdot R_e$.

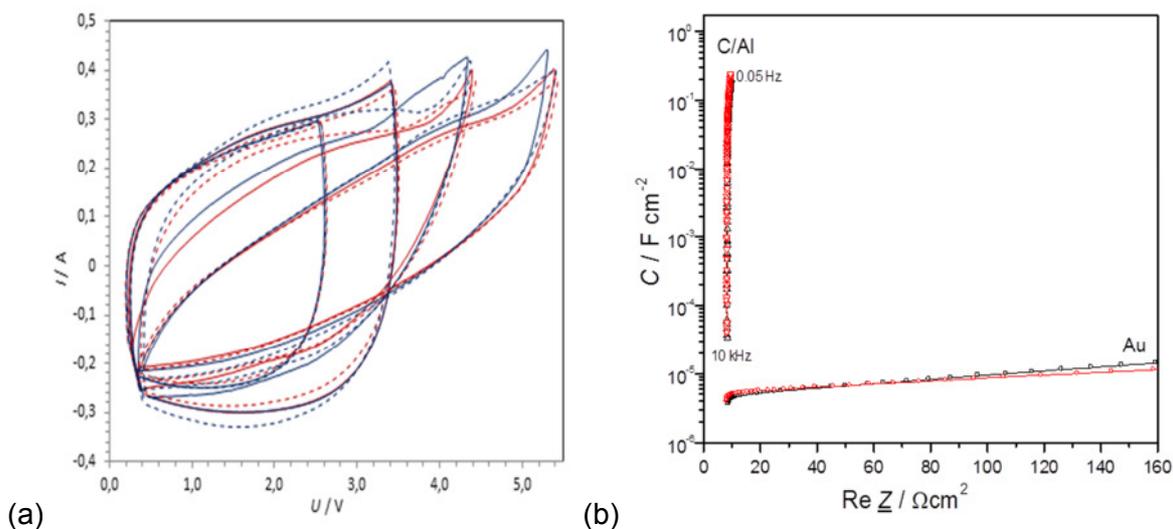


Abbildung 20: (a) Cyclovoltogramme von quartären Ammoniumsalzen in Acetonitril an Aktivkohle-Aluminium-Elektroden ($6,25 \text{ cm}^2$). Spannungsvorschub 100 mV s^{-1} . --- wasserhaltiges $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$, --- Et_4NBF_4 — wasserfrei, — wasserfrei stabilisiert. Elektrolytwiderstand ($R_e \approx 1,5 \text{ } \Omega$) korrigiert. (b) Impedanzspektren: gewöhnlicher (—) und stabilisierter (—) Elektrolyt an glatten Goldelektroden (geringe Kapazität) und porösen Kohlenstoffelektroden (hohe Kapazität), geringer Widerstand.

Der Elektrolytwiderstand wird durch Impedanzspektroskopie bei 1 kHz bestimmt; $[\text{Et}_3\text{MeN}]\text{BF}_4$ ($18,5 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$) leitet etwas schlechter als $[\text{Et}_4\text{N}]\text{BF}_4$. ($12,4 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$). Oberhalb $3,3 \text{ V}$ tritt die irreversible Zersetzung des Elektrolyten ein (Abbildung 19); das symmetrische Salz $[\text{Et}_4\text{N}]\text{BF}_4$ zeigt eine höhere Zersetzungsspannung als das asymmetrische $[\text{Et}_{3e}\text{MeN}]\text{BF}_4$. Mit Cyclohexanon stabilisierter Elektrolyt zeigt eine verbesserte Oxidationsstabilität.

Bei $2,37 \text{ V}$ und $1,74 \text{ V}$ tritt die reversible Oxidation und Reduktion von Gold in Acetonitril auf. Bei Zusatz von Gold(III)-chlorid werden im gleichen Spannungsbereich drei reversible Peaks der Redoxreihe $\text{Au} \rightarrow \text{Au(I)} \rightarrow \text{Au(II)} \rightarrow \text{Au(III)}$ bei $\sim 1,2$, $\sim 1,6$ und $\sim 2,3 \text{ V}$ beobachtet. Die große Oberfläche von Aktivkohle-Elektroden führt zu deutlich höheren Strömen und Kapazitäten als an den glatten Goldelektroden (Abbildung 20).

Wassergehalt. Es zeigt sich eine deutliche Verringerung der Stabilität in Gegenwart unerwünschter Spuren von Wasser. $0,001\%$ (10 ppm) Wasser verringern das Spannungsfenster um etwa 1 V gegenüber dem trockenen Elektrolyten ($80 \dots 150 \text{ mV/ppm}$). Durch lokalen Verzehr von Wasser⁵⁶ gebildete Wasserstoffblasen besetzen die Mikroporen der negativen Elektrode und verringern so die nutzbare Kapazität der Elektrode.⁵⁷

⁵⁶ S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya, K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A563.

⁵⁷ D. Cericola, P. W. Ruch, A. Foelske-Schmitz, D. Weingarh, R. Kötz, Effect of Water on the Aging of Activated Carbon Based Electrochemical Double Layer Capacitors During Constant Voltage Load Tests, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011) 988 – 996.

4.3.2 Analyse von Elektrolyserückständen

In einer 100-mL-Rollflasche wurden 30 mL Elektrolytlösung an kommerziellen Aktivkohle/Aluminium-Elektroden von 2 cm × 8 cm Größe bei konstantem Strom von 0,2 A und Spannungen bis 40 V über mehr als 13 h elektrolysiert. Die Kontaktierung erfolgte durch Metalldrähte durch das Septum des verschlossenen Glasgefäßes. Die freigesetzten Gase wurden in reinem Acetonitril in einem Innengefäß absorbiert, das zugleich als Abstandshalter zwischen den Elektroden fungiert. Der Gasraum, die zersetzte Elektrolyt und die Acetonitril-Absorptionslösung wurden mit GC/MS untersucht.

Thermische und elektrochemische Alterung sind somit von den chemischen Produkten her unterscheidbar.

1. Im **Dampfraum** über dem Elektrolyten finden sich nach 97 min Elektrolysezeit eindeutig: Acetonitril, Triethylamin (m/z 101, 86/87, 56/58, 42/44, 27/29/30), *N*-Ethylacetamid (m/z 87, 44, 43, 30) und Trimethyltriazin (m/z 123, 82/83, 67, 54, 42/41/40), sowie Dibutylphthalat aus dem Gehäusedeckel (Abbildung 21).
2. In der verbliebenen Elektrolytlösung kommen heterozyklische Stickstoffverbindungen und Essigsäureester hinzu. Freie Essigsäure ist nachweisbar. Die Acetonitrilphase im Innengefäß hat vorrangig Aromaten und Ester aus der Gasphase absorbiert; ferner ist Trimethyltriazin aus der Trimerisation von Acetonitril zu finden.
3. Durch *Elektrolyse* des Elektrolyten werden innerhalb von Minuten **braune Rückstände** erzeugt. Im IR-Spektrum des reinen Acetonitrils kommt eine Bande bei $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ hinzu; im $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{Acetonitril}$ -Elektrolyt entstehen schwache Amin-Banden bei 3600 cm^{-1} , während die Nitrilbande ($2250, 1375, 918, 750\text{ cm}^{-1}$) verschwindet. Die braunen Rückstände zeigen IR-Banden bei $3600\text{--}3200$ (NH, OH), 3000 (CH), 2200 ($\text{C}\equiv\text{N}$), $1665/1620$ (NH-C=O) und 1410 cm^{-1} (C-N) neben den Leitsalztypischen $1100\text{--}1030, 792\text{ cm}^{-1}$. Im Methanolextrakt des Elektrolyserückstands sind massenspektrometrisch Borsäure (96 %), Borsäuretrimethylester (95 %), Borane und 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (74 %) nachweisbar; im Acetonitrilextrakt findet sich Triethylamin. Typische Elektrolyse-Fragmente sind m/z 57, 73, 82, 86, 89, 103/4, 117, 123, 131, 174, 131, 149, 205.
4. Durch *Erhitzen* des Elektrolyten können die beobachteten Rückstände nicht erzeugt werden, wenngleich IR-Banden bei $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ hinzukommen. Durch mehrstündiges Kochen von Acetonitril mit Schwefelsäure unter Rückfluss wird ein in Methanol löslicher, gelber Rückstand gewonnen, der im IR-Spektrum CO-Schwingungen ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) zeigt.

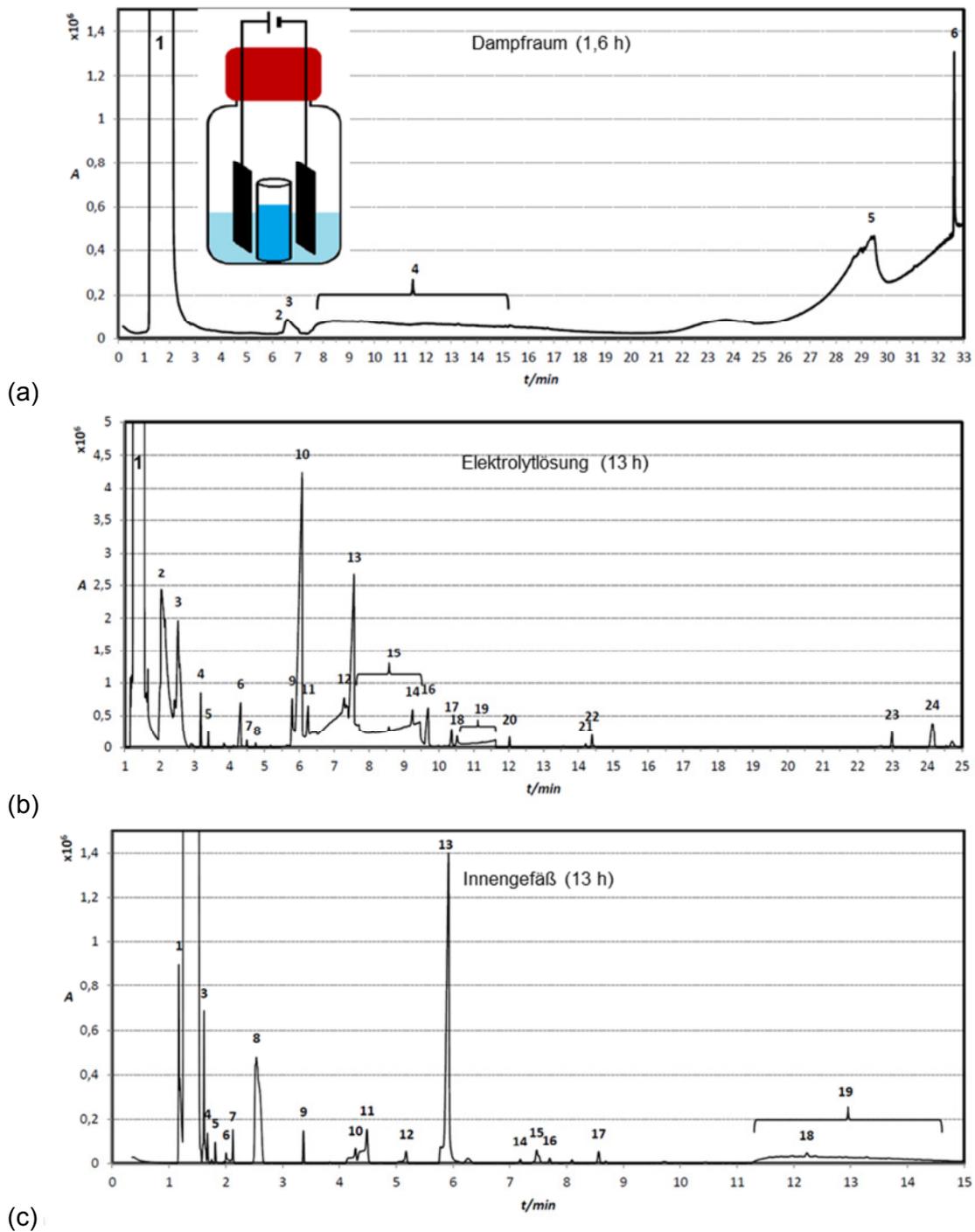


Abbildung 21: Gaschromatogramme während der Elektrolyse von Et_4NBF_4 in Acetonitril an Aktivkohleelektroden bei konstantem Strom von 12 mA cm^{-2} . **(a)** Dampfraum: **1** Acetonitril, **2** *N*-Ethylacetamid, **3** 1,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin, **4,5** Triethylamin, **6** Dibutylphthalat. **(b)** Elektrolyt. **(c)** Im Acetonitril-Innengefäß absorbierte Stoffe: Substanzen siehe Tabelle 4.

Tabelle 4: Elektrolyseprodukte in 1-molarer Et₄NBF₄-Lösung in Acetonitril an Aktivkohle/Aluminium-Elektroden (12 mA cm⁻², 13 h, >> 5 V).

Phase	GC	Verbindung		GC	Verbindung		
Elektrolyt	2,3	Triethylamin, Essigsäure	Absorptionslösung	1	1,1,1-Trifluoethan!		
	4	2-Ethylideneamino-propionitril!		2	Acetonitril		
	5	Essigsäurebutylester		3	Propannitril		
	6	Pyrazolderivat?		4	3-Methylhexan?		
	7	1,3-Dimethylbenzol?		5	Heptan		
	8	1-Methoxy-2-propylacetat		6	Methylcyclohexan		
	9, 10	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin!		7	Essigsäuremethylester!		
	11	2-(Diethylamino)acetonitril		8	Toluol		
	12	N,N-Diethylformamid		9	Essigsäurebutylester		
	13	2-Pyrazolinderivat		10	Ethylbenzol		
	14	1,2-Ethandioldiacetat		11	1,3-Dimethylbenzol?		
	15	Acetamid		12	p-Xylol		
	16	N,N-Diethylacetamid!		13	2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin!		
	17	1,2-Propandioldiacetat		14	Propylbenzol		
	18	Pyrimidinderivat?		15	1-Ethyl-3-methylbenzol?		
	19	Diacetamid?		16	1,2,3-Trimethylbenzol?		
	20	Tetramethylpyrazin!		17	1,2,4-Trimethylbenzol?		
	21	Purinderivat		18	Undecan?		
	22	Pyrazinderivat?		19	Triethylamin		
	23	Glycerin-1,2-diacetat					
	24	Chinolinderivat?					
	Nachweisqualität der NIST-Datenbank (?) Trefferwahrscheinlichkeit < 50 %, (!) > 95%						

4.3.3 Elektrolyse in Acetonitril

Eine gewickelte Aktivkohle-Separator-Einheit (Hycap-50-F-Elektrodenwickel) wurde in einem Headspacegläschen für mehrere Wochen bei 5 V, 6 V und 10 V elektrolysiert (Abbildung 22).

Der Acetonitril-Elektrolyt färbt sich mit zunehmender Zeit dunkelbraun; im Gefäß baut sich ein Druck auf; der Elektrolytwiderstand steigt bis in den Megaohmbereich. Der Dampfraum und der flüssige Elektrolyt wurden mit GC/MS untersucht. Im Dampfraum sind keine Zersetzungsprodukte nachweisbar.

Im Elektrolyten finden sich Triethylamin und fluorierte Komponenten, speziell das Trifluormethylfragment (*m/z* 69). Spuren von Wasser (*m/z* 18) erklären das Vorhandensein von Hydroxyacetonitril, Acetamid- und Formamidderivaten, die durch Hydrolyse entstehen.

Die Fortführung der Elektrolyse bei höheren Spannungen (6 V, 500 h und 10 V, 140 h und 20 V, 48 h) zeigt deutlich Difluorethan, lineare Dinitrile und Cycloalkylamine. Auffällig ist die vermehrte Bildung von **Kondensationsprodukten** bei der Langzeitelektrolyse unter hoher Spannung: 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (*m/z* 123/124, 82/83, 54, 40–42, 15) und Acetonitril-Amin-Addukte (möglicherweise *N*-Acrylnitrilaziridin: *m/z* 93, 79, 66/67, 52, 39–43, 26–30).

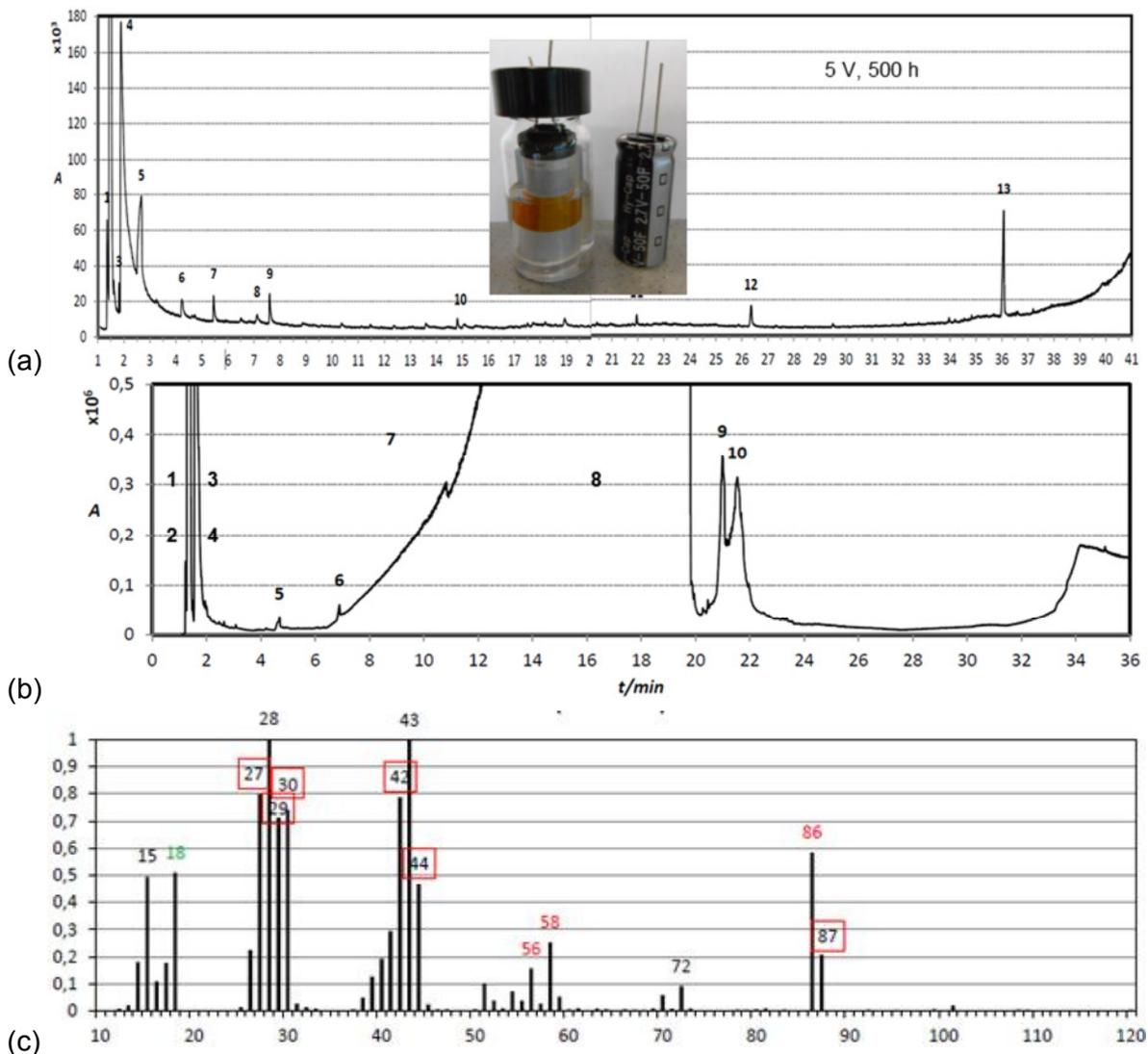


Abbildung 22: Gaschromatogramm der Elektrolytlösung von Aktivkohleelektroden-Separator-Wickeln nach Überspannungsversuchen. Temperaturprogramm: 60... 280 °C, Split 10 : 1. **(a)** Acetonitril/Et₄NBF₄ nach 5 V für 500 h. **1:** 1,1-Difluorethan (!), **2** Acetonitril, **3** Butannitril, **4** Triethylamin, **5** Acetamid (*m/z* 59, 44/43/42, 28, 15), **6** *N*-Ethylacetamid, Hydroxyacetonnitril, **7** Diethylamin (*m/z* 72/73, 58/59, 44, 28–30), *N,N*-Diethylformamid (*m/z* 101, 86, 72, 58, 42/44, 27–30), Spuren: Propanal, **8** Isocyanatocyclohexan (*m/z* 97, 82, 67/69, 54–56, 39–42), **9** *N,N*-Diethylacetamid (*m/z* 115, 72, 58, 42–44, 27, 29/30, 15), **10** Triethylharnstoff (*m/z* 144, 100, 72, 56/58, 42/44, 27/29/30), **11** Cyclohexanderivat? *N,N*-Difluorethanamin? (*m/z* 81, 66, 43, 27–29, 15/16) **12** Formamidderivat?, **13** Dicyclohexylharnstoff? (*m/z* 224, 143, 98/99, 70, 61, 55/56, 41/43) – **(b)** Propylencarbonat/Et₄NBF₄ nach 10 V für 7 Tage: **1:** 1,1,2-Trifluorethan, **2** Acetonitril (Verunreinigung), **3** Pentylhydroperoxid? 3-Buten-1-ol?, **4** Triethylamin, **5** Methylglyoxal?, **6** Acetanhydrid?, **7** Propan, **8** Propylencarbonat, **9,10** 5-Methyloxazolidin? Cyclobutylamin? – **(c)** Massenspektrum bei Peak 6 (a: 4,32 min) aus ■ *N*-Ethylacetamid, Hydroxyacetonnitril, ■ Triethylamin und ■ Wasser.

4.3.4 Elektrolyse in Propylencarbonat mit Spuren von Acetonitril

Mit **Propylencarbonat** als Lösemittel werden Propan und andere Zersetzungsprodukte gefunden: Aus dem Leitsalz wird eindeutig Triethylamin frei. Bereits bei 4,5 V (7 d) treten fluorierte Kohlenwasserstoffe auf, z. B. Trifluorethan und 2-Fluorpropan. Es gibt Hinweise auf Cyclobutylamin und Hydroperoxide bei höherer Spannung (7,5 V, 11 d). Verschiedene Ester bilden sich signifikant durch mehrtägige Elektrolyse bei hoher Spannung (10 V, 7 d).

Aus der Literatur⁵⁸ ist bekannt, dass bei der thermischen Zersetzung von Elektrolyten aus organischen Carbonaten für Lithiumionenbatterien CO_2 , H_2O , CH_3F , $(\text{CH}_3)\text{CHF}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{OH}, \text{F}$), $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ auftreten. Aus Fluoridkomplex-Leitsalzen freigesetzter Fluorwasserstoff lässt Ethylencarbonat unter CO_2 -Abspaltung in Polyethylenglycol übergehen.

Leitfähige Zersetzungsprodukte. Bei der Langzeit-Elektrolyse von 1 M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in Propylencarbonat⁵⁹ an kommerziellen Kohlenstoffelektroden (aus VITZROCELL VSCS 2,7 V, 50 F) sinkt der Widerstand der Lösung, d. h. es bilden sich leitfähige Zersetzungsprodukte. Zu Beginn der Elektrolyse (bei 4,5 V, ≤ 1 A) tritt eine exotherme Reaktion auf, in deren Folge der Strom auf 6,5 A ansteigt und der Druck im Headspace-Gläschen stark zunimmt. Nach ein bis zwei Stunden sinkt der Strom wieder und der schwach bräunlich verfärbte Elektrolyt kühlt ab. Erhöht man die Spannung auf 10 V, zersetzt sich der Elektrolyt schwarz unter Wärmeentwicklung, wobei sich Kohlenstoff von der Elektrode ablöst. Der Elektrolytwiderstand nach Elektrolyse betrug 780 Ω (4,5 V; 168 h), 300 Ω (7,5 V; 274 h) und 70 Ω (10 V; 192 h). Bei 20 V herrschen Kurzschlussbedingungen.

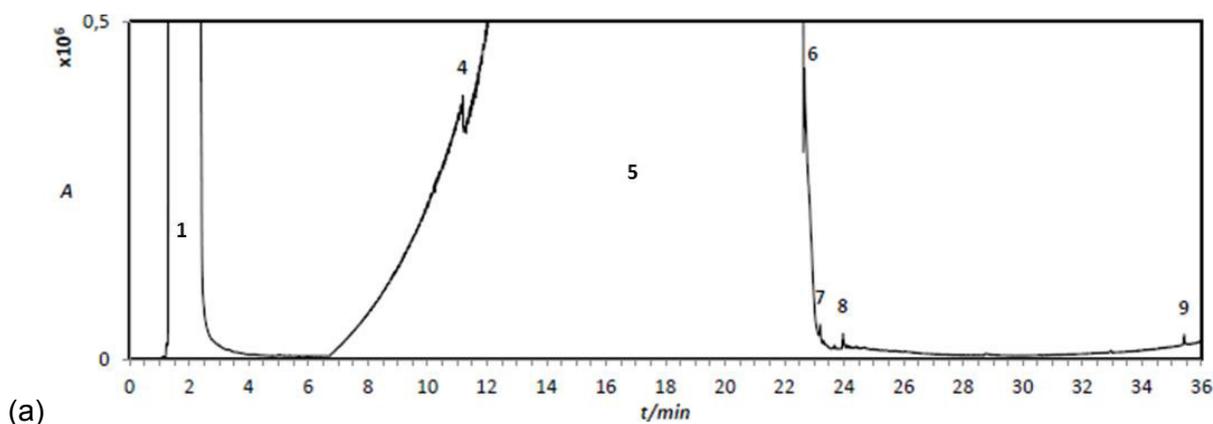


Abbildung 23: Gaschromatogramm der Elektrolyse von 1 mol/L Et_4NBF_4 in Propylencarbonat, 60–280 °C, Split 10 : 1: Gasraum nach 4,5 V (7 d): **1** Acetonitril (60 °C), **4/6** Propan 70–90 °C), **5** Propylencarbonat, **7** Essigsäureanhydrid? (150 °C, m/z 43), **8** Propanaminderivat (150 °C), **9** Carbonsäureester (224 °C).

⁵⁸ M. Fleischhammer, H. Döring, Chemische Sicherheit, Kap. 23, S. 285-298, in: R. Korthauer (Hrsg.), Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer-Verlag, Berlin 2013,

⁵⁹ Im Elektrolyt sind Spuren von Acetonitril vorhanden.

Die gaschromatografische Analyse der Elektrolytlösung zeigt:

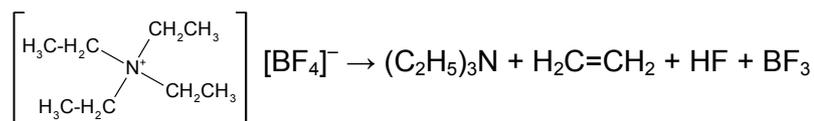
- deutlich Propan und CO₂
- Hinweise auf: Fluoralkane (Fluorpropan Fluorbutan) und Dioxolanderivate. Markant ist das Signal *m/z* 43, beispielsweise für Glyoxalderivate (*m/z* 72, 45/43, 29, 15), Carbonsäureanhydride (Acetanhydrid *m/z* 103, 87, 60, 41–43, 15) und Ester.
- Die Verunreinigung durch Acetonitril erzeugt Butannitril und Triethylamin, sowie durch Reaktion mit Propylencarbonat: *N*-Acetylpropanamid, möglicherweise Heterozyklen wie 5-Methyloxazolidin (*m/z* 86, 72, 56/57, 41–45, 27–31, 15), dessen Peaks mit Cyclobutylamin überlagern (*m/z* 71, 39–44, 27–31).
- Weiterer Betrachtung bedürfen die Peaks: *m/z* 98–101, 86–89, 70–74, 54–61, 37–47, 26–31 (21 min), deren Datenbankbefund zu vielerlei Interpretationen anregen.

4.4 Mechanistische Folgerungen für Alterungsvorgänge

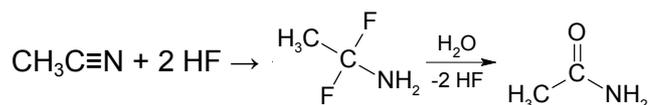
4.4.1 Thermische Zersetzungsprodukte

Die **thermische Alterung** über einen langen Zeitraum setzt hauptsächlich Triethylamin durch Zersetzung des Leitsalzes frei. In stabilisierten kommerziellen Elektrolyten sind nach einiger Zeit verschiedene Cyclohexanoderivate nachweisbar. Die *elektrolytische* Zersetzung des Lösemittels erzeugt heterozyklische Verbindungen.

1. Die Leitsalze Tetraethylammonium-tetrafluorborat (Et₄NBF₄) und Triethylmethylammonium-tetrafluorborat (Et₃MeNBF₄) neigen zur Zersetzung zu **Ethen** und **Triethylamin** (*m/z* 101, 86, 73, 58 NMe₃) durch *Hofmann*-Eliminierung.

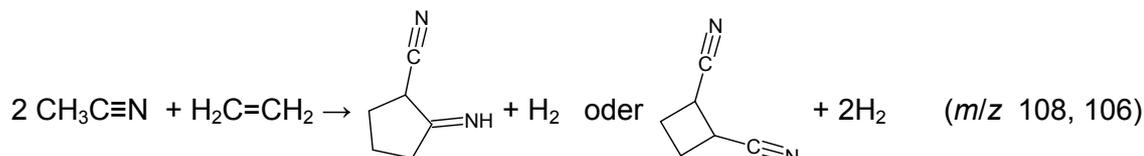


2. **Fluorverbindungen.** Die Hydrohalogenierung führt theoretisch zu fluorierten Aminen (*m/z* 81). In Gegenwart von Wasser entstehen **Acetamid** (*m/z* 59), [(CH₃)₂NCHO]⁺ (*m/z* 73) und *N,N*-Dimethylacetamid (*m/z* 100, 86, 72, 53). Im Elektrolyseexperiment wurde *N*-Ethylacetamid (*m/z* 87, 72, 44, 43, 30) nachgewiesen.



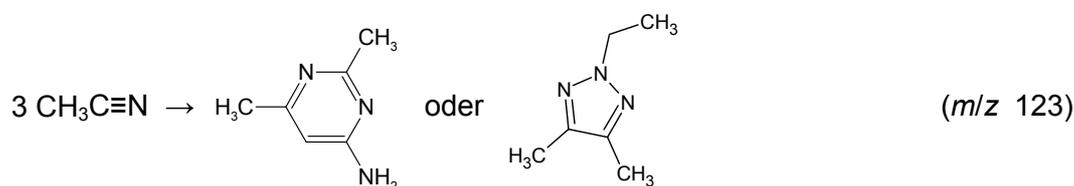
3. **Oligomere des Acetonitrils.** Die radikalische Dimerisation von Acetonitril zu Butandinitril (88 %, *m/z* 79, 53) geht mit einer unerwünschten Erzeugung von Wasserstoff einher. Aus Acetonitril und Ethen entsteht Cyclobutancarbo-1,2-dinitril.



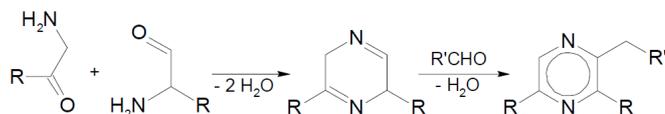


Das durch kathodische Reduktion von Acetonitril gebildete Anion $^-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ (m/z 40) reagiert mit CO_2 zur Cyanoessigsäure⁶⁰.

Trimethyltriazin (m/z 123, 82, 67, 54, 42, 41, 40) wird durch Elektrolyse im Elektrolyten erzeugt. Reproduzierbar finden sich alkylierte Dihydropyrazole (m/z 126, 111, 100, 83, 70, 56).



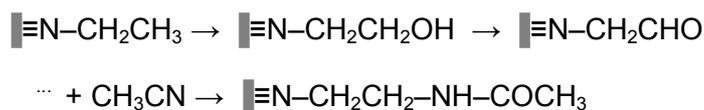
Die *Maillard*-Reaktion liefert Pyrazinderivate aus α -Aminocarbonylverbindungen.



4. In **stabilisierten Elektrolyten** werden Cyclohexanon-Derivate zur Verringerung der Viskosität eingesetzt. Durch thermische Zersetzung von Cyclohexanon (m/z 98, 83, 69, 55) entstehen Isocyanatocyclohexan (m/z 125, 110, 97, 82, 67), *N*-Cyclohexylformamid (m/z 127, 98, 84, 67, 56), 1,3-Dicyclohexylharnstoff (m/z 224, 143, 99, 56) und Dicyclohexylcarbodiimid (m/z 206, 191, 177, 163, 151, 124, 109, 95, 83). Fluorierte Silane (m/z 150, 77, 73) und alkylierte Siloxane (m/z 147) sind ebenfalls nachweisbar.

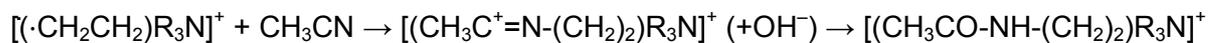
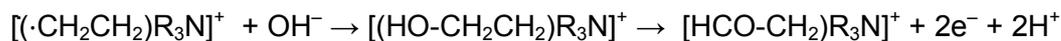
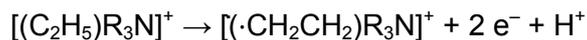
4.4.2 Elektrochemische Zersetzungsprodukte durch Modellelektrolyse

Spuren von Wasser erzeugen aus Carbokationen-Zwischenstufen Alkohole, Ketone und Amide. Am Pluspol erzeugte Alkylammoniumradikale werden durch Acetonitril acetyliert und bilden in Gegenwart von Basen Alkohole und Aldehyde. Schematisch:



Die ***N*-Ethylacetamidfragmente** konnten in dieser Arbeit massenspektrometrisch verifiziert werden.

⁶⁰ O. Scialdone, M. A. Sabatino, A. Galia, G. Filardo, G. Silvestri, Synthesis of cyanoacetic acid by carbon dioxide and electrogenerated acetonitrile anion in undivided cells equipped with sacrificial anodes, *J. Electroanal. Chem.* 614 (2008) 175–178.



Ebenso geben die Massenspektren Hinweise auf **Acetonitril-Amin-Addukte**, die wohl durch radikalische Reaktionen gebildet werden, zum Beispiel. Ethyleniminoacetonitril (ein Aziridin-derivat, m/z 82/83, 67, 51–56, 40/42, 26–30).

1. $CH_3C\equiv N + RNH_2 \rightarrow H_2N-(R)-CH_2C\equiv N + 2H^+ + 2e^-$
2. $CH_3C\equiv N + R_2NH \rightarrow R_2N-CH_2C\equiv N + 2H^+ + 2e^-$
3. $CH_3C\equiv N + RH \rightarrow R-CH_2C\equiv N + 2H^+ + 2e^-$

Hinweise auf fluorierte Verbindungen gibt es (m/z 19, 20; CF_3 69), aber sie spielen eine untergeordnete Rolle. Das Tetrafluoroboration scheint recht stabil zu sein.

5 Alterungsstudien an Bauteilen

Praktischer Nutzen dieser Untersuchung sind Kennzahlen, die eine **Abschätzung der Lebensdauer durch verkürzte Alterungstests** unter Überlast (gegenüber jahrelangen Einzelversuchen) zulässt. Die Alterung unter hoher Spannung verursacht nach unseren Untersuchungen qualitativ dieselben Schadensbilder wie die Alterung unter thermischer Überlast.⁶¹ Als diagnostische Kriterien für die Beurteilung von Langzeitmessungen haben wir eine Methode auf Basis parasitärer Restladungen und der voltammetrischen Kapazität entwickelt. Dieser Abschnitt zählt exemplarische Ergebnisse auf. Die immense Menge an Daten und Ergebnissen wurde in Publikationen zusammengefasst.

5.1 Stand der Technik

Alterungsstudien an Superkondensatoren in der Literatur beschränken sich auf die zeitliche Veränderung der elektrischen Leistungsdaten und erfassen weder reaktionskinetische Parameter noch lange Zeiträume. Für die chemisch-physikalischen Prozesse im Inneren der Bauteile interessieren sich Hersteller und Anwender daher gleichermaßen. Bei hohen Temperaturen und Spannungen altern die Elektrodenmaterialien und der organische Ionenleiter schleichend. Grundlegende Untersuchungen sind rar. Entscheidend für die Alterung von Superkondensatoren ist die Elektrolytzersetzung.

- Die Einlagerung von Ionen und Lösungsmittelmolekülen in mikroporös-grafitische Aktivkohle und die damit verbundene Ausdehnung des Materials spielt eine geringe Rolle.
- Bei erhöhten Spannungen wurde die Bildung fester, unlöslicher Zersetzungsprodukte der Elektrolytlösung beobachtet. Bei Acetonitril verstopfen vorrangig die Poren der positiven Elektrode durch Oxidations- und Polymerisationsprodukte, die negative Elektrode wird durch Entfluorierung des PTFE-Binders brüchig und wandert in einen ungünstigen Potentialbereich. In Propylencarbonat verschlechtert sich vorrangig die negative Elektrode; die positive Elektrode erleidet eine geringe Fluorierung. Die Polymerisation von Acetonitril an Kohlenstoffelektroden wurde experimentell beobachtet. Ein Patent von *BP America* (DE69004407T2, 1994) zu Herstellung von Cyanwasserstoff aus Acetonitril und Sauerstoff an einem Oxidations/Ammonoxidations-Katalysator bei 110–140 °C, erwähnt die Notwendigkeit eines die Polymerisation hemmenden Mittels (Glycolsäure, Essigsäure). *Du Pont* (GB 849393) beobachtet die Bildung von Alkenen und CO₂ bei der Reaktion von Acetonitril in Gegenwart von Rutheniumtrichlorid bei hohen Temperaturen und Drücken.

5.2 Beschleunigte thermische Alterung

50-F und 300-F/2.7-V-Superkondensatoren internationaler Hersteller wurden unter vergleichbaren Bedingungen im *Dauerversuch* unter thermischer Überlast bei Temperaturen bis zu 120 °C und Spannungsüberlast von bis zu 4 V geprüft.

⁶¹ P. Kurzweil, H. Hartmann, A. Hildebrand, Thermische Beständigkeit: Lebensdauertests an Superkondensatoren, Technischer Bericht, OTH Amberg, Juli 2015.

Hersteller: Cornell Dubilier (USA, EDL, 2.3 V), Maxwell (USA, BCAP und frühere Generation), Nesscap (Korea, ESHSR und frühere Generation), Nichicon (Japan, 47 F), Panasonic (Japan, Gold Cap 2.3 V), Samwha (Korea, DS(M)), Shandong Heter Lampson Electronics (China), Tayio Yuden (Japan, 3 V), Vinatech (Korea, Hy-Cap EC, 2.7 V und 3.0 V), Vitzrocell (Korea, Vitzrocap), und YEC (Yeong Long Technologies, Taiwan, Typ PL). Abbildung 24 zeigt die besten Kondensatoren im Test, Abbildung 25 technologische Varianten.

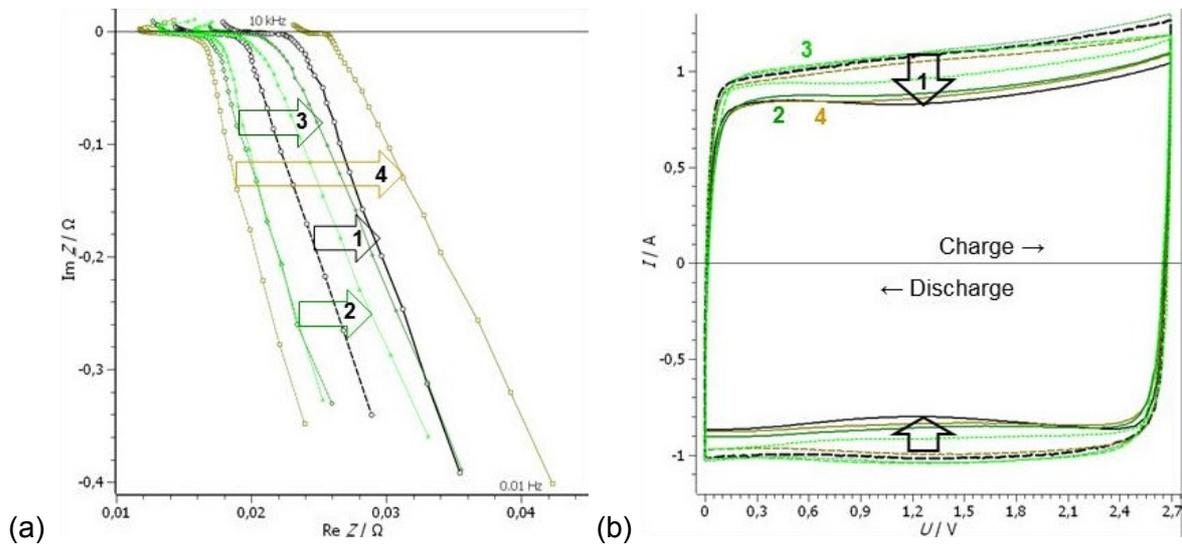


Abbildung 24: Beschleunigte thermische Alterung von geladenen 50-F-Superkondensatoren bei 60 °C bis 120 °C binnen 144 h. 1 Nesscap, 2 Vina, 3 Vitzrocell, 4 Samwha. Veränderung in Pfeilrichtung: (a) Impedanzspektrien in mathematischer Konvention, (b) Cyclovoltagramme.

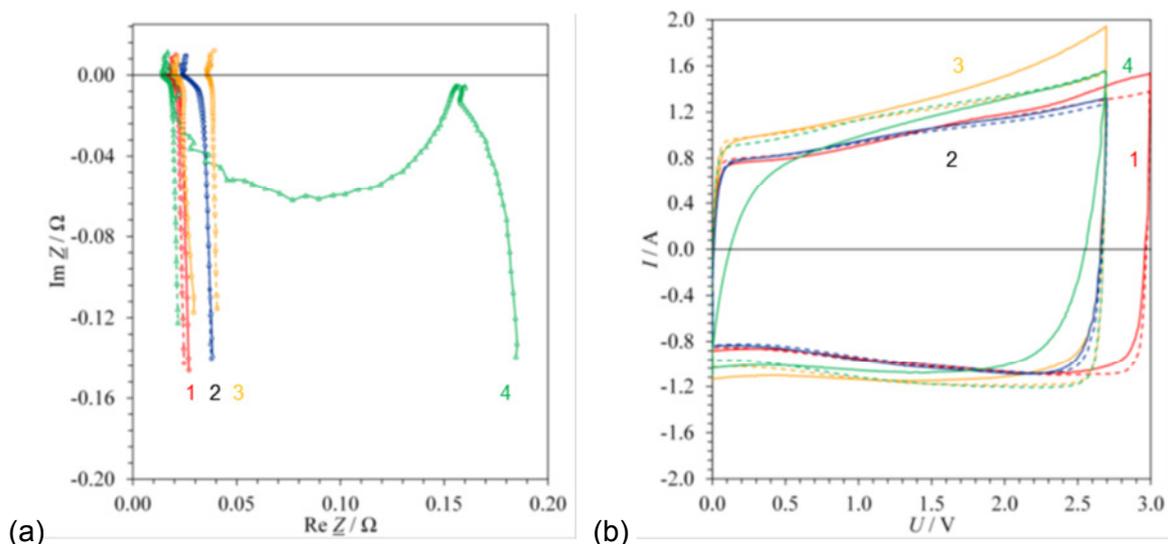


Abbildung 25: Thermische Beständigkeit von 50-F-Superkondensatoren unterschiedlicher Technologie (--- neu, — gealtert, bis 120 °C über 144 h). 1: Vina 3,0 V (Aktivkohle, Acetonitril), 2: Heter-Lampson 2,7 V (Propylencarbonat), 3: SPSCAP 2,7 V, 4: PowerStor 2,7 V, 60 F (Aerogel). (a) Impedanzspektrum, (b) voltametrische Lade-Entlade-Kurve.

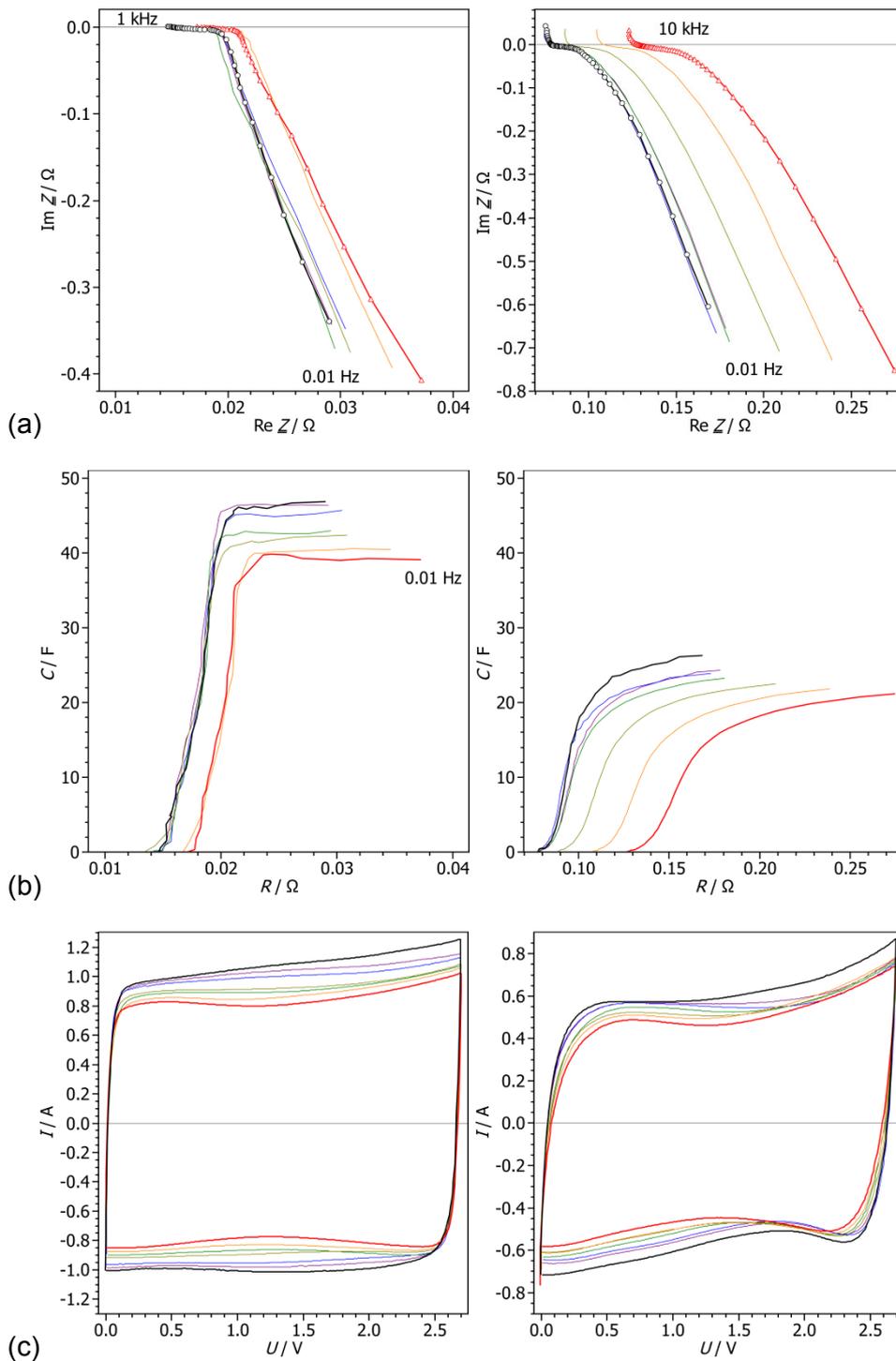


Abbildung 26: Thermische Alterung eines 50-F/2.7-V-Supercapacitors (60 °C bis 120 °C, 144 h: schwarz → rot). *Links:* neues Bauteil, *rechts:* gebrauchtes Bauteil aus einem mehrjährigen Langzeit-Zyklentest. **(a)** Impedanzspektren in mathematischer Konvention. **(b)** Frequenzgang von Innenwiderstand $R = \text{Re } \underline{Z}$ und Kapazität $C = [2\pi f \text{Im } \underline{Z}]^{-1}$. **(c)** Voltammetrische Lade-Entlade-Kurve.

Bei kommerziellen Bauteilen überwiegt entweder die Alterung durch Widerstandszunahme oder die Alterung durch Kapazitätsabfall. Einige Fabrikate zeigen eine mangelhafte Dichtigkeit des Gehäuses, was einerseits der Sicherheit dient, andererseits aber einen schleichen den Elektrolytverlust nach sich zieht. Maßgebliche Ausfallursache ist die Zersetzung der polymergebundenen Aktivkohle-Kompositelektrode, die sich im praktischen Betrieb durch schleichende Zunahme des Kontaktwiderstands zwischen Kohleschicht und Aluminiumträger (Stromsammler) und Abfall der Kapazität, sowie einer ungewöhnlichen Gegenspannung im Lade-Entlade-Zyklentest äußert. Durch *mikroskopische Studien* konnten wir die Ablösung der Aktivschicht vom Träger und die Zerstörung der polymergebundenen Elektroden identifizieren. Die Aerogel-Elektrode von PowerStor wird bereits unterhalb 110 °C zerstört, was im Impedanzspektrum zu einem markanten Bogen führt (Abbildung 25).

5.3 Elektrochemische Alterung (Überspannungstest)

Die beschleunigte thermische Alterung reproduziert das Fehlerbild eines langjährigen Betriebs unter Spannung qualitativ (Abbildung 26, links und rechts); Unterschiede bestehen in der stärkeren Deformation des rechteckigen Cyclovoltagramms im Dauerversuch. Es wurde daher experimentell verifiziert, dass die Alterung unter hoher Spannung dieselben Schadensbilder hervorruft wie die Alterung unter thermischer Überlast und zusätzlich die CV-Kurve deformiert. Ausschnitthaft seien folgende Beobachtungen skizziert:

1. Betriebsspannungen oberhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten führen zu einer dramatischen Verschlechterung der Widerstands- und Kapazitätswerte. Der Verlust an Elektrolytlösung durch elektrolytische Zersetzung ist im Impedanzspektrum durch eine drastische Widerstandszunahme und im Cyclovoltogramm durch Verlust des Lade-/Entladestroms und Schägstellung der CV-Kurve sichtbar (Abbildung 27).

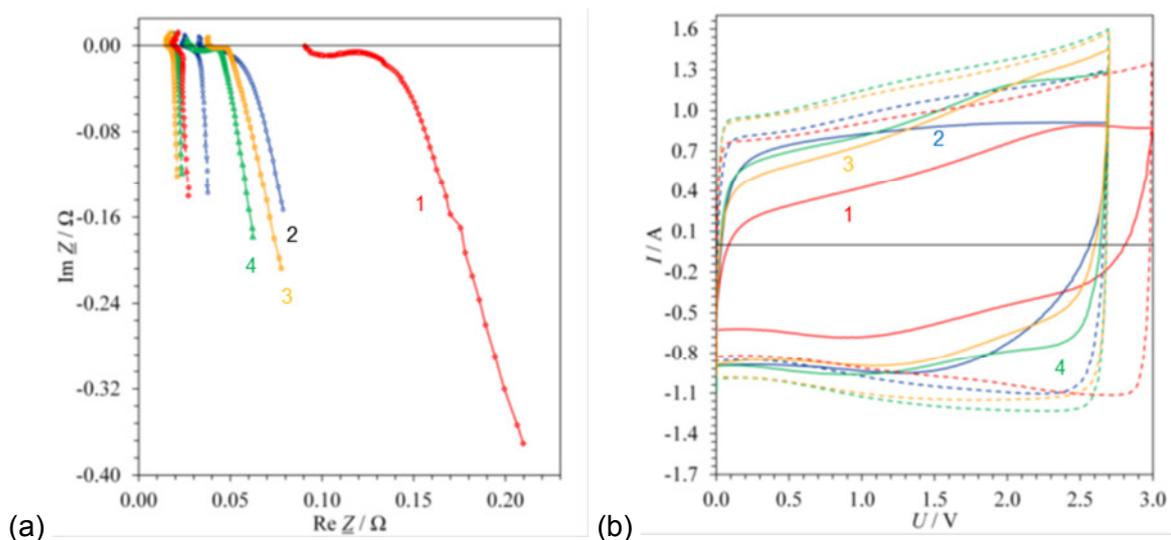
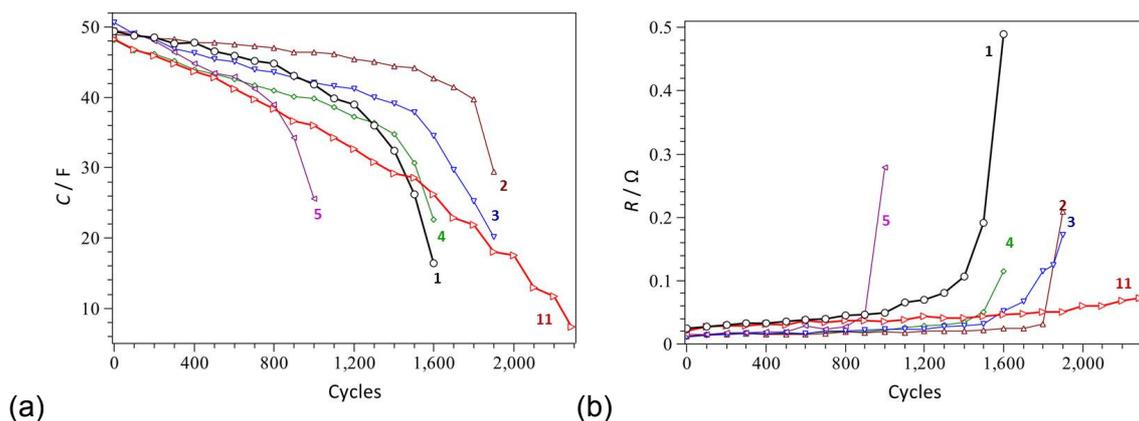


Abbildung 27: Spannungsfestigkeit von 50-F-Superkondensatoren (--- neu, — gealtert, bis 200 Zyklen bei 3,7 V). **1:** Vina 3,0 V, **2:** Heter-Lampson 2,7 V, **3:** SPSCAP 2,7 V, **4:** PowerStor 2,7 V, 60 F. **(a)** Impedanzspektrum, **(b)** voltammetrische Lade-Entlade-Kurve.

Tabelle 5: Alterung von 50-F-Superkondensatoren im Lade-Entlade-Dauertest unter kontinuierlicher Überspannung (3,5 V, 7 A, 30 s).

Fabrikat	Nach 500 Zyklen				Nach 1500 Zyklen						
	Q (As)	α (%)	C (F)	R (m Ω)	Q (As)	Q _L (As)	α (%)	ΔU (V)	C (F)	R (m Ω)	Δm (g)
Nesscap	126	95	47	16	71	0.6	93	2.52	26	66	0.3
Vina	143	95	48	15	132	0.8	94	2.95	44	21	0.1
Samwha	115	94	43	16	83	0.6	93	2.61	31	50	0.5
Vitzrocell*	123	95	46	19	(111	0.3	94	2.65	41	24	0.1)
YEC*	115	94	42	21	(32	4.5	89	1.85	12	52	-)
Heter-Lampson	116	96	43	30	77	2.2	95	2.41	29	44	0.0
					47	2.9	95	2.11	18	60	0.0

* Vorzeitiger Ausfall: Vitzrocell 1300 Zyklen, YEC: 1000 Zyklen

**Abbildung 28.** Beschleunigter Lade-Entlade-Alterungstest von 50-F-Superkondensatoren durch Zyklisierung bei 3.7 V, 7 A für 30 s. (a) Verlust der Kapazität und (b) Anwachsen des Innenwiderstands. 1 Nesscap, 2 Vina, 3 Vitzrocell, 4 Samwha, 5 Yec, 11 Heter-Lampson.

- Als **Lebensdauerkriterium** konnten wir den abrupten Anstieg des Widerstands innerhalb weniger Lade-Entlade-Zyklen identifizieren (Abbildung 28 und Tabelle 5). Je nach Fabrikat überwiegt die Alterung durch Widerstandszunahme oder die Alterung durch Kapazitätsabfall. Heter-Lampson übersteht trotz Degradation über 2300 Überspannungszyklen, Vinas 3-V-Generation hält 1900 Zyklen (3.7 V, 7 A): die 2,7-V-Vorläufer fallen nach 1200 Zyklen aus. Das Elektrodenmaterial prägt den zeitlichen Verlauf der Degradation und kann zu einer Fehlinterpretation der tatsächlichen Lebensdauer verleiten.
- Die unerlaubte Umpolung der Bauteile führt zu einer vorzeitigen irreversiblen Alterung.
- Einige Fabrikate zeigen Mängel in der Dichtigkeit des Gehäuses, was einerseits der Sicherheit dient, andererseits aber einen schleichenden Elektrolytverlust nach sich zieht.

5.4 Chemische Analytik an Ausfallteilen

Für die Alterung als Gesamtbild sind thermische und elektrochemische Beiträge durch Überhitzung und Überspannung unterscheidbar. Rückstände aus technischen Superkondensatoren nach über drei Jahre ausgedehnten Langzeitversuchen unter unterschiedlichen Lastfällen decken sich mit den Modellstudien:

5.4.1 Allgemeine Beobachtungen

1. Bei neuen Bauteilen ist ein **Druckanstieg** im Kondensatorgehäuse zu beobachten, bis minimale Feuchtigkeit elektrolytisch abgebaut ist. Das Elektrodenmaterial spielt eine große Rolle.
2. Die weiß-braunen **Ablagerungen auf Ausfallteilen** verschiedener Hersteller (Nesscap, Yec, Maxwell, Samwha, Vitzrocell, Tayio Yuden) nach Dauerversuchen stellen sich in *IR-Spektren* wesentlich als Reste des Leitsalzes heraus (1463/70 B-O, 1410, 1185, 1098/80, 1033/48 B-O, 792 B-O, 655, 625 cm^{-1}). Zusätzlich treten Schwingungen bei 1795 und 700 cm^{-1} auf (Nesscap, thermisch gealtert bei 110 °C).
3. In den *Massenspektren* der in Acetonitril gelösten **Rückstände** aller Fabrikate im Temperaturbereich von 30 °C bis 300 °C finden sich die Massen 54, 56/57/58/59, 64, 67, 71, 73, 77, 79, 81, 85/86, 97, 111, 119, 131, 133, 135, 147, 149, 153/154, 165, 177–179, 191–193, 197, 199, 207, 219/220/221, 229, 239, 249. Identifiziert wurden Triethylamin (~ 100 °C), Dimere des Acetonitrils (z. B. Cyclobutancarbo-1,2-dinitril), fluorierte Silane (reproduzierbar z. B. Difluordiphenylsilan, ~ 200 °C, 93 %, m/z 220, 199, 154, 143, 77, 51), Siloxane (m/z 207, 191, 133; z. B. Hexamethylcyclotrisiloxan), Borane und Borsäuretrimethylster (\ll 100 °C, 97%, m/z 104, 89, 73 = $\text{BH}(\text{OCH}_3)_2$, 72, 59, 57).
4. Bei zyklischer Beanspruchung finden sich Fluorverbindungen in den Rückständen, die bei thermischer Belastung nicht auftreten.

5.4.2 Alterungsprodukte in Kondensatoren der zweiten Generation

Die komplizierten Alterungsprodukte sind Folge modifizierter Elektrolytsysteme auf Basis von Propylencarbonat und Additiven.

1. **PowerStor**. Bei zyklischer Alterung der 7-V/60-F-Bauteile bilden sich am Pluspol Amide, während bei thermischer Alterung keine Amide nachgewiesen werden (Tabelle 6). Thermisch setzt der Minuspol mehr langkettige Kohlenwasserstoffe frei.
2. **Vina**. Am Pluspol bilden sich Amide, und zwar bei zyklischer Alterung mehr als bei thermischer Belastung. Außerdem treten Aldehyde bei thermischer und zyklischer Alterung auf. Am Pluspol entstehen thermisch ringförmige Ester (Tabelle 7).
3. **Cornel Dubilier**. Die braunen Rückstände nach thermischer Alterung zeigen IR-Banden bei 1780, 1387/1352, 1170, 1115, 1039, 848, 774 und 710 cm^{-1} . Im Massenspektrum sind Pyrimidon-Derivate und Propylencarbonat zu finden, neben Boranen und Silanen.

Tabelle 6: Thermodesorptions-GC/MS: Feste Alterungsprodukte in PowerStor-Superkondensator (7 V, 60 F) nach thermischer Dauerbelastung bis 120 °C und Spannungsüberlast bis 3,7 V. Sortiert nach Stoffklassen und Retentionszeit.

Alterung	Produkte am Pluspol	Produkte am Minuspol
thermisch	<p>Lösemittel Propylencarbonat</p> <p>Heterozyklen Thiazol? Pyranolderivat, Dimethylfuran!</p> <p>Kohlenwasserstoffe Benzol!, Toluol!, Ethylbenzol?, Styrol! Dimethylhepten! Trimethylbicyclohepten Octan Alkyliertes Cyclopentan Dimethylnonan! Dodecan! Trimethyldodecan! Tridecan! Tetradecan! Nonylcyclopentan!</p> <p>Alkohole und Ether Propoxybutan? Alkyliertes Pentanol Alkyliertes Hexanol?</p> <p>Carbonylverbindungen Oxalsäureester Propandisäureester Essigsäureethylhexylester!</p> <p>Stickstoffverbindungen Aminopentanol? Piperazin?</p>	<p>Propylencarbonat! Siliciumtetrafluorid</p> <p>Heterozyklen Dimethylfuran! Thiazol? Hydroxy-γ-butyrolacton?</p> <p>Kohlenwasserstoffe Benzol!, Toluol! Dimethylheptan, Dimethylhepten! Alkyliertes Pentadien? α-Pinen, Nonan?, Dimethyldecen? Dodecen, Dimethylnonan, Dimethylundecan! Dodecan!, Dimethyldodecan!, Ioddodecan! Methylpentadecan!, Tridecan! Trimethyldodecan!, Pentadecan! Trimethyldecan, Nonadecan Dimethylnonan!, Tetradecen!, Tetradecan! Decylcyclopentan!, Trimethyldodecan! Nonadecan, Tetradecen!, Heptacosan! Tetracontan! Butylnonan</p> <p>Alkohole und Ether Ethyl 3-methyl-3-nitrobutanoat</p> <p>Carbonylverbindungen Essigsäure? Essigsäureethylhexylester! Isopropyl-1,3-cyclohexanedion</p> <p>Stickstoffverbindungen Triethylamin? Methylisocyanat? Alkyl-Cyanamid?</p>
Spannungsüberlast	<p>Heterozyklen und Fluoride Thiazol Siliciumtetrafluorid!</p> <p>Kohlenwasserstoffe Benzol! Toluol! Dimethyldecan Pentadien Dodecan! Tridecan! Tetradecan! Decylcyclopentan! Pentadecan!</p> <p>Stickstoffverbindungen Acetamid, Diethylformamid! Diethylacetamid! Dimethylpropandiamin</p>	<p>Heterozyklen und Fluoride Dimethylfuran! Ethylpyrrolidindion Difluorophosphorsäure?, Kohlensäuredifluorid?</p> <p>Kohlenwasserstoffe Benzol, Heptan? Methylthiobutadien? Toluol! Cyclopententhioessigsäureester? Cyclohexancarbonitrilderivat? Ethylbenzol? Pentamethylheptan! Trimethylbenzol, Methylundecen? Octan, Dimethyldecan, Dodecan! Tridecan!</p> <p>Carbonylverbindungen Fumarsäurebutylmethylallylester?</p>
! Datenbanksicherheit ≥ 80 %; ? ≤ 50 %		

Tabelle 7: Thermodesorptions-GC/MS: Feste Alterungsprodukte in VINA-Superkondensator (3 V, 50 F) nach thermischer Dauerbelastung bis 120 °C und Spannungsüberlast bis 3,7 V. Sortiert nach Stoffklassen und Retentionszeit.

Alterung	Produkte am Pluspol	Produkte am Minuspol
thermisch	<p>Heterozyklen und Lösemittel Thiazol, Dimethylfuran! Piperidincarboxaldehyd!!, Acetylpiiperidin!</p> <p>Kohlenwasserstoffe Methylheptan, Toluol! Dimethylheptan! Dimethylhepten! Methyloctan!, Methyldecan, Dimethylhexan Ethyldecan, Dimethyldecan, Dimethylhexen? Methyldecan?, Dimethylhexan?, Ethylmethyloctan! Dimethyldecan!, Dodecan!, Dimethylundecan! Trimethyldodecan, Tridecan! Dimethylundecan?, Trimethyldodecan! Tetradecan!, Nonylcyclopentan!</p> <p>Ether: Ethenyloxyoctadecan?</p> <p>Carbonylverbindungen Essigsäure! Propoxypropanyl-methylbutanoat? Essigsäureethylhexylester!</p> <p>Stickstoffverbindungen Acetamid! Diethylamino-Cyclopentadiencarbonsäureester? Triethylethandiamin</p>	<p>Heterozyklen und Lösemittel Thiazol Propylencarbonat</p> <p>Kohlenwasserstoffe Toluol! Dimethylheptan! Dimethylhepten! Methyloctan, Mesitylen Dimethyloctan, Methyldecan Trimethylhexan? Dodecan Dimethyldecan!, Tetradecan Dimethyldecan!, Dodecan! Methyldodecan!, Tridecan! Trimethyldodecan!, Tetradecan! Nonylcyclopentan!</p> <p>Alkohole und Ether Methylheptanol?</p> <p>Carbonylverbindungen Essigsäure? Levoglucosenon! Essigsäureethylhexylester!</p>
Spannungsüberlast	<p>Heterozyklen und Lösemittel Thiazol, Piperidincarboxaldehyd!, Acetylpiiperidin! Methoxydimethylpyrazin</p> <p>Kohlenwasserstoffe Toluol! Dimethylbenzol!, Trimethylbenzol Undecan? Dodecan! Tridecan! Tetradecan! Pentadecan!</p> <p>Carbonylverbindungen: Essigsäure</p> <p>Stickstoffverbindungen Acetamid, Propylacetamid? N-Methylethanamin? N-Methylethanamin? Diacetamid? N-Octylformamid? N-Formyl-2-amino-2-methylpropanal N,N-Dimethylpropandiamin? N,N-Dibutylformamid!</p>	<p>Heterozyklen und Lösemittel Thiazol</p> <p>Kohlenwasserstoffe Toluol! Trimethylbenzol! Decan! Methylisopropylbenzol Nonadecan Undecan! Dodecan! Tridecan! Tetradecan! Pentadecan! Nonylcyclohexan! Hexadecan! Undecylclopentan!</p> <p>Carbonylverbindungen Propansäure?</p>
! Datenbanksicherheit ≥ 80 %; ? ≤ 50 %		

5.4.3 Röntgenografische Analyse fester Rückstände

Bei den nichtflüchtigen Rückständen auf Ausfallteilen versagt die GC/MS-Methode. Pulverförmig-kristalline Proben können mit XRD-Phasenanalyse zielführend zugeordnet werden, beispielsweise das Alterungsprodukt Acetamid (Abbildung 29).

Nach zyklischer Alterung sind Zersetzungsprodukte des Leitsalzes am Pluspol (Bortrifluorid, Kohlendioxid) und des Lösemittels am Minuspol (Acetamid, Essigsäure) nachweisbar. Fluorverbindungen stammen aus der elektrochemischen Zersetzung des PTFE-Binders oder aus dem Leitsalz.

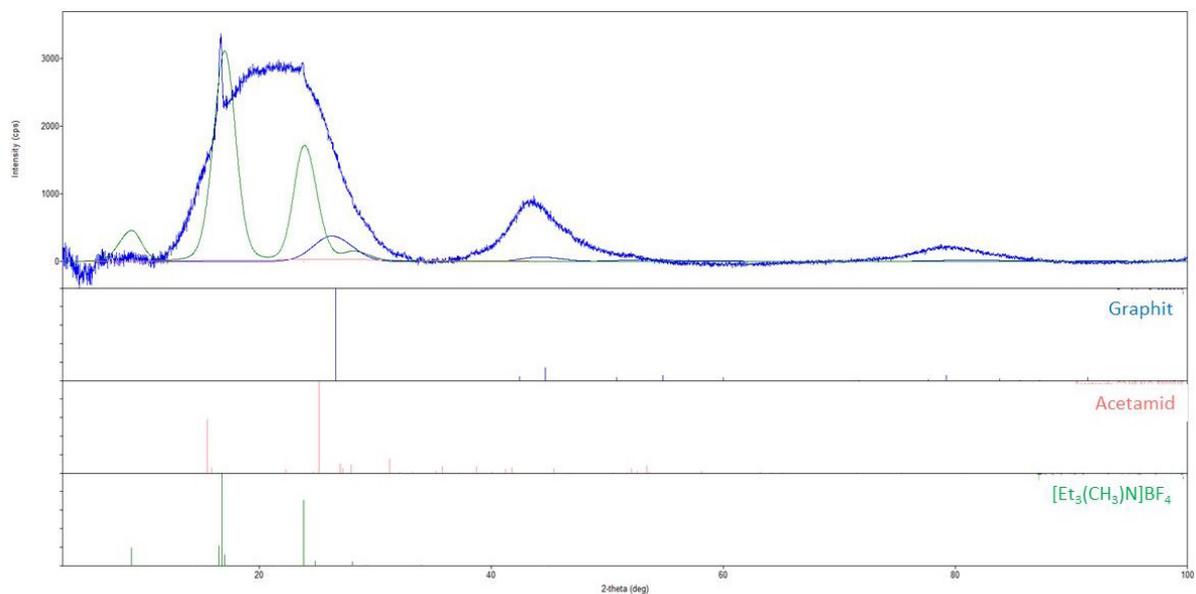


Abbildung 29. XRD-Spektrum einer Kohlenstoffelektrode aus einem thermisch gealterten Superkondensator (Skeleton, 2,85 V, 350 F) mit Rückständen des Leitsalzes und dem Alterungsprodukt Acetamid.

6 Toxikologische Studie an Nanomaterialien

In Zusammenarbeit mit der Universität Erlangen, Sektion für Experimentelle Onkologie und Nanomedizin (SEON), wurde die Unbedenklichkeit der in Abschnitt 3.5 beschriebenen Rutheniumdioxid-Nanopartikel vorläufig nachgewiesen.

7 Fazit und Ausblick

Die Projektergebnisse leisten einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der chemisch-technologischen Prozesse in Superkondensatoren, die zur schleichenden Alterung durch Kapazitätsverlust und Widerstandszunahme führen.

1. **Nanomaterialien.** Mit carbidischen Kohlenstoff-Nanomaterialien (CDC) und polymeren Bindersystemen gelang es, die Leistungsfähigkeit einer kommerziellen Aktivkohleelektrode nachzustellen und zu übertreffen. Die elektrolytische Formierung von Kohlenstoffelektroden wurde anhand des Modellsystems Grafitoxid als nicht sinnvoll verifiziert. Erstmals gelang die laserthermische Zersetzung von Metallverbindungen zur Herstellung nanopartikulärer Metalloxide für Superkondensatoren, die mit modifizierten Laserstrategien optimiert werden muss.
2. **Langzeitversuche** an kommerziellen Superkondensatoren und Modellstudien haben zur Aufklärung der technologischen Einflussgrößen der schleichenden Alterung beigetragen. Die Degradationsprozesse verdichten sich zu *mechanistischen Vorstellungen* über die Entstehung chemischer Alterungsprodukte und die verursachenden Komponenten, beispielsweise die thermische und elektrolytische Zersetzung und die Oligomerisierung des Lösemittels Acetonitril zu heterozyklischen Stickstoffverbindungen. Elektrolytsysteme auf Basis quartärer Ammoniumsalze altern durch Freisetzung von Trialkylaminen (*Hofmann-Eliminierung*).
3. **Praktische Erkenntnisse** aus dieser Arbeit sind für Materialhersteller und Kondensatoranwender universell nutzbar:
 - a) Hinweis auf die Zerstörung der Kompositelektroden durch ungewöhnliche Lade-Entlade-Kurven
 - b) relative Zeitkonstante als Frühindikator für die Lebensdauer
 - c) voltammetrische Kapazitätsbestimmung
 - d) Grenzen der technischen Anwendbarkeit von Superkondensatoren bei hoher Temperatur und hohen Spannungen

8 Literatur

Spezielle Literatur zur Diskussion der Ergebnisse ist in den Fußnoten vermerkt, um unnötiges Blättern zu ersparen.