



**Deutsches Zentrum
DLR für Luft- und Raumfahrt**

HOCHSCHULE FÜR TECHNIK UND WIRTSCHAFT DRESDEN

FAKULTÄT LANDBAU/UMWELT/CHEMIE

STUDIENGANG CHEMIEINGENIEURWESEN

MASTER THESIS

ENTWICKLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON SEPARATORFREIEN HOCHSPANNUNGS-FESTKÖRPER-SUPERKONDENSATOREN, BESTEHEND AUS POLYMER-GEL-ELEKTROLYTEN UND NASSCHEMISCH HERGESTELLTEN GRAPHEN-ELEKTRODEN

ZUR

ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

MASTER OF SCIENCE (M.Sc.)

eingereicht von: Christian Krasmann
geb. am: 21.07.1997 in: Werdau, Deutschland

Verantwortlicher Hochschullehrer: Prof. Dr. rer. nat. Jörg Feller (HTW, Dresden)
Betreuer des DLR WF-HFS: Dr. Ing. habil. Bilge Saruhan-Brings (DLR, Köln)

Tag der Ausgabe: 01.06.2023
Tag der Einreichung: 30.11.2023

DANKSAGUNG

Zu aller erst ist an dieser Stelle ein besonderer Dank an meine Eltern, Georg und Natalja Krasmann, gerichtet, ohne deren Unterstützung die erfolgreiche Beendigung dieses Studiums undenkbar gewesen wäre.

Weiterhin möchte ich mich herzlich bei Frau Dr.-Ing. habil. Bilge Saruhan-Brings, Herrn Dr. Apurba Ray und der gesamten Arbeitsgruppe Hochtemperatur- und Funktionsschichten vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. in Köln für die äußerst lehrreiche und angenehme Arbeitsatmosphäre, einschließlich der Betreuung dieser Graduierungsarbeit, bedanken.

Für die Übernahme der hochschulseitigen Betreuung und die schnelle Unterstützung bei offenen Fragen möchte ich einen herzlichen Dank an Herrn Prof. Dr. rer. nat. Jörg Feller aussprechen.

„Grau, teurer Freund, ist alle Theorie
und grün des Lebens goldner Baum.“

Faust I, 1808. Studierzimmer, Mephistopheles zum Schüler. J.W. von Goethe

ERKLÄRUNG ÜBER DIE EIGENSTÄNDIGE ERSTELLUNG DER MASTERARBEIT

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorgelegte Arbeit mit dem Titel „*Entwicklung und Charakterisierung von separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-Superkondensatoren, bestehend aus Polymer-Gel-Elektrolyten und nasschemisch hergestellten Graphen-Elektroden*“ selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie alle wörtlich oder sinngemäß übernommenen Stellen in der Arbeit als solche und durch Angabe der Quelle gekennzeichnet habe. Dies gilt auch für Zeichnungen, Skizzen, bildliche Darstellungen sowie für Quellen aus dem Internet.

Mir ist bewusst, dass die Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden Prüfungsarbeiten stichprobenartig mittels der Verwendung von Software zur Erkennung von Plagiaten überprüft.

Dresden, 29.11.23

Ort, Datum

Kusmann

Unterschrift Student

INHALTSVERZEICHNIS

DANKSAGUNG	II
ERKLÄRUNG ÜBER DIE EIGENSTÄNDIGE ERSTELLUNG DER MASTERARBEIT	VII
INHALTSVERZEICHNIS	VIII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	X
TABELLENVERZEICHNIS	XIV
ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS.....	XV
1 EINLEITUNG	1
2 AUFGABENSTELLUNG	3
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	4
3.1 EINLEITUNG IN ELEKTROCHEMISCHE ENERGIESPEICHER	4
3.2 GRUNDLAGEN DER SUPERKONDENSATORTECHNOLOGIE	6
3.3 KOMPONENTEN IN SUPERKONDENSATOREN – STAND DER TECHNIK.....	9
3.3.1 ELEKTROLYTE	9
3.3.2 ELEKTRODENMATERIALIEN	15
3.3.3 SEPARATOREN	22
3.4 METHODIK DER ELEKTROCHEMISCHEN CHARAKTERISIERUNG EINES SUPERKONDENSATORS	24
3.4.1 ZYKLOVOLTAMMETRIE (CV).....	24
3.4.2 GALVANOSTATISCHE LADE- ENTLADEMESSUNGEN (GCD)	28
3.4.3 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS).....	31
4 MATERIAL UND EXPERIMENTELLE METHODEN	38
4.1 CHEMIKALIEN/MATERIALIEN UND GERÄTE.....	38
4.2 DURCHFÜHRUNG UND METHODEN	40
4.2.1 POLYMER-GEL-ELEKTROLYT BASIEREND AUF EINER PPC-POLYMER-MATRIX	40
4.2.2 POLYMER-GEL-ELEKTROLYT BASIEREND AUF EINER PVDF-HFP-POLYMER-MATRIX.....	41
4.2.3 HERSTELLUNG VON SUPERKONDENSATORELEKTRODEN.....	43
4.2.3.1 VORBEHANDLUNG DES STROMKOLLEKTORS	44
4.2.3.2 HERSTELLUNG VON RAKELBAREN ELEKTRODENPASTEN	45
4.2.3.3 BESCHICHTUNG MITTELS RAKELVERFAHREN	47
4.2.4 HERSTELLUNG VON FESTKÖRPER-SUPERKONDENSATORZELLEN	49
4.2.4.1 KNOPFZELLEN	49
4.2.4.2 POUCHZELLEN	50
4.2.5 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	52
4.2.6 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE UND ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE	54
5 AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE	55

5.1	ARBEITSPLAN.....	55
5.2	AUSWERTUNG DER ELEKTROLYTUNTERSUCHUNGEN	56
5.2.1	UNTERSUCHUNG DER PGEs VS. REINES [EMIM][TFSI] BIS +2,5 V	57
5.2.2	EINFLUSS VON PROPYLENCARBONAT AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON PGEs	67
5.2.3	UNTERSUCHUNG DES ZIELEKTROLYTEN VS. REINES [EMIM][TFSI] BIS +3,0 V	72
5.3	AUSWERTUNG DER ELEKTRODENHERSTELLUNG.....	78
5.3.1	BEURTEILUNG DER OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG DES STROMKOLLEKTORS	78
5.3.2	BESCHICHTUNG VON ALUMINIUMFOLIEN MIT NASSCHEMISCHEN ELEKTRODENPASTEN.....	85
5.3.2.1	BESCHICHTUNG MIT HANDRAKEL FÜR DIE AUSWAHL DER ZIELPASTE	85
5.3.2.2	BESCHICHTUNG MIT AUTOMATISIERTEM RAKEL FÜR DIE AUSWAHL DER ZIELELEKTRODE	89
5.3.3	EIGENSCHAFTEN DER ALUMINIUMFOLIE-GRAPHEN-ELEKTRODE.....	91
5.3.3.1	FLEXIBILITÄT UND HAFTUNG	91
5.3.3.2	MORPHOLOGIE UND SCHICHTDICKE.....	92
5.3.3.3	ELEKTROCHEMISCHER FUNKTIONSTEST DER HERGESTELLTEN ELEKTRODEN.....	97
5.4	AUSWERTUNG DES HERGESTELLTEN FESTKÖRPER-SUPERKONDENSATORS.....	100
5.4.1	HOCHSKALIERUNG VON KNOPFZELLEN- ZUR POUCHZELLENBAUWEISE.....	100
5.4.2	ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ENTWICKELTEN ZELLEN	102
5.4.3	FUNKTIONSTEST AM VERBRAUCHER.....	109
6	FAZIT	112
7	AUSBLICK.....	115
8	LITERATURVERZEICHNIS	117

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Superkondensatoren als Bindeglied: A- Kapazitäts-Spannungs-Beziehung von Kondensatoren, B- Ragone-Diagramm unterschiedlicher elektrischer Energiespeicher	5
Abbildung 2	Aufbau und Bauweise eines Superkondensators – A) schematisch, B) als Wickelkörper, C) als Knopfzelle und D) als Pouchzelle.....	6
Abbildung 3	Visualisierung der Energiespeichermechanismen in A) EDLCs mit partikulärem Kohlenstoff, B) EDLCs mit porösem Kohlenstoff, C) Pseudokondensatoren mit RuO ₂ (Redox-Pseudokapazität) und D) Pseudokondensatoren mit Lithium-Ionen	8
Abbildung 4	Polymer-Gelierung-Methode mit Gießverfahren zur Herstellung von festen PGEs.....	11
Abbildung 5	Chemische Strukturformel von A) PVDF-HFP und B) PPC.....	12
Abbildung 6	Kriterien von potentiellen Elektrodenmaterialien und deren Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Superkondensatorzelle.....	15
Abbildung 7	A) Schematische Herstellung von GNP aus Graphit und deren mikroskopische Zusammensetzung [41] und B) REM-Aufnahme von GNP des Herstellers.....	17
Abbildung 8	Schematische Darstellung des Rakelverfahrens mit einem Rakelbeschichter	19
Abbildung 9	Vereinfachte Darstellung von A) der Zusammensetzung einer üblichen Elektrodenpaste [49] und B) des schrittweisen Trocknungsprozesses einer raketbaren Elektrodenpaste auf einem Substratmaterial zur Herstellung von Elektrodenmaterialien ...	20
Abbildung 10	Ideenzeichnung des leakage- und separatorfreien Superkondensators.....	23
Abbildung 11	Schematische Darstellung eines geladenen EDLCs und deren Bestandteile	24
Abbildung 12	Verschiedene Zyklovoltammogramme von SC-Elektroden und die jeweiligen Schaltbilder	26
Abbildung 13	Theoretische GCD-Kurve mit A) Zellwiderstand R _{innen} und B) ohne Zellwiderstand bei unterschiedlichen Stromstärken	28
Abbildung 14	Überblick über häufige Degradationspfade und Ausfallmechanismen in SCs.....	30
Abbildung 15	Theoretische Nyquist-Diagramme für verschiedene Stromkreise mit den zugehörigen Ersatzschaltbildern	33
Abbildung 16	Schematische Darstellung des typischen Nyquist-Diagrammes eines realen EDLCs mit passendem Ersatzschaltbild.....	37
Abbildung 17	Schematische Darstellung der PGE-Synthese mit PPC (PGE1).....	40
Abbildung 18	PGE1 mit der Zusammensetzung [EMIM][TFSI] eingebettet in PPC A) freistehend, welche einer Verformung ausgesetzt wurde, B), C) gefaltet, D), E), F) gedehnt.....	41
Abbildung 19	Schematische Darstellung der PGE-Synthese mit PVDF-HFP (PGE2).	42
Abbildung 20	PGE2 mit der Zusammensetzung [EMIM][TFSI] eingebettet in PVDF-HFP A) freistehend, welche verschiedenen Verformung ausgesetzt wurde B), C) gefaltet D) gedreht E) gedehnt F) gerollt	42
Abbildung 21	Arbeitsansatz zur Herstellung von SC-Elektroden.....	43
Abbildung 22	Schematische Vorbehandlung des verwendeten Stromkollektors (eigenes Regime).	44

Abbildung 23	Schematische Herstellung von Elektrodenpasten für die Rakelbeschichtung.	47
Abbildung 24	Händische Beschichtung mittels Handrakel (Aufziehrakel).	48
Abbildung 25	Beschichtung mittels automatisierten Rakels (engl. doctor blade coater).	49
Abbildung 26	CR2032 Knopfzellen Superkondensator mit 1,54 cm ² Elektrodenaktivfläche.....	50
Abbildung 27	Pouchzellen Superkondensator mit 16 cm ² Elektrodenaktivfläche.	51
Abbildung 28	Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung mit Zwei-Elektrodenanordnung mit A) dem Messgerät Gamry Reference 3000, B) fünf farbige Leitungen zur C) Kontaktierung mit Knopfzelle und D) Kontaktierung mit Pouchzelle.....	53
Abbildung 29	Arbeitsplan zur Übersicht des Ergebnisteils.	55
Abbildung 30	CV-Profil @5 mV/s bis +2,5 V der untersuchten Zellen, getestet mit Separator.	57
Abbildung 31	GCD-Profil @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet mit Separator	57
Abbildung 32	Nyquist-Diagramm und das passende Ersatzschaltbild der untersuchten Zellen, getestet mit Separator.....	58
Abbildung 33	Kapazitätserhalt @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet mit Separator, aus den CCD Daten nach 7000 Zyklen	58
Abbildung 34	CV-Profil @5 mV/s bis +2,5 V der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator	62
Abbildung 35	GCD-Profil @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator	62
Abbildung 36	Nyquist-Diagramm und das passende Ersatzschaltbild der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator.....	63
Abbildung 37	Kapazitätserhalt @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator, aus den CCD Daten nach 7000 Zyklen	63
Abbildung 38	CV-Profil @5 mV/s bis +2,5 V der untersuchten Zellen basierend auf PGE1 und PGE2 mit und ohne PC-Anteil.....	68
Abbildung 39	GCD-Profil @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen basierend auf PGE1 und PGE2 mit und ohne PC-Anteil.....	68
Abbildung 40	Nyquist-Diagramm der untersuchten Zellen basierend auf PGE1 und PGE2 mit und ohne PC-Anteil.....	68
Abbildung 41	CV-Profil @5 mV/s mit variierten Spannungsbereichen zwischen +1,4 V bis +3,0 V der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10	72
Abbildung 42	GCD-Profil mit variierten Ladeströmen von 2 mA bis 10 mA der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10	72
Abbildung 43	Nyquist-Diagramme nach aufeinanderfolgenden Messungen und das passende Ersatzschaltbild der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10.....	73
Abbildung 44	CCD-Profil (links) und Kapazitätserhalt (rechts) @10 mA Ladestrom bis max. +3,0 V Betriebsspannung der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10.....	73
Abbildung 45	REM-Aufnahme der Oberfläche von unbehandelter Aluminiumfolie.	79
Abbildung 46	REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung bzw. Reinigung (1. Vorbehandlungsschritt).....	79

Abbildung 47	REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung und der alkalischen Beizung (2. Vorbehandlungsschritt).....	79
Abbildung 48	REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung, der alkalischen Beizung (2. Vorbehandlungsschritt) und zusätzlich nach einer 10-minütigen US-Behandlung.	80
Abbildung 49	REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung, der alkalischen Beizung und sauren Dekapierung (3. Vorbehandlungsschritt).	80
Abbildung 50	REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung, der alkalischen Beizung, sauren Dekapierung (3. Vorbehandlungsschritt) und zusätzlich nach einer 10-minütigen US-Behandlung.	80
Abbildung 51	Fotografische-Aufnahmen (oben) und lichtmikroskopische Aufnahmen (unten) von Aluminiumfolien, die A) unbehandelt, B) vollständig vorbehandelt (entfettet, gebeizt, dekapiert) und C) alkalisch entfettet bzw. gereinigt sind.	81
Abbildung 52	Ausmaß von Fehlern auf der Aluminiumfolie nach 10 min US-Behandlung.	82
Abbildung 53	Beschichtete Aluminiumfolien aus GNP, AK und CB mit A) 0 %, B) 2,5 %, C) 5 % (Zielpaste), D) 7,5 %, E) 10 % und F) 12,5 % PVDF-Anteil vor und nach dem Haftungstest.	86
Abbildung 54	Reproduzierte, getrocknete Elektroden mit AKM2 (links) und ein einfacher Flexibilitätstest als alternative Kontrolle für die Haftungsqualität der Elektrode (rechts).	88
Abbildung 55	Beschichtete Aluminiumfolien mit AKM2 (5% PVDF-Anteil) mit variierten Rakelhöhen und dem Masse/Fläche-Verhältnis des beschichteten Aktivmaterials. Zudem ist die ausgewählte Zielelektrode bei 500 µm Rakelhöhe markiert.	90
Abbildung 56	Einfacher Test für Flexibilität und Robustheit mit der Zielelektrode aus Aktivmaterial und Aluminiumfolie (Al).	91
Abbildung 57	Einfacher Test mit einem Klebestreifen zur Haftungskontrolle der Zielelektrode.	92
Abbildung 58	REM-Aufnahmen mit „Draufsicht“ der hergestellten Zielelektrode von 50-facher bis 60000-facher Vergrößerung.	93
Abbildung 59	REM-Querschnittsanalysen der hergestellten Elektroden aus der Beschichtung.	95
Abbildung 60	EDX-Aufnahme der Zielelektrode im Querschnitt.	96
Abbildung 61	CV-Profile @5 mV/s bis +2,5 V der selbstentwickelten Elektroden mit Steigerung der Aktivmaterial-Schichtdicke von 43 bis 85 µm	98
Abbildung 62	Fotografische Aufnahmen des entwickelten, separatorfreien Hochspannungsfestkörper-SCs in Knopf- (oben) und in Pouchzellenbauweise (unten).	100
Abbildung 63	Massenanteile von allen benötigten Materialien für die Herstellung der Knopf- (oben) und Pouchzelle (unten).	101
Abbildung 64	CV-Profile @5 mV/s mit variierten Spannungsbereichen zwischen +1,0 V bis +3,0 V des Endprodukts	102
Abbildung 65	CV-Profile @5 mV/s mit variierten Spannungsbereichen zwischen +1,0 V bis +3,0 V des Endprodukts, verbaut als Pouchzelle	102

Abbildung 66 GCD-Profile mit variierten Ladeströmen von 0,5 mA bis 4 mA des Endprodukts, verbaut als Knopfzelle.....	103
Abbildung 67 GCD-Profile mit variierten Ladeströmen von 10 mA bis 50 mA des Endprodukts, verbaut als Pouchzelle	103
Abbildung 68 Nyquist-Diagramme und das passende Ersatzschaltbild nach aufeinanderfolgenden Messungen des Endprodukts, verbaut als Knopfzelle.....	103
Abbildung 69 Nyquist-Diagramme und das passende Ersatzschaltbild nach aufeinanderfolgenden Messungen des Endprodukts, verbaut als Pouchzelle.....	103
Abbildung 70 Ragone-Diagramm für die Leistungsdichte-Energiedichte-Beziehung von verschiedenen handelsüblichen elektrochemischen Speicherzellen (Batterie, Superkondensator, klassischer Kondensator und Brennstoffzelle) und die Einordnung der in dieser Forschungsarbeit entwickelten separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs in Knopf- und Pouchzellenbauweise	108
Abbildung 71 Das Endprodukt als Knopfzelle betreibt A) einen Propeller und B) eine 3 mm Chip-LED.....	110
Abbildung 72 Das Endprodukt als Pouchzelle betreibt A) einen Propeller und B) eine 5 mm Chip-LED.....	111
Abbildung 73 Beispiel eines SSCs integriert im Faserverbund eines Kohlenstofffaserverstärkten Polymers als Energiespeicher für die Verwendung in elektrischen Triebwerken von Satelliten	116

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1 Vergleich von Energiespeichern - klassische Kondensatoren, Superkondensatoren, Lithiumbatterien	4
Tabelle 2 Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit [EMIM][TFSI].....	10
Tabelle 3 Literaturbestand wichtiger elektrochemischer Leistungsdaten ausgewählter EDLCs basierend auf dem Elektrolyten [EMIM][TFSI] und PVDF-HFP und PPC.....	13
Tabelle 4 Elektrochemische Leistungsdaten ausgewählter handelsüblicher EDLCs.....	16
Tabelle 5 Verwendete Chemikalien und Materialien	38
Tabelle 6 Verwendete Geräte und Zubehör	39
Tabelle 7 Abwaage der Chemikalien zur Herstellung von PGEs in PPC (PGE1).....	40
Tabelle 8 Abwaage der Chemikalien zur Herstellung von PGEs in PVDF-HFP (PGE2)	42
Tabelle 9 Zusammensetzung der hergestellten Elektrodenpasten mit NMP als Lösemittel	46
Tabelle 10 Festgelegte Parameter für die Durchführung der elektrochemischen Methoden	53
Tabelle 11 Gesamtübersicht der untersuchten CR2032-Knopfzellen mit den verwendeten Elektrolyten und handelsüblichen Superkondensatorelektroden.....	56
Tabelle 12 Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten SC-Zellen	66
Tabelle 13 Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten SC-Zellen auf die Einflussuntersuchung von Propylencarbonat.....	71
Tabelle 14 Reduzierung der Kapazität und Energiedichte in Abhängigkeit des Entladestromes von SC10.....	74
Tabelle 15 Ermittelte Parameter der untersuchten Knopfzelle mit Zielelektrolyt verglichen mit reinem, flüssigem [EMIM][TFSI] bei +3,0 V Betriebsspannung	77
Tabelle 16 Massenbestimmung der Aluminiumfolien vor und nach der Oberflächenvorbehandlung	84
Tabelle 17 Massenbestimmung der hergestellten Elektroden zur Beurteilung der Haftungsqualität	87
Tabelle 18 Zusammenfassung der ermittelten Werte der selbstentwickelten Elektroden und deren ideale Kapazität in einer Knopfzelle nach der CV-Messung.....	99
Tabelle 19 Zusammenfassung der ermittelten Parameter der untersuchten Zellen (Knopf- und Pouchzelle) mit den entwickelten Zielkomponenten bei unterschiedlichen Strömen.....	104

ABKÜRZUNGS- UND SYMBOLVERZEICHNIS

Abkürzung	Bezeichnung
AK	Aktivkohle
ASSSC	Festkörper-Superkondensator (engl. all-solid-state supercapacitor)
CB	Leitkohlenstoff (engl. carbon black)
CCD	Zyklische Lade-/Entlademessung (engl. cyclic charge/discharge measurement)
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (engl. carbon nano tubes)
CV	Zyklovoltammetrie (engl. cyclic voltammetry)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
EDLC	Elektrochemischer Doppelschichtkondensator (engl. electrochemical double-layer capacitor)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. electrochemical impedance spectroscopy)
EMIMTFSI	Ethyl-3-methylimidazolium-bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imid
GCD	Galvanostatische Lade-/Entlademessung (engl. galvanostatic charge/discharge measurement)
GNP	Graphen Nanoplatelets
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. ionic liquid)
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
PC	Propylencarbonat
PEO	Polyethyloxid
PGE	Polymer-Gel-Elektrolyt
PGE1	Elektrolyt mit Polypropylencarbonat Wirtspolymer
PGE2	Elektrolyt mit Poly(vinyliden-fluorid-co-hexafluoropropylen) Wirtspolymer
PPC	Polypropylencarbonat
PPy	Polypyrrol
PVA	Polyvinyl Alkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVDF-HFP	Poly(vinyliden-fluorid-co-hexafluoropropylen)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SC	Superkondensator (engl. supercapacitor)
SSC	Strukturintegrierter Superkondensator
US	Ultraschall
WF-HFS	Institut für Werkstoff-Forschung, Abteilung Hochtemperatur- und Funktionsschichten

Formelzeichen / Symbol	Bezeichnung	Einheit
A	Fläche	cm ²
C	Kapazität	F
C _D / C _{EDL}	Theoretische Doppelschichtkapazität	F
C _{Elektrode}	Kapazität einer Elektrode	F/g
C _P	Theoretische Redox-Pseudokapazität	F
CPE _{DL}	Realistische, verlustbehaftete Doppelschichtkapazität	F
C _{sp.}	Spezifische Kapazität	F/g
C _{Zelle}	Kapazität einer Speicherzelle	F/g
ΔU	Spannungsbereich (-fenster)	V
dU/dt	Vorschubgeschwindigkeit	mV/s
E _G	Massenbezogene Energiedichte	Wh/kg
F	Faraday-Konstante (96485,3415)	C/mol
f	Frequenz	1/s
I	Stromstärke	A
I ₀	Maximale Stromamplitude	A
I _d	Entladestrom	A
I _w	Wechselstrom	A
KE/ C-Erhalt	Kapazitätserhalt	%
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	g
m _A	Massen/Flächen-Verhältnis des Aktivmaterials	mg/cm ²
Ma-%	Massenanteil	%
n	Stoffmenge	mol
P _G	Massenbezogene Leistungsdichte	W/kg
Q	Ladung	C (As)
R _{CT} /R _G	Ladungsübertragungs- und Grenzflächenimpedanz	Ω
R _{innen}	Innerer Zellwiderstand	Ω
R _S	Serienwiderstand	Ω
t; t _{entlade} / t _d	Zeit; Entladezeit	s
U	Spannung	V
U ₀	Maximale Spannungsamplitude	V
U _w	Wechselspannung	V
W ₀	Warburg-Impedanz	S √s
z	Anzahl der Elementarladung	-
Z(f)	Impedanz	Ω
Z _{IMAGINÄR} / Z''	Imaginäranteil der Impedanz	Ω
Z _{REAL} / Z'	Realanteil der Impedanz	Ω
φ	Phasenwinkel	rad
ω	Kreisfrequenz	1/s

1 EINLEITUNG

Der Anstieg des weltweiten Energiebedarfs, als auch die Gefahr der Energieknappheit treibt kontinuierlich die Forschung nach hocheffizienten Energiespeichern und Anwendungen mit möglichst geringem Verbrauch voran. Gleichzeitig existiert der weltweite Übergangstrend einer emissionsarmen und dekarbonisierten Energieversorgung, die einen dringenden Bedarf an nachhaltigen und umweltfreundlichen Technologien erfordert [1]. In diesem Zusammenhang spielen elektrochemische Energiespeicher einschließlich Batterien und Superkondensatoren (SCs) eine wichtige Rolle für die Verwirklichung eines nachhaltigen, dekarbonisierten Energiesektors, der bis 2030 voraussichtlich auf bis zu 1500 GWh ansteigen wird [2]. Dabei bringen handelsübliche Batterien einige Einschränkungen mit sich (begrenzte Materialressourcen, hohe Reaktivität aufgrund chemischer Speicherprozesse, geringe Zyklenstabilität und hohe Sicherheitsprobleme), die von SCs als zweite Möglichkeit der Energiespeicherung aufgrund zahlreicher Vorteile (zugänglichere und günstigere Materialien, physikalische Speicherprozesse, hohe Zyklenstabilität und Sicherheit) kompensiert werden können. Zudem prognostiziert man den Anstieg der globalen Marktgröße für SCs von 4 Milliarden US-Dollar im Jahr 2022 auf rund 13 Milliarden US-Dollar bis 2032 [3].

Zum Beispiel eignen sich leichte, langzeitstabile SCs zur kurzzeitigen Energieversorgung und Leistungsverstärkung in Luft- und Raumfahrtanwendungen wie elektrische Triebwerke von Satelliten, bei denen Nachhaltigkeit, Kosten, Sicherheit, Recyclingfähigkeit, Herstellbarkeit usw. kontinuierlich berücksichtigt werden müssen. SCs ermöglichen aufgrund umkehrbarer physikalische Speicherprozesse mehr als 1 Million Zyklen, weshalb sie als wartungsfrei und autark gelten. Darüber hinaus sind SCs ideale Kandidaten für die Integration in Verbundstrukturen (z. B. Gehäusematerialien aus Kohlenstofffaserverstärkten Polymeren), was sowohl Kosten als auch Gewicht des Energieversorgungssystems eines Triebwerks senken soll [4]. Im Zusammenspiel von Batterien und SCs werden dezentrale Stromversorgungen angestrebt, um das Triebwerk zu entlasten und die Energieeffizienz zu steigern. Dabei ergeben sich bei der parallelen Nutzung von SCs und Batterien in elektrischen Triebwerken herausragende Eigenschaften wie höhere Zyklenstabilität, höhere Lebensdauer und geringere Betriebsbelastungen, da die Batterie nicht mehr für höhere Ströme dimensioniert werden muss [5].

Diese Forschungsarbeit berichtet über die Herstellung und Optimierung von symmetrischen Hochspannungs-Festkörper-Superkondensatorzellen ($\leq 3,0$ V) unter Verwendung von im eigenen Labor entwickelten Graphen-Elektroden und Polymer-Gel-Elektrolyten (PGEs) für die Luft- und Raumfahrt. Die SCs sind unter Verwendung von Aluminiumstromkollektoren mit Graphen Nanoplatelets (GNPs) und herkömmlicher Aktivkohle (AKs) sowohl in Knopf- als auch Pouchzellenbauweise hergestellt worden. Dabei lag der Fokus besonders auf die intensive elektrochemische Charakterisierung der hergestellten SCs basierend auf den ionischen Flüssigkeitselektrolyten 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid [EMIM][TFSI] eingebettet in zwei ionenleitenden Wirtspolymermatrizen (z. B. Polypropylencarbonat (PPC), Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) (PVDF-HFP)). Die Reduzierung parasitärer Massen (z. B. nicht aktive Komponenten wie Separatoren) und hohe Leckagebeständigkeit sind ebenfalls Ziele dieser Forschungsarbeit. Die Entwicklungsarbeiten demonstrieren eine optimierte Anwendung von zwei unterschiedlich kombinierten PGEs mit IL-Elektrolyten, die einen leckage- und separatorfreien SC-Betrieb ermöglichen und eine hervorragende superkapazitive Leistung mit hoher Kapazität und Energiedichte aufweisen. Dabei ist es gelungen, die Betriebsspannung der Zellen auf bis zu +3,0 V ohne Zersetzung des Elektrolyten zu erhöhen. Die Gesamtstudie zum leckage- und separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SC mit PGE bietet eine Alternative zu herkömmlichen, flüssigen Elektrolytsystemen und ist eine innovative Möglichkeit für fortschrittlichere Energiespeicherung in anspruchsvollen mobilen Anwendungen von Luft- und Raumfahrt bis hin zu Transport- und regenerativen Energiesystemen.

Schlüsselwörter: *Festkörper-Superkondensator, Polymer-Gel-Elektrolyte, Aluminiumfolie-Graphen-Elektroden*

2 AUFGABENSTELLUNG

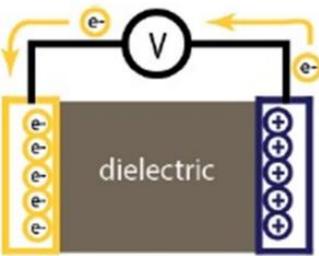
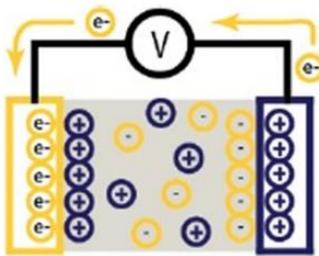
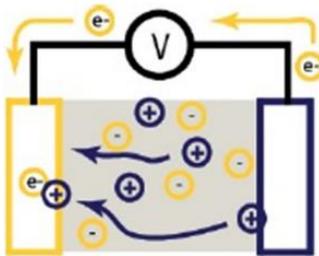
Kommerzielle SC-Zellen bestehen zum Großteil aus flüssigen Elektrolyten, die unter anderem zu Leckagen und Kurzschlüssen in höheren Spannungsbereichen ($>2,7$ V) neigen können. Für die Anwendung von SCs in der Luft- und Raumfahrt müssen daher Alternativen, wie die Verwendung von PGEs, in Betracht gezogen und getestet werden. Das Hauptziel dieser Forschungsarbeit ist die Entwicklung und Charakterisierung von leakagefreien Festkörper-SCs, bestehend aus PGEs und nasschemisch hergestellten Graphen-Elektroden verbaut als Knopf- und Pouchzellen. Spezifische Ziele sind die Elektrolyte und die Elektroden der SCs so zu entwickeln, dass die zyklische Aufladung bzw. Entladung im höheren Spannungsbereich ($\leq 3,0$ V) möglich ist und passive Komponenten wie die Separatoren eliminiert werden können. Bei den PGEs liegt der Schwerpunkt auf die Synthese durch Verwendung einer ionischen Flüssigkeit mit hoher Leitfähigkeit und eine Kombination von Polymeren als Einbettmasse. Die elektrochemische Charakterisierung der PGEs wird vorerst zum Optimierungszweck mit kommerziellen SC-Elektroden durchgeführt. Die PGEs, die mit der Polymer-Geliermethode hergestellt werden, beinhalten die ionische Flüssigkeit [EMIM][TFSI] und unterschiedliche Polymer-Matrizen wie PPC und PVDF-HFP. Bei den Elektroden liegt der Schwerpunkt auf deren gezielte Herstellung. Hierfür ist das bevorzugte Substratmaterial 99,5%ige Aluminiumfolie (leicht, etabliert, gut verfügbar) und das bevorzugte Aktivmaterial GNP ($800 \text{ m}^2/\text{g}$, $11\text{-}16 \text{ S}/\text{cm}$, hohe Stabilität). Die herkömmliche Methode ist die nasschemische Herstellung von Elektroden, bei der eine Elektrodenpaste über das Rakelverfahren auf das Substratmaterial aufgebracht und getrocknet wird, um eine Elektrodenschicht mit homogener Dicke zu erhalten. Die Paste besteht aus dem Aktivmaterial, welche durch Zugabe von leitendem Kohlenstoff, Binderkomponenten und Lösemittel vorbereitet wird. Die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten SCs erfolgt mittels Zyklovoltammetrie (CV), elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und galvanostatischer bzw. zyklischer Lade-/Entlademessungen (GCD bzw. CCD). Die Charakterisierung der Oberflächenhomogenität und Schichtdicke erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), sowie energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX).

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

3.1 EINLEITUNG IN ELEKTROCHEMISCHE ENERGIESPEICHER

Superkondensatoren, auch elektrochemische Kondensatoren genannt, gehören zur Kategorie der elektrochemischen Energiespeicher. Sie sind das elektrische Bindeglied zwischen klassischen Kondensatoren (z. B. Keramikkondensatoren, Elektrolytkondensatoren) und Batterien (z. B. Bleibatterien, Lithiumbatterien) in Bezug auf die erreichbare Kapazität und den elektrochemischen Leistungen (Tabelle 1 und Abbildung 1).

Tabelle 1 Vergleich von Energiespeichern (Multizellen) - klassische Kondensatoren, Superkondensatoren, Lithiumbatterien [6; 7]

klassische Kondensatoren	Superkondensatoren	Lithiumbatterien
		
Kapazität (elektrostatisch)	Doppelschichtkapazität (elektrostatisch) und/oder Redox-Pseudokapazität (chemische faradaysche Reaktion)	Interkalation/Deinterkalation- Pseudokapazität (chemische faradaysche Reaktion)
hohe Zellspannung einige V bis kV	geringe Zellspannung 2,3 V bis 2,75 V	moderate Zellspannung 1,2 V bis unter 5 V
geringe Energiedichte $\leq 0,05$ Wh/kg	moderate Energiedichte ≤ 10 Wh/kg	hohe Energiedichte ≤ 600 Wh/kg
hohe Leistungsdichte $\sim 10^5$ W/kg	hohe Leistungsdichte $> 10k$ W/kg	geringe Leistungsdichte < 3000 W/kg
geringe Ladezeit $> 10^{-3}$ bis 10^{-6} s	moderate Ladezeit $\sim 10^{-3}$ bis 10^2 s	hohe Ladezeit $> 10^3$ s
hohe Zyklenstabilität $> 500k$ Zyklen	hohe Zyklenstabilität $> 10^5$ Zyklen	geringe Zyklenstabilität < 1500 Zyklen
Betriebstemperatur -20 °C bis +100 °C	Betriebstemperatur -40 °C bis +85 °C	Betriebstemperatur -20 °C bis +65 °C

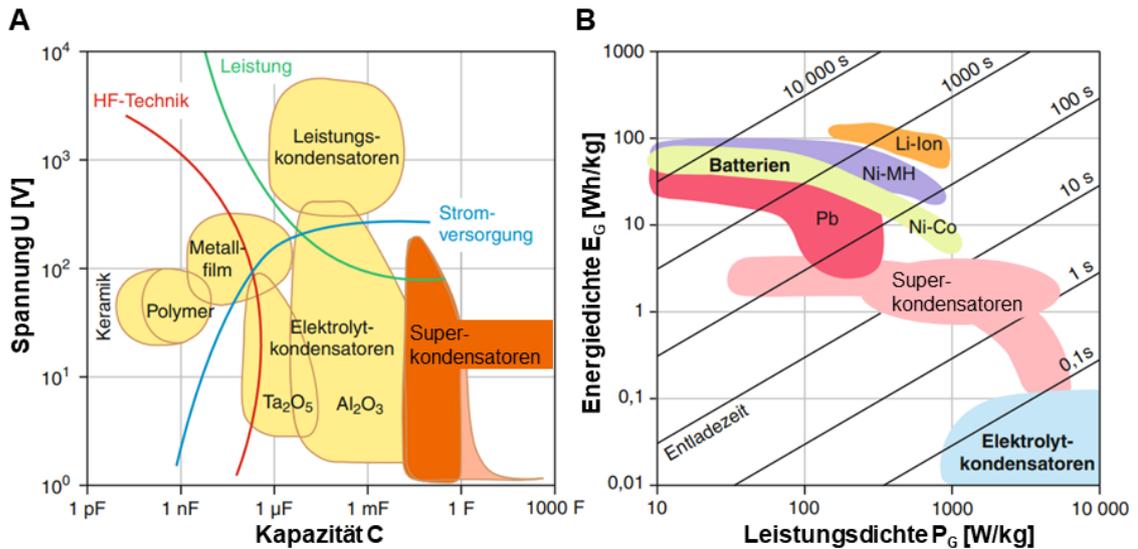


Abbildung 1 Superkondensatoren als Bindeglied: A- Kapazitäts-Spannungs-Beziehung von Kondensatoren, B- Ragone-Diagramm (Leistungsdichte-Energiedichte-Beziehung) unterschiedlicher elektrischer Energiespeicher [7].

Der Energieinhalt von Energiespeichern ist durch die massenbezogene bzw. volumetrische Energiedichte E dargestellt (Formel 1). Wie schnell die Energie eines Speichers bereitgestellt werden kann, ist anhand der Leistungsdichte P quantifiziert (Formel 2).

$$\text{Massenbezogene Energiedichte: } E_G = \frac{1}{M} \int_0^{t_d} I \cdot U \, dt \quad [\text{Wh/kg}] \quad (1)$$

$$\text{Massenbezogene Leistungsdichte: } P_G = \frac{E_G}{t_d} \quad [\text{W/kg}] \quad (2)$$

Wobei M die molare Masse in [g/mol], t_d die Entladezeit in [s], I der Strom in [A] und U die Spannung in [V] sind. Bei der Energiespeicherung sind SCs insbesondere bei niedrigen Betriebstemperaturen bezüglich ihrer höheren Energiedichte den klassischen Kondensatoren bzw. ihrer höheren Leistungsdichte und Zyklenstabilität den Batterien überlegen (Tabelle 1). Zudem sind sie aufgrund der verbauten Materialien relativ günstig in der Herstellung, weisen ein geringes Gewicht auf und garantieren eine hohe Stabilität und Sicherheit. SCs sind Leistungselemente für kurzzeitige Energiezwischenlagerung. Typische technische Anwendungen sind Pufferspeicher, Notstromanlagen, Leistungsverstärker und/oder Ersatz für Batterien [7].

3.2 GRUNDLAGEN DER SUPERKONDENSATORTECHNOLOGIE

Grundlegend bestehen SCs aus einer positiv (Anode) und einer negativ (Kathode) geladenen Elektrode, einem salzhaltigen Elektrolyten und einem ionendurchlässigen Separator. Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau und beispielhafte Bauweisen von SCs. Neben dem etablierten zylindrischen Aufbau (Wickelkörper) sind auch gestapelte Zellen, Flachzellen (Pouchzellen) und Knopfzellen bekannt. An Anode und Kathode finden während des Lade-/Entladevorganges elektrostatische und/oder elektrochemische Prozesse mit den Elektrolyt-Ionen statt. Beide Elektroden dienen als Elektronenleiter und sind durch Stromkollektoren (z. B. Aluminiumfolie) über einen Verbraucher (z. B. Lichtquelle) elektrisch verbunden. Sie sind entweder symmetrisch oder asymmetrisch angeordnet. Der Elektrolyt dient als Ionenleiter und schließt den Stromkreis. Separatoren verhindern den direkten Kontakt der Elektroden, um so einem Kurzschluss vorzubeugen. Superkondensatoren sind nach der Art des Elektrodenmaterials, des Elektrolytsystems und des Energiespeichermechanismus klassifiziert. Dazu gibt es zwei wesentliche Varianten von Energiespeichermechanismen (Abbildung 3):

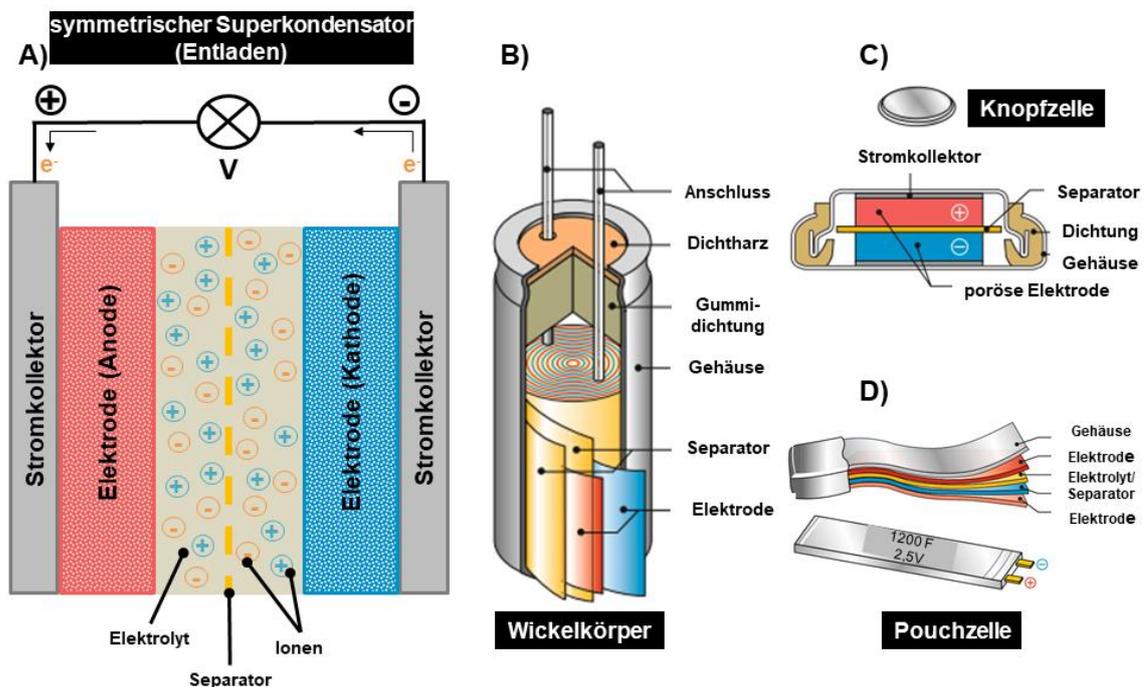


Abbildung 2 Aufbau und Bauweise eines Superkondensators – A) schematisch, B) als Wickelkörper, C) als Knopfzelle und D) als Pouchzelle [7].

1. Kapazitative nicht-faradaysche Ströme, bei den physikalische Vorgänge (Adsorption/Desorption) an der Phasengrenzfläche zwischen einem Elektrolyten (Ionenleiter) und einer Elektrode (Elektronenleiter) ablaufen und zur Energiespeicherung genutzt werden. Dazu bildet sich durch Anlegen einer Spannung an beiden Elektrodenoberflächen eine elektrochemische Doppelschicht (Helmholtz-Doppelschicht) aus, die eine Kapazitätserhöhung bewirkt (Abbildung 3 A und B). Die Kapazität entspricht dem Verhältnis aus gespeicherter Ladung zur Spannung bzw. aus dem konstant fließenden Strom und zur zeitlichen Spannungsänderung (Formel 3) [7; 9].

$$\textit{Theoretische Doppelschichtkapazität: } C_D = \frac{Q}{U} = \frac{I_{\text{konstant}}}{\frac{dU}{dt}} \quad [F \text{ bzw. } \frac{As}{V}] \quad (3)$$

Diese Variante gehört zu den oberflächen-kontrollierten Speichermechanismen und ermöglicht so schnelle Lade-/Entladevorgänge mit hohen Leistungsdichten und geringem Elektrodenverschleiß. Diese Zellen bezeichnet man als elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (engl. electrochemical double-layer capacitor, EDLC). Üblicherweise sind die Aktivkomponenten in EDLC-Elektroden, Kohlenstoffmaterialien (z. B. Aktivkohle, Graphen, Kohlenstoffnanoröhren) mit großer Oberfläche und Porosität (mehr in Abschnitt 3.3.2).

2. Elektrochemische faradaysche Ströme, bei denen Redoxreaktionen (Redox-Pseudokapazität) bzw. Interkalationsreaktionen (Interkalations-Pseudokapazität) an der Elektrode ablaufen, wo durch chemischen Stoffumsatz ein fließender Strom zur Energienutzung erzeugt wird (Abbildung 3 C und D). Die Kapazität ergibt sich aus dem 1. Faraday'schen Gesetz, wo die abgeschiedene Stoffmenge n in [mol] aus einem Elektrolyten der durchgeflossenen elektrischen Ladungsmenge Q in [As] proportional ist (Formel 4) [7; 9].

$$\textit{Theoretische Redox-Pseudokapazität: } C_P = \frac{Q}{U} = \frac{z \cdot F \cdot n}{U} \quad [F] \quad (4)$$

Diese Variante gehört zu den diffusions-kontrollierten Speichermechanismen und ermöglicht so sehr hohe Kapazitäten und hohe Energiedichten. Problematisch ist jedoch 1. der hohe Elektrodenverschleiß durch die stattfindenden chemischen Reaktionen, 2. die schlechte elektrische Leitfähigkeit der Materialien und 3. der hohe spezifische elektrische Widerstand. Diese Variante bezeichnet man als Pseudokondensator. Üblicherweise sind die Aktivkomponenten in Pseudokondensator-Elektroden, Materialien wie Metalloxide (z. B. Mangan(IV)-oxid (MnO_2),

Ruthenium(IV)-oxid (RuO_2), leitende Polymere (z. B. Polyanilin (PANI), Polypyrrol (PPy)) oder die Kombination beider Materialien (z. B. NiO-CNT, PANI-CNT) [8]. Um zum Beispiel Metalloxide effizient als Elektrodenmaterial einzusetzen, ist die Kombination mit sehr gut leitfähigen kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialien mit hohen Oberflächen sinnvoll. Das ermöglicht die Erhöhung der spezifischen Kapazität und der Energiedichte des SCs. Bei der Kombination beider Mechanismen, spricht man von Hybridkondensatoren [7; 9].

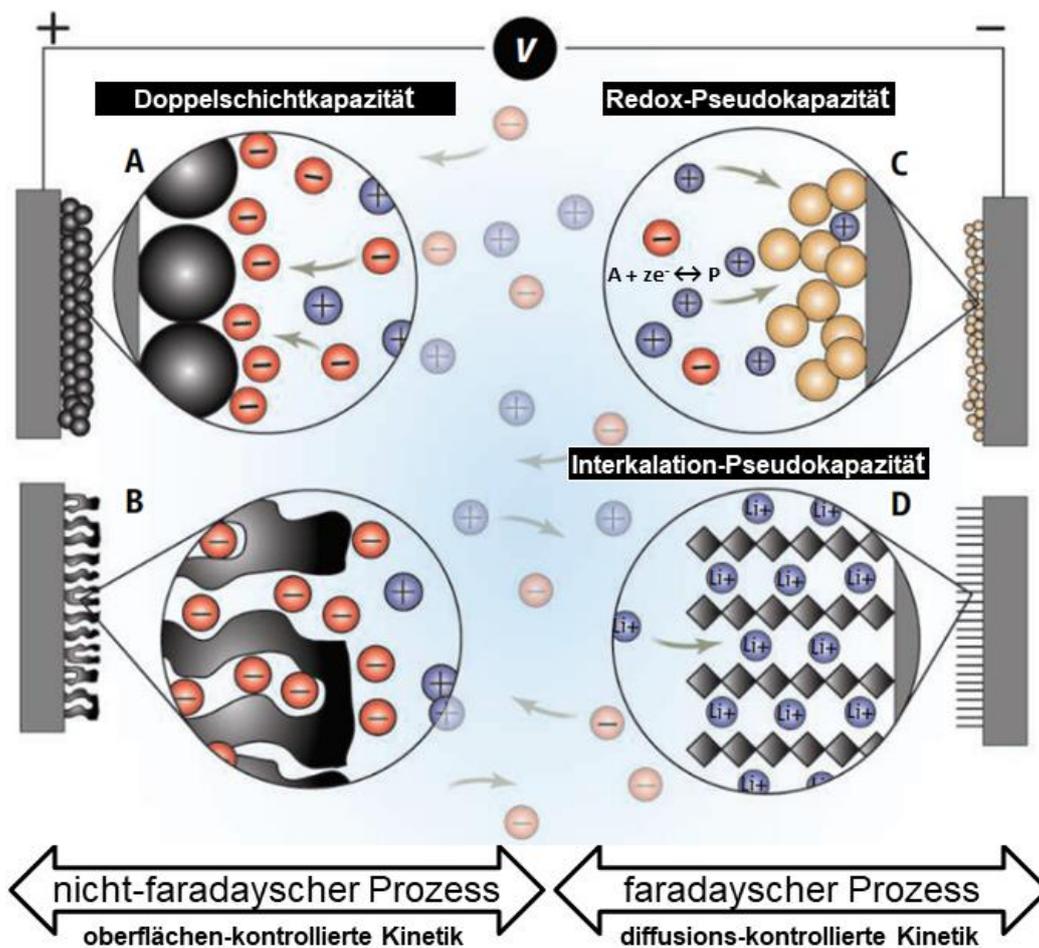


Abbildung 3 Visualisierung der Energiespeichemechanismen in A) EDLCs mit partikulärem Kohlenstoff, B) EDLCs mit porösem Kohlenstoff, C) Pseudokondensatoren mit RuO_2 (Redox-Pseudokapazität) und D) Pseudokondensatoren mit Lithium-Ionen (Interkalations-Pseudokapazität) [10].

Handelsübliche, kommerzielle Superkondensatorelektroden bestehen überwiegend aus Kohlenstoffmaterialien (EDLCs). Kohlenstofffreie Materialien, Metalloxide oder leitfähige Polymere spielen noch keine große kommerzielle Rolle [2]. Weshalb Pseudokondensatoren und Hybridkondensatoren nicht Bestandteil dieser Forschungsarbeit sind.

3.3 KOMPONENTEN IN SUPERKONDENSATOREN – STAND DER TECHNIK

3.3.1 ELEKTROLYTE

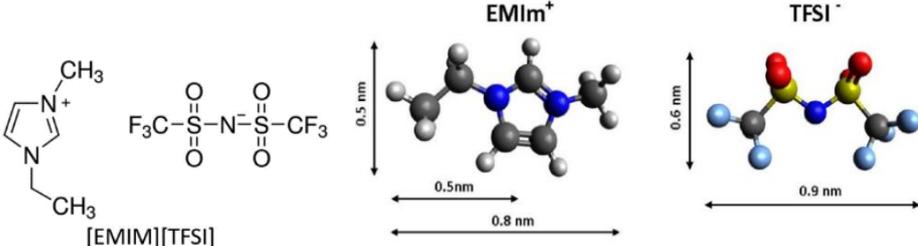
Elektrolyte sind einer der wichtigsten aktiven Komponenten zur Energiespeicherung. Sie beeinflussen maßgeblich die elektrochemische Leistung und damit die Energie- und Leistungsdichte der SC-Zellen. In der Anwendung müssen Elektrolyte folgende Eigenschaften erfüllen:

- hohe ionische Leitfähigkeit mit hoher Ionendichte
- hohes elektrochemisch stabiles Spannungsfenster
- hohe thermische Stabilität
- im Idealfall nicht korrosiv gegenüber der Elektrode

Handelsübliche EDLCs nutzen überwiegend flüssige Elektrolyte als Ionenleiter. Neben den etablierten wässrigen, anorganischen Elektrolytsystemen (z. B. Natriumsulfat, Schwefelsäure), kommen häufiger organische Elektrolytsysteme (z. B. Acetonitril, Tetraethylammoniumtetrafluoroborat) zur Verwendung. In der Anwendung sind flüssige Elektrolyte sogenannte „chemische Cocktails“, da eine Vielzahl von verschiedenen Additiven dem flüssigen Elektrolytsystem beigemischt sind. Additive dienen 1. zur Erhöhung der Leitfähigkeit (z. B. mit Propylencarbonat), 2. zur Erweiterung des Spannungsfensters (z. B. mit Ethylmethylpyrrolidiniumtetrafluoroborat), 3. zur Erhöhung der Betriebstemperatur (z. B. mit Ethylacetat), 4. zur Schaffung einer zusätzlichen Pseudokapazität (z. B. mit Kaliumiodid) und 5. zur Senkung der Oberflächenspannung der chemischen Flüssigkeit (z. B. mit Natriumlaurylsulfat-Tensid). Der Nachteil flüssiger Elektrolyte ist ihr anwendbares anodisches Spannungsfenster (max. +1,2 V bei wässrigen und max. +2,8 V bei organischen Elektrolytsystemen). Ist die Spannungsgrenze überschritten, zersetzt sich der Elektrolyt und die Kapazität der Speicherzelle verringert sich [7; 11]. Wegen dieses Nachteils sind zum Beispiel bei Raumtemperatur geschmolzene Salze, die sogenannten ionischen Flüssigkeiten (engl. ionic liquids, IL) in den Fokus gerückt. ILs weisen Eigenschaften wie eine hohe (elektro-)chemische Stabilität (> +2,8 V), eine hohe thermische Stabilität, eine niedrige Entflammbarkeit und einen niedrigen Dampfdruck auf. Allerdings schränken noch einige Nachteile ihre großtechnische Verwendung ein. Solche Nachteile sind zum Beispiel eine niedrige ionische Leitfähigkeit, eine hohe Viskosität und eine begrenzte Verfügbarkeit bei gleichzeitig hohem Kaufpreis [12]. Drei der bekanntesten Gruppen sind Imidazoliumsalze, Pyrrolidiniumsalze und Ammoniumsalze, die sich in

ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterscheiden. Eine häufig verwendete IL-Variante in der Superkondensatorforschung ist das Imidazoliumsalz, Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imid, kurz [EMIM][TFSI]. Diese IL-Variante weist eine vergleichbar niedrige Viskosität, eine hohe Leitfähigkeit und eine hohe thermische Stabilität auf (Tabelle 2) und ist für die Anwendung als Elektrolyt in SCs durchaus gut geeignet [13; 14].

Tabelle 2 Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit [EMIM][TFSI] [12; 14]

Eigenschaften	[EMIM][TFSI]
Strukturformel und Atommodell [15; 16]	
Molare Masse	405 g/mol
Dichte	1,45 g/cm ³
Leitfähigkeit	10 mS/cm
Viskosität	35 mPa*s
Schmelzpunkt	- 15 °C
Gefrierpunkt	- 50 °C
Thermische Stabilität	> 400 °C
Max. anodisches Spannungsfenster	bis +3,2 V

Ein zusätzlicher technischer Nachteil von flüssigen Elektrolyten ist die Neigung zu Leckagen, was aufgrund der Entzündbarkeit der Stoffe ein Sicherheitsrisiko der Speicherzelle darstellt. Zudem können flüssige Elektrolyte neben ihrer korrosiven Natur bei niedrigen bzw. höheren Temperaturen auskristallisieren bzw. verdampfen und die Speicherzelle zerstören. Aus diesen Gründen wurden die Entwicklungen und Optimierungen neuer Festelektrolyte in den letzten Jahrzehnten stark intensiviert. Festelektrolyte (z. B. Polymer-Elektrolyte, anorganische Keramiken) weisen im Vergleich zu flüssigen Elektrolyten eine geringere ionische Leitfähigkeit und eine schlechtere Benetzung bzw. Kontaktierung der Elektroden auf. Allerdings kann bei Undichtigkeit der Speicherzelle keine Elektrolytlösung austreten. Dies bietet größeren Gestaltungsspielraum beim Zelldesign [7; 11; 13]. Zum Beispiel kann die Einbindung von flüssigen ILs in ionenleitenden Polymermatrizen, die sogenannten IL basierenden PGEs, die technischen Einschränkungen überwinden - insbesondere bei niedrigen oder höheren Betriebstemperaturen (-40 °C bis +80 °C).

PGEs liegen in der gleichen Größenordnung wie Flüssigelektrolyte und sind in der Lage die elektrochemische und thermische Stabilität zu verbessern. Berichten zur Folge ermöglichen PGEs auch eine sichere Hochspannungsanwendung ($> 2,8 \text{ V}$ pro Zelle), die bei gewissen Beschädigungen selbstheilende Eigenschaften aufweisen [13; 17; 18]. Damit ist eine einfache und kostengünstige Herstellung von leckagefreien SCs möglich (Festkörper-Supercapacitor, engl. all-solid-state supercapacitor, ASSSC) [19; 20]. Die am häufigsten genutzten und umfassend untersuchten ionenleitenden Polymere für PGEs (Wirtspolymere) sind Polyvinyl-Alkohol (PVA), Polyethyloxid (PEO), Polyacrylnitril (PAN) und Poly(vinyliden-fluorid-co-hexafluoropropylen) (PVDF-HFP) [8; 13; 17].

Eine gängige Methode zur Herstellung von PGEs ist die Polymer-Gelierungsmethode kombiniert mit dem Gießverfahren zum Aushärten der PGEs bei Raumtemperatur (engl. polymer gelation and casting method, Abbildung 4) [21]. Dazu wird das Wirtspolymer mit einem Lösemittel aufgelöst und anschließend mit der IL homogenisiert. Abschließend kann die Polymer-IL-Lösung in eine Gussform gegossen und getrocknet werden. Diese Methode ist simpel, kostengünstig und für verschiedene Arten von Polymeren in unterschiedlichen Proportionen anwendbar.

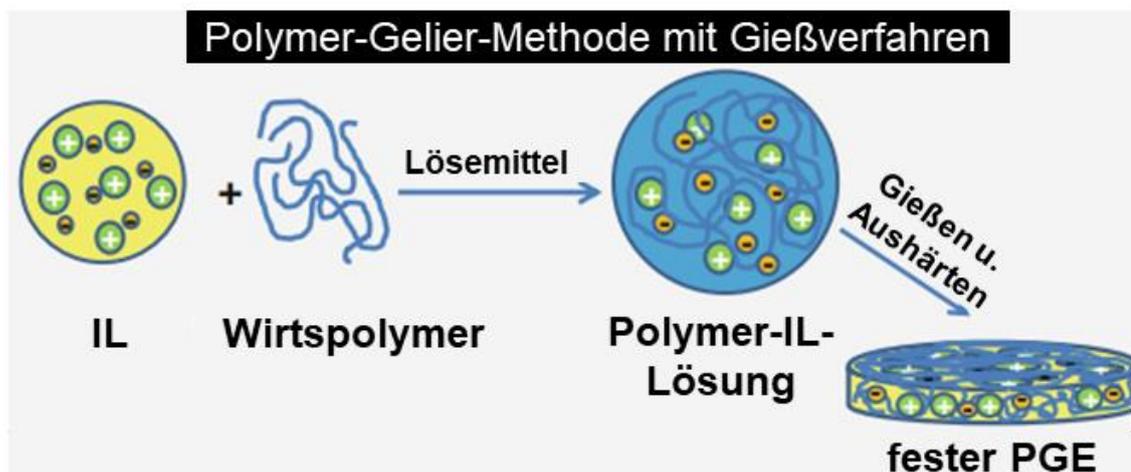


Abbildung 4 Polymer-Gelierungsmethode mit Gießverfahren zur Herstellung von festen PGEs [21].

Die in dieser Forschungsarbeit verwendeten Wirtspolymere für die PGE-Synthese und deren chemische Strukturformel werden in Abbildung 5 dargestellt.

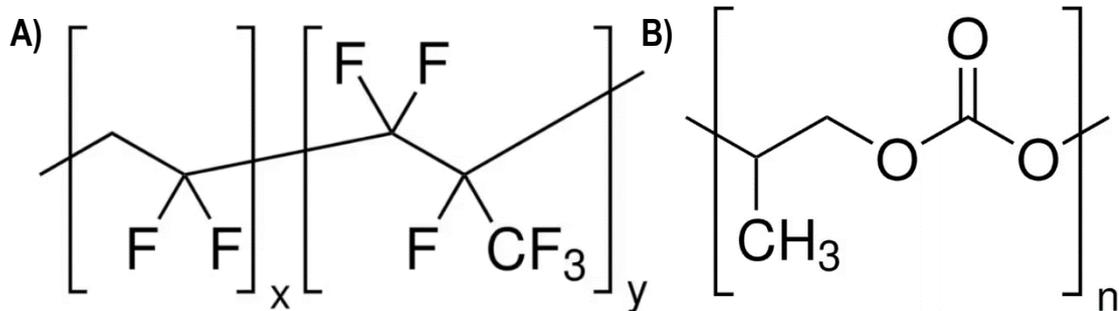


Abbildung 5 Chemische Strukturformel von A) PVDF-HFP [22] und B) PPC [23].

PVDF-HFP zeichnet sich durch eine hohe ionische Leitfähigkeit, eine hohe thermische Stabilität und eine hohe anodische Spannungsstabilität aus. Des Weiteren löst sich PVDF-HFP in vielen organischen Lösemitteln (z. B. Aceton), weist eine geringere Kristallisationsneigung als andere Polymere auf und garantiert eine bessere Immobilisierung von ILs in der Wirtspolymermatrix [24; 25]. Darüber hinaus erfüllt diese feste PGE-Variante (bei Raumtemperatur) die Funktion eines Elektrolyten und gleichzeitig eines Separators. Damit ist eine separatorfreie Anwendung von SCs möglich (mehr in Abschnitt 3.3.3) [13].

In der Literatur ist die Anwendung von Polypropylencarbonat (PPC) basierende PGEs wenig bekannt. Dabei könnte PPC als vielversprechender Wirtspolymer agieren. Das amorphe Polymer ist mittels Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid mit Propylenoxid darstellbar und ist gleichzeitig biologisch abbaubar. Die Verwendung von nachhaltigen Polymerelektrolyten können die Umweltbelastungen verringern und ein Beitrag zum Umweltschutz (durch Recyclebarkeit) leisten. Des Weiteren bietet diese PGE-Variante einen hohen Grenzflächenkontakt mit kohlenstoffhaltigen Elektrodenmaterialien [26]. Das ermöglicht eine hohe Benetzung bzw. Sättigung der Elektroden. Am DLR Köln ist das hohe Benetzungsverhalten dieser PGE-Variante anhand von vorangegangenen Arbeiten zum Teil bestätigt worden [27; 28; 29; 30]. PPC verflüssigt sich im Gegensatz zu anderen Polymeren nahe der Raumtemperatur und ist aufgrund der amorphen Natur hochtransparent und gummiartig. Es ist durchaus vorstellbar, dass auch die Diffusion von Elektrolyt-Ionen durch das PPC-Polymer verbessert werden kann.

Zur Optimierung von PGEs kann in die Wirtspolymermatrix von PVDF-HFP und PPC ein Weichmacher wie zum Beispiel Propylencarbonat (PC) beigemischt werden. Weichmacher haben eine hohe Dielektrizitätskonstante, niedriges Molekulargewicht, eine niedrige Viskosität und neigen zur Bildung gelartiger PGEs. Die Zugabe von Weichmacher erhöht im verbundenen Polymernetzwerk den Anteil von amorphen Regionen und bietet so schnelle Ionenleitwege. Das führt letztendlich zu einer Erhöhung der Ionenmobilität und damit zu einer höheren Ionenleitfähigkeit. Darüber hinaus kann die mechanische Stabilität bzw. Flexibilität eines PGEs erhöht werden [31].

Zur Übersicht zum Bestand elektrochemischer Leistungsdaten bereits getesteter PGEs mit kohlenstoffhaltigen Elektroden ist eine Literaturrecherche durchgeführt worden. Der Literaturbestand zu diesem Thema ist äußerst umfangreich. Der Umfang verringert sich deutlich, wenn die Suche sich auf symmetrische SCs basierend auf dem Elektrolyten [EMIM][TFSI] und die Wirtspolymere PVDF-HFP und PPC einschränkt. In Tabelle 3 ist die Literaturübersicht wichtiger elektrochemischer Leistungsdaten ausgewählter EDLCs aufgelistet. Dazu wird neben der massenbezogenen Kapazität, Energie-, Leistungsdichte und Zyklenstabilität, die Art des Elektrolyten, die Art des Elektrodenmaterials mit Stromkollektor und das untersuchte Spannungsfenster angegeben.

Table 3 Literaturbestand wichtiger elektrochemischer Leistungsdaten ausgewählter EDLCs basierend auf dem Elektrolyten [EMIM][TFSI] und die Wirtspolymere PVDF-HFP und PPC

Elektrolyt	Elektrodenmaterial	Spannungs- fenster	Spez. Kapazität [F/g]	Max. Energie- dichte [Wh/kg]	Max. / Eff. Leistungs- dichte [kW/kg]	Innerer Zell- widerstand [Ω]	Zyklus- stabilität [%]
Reines [EMIM][TFSI] [32]	AK auf graphitbeschichtetes Aluminium	0 ↔ +1,5 V	19 (pro Zelle)	6	101	-	-
Reines [EMIM][TFSI] [33]	870 m ² /g AK auf Aluminium	0 ↔ +2,0 V	51 (pro Elektrode)	22	-	-	-
	2600 m ² /g AK auf Aluminium	0 ↔ +2,0 V	180 (pro Elektrode)	77	-	-	-

Elektrolyt	Elektrodenmaterial	Spannungs- fenster	C _{sp.} [F/g]	E _G [Wh/kg]	P _G [kW/kg]	R _{innen} [Ω]	C-Erhalt [%]
Reines [EMIM][TFSI] [34]	AK auf Edelstahl- gewebe	0 ↔ +4,0 V	313 (pro Elektrode)	174	20	-	~85 % 20k Zyklen
[EMIM][TFSI] in Adiponitril [34]	AK auf Edelstahl- gewebe	0 ↔ +3,0 V	60 (pro Elektrode)	42	-	-	~85 % 10k Zyklen
[EMIM][TFSI] in Adiponitril [35]	SWCNTs auf Kohlenstoffpapier	0 ↔ +2,5 V	18 (pro Zelle)	16,3	3,13	R _S = 10,2	~96 % 8k Zyklen
[EMIM][TFSI] mit PVDF-HFP [36]	AK aktiviert mit ZnCl ₂	0 ↔ +2,0 V	~110 (pro Elektrode)	~15	0,12	R _S ~ 4,5 R _{CT} ~ 0,45	-
	AK aktiviert mit KOH	0 ↔ +2,0 V	~135 (pro Elektrode)	~19,5	0,15	R _S ~ 2,1 R _{CT} ~ 0,3	~82 % 10k Zyklen
[EMIM][TFSI] mit PVDF-HFP [24]	Poröses AK auf Grafitfolie	0 ↔ +2,7 V	115	31	0,35	R _S = 15 R _{CT} = 0,9	~82 % 10k Zyklen
	Kommerzielles AK auf Grafitfolie	0 ↔ +2,7 V	70	20	21	R _S = 10 R _{CT} = 7,2	-
[EMIM][TFSI] mit PVDF-HFP [37]	Doppelwandige CNTs	0 ↔ +3,0 V	67,2	20,3	3,7	-	~87,3 % 5k Zyklen
[EMIM][TFSI] mit PPC [29]	Mangan/Manganoxid auf Grafitfolie (Pseudokondensator)	0 ↔ +2,2 V	0,012 F/cm ²	0,008 Wh/cm ²	1,01 W/cm ²	R _S = 11,7 R _{CT} = 25	- 5k Zyklen
[EMIM][OTf]* mit PPC [30]	Laser-induzierte, interdigital strukturierte, Graphenelektroden (Mikrosuperkondensator)	0 ↔ +2,0 V	0,0018 F/cm ²	0,256 μWh/cm ²	0,11 mW/cm ²	R _S = 752,1 R _{CT} = 348	- 10k Zyklen

* [EMIM][OTf]: 1-Ethyl-3-methylimidazolium-(trifluoromethansulfonat)

3.3.2 ELEKTRODENMATERIALIEN

Die wichtigsten aktiven Komponenten zur Energiespeicherung von SCs sind die Elektrodenmaterialien. Die Auswahl und Herstellung dieser Materialien spielt eine entscheidende Rolle in Bezug auf die elektrochemische Leistung des SCs. Potentielle Elektrodenmaterialien müssen in der Anwendung grundlegende Kriterien erfüllen. Diese werden in Bezug auf die Leistungsfähigkeit der SC-Zelle in Abbildung 6 zusammengefasst [38; 39; 40].

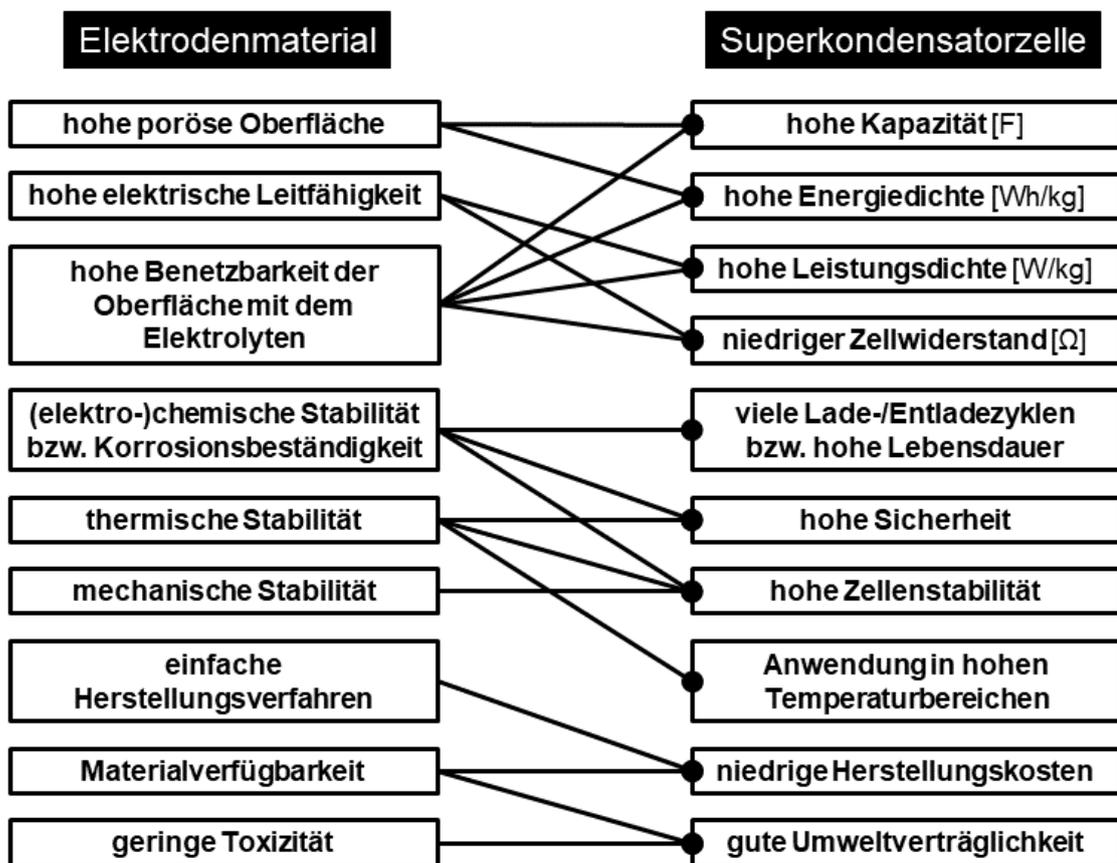


Abbildung 6 Kriterien von potentiellen Elektrodenmaterialien und deren Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der SC-Zelle [38; 39; 40].

Gegenwärtig häufig verwendete Elektrodenmaterialien für EDLCs basieren auf verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen (z. B. Grafit, Kohlenstoffnanoröhren (CNTs)), die in der Lage sind die Kriterien in Abbildung 6 zu erfüllen. Gleichzeitig kommen kohlenstoffbasierende Elektroden dem idealisierten Kondensator nahe (mehr dazu in Abschnitt 3.4.1). Trotz ihrer vielversprechenden Eigenschaften sind EDLCs in ihrer Energiedichte limitiert (max. 10 Wh/kg, im Gegensatz zu

Batterien mit ~ 600 Wh/kg, vgl. Tabelle 1). Diese grundlegende Herausforderung muss in Zukunft von Forschung und Industrie gemeistert werden, bevor SCs zu fortschrittlicheren Speicherzellen entwickelt werden können. Damit eine höhere Ladungsspeicherfähigkeit des SCs erreicht werden kann, sind zum einen die Mengen an nicht aktiven Komponenten zu reduzieren und zum anderen den Einsatz von hochleitfähigen Elektroden-Aktivmaterialien mit gut zugänglichen Oberflächen, mit hoher Massenbeladung und hoher Flächenkapazität zu erhöhen. Das industriell am häufigsten verwendete Aktivmaterial in handelsüblichen EDLCs ist Aktivkohle (AK). Einige elektrochemische Leistungsdaten ausgewählter handelsüblicher EDLCs (Multizellen) werden in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Elektrochemische Leistungsdaten ausgewählter handelsüblicher EDLCs (Multizellen) [7]

Hersteller	Elektrodenmaterial	Technische Daten				
		Spannung [V]	Kapazität [F]	Widerstand [Ω]	Energiedichte [Wh/kg]	Leistungsdichte [W/kg]
PANASONIC (Japan)	AK, Acetonitril	2,5	1791	0,3	3,4	1890
	AK, PC	2,5	1200	1,0	2,3	510
NESS (Korea)	AK, Acetonitril	2,7	1825	0,55	3,6	970
		2,7	3640	0,3	4,4	930
VINA (Korea)	AK	2,7	336	3,5	-	1100
MAXWELL (USA)	AK	2,7	605	0,9	2,4	1100
		2,7	2885	0,38	4,2	990
IOXUS (USA)	AK	2,85	2955	0,43	4,0	1000
		2,7	2000	0,54	4,0	920
APOWERCAP (Ukraine)	AK ohne Metallgehäuse	2,7	55	0,22	5,5	5700
		2,7	450	0,58	5,9	2600
BATSCAP (Frankreich)	AK	2,7	2680	0,2	4,2	2000
Skeleton Tech. (Estland)	Carbidkohle/Graphen,	2,85	335	1,2	8,9	2700
	Acetonitril	3,4	3200	0,48		1700

Das preiswerte Material AK zeichnet sich durch eine hohe spezifische Oberfläche (1000-3000 m²/g) aus. Allerdings weist es im Gegensatz zu anderen Kohlenstoffmaterialien (z. B. Graphen) nur niedrige elektrische Leitfähigkeiten (~ 10 mS/cm) auf, was die elektrochemische Leistung des SCs limitiert. Um dem entgegenzuwirken können sich Graphen Nanoplatelets (GNPs) hervorragend für fortschrittlichere Elektrodenmaterialien eignen. Industriell erhältliche GNPs werden normalerweise als 2D-ähnliches Material (d. h. nicht voluminös) verkauft, bestehen aber neben mehreren Graphen-Schichten (2D) auch aus nanostrukturiertem Grafit (3D) (Abbildung 7) [41].

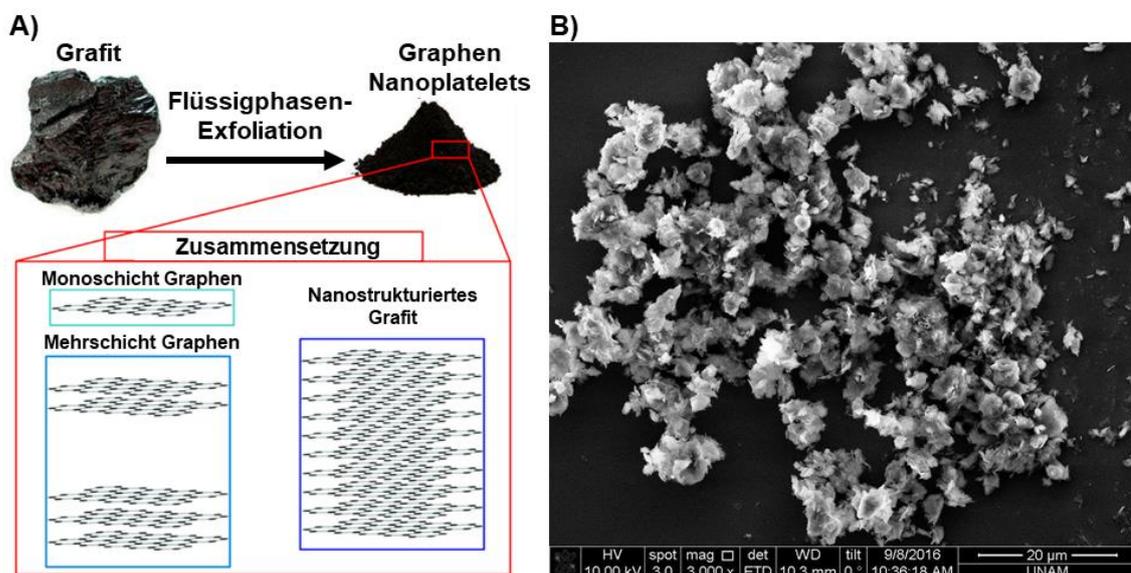


Abbildung 7 A) Schematische Herstellung von GNP aus Grafit und deren mikroskopische Zusammensetzung [41] und B) REM-Aufnahme von GNP des Herstellers Nanografi Nanotechnology [42]

Im Gegensatz zu reinem Graphen garantieren GNPs niedrigere Herstellungskosten und großtechnische Massenproduktionen mit bemerkenswerten physikalischen Eigenschaften. GNPs sind mit Hilfe von Exfoliationsprozessen (z. B. Flüssigphase) oder Mahlprozessen (z. B. Kugelmühle) darstellbar. Das Material zeigt eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($> 10^4$ mS/cm), eine große zugängliche Oberfläche (150-1000 m²/g) und überlegene mechanische Eigenschaften auf [41; 43]. Darüber hinaus berichteten Chiam et al. [44] über GNP beschichtete Kupferfolien, welche überzeugende Superkondensatorleistungen mit niedrigem Kontaktwiderstand von 0,05 Ω und hohen Energie- und Leistungsdichten von 24,64 Wh/kg und 402 W/kg vorweisen. Chiam und Kollegen testeten das GNP-Elektrodenmaterial mit wässriger Natriumsulfat-Lösung und

sprechen von schnellem nicht-faradayschen Energiespeichermechanismus mit schneller Ionen-Bewegung beim Lade-/Entladevorgang (Ionentransport). Ausschlaggebend ist die einzigartige Struktur von GNPs. Cetinkaya et al. [45] entwickelten ebenfalls leistungsstarke GNP-Elektroden, basierend auf kohlenstoffbeschichteter Aluminiumfolie als Stromkollektor. Cetinkaya und Kollegen verbauten die Elektroden in CR2032-Knopfzellen bzw. Pouchzellen und testeten diese elektrochemisch mit ausgewählten wässrigen und organischen Elektrolyten. Interessanterweise konnte das elektrochemische Verhalten von GNP-Elektroden mit IL basierenden PGEs in der Fachliteratur nicht gefunden werden. Zudem gibt es auch keine Veröffentlichung über die Kombination von GNP mit AK als Aktivmaterialmischung für EDLC-Elektroden. Dabei könnte die hohe elektrische Leitfähigkeit von GNP und die hohe spezifische Oberfläche von AK die Leistungslimitierung von EDLCs kompensieren. Es ist ein potentieller Kandidat von fortschrittlichen Elektroden der nächsten Generation für SCs. Aus diesem Grund befasst sich diese Forschungsarbeit zusätzlich mit der Elektrodenentwicklung von GNPs kombiniert mit AK als Aktivmaterialmischung für die Anwendung in PGE basierenden EDLCs.

Nach dem Stand der Technik bestehen EDLC-Elektroden hauptsächlich aus einem Substratmaterial (Unterlage) beschichtet mit dem eigentlichen kohlenstoffhaltigen Elektroden-Aktivmaterial. Als Unterlage dienen zum Beispiel Metallfolien (z. B. Aluminiumfolie, Nickelfolie) oder leitfähige Polymere. Selbsttragende Elektroden ohne Metall-/Polymer-Unterlage sind wegen des hohen Kontaktwiderstandes eher selten [7]. Die elektrisch leitfähigen Metallfolien bezeichnet man auch als Stromsammler oder Stromkollektoren. Das am häufigsten verwendete Substratmaterial für Kondensatoranwendungen ist die Aluminiumfolie, die auch in dieser Forschungsarbeit als Stromkollektor genutzt wird. Aluminium ist 1. leicht zugänglich, 2. ungiftig, 3. hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit ($37 \cdot 10^8$ mS/cm), 4. hat gegenüber anderen Metallen eine vergleichsweise geringe Dichte ($2,7$ g/cm³) und 5. ist prozesstechnisch als dünne Elektrodenfolie gut handhabbar [46].

Es ist bekannt, dass auf üblicherweise unbehandelter Aluminiumfolie die Aktivmaterialschicht schlechter haftet als auf chemisch vorbehandelter Aluminiumfolie [7]. Zum Beispiel können Schmierfette oder zufällige Verunreinigungen auf der unbehandelten Folie zu unvorhersehbaren Veränderungen der Haftbedingungen führen. Zudem bildet unbehandelte Aluminiumfolie in

Gegenwart von Sauerstoff oder Wasser spontan native Oxidschichten (Schichtdickenbereich von ca. 1-3 nm) auf der Oberfläche aus, die nicht zu vermeiden sind [47]. Diese native Oxidschicht kann die elektrochemische Leistung des EDLCs negativ beeinflussen (z. B. Dominanz der Oxidkapazität, schlechtere Leitfähigkeit). Aus diesem Grund ist die Vorbehandlung von Aluminium ein wichtiger Schritt, um die Oberfläche des Metalls für die Beschichtung mit Aktivmaterial vorzubereiten. Es gibt verschiedene Verfahren zur Vorbehandlung von Aluminium (z. B. chemisch, elektrochemisch), die auf die gewünschten Endzustände (z. B. Dicke, Reinigungsgrad) und die Anforderungen der Anwendung abgestimmt sind. Aluminiumoxid verhält sich amphoter, weshalb die Verwendung von sauren oder alkalischen Lösungen eine gängige Methode zur Vorbehandlung bzw. Auflösung von Aluminiumfolien ist. Das sog. alkalische Entfetten und Beizen sorgt für einen leichten Oberflächenabtrag und reinigt die Aluminiumfolie. Dieser Prozess kann auch das Metall leicht mattieren, um eine bessere Haftung des Aktivmaterials durch höhere Rauheit der Folie nach der Beschichtung zu gewährleisten [46].

Die am häufigsten verwendete Beschichtungstechnik für die nasschemische Elektrodenherstellung ist das Rakelverfahren (engl. doctor blade coating). Dieses etablierte Beschichtungsverfahren ist simpel, kostengünstig und kann schnell durchgeführt werden. Für dieses Verfahren sind neben der Rakelbank und dem Rakelmesser eine viskose, honigartige Elektrodenpaste notwendig, damit das Aktivmaterial auf dem Stromkollektor beschichtet (gerakelt) werden kann (Abbildung 8).

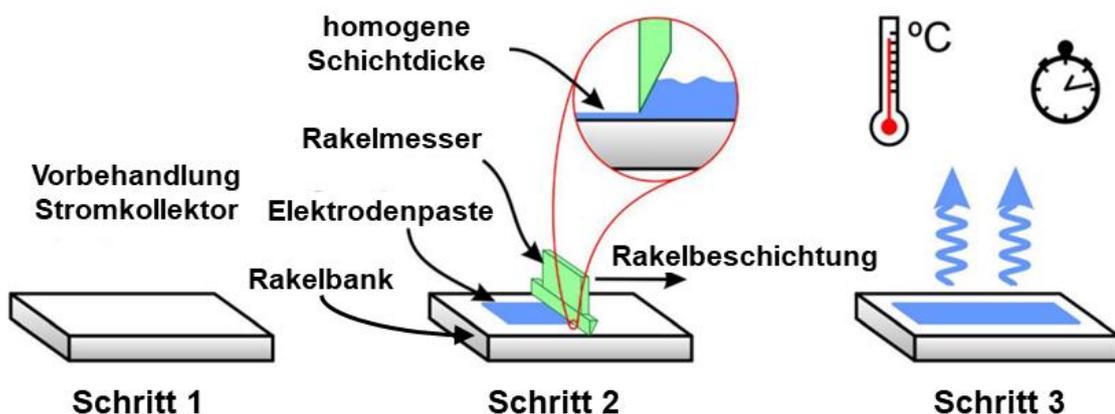


Abbildung 8 Schematische Darstellung des Rakelverfahrens mit einem Rakelbeschichter [48].

Der übliche Inhalt einer raketbaren Elektrodenpaste ist das kohlenstoffhaltige Aktivmaterial selbst (z. B. GNP und AK), Bindemittel (z. B. PVDF) zur Haftoptimierung auf dem Stromkollektor, Leit-Additiv (z. B. Carbon Black CB) zur Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode und das Lösemittel (z. B. N-Methyl-2-pyrrolidon NMP) zur Auflösung der Komponenten. In Abbildung 9 A ist die einfache Zusammensetzung einer üblichen Elektrodenpaste dargestellt [49].

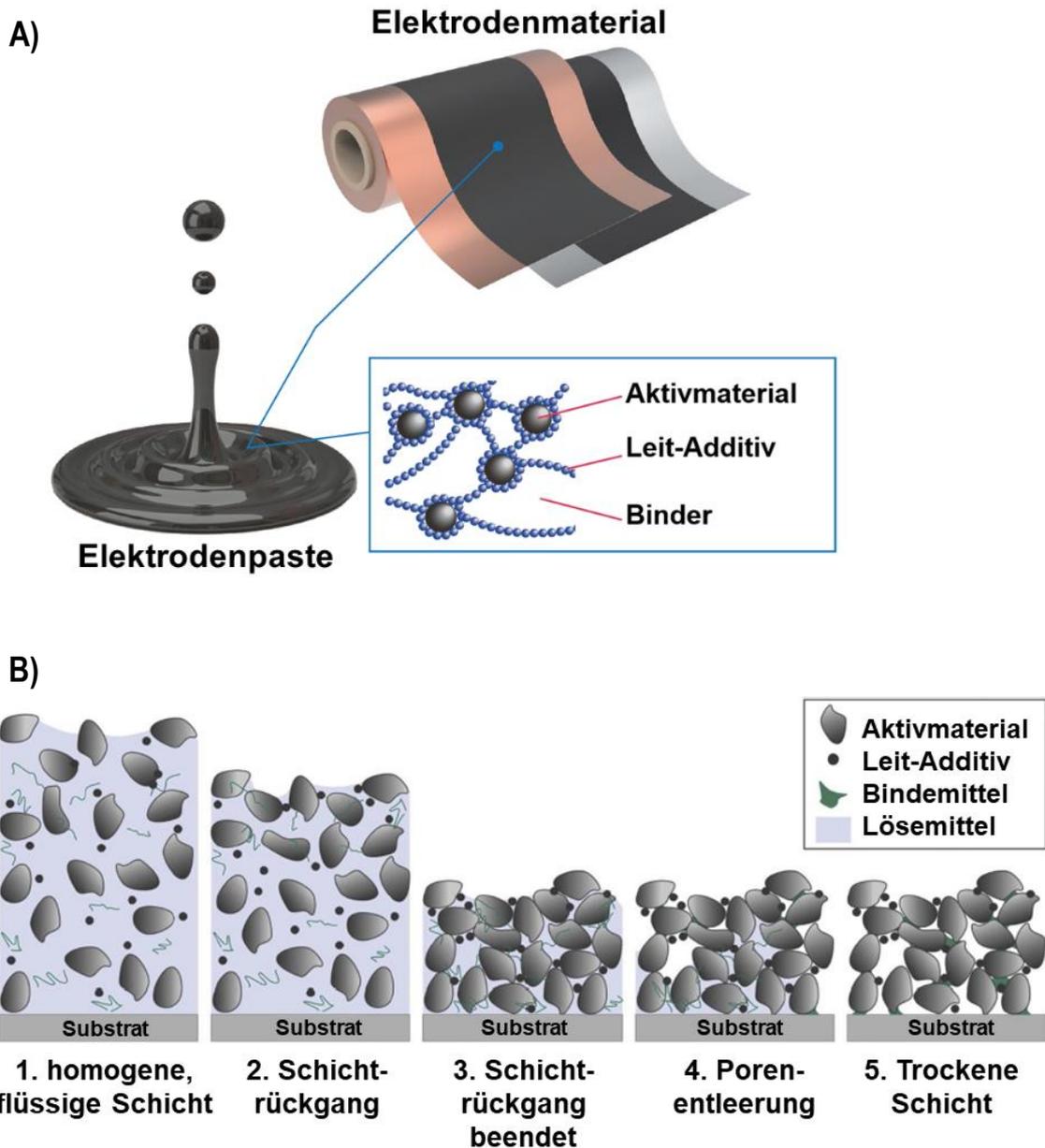


Abbildung 9 Vereinfachte Darstellung von A) der Zusammensetzung einer üblichen Elektrodenpaste [49] und B) des schrittweisen Trocknungsprozesses einer raketbaren Elektrodenpaste auf einem Substratmaterial zur Herstellung von Elektrodenmaterialien [50].

In der Literatur sind je nach Anwendung verschiedene Angaben zur Zusammensetzung von Elektrodenpasten für die nasschemische Elektrodenherstellung zu finden. Üblicherweise liegt der höchste Massenanteil mit 70 % bis 90 % beim Aktivmaterial mit hoher poröser Oberfläche. Dies ist damit zu begründen, dass die Anwesenheit von hoher, offener Porosität an der Elektrodenoberfläche eine höhere Anzahl von Ladungsträgern zur Bildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrodengrenzfläche bewirkt und somit die Doppelschichtkapazität des gesamten EDLCs erhöht (vgl. Theorieteil 3.2). Die Bindemittel machen neben dem Lösemittel den restlichen Massenanteil der Elektrodenpasten aus (zwischen 0 bis 15 %). Die Anwesenheit von Bindern halten alle Komponenten weitestgehend zusammen und je höher der Binderanteil ist, desto höher ist die Haftungsqualität der Kohlenstoffmaterialien auf dem Stromkollektor. Von der anderen Seite betrachtet, zählen die Binder zu den nicht aktiven Komponenten der Elektrode, weshalb in der Herstellung stets ein geringer Binderanteil angestrebt wird. Abhängig vom Material muss ein geeignetes Mischungsverhältnis mit niedrigem Binderanteil und gleichzeitig ausreichender Haftung der Elektroden gefunden werden. Normalerweise sollte der Binderanteil unter 15 % liegen, da die geringere elektrische Leitfähigkeit des Polymers die elektrochemische Leistung des gesamten EDLCs limitieren kann. Deshalb sind in der Regel zusätzlich hochleitfähige Kohlenstoffruße (z. B. CB) als Additive beigemischt, um das Problem der Leistungslimitierung zu vermeiden. Des Weiteren wird von der Industrie auch die Anwendung von binderfreien Elektrodenpasten angestrebt. Jedoch sind solche Entwicklungsarbeiten sehr aufwendig und liegen außerhalb des Umfangs dieser Arbeit [45; 49; 50; 51; 52].

Nachdem das Substratmaterial mit der raketbaren Elektrodenpaste beschichtet ist, folgt der Trocknungsprozess. Üblicherweise unter Vakuum bei ca. 110 °C verdampft schrittweise das Lösemittel NMP bis eine trockene, haftende Aktivmaterial-Schicht mit entsprechender Schichtdicke entsteht (Abbildung 9 B) [50]. Bevor die hergestellten Elektroden in Zellen verbaut werden, ist wichtig zu erwähnen ist, dass während des Trocknungsprozesses die Wahrscheinlichkeit einer Rissbildung der Aktivmaterial-Schicht sehr hoch ist. In vielen Anwendungsbereichen (z. B. Batterieherstellung) wird deswegen viel Entwicklungszeit investiert, um die Rissbildungen zu minimieren. Zum Beispiel können Risse in den Elektroden mit der sogenannten Kalandriertechnik (Rollwalzen der Elektroden) weitestgehend eliminiert werden und zusätzlich den Kontakt zwischen Stromkollektor und Aktivmaterial optimieren [53].

3.3.3 SEPARATOREN

Die Aufgabe des Separators ist die elektrische Isolierung von Anode und Kathode bei gleichzeitig hohem Elektrolyt-Ionentransport. Darüber hinaus sind folgende Eigenschaften erforderlich:

- hohe Durchlässigkeit für Elektrolyt-Ionen (Ionentransport)
- elektronisch widerstandsbehaftet
- hohe chemische Stabilität gegenüber Elektrolyten und Elektroden
- geringe Masse
- hohe mechanische und thermische Stabilität
- gutes Benetzungsverhalten gegenüber dem Elektrolyten
- Verhinderung von Diffusion unerwünschter Verunreinigungen

Üblicherweise bestehen die Separatoren in handelsüblichen EDLCs aus mikroporösen Polymermembranen (z. B. Polyolefine, Teflon), Papier oder Gewebe. Des Weiteren gibt es auch keramische Separatoren in Folienform, welche hochporös und flexibel sind. Diese Separator-Varianten tragen meist nicht zur Energiespeicherung oder -abgabe der Zelle bei und werden deshalb als nicht aktive Komponente bezeichnet [54]. Nicht aktive Separatoren können zu etwa 30 % zum inneren Zellwiderstand beitragen [7]. Dabei wäre der offensichtlichste Weg SCs zu verbessern, indem man die Menge an nicht aktiven Komponenten reduziert und so die massenbezogene Energiedichte erhöht.

Eine bessere und aktivere Separator-Variante ist die Verwendung von festwerdenden PGEs, die zwischen Anode und Kathode als Elektrolyt dienen und gleichzeitig als Separator agieren. Aus Tabelle 3 in Abschnitt 3.3.1, ist zu entnehmen, dass bereits Hor et al. [24; 36] separatorfreie SCs mit festen PVDF-HFP basierenden PGEs entwickelten. Zum Beispiel ist die Superkondensatorleistung von Aktivkohle auf Grafitfolie als Elektrode mit 115 F/g und 31 Wh/kg sehr vielversprechend. Jedoch berichten Hor und Kollegen auch von zu hohen inneren Zellwiderständen ($>20 \Omega$), ausgelöst durch den Elektrolyten. Diese Beobachtung ist unter anderem mit dem schlechten Benetzungsverhalten der festen PGE-Variante bei Raumtemperatur mit dem Elektrodenmaterial zu begründen. Deswegen wurde in dieser Forschungsarbeit an einem Lösungsansatz gearbeitet um das Problem des Benetzungsverhaltens von festen PGEs in SCs zu kompensieren. Ein möglicher Zielelektrolyt, wäre die Kombination beider PGE-Varianten ([EMIM][TFSI] eingebettet in PVDF-HFP und PPC). PVDF-HFP sind zu festen ionenleitenden

Folien entwickelt und zur Vermeidung von Separatoren verwendet worden. Bei Raumtemperatur erreicht diese PGE-Variante den festen Zustand und kann eine elektrische Isolierung zwischen Anode und Kathode bewirken. Darüber hinaus bleibt der PGE ionenleitfähig und dient zusätzlich als unterstützende Elektrolyt-Reserve. Darauf aufbauend sind PGEs bestehend aus PPC zu halbfesten, gummiartigen Gelen hergestellt worden. Besonders hier liegt der Fokus darauf diese PGE-Variante als Hauptelektrolyt zu verwenden. Aus vorherigen Arbeiten am DLR Köln konnte bereits an pseudokapazitivem Material Mn/MnO_x auf Grafitfolien [29] und an Mikrosuperkondensatorelektroden [30] aus Graphen anhand von EIS-Daten eine hohe Elektrolytbenetzung der PPC-Variante mit dem Elektrodenmaterial festgestellt werden. Im Laufe dieser Arbeiten wurde in der CCD-Messung beobachtet, dass diese PGE-Variante die Zyklenstabilität deutlich verbessert. Aufgrund dieser Tatsache ist eine effizientere Energiespeicherung zu erwarten, die neue Möglichkeiten in der Anwendung von Festkörper-SCs darstellt [29]. Der Fokus dieser Forschungsarbeit liegt darauf, beide PGE-Varianten auf die angewendeten Elektroden elektrochemisch zu charakterisieren und anschließend die Kombination beider PGE-Varianten mit den Einzelkomponenten zu vergleichen. Damit kann die Leistungslimitierung des SCs vermieden bzw. die Kapazitätsverluste kompensiert werden, indem verbesserte Lade-/Entladevorgänge mit hoher Leckagebeständigkeit und geringem Kontaktwiderstand ablaufen. Außerdem besteht die Zelle zwischen Kathode und Anode überwiegend aus aktiven Komponenten (Eliminierung nicht aktiver Komponenten führt zu Gewichtseinsparungen). Damit kann die spezifische Kapazität und die massenbezogene Energie- und Leistungsdichte des SCs erhöht werden. In Abbildung 10 ist eine Ideenzeichnung des Aufbaus eines leakagefreien und separatorfreien SCs dargestellt.

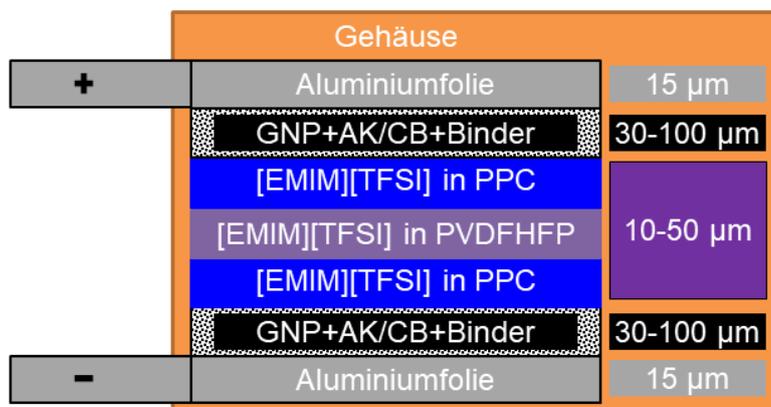


Abbildung 10 Ideenzeichnung des leakage- und separatorfreien Superkondensators (Endprodukt).

3.4 METHODIK DER ELEKTROCHEMISCHEN CHARAKTERISIERUNG EINES SUPERKONDENSATORS

3.4.1 ZYKLOVOLTAMMETRIE (CV)

Für die elektrochemische Charakterisierung von EDLCs kann eine Zwei-Elektroden-Anordnung oder eine Drei-Elektroden-Anordnung mit symmetrischen oder asymmetrischen Elektroden angewendet werden. In dieser Forschungsarbeit sind zwei unterschiedliche SC-Zellen in Knopf- und Pouchzellenbauweise entwickelt worden, die einer Zwei-Elektroden-Anordnung mit symmetrisch angeordneten Elektroden nahe liegen (Abbildung 11).

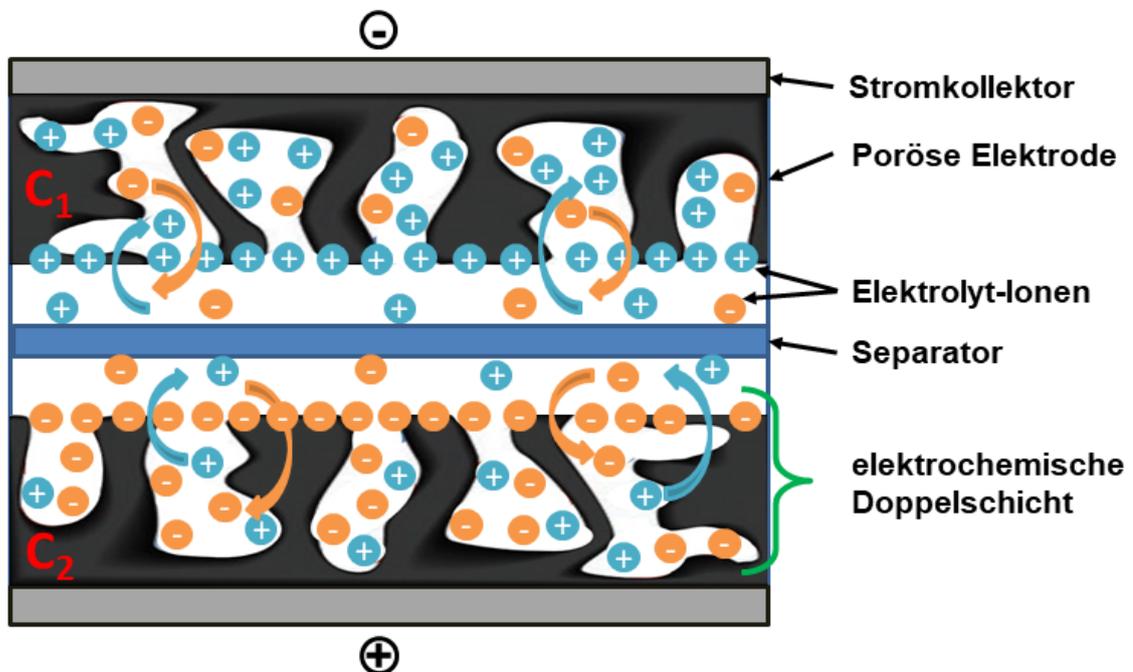


Abbildung 11 Schematische Darstellung eines geladenen EDLCs und deren Bestandteile (Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht) [55; 56].

Die beiden Elektroden eines EDLCs bilden eine Serienschaltung zweier Einzelkondensatoren C_1 und C_2 . Die Gesamtkapazität C_{gesamt} ergibt sich aus Formel 5 und 6 [56; 57].

Allgemein:
$$\frac{1}{C_{gesamt}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (5)$$

Symmetrische Elektroden:
$$C_1 = C_2 = 2 \cdot C_{gesamt} \quad [F] \quad (6)$$

Das CV ist eine etablierte elektrochemische Messmethode zur Aufklärung von Elektrodenvorgängen oder -reaktionen (Redoxverhalten) einer Speicherzelle. Es ist auch zur einfachen Kapazitätsbestimmung eines EDLCs verwendbar. Es basiert auf die Messung des Stromes, der durch die Anode (Arbeitselektrode) und Kathode (Gegenelektrode) fließt, während die Speicherzelle einem wiederholenden Spannungszyklus mit einer gewissen Geschwindigkeit (Vorschubgeschwindigkeit, engl. scan rate) unterzogen wird. Dabei zeichnet das CV häufig die Stromspannungskurve auf, welche wichtige Informationen über die Zelle liefert (z. B. maximale Kapazität, stattfindende Reaktionen). Diese Messmethode ist empfindlich und kann schnell durchgeführt werden. Sie kann auch dazu verwendet werden, um Informationen über die Reversibilität und Stabilität von EDLC-Zellen zu gewinnen.

Die zeitabhängige Stromspannungskurve (CV-Profil) eines theoretisch idealen Kondensators entspricht einer Rechteckgleichung mit stetig konstanter Kapazität (C) und konstanter Vorschubgeschwindigkeit ($\frac{dU}{dt}$) (Formel 7). Allgemein ist von einem „ideal rechteckigen Stromverlauf des CV-Profiles“ die Rede (Abbildung 12 A).

$$\text{Stromverlauf eines idealen Kondensators: } I(t) = C \cdot \frac{dU}{dt} \quad [A] \quad (7)$$

In der Realität ist solch eine ideal, rechteckiger Stromverlauf in EDLCs unmöglich. Kohlenstoffelektrodenmaterialien kommen bei der CV-Messung dem rechteckigen Stromverlauf jedoch sehr nahe und werden auch als „quasi-rechteckiger Stromverlauf“ bezeichnet (Abbildung 12 C und D). Zur Übersicht werden in Abbildung 12 typische Zyklovoltammogramme einer Umladung der elektrochemischen Doppelschicht von idealen und realistischen EDLC-Elektroden mit den passenden Ersatzschaltbildern dargestellt. Die Abweichung vom ideal rechteckigen Stromverlauf hat eine Reduzierung der gemessenen Kapazität des realistischen EDLCs (quasi-rechteckiger Stromverlauf) zur Folge. Aus diesem Grund wird sich in der Praxis zur Vereinfachung der Kapazitätsberechnung aus dem CV-Profil stets auf Formel 7 bezogen.

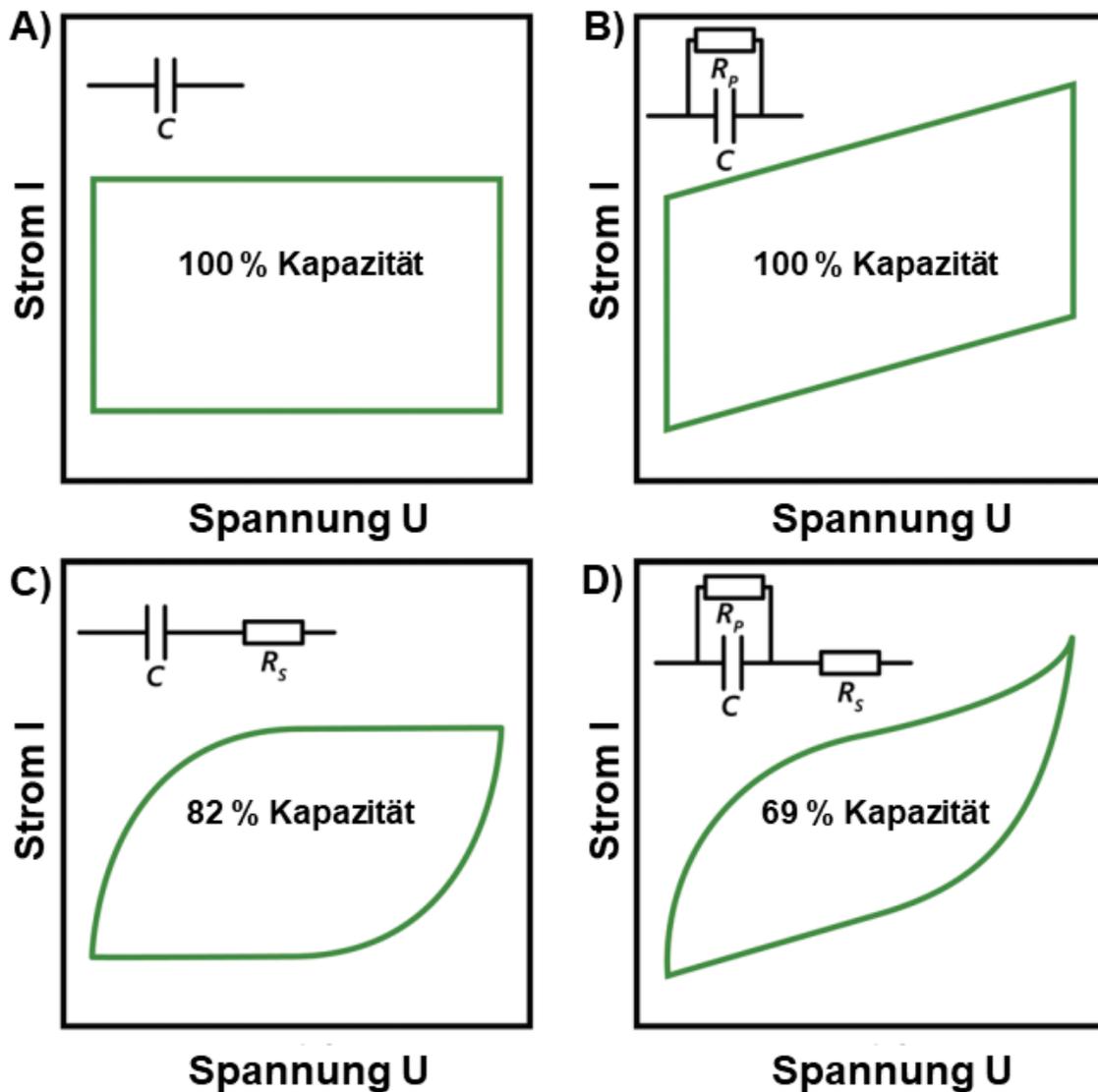


Abbildung 12 Verschiedene Zyklovoltammogramme von SC-Elektroden und die jeweiligen Schaltbilder: A) CV-Profil eines idealisierten Kondensators ohne Innenwiderstand (Rechteckgleichung), B) verkipptes CV-Profil eines idealisierten Kondensators mit geringem Innenwiderstand, C) leicht verlustbehaftetes, abgerundetes CV-Profil eines realistischen EDLCs (quasi rechteckig) mit Innenwiderstand und D) stark verlustbehaftetes, abgerundetes CV-Profil eines realistischen EDLCs mit hohem Innenwiderstand [9; 58].

Üblicherweise rechnet man in den CV-Messungen von realen EDLCs mit Verkippungen, Abrundungen oder Abweichungen des Stromverlaufes. Diese Abweichungen sind überwiegend mit 1. Widerständen oder 2. elektrochemischen Reaktionen in der Elektrodenzelle erklärbar:

1. Die Geschwindigkeit einer Umladung der Doppelschicht in einem dreidimensionalen porösen Körper, ist von der Diffusion abhängig. Sobald die Ionen nicht schnell genug an die Oberfläche diffundieren können, äußert sich das in einem entsprechenden Widerstand. Das ist von der porösen Struktur, der Weglänge des Ions zur Oberfläche und von der elektrischen Leitfähigkeit der Elektrode selbst abhängig [55].

2. Während der Spannungszyklen können Redoxreaktionen an den Elektroden auftreten, bei denen Elektronen ausgetauscht (Ladungsübertragung) und so elektrochemische Veränderungen der Elektroden verursachen (vgl. Abschnitt 3.1). Die Ursache kann auf den Elektrolyten bei Anwendung einer zu hohen Betriebsspannung (Elektrolytzersetzung) oder auf pseudokapazitatives Verhalten der Elektrode zurückgeführt werden. Diese Reaktionen erzeugen charakteristische CV-Peaks, die vom Verhalten eines idealisierten Kondensators stark abweichen. Die charakteristischen Peaks in den CV-Kurven bezeichnet man als Anoden- (positiver Spannungsbereich) und Kathodenpeaks (negativer Spannungsbereich). Sie liefern Informationen über die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht der Redoxreaktionen. Im Idealfall finden bei EDLCs keine Redoxreaktionen statt (vgl. Pseudokondensatoren bzw. Hybridkondensatoren) [9].

Bei einer EDLC-Zelle ist der Spannungsbereich so zu wählen, dass die Elektrodenvorgänge sich ausschließlich auf die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche beschränkt. Eine kommerzielle Zwei-Elektroden-Zelle ist ausschließlich im positiven anodischen Spannungsbereich (0 V bis $+\Delta U_{\max}$) zu testen. Beginnend bei 0 V ist die CV-Messung bis zum maximalen anodischen Spannungsbereich des Elektrolyten einzustellen. Ein Betrieb im negativen kathodischen Spannungsbereich hat keinen praktischen Nutzen für kommerzielle SC-Zellen. Es führt lediglich zur Umkehrung der Zellpolarisation, doch die Menge der Ladung bleibt unverändert [9]. Weitere detaillierte Informationen über das CV und ihre Einflussfaktoren (Elektrolyt, Elektrodenanordnung usw.) kann aus der Literatur entnommen werden [7; 59].

3.4.2 GALVANOSTATISCHE LADE- ENTLADEMESSUNGEN (GCD)

Die GCD ist eine elektrochemische Messmethode, die häufig zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien verwendet wird. Hierbei legt man einen konstanten Strom (galvanostatisches Verfahren) auf die Speicherzelle an, um diese entweder aufzuladen oder zu entladen. Die Stromstärke ist positiv, wenn die Zelle auflädt, oder negativ, wenn sie entlädt. Dabei zeichnet die GCD die Spannungszeitkurve auf, welche wichtige Informationen über das Verhalten der Zelle liefert. Für EDLC-Zellen gleicht die Spannungszeitkurven einer typischen Dreiecksform. Die Gesamtfläche des Dreiecks ist vom Strom abhängig (Abbildung 13) [60; 61].

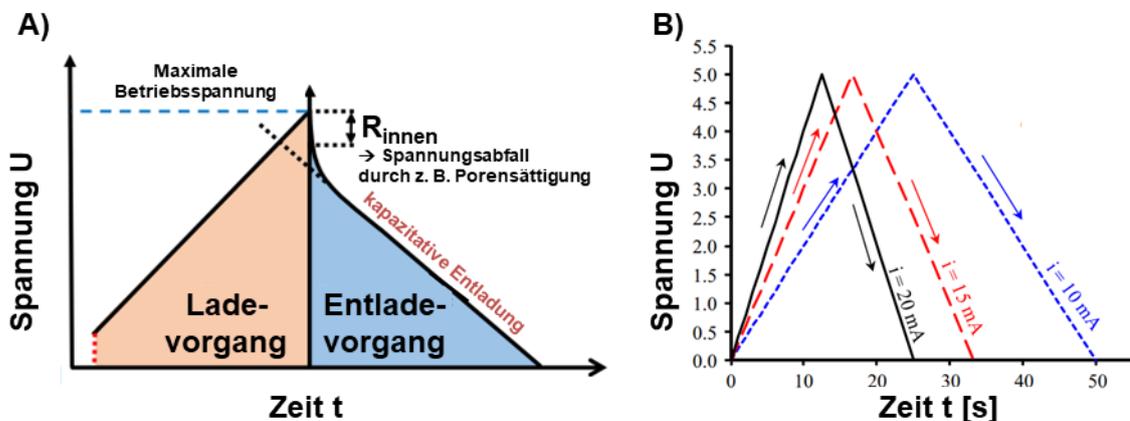


Abbildung 13 Theoretische GCD-Kurve mit A) Zellwiderstand R_{innen} und B) ohne Zellwiderstand bei unterschiedlichen Stromstärken [60; 61].

Anhand der GCD-Kurven können verschiedene elektrochemische Leistungsparameter wie die Kapazität, die Energie- und Leistungsdichte, der innere Zellwiderstand, die Effizienz und die Reaktionskinetik des Systems analysiert werden. Diese Messmethode spielt in dieser Forschungsarbeit eine entscheidende Rolle in der elektrochemischen Charakterisierung von EDLCs. Es ermöglicht das EDLC Verhalten unter definierten Strombedingungen zu untersuchen und ihre Leistungsfähigkeit zu bewerten. Diese Methode nähert sich der tatsächlichen Anwendung von marktüblichen SC-Zellen an und ist für die Berechnung der elektrochemischen Parameter genauer als über die CV-Methode. Die Doppelschichtkapazität der untersuchten EDLCs aus den GCD-Kurven ist anhand Formel 8 zu berechnen. Für die spezifische massenbezogene Kapazität einer EDLC-Zelle ist Formel 9 anzuwenden [57].

Kapazitätsberechnung mittels GCD:
$$C = \frac{I_d \cdot t_d}{\Delta U} \quad [F] \quad (8)$$

Spezifische massebezogene Kapazität:
$$C_{sp.} = \frac{C}{m} = \frac{C}{2 \cdot (A \cdot m_A)} \quad [F/g] \quad (9)$$

Wobei I_d der Entladestrom in [A], t_d die Entladezeit in [s], ΔU das angewendete Spannungsfenster in [V], m die absolute Aktivmaterialmasse der Elektrode in [g], A die aktive Elektrodenfläche in [cm²] und m_A das Massen/Flächen-Verhältnis des Elektrodenmaterials in [mg/cm²] sind. Die spezifische massengezogene Kapazität für einzelne Elektrodenmaterialien in der Literatur (Tabelle 3) ist üblicherweise aus eine Drei-Elektroden-Anordnung ermittelt worden. Dieser Wert ist deutlich höher als die tatsächliche Kapazität einer EDLC-Zelle aus einer Zwei-Elektroden-Anordnung (wie in der Forschungsarbeit angewendet). Deswegen wird allgemein angenommen, dass die spezifische massenbezogene Kapazität für eine einzelne Elektrode ($C_{\text{Elektrode}}$) viermal größer ist als der Wert der gesamten EDLC-Zelle (C_{Zelle}), gemäß Formel 10 [57].

Kapazitätsberechnung einer Elektrode
$$C_{\text{Elektrode}} = 4 \cdot C_{\text{Zelle}} \quad [F/g] \quad (10)$$

Die massenbezogene Energiedichte der Zelle ist anhand Formel 11 und die massenbezogene Leistungsdichte anhand Formel 12 zu berechnen.

Energiedichte der EDLC-Zelle:
$$E_G = \frac{1}{2} \cdot C_{sp.} \cdot \Delta U^2 \quad [Wh/kg] \quad (11)$$

Leistungsdichte der EDLC-Zelle:
$$P_G = \frac{E_G}{t_d} \quad [W/kg] \quad (12)$$

Um die langfristige elektrochemische Stabilität bzw. Zyklusstabilität eines SCs zu untersuchen, ist die zyklische Lade-/Entlademessung (CCD) anzuwenden. Diese Messmethode gleicht der GCD-Methode, wobei der Vorgang mehrmals (zyklisch) durchgeführt wird. Ein voller galvanostatischer Lade-/Entladevorgang entspricht einem Zyklus, wo für jeden Zyklus die Entladekapazität zu ermitteln gilt. Für die grafische Darstellung ist der Kapazitätserhalt (KE), ein Maß für die Zyklusstabilität, über die maximale Zyklenzahl aufzutragen. Gemäß Formel 13 ist die Entladekapazität (z. B. 7000. Zyklus) ins Verhältnis zur Anfangskapazität (2. Zyklus) zu setzen.

Kapazitätserhalt eines SCs:
$$KE = \frac{C_{7000. \text{ Zyklus}}}{C_{2. \text{ Zyklus}}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (13)$$

(nach 7000 Zyklen)

Abhängig von der Art des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials besitzen EDLCs laut Theorie eine Lebensdauer (Zyklusstabilität) von mehr als einer Million Zyklen. Diese Zahl allein reicht jedoch nicht aus, um diese Technologie zu beurteilen. Die Zielzykluszahl hängt weitestgehend von der Zielanwendung und den Betriebsparametern (Spannung, Stromstärke) ab, einschließlich Geschwindigkeit und Temperatur. Daher ist allgemein bekannt, dass während der zyklischen Auf- und Entladung unvorhersehbare Vorgänge in der elektrochemischen Zelle ablaufen können. Unter den Hauptsymptomen gelten der Verlust ihrer Kapazität (Degradation), die Erhöhung ihres Widerstands und die Zellalterung [62; 63; 64]. Zum Überblick sind in Abbildung 14 allgemein mögliche Degradationspfade und Ausfallmechanismen in SCs dargestellt [62].

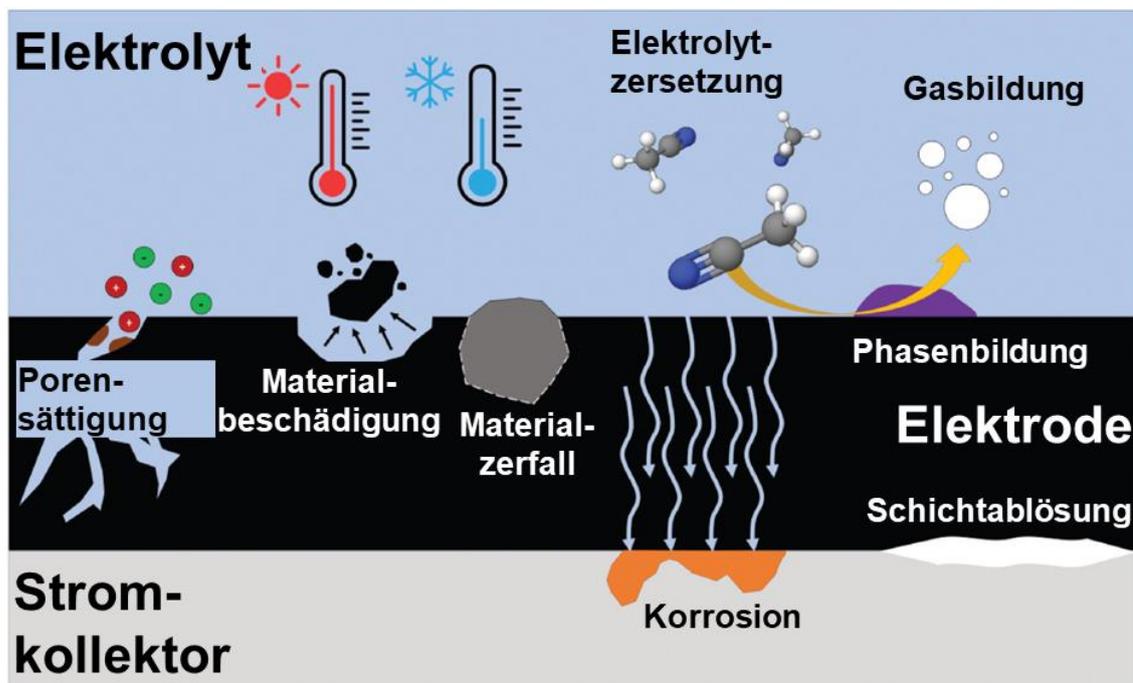


Abbildung 14 Überblick über häufige Degradationspfade und Ausfallmechanismen in SCs [62].

Zunächst kann es aufgrund verschiedener Faktoren zu einer Elektrolytzersetzung kommen z. B. durch zu hohe Betriebsspannungen und längeren Zyklen, was zur Bildung von Gasen, Feststoffen oder anderen Abbauprodukten führt, die die Poren der Elektrode verstopfen oder zur Bildung einer Passivierungsschicht auf der Elektrodenoberfläche führen können. Des Weiteren können in SCs die verwendeten aktiven Materialien während Lade-/Entladezyklen strukturelle und chemische Veränderungen erfahren, die zu einer Verringerung ihrer Kapazität und/oder Stabilität führen. Darüber hinaus kann die Leistung und Stabilität von SCs auch durch die Betriebsbedingungen wie

Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst werden. Erhöhte Temperaturen können chemische Reaktionen in der Zelle verursachen, die ebenfalls zur Zersetzung des Elektrolyten und zu einer Verringerung der Kapazität führen. Umgekehrt können niedrige Temperaturen dazu führen, dass der Elektrolyt gefriert, was zu mechanischer Belastung und möglichen Schäden am SC führt. Auch die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt kann sich im Laufe der Zeit aufgrund von Faktoren wie elektrochemischen Reaktionen, Lade-/Entladezyklen und mechanischer Belastung verschlechtern. Je nach Qualität können durch den Elektrolyten die Stromkollektoren beim Zellbetrieb korrodieren, was einen wesentlichen Fehlermechanismus von SCs verursacht [62].

3.4.3 ELEKTROCHEMISCHE IMPEDANZSPEKTROSKOPIE (EIS)

Die EIS ist ein Verfahren für die elektrochemische Charakterisierung von Speicherzellen in verschiedenen Frequenzbereichen. Es wird häufig zur Untersuchung der Eigenschaften von Elektroden, Elektrolyten, sowie der Elektroden-/Elektrolyt-Grenzfläche verwendet. Die EIS liefert Informationen über die Ohm'schen Widerstände, die kapazitiven Eigenschaften, die Reaktionskinetik, die Diffusionsprozesse und die Leitfähigkeit eines Speichersystems [65]. Ein großer Vorteil dieser Methode ist, dass die Speicherzellen während der Messung nur geringfügig eine Systemveränderung erfahren. Das bedeutet, die EIS-Messung und ihre Parameter haben zum Beispiel wenig Einfluss auf irreversible Veränderungen in der Zelle, die stattfinden könnten (z. B. durch Redoxreaktionen). Im Gegenteil, es können parallel und mit sehr unterschiedlicher Geschwindigkeit ablaufende Teilprozesse in der Zelle erfasst werden, ohne diese Teilprozesse merkbar zu beeinflussen (im Gegensatz zum CV oder zur GCD) [66]. Dabei unterscheidet man zwischen potentiostatischer (spannungskontrolliert) und galvanostatischer (stromkontrolliert) EIS-Verfahren.

Das häufiger verwendete potentiostatische EIS-Verfahren besteht darin, eine sinusförmige Wechselspannung U_w (Formel 14) auf das zu untersuchende elektrochemische System aufzubringen und die resultierende, frequenzabhängige Stromantwort I_w (Formel 15) mit Verwendung der Kreisfrequenz (Formel 16) zu messen [7; 67; 68].

Angelegte Wechselspannung:
$$U_w = U_0 \cdot \sin(\omega t) \quad [V] \quad (14)$$

Resultierende Wechselstromantwort: $I_W = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$ [A] (15)

Kreisfrequenz: $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$ [s^{-1}] (16)

Wobei U_0 die maximale Spannungsamplitude (üblicherweise 5 oder 10 mV, höhere Spannungen nur bei hoher Gesamtimpedanz der Zelle erforderlich), I_0 die maximale Stromamplitude und φ die Phasenwinkel sind. Die angelegte Wechselspannung wird normalerweise in einem breiten Frequenzbereich (typischerweise vom Hochfrequenzbereich bis zum Niederfrequenzbereich) variiert, um die Impedanz Z (Wechselstromwiderstand oder Scheinwiderstand) in Abhängigkeit von der Frequenz f zu bestimmen. Mit Hilfe des Ohm'schen Gesetzes lässt sich die frequenzabhängige Impedanz $Z(f)$ aus dem Verhältnis der Wechselspannung mit dem Wechselstrom berechnen (Formel 17) [65; 67; 68]:

Impedanz: $Z(f) = \frac{U_W(f)}{I_W(f)}$ [Ω] (17)

Zur mathematischen Vereinfachung wird die Impedanz durch einen komplexen Zahlenausdruck dargestellt. Damit setzt sich Z aus einem Realanteil Z_{REAL} und einem Imaginäranteil $Z_{IMAGINÄR}$ (mit $j = \sqrt{-1}$) zusammen, welche wiederum vom Phasenwinkel φ abhängen [67; 68].

Impedanz als komplexe Zahl: $Z = Z_{REAL} + Z_{IMAGINÄR}$ [Ω] (18)

$$= |Z| \cdot \cos(\varphi) + j \cdot |Z| \cdot \sin(\varphi) \quad (19)$$

$$= Z' + j \cdot Z'' \quad (20)$$

Daraus können der Realanteil Z' und der Imaginäranteil Z'' der Impedanz einer Speicherzelle für jede Frequenz bestimmt werden. Wobei der Realanteil die Resistenz (also der gesamte Ohm'sche Widerstand) und der Imaginärteil die Reaktanz (also die kapazitiven Eigenschaften des Materials) einer Speicherzelle repräsentiert. Zur Auswertung und grafischen Darstellung der EIS-Daten gibt es zwei wesentliche Möglichkeiten:

1. Das Bode-Diagramm, welche den Phasenwinkel φ und den Betrag der Impedanz $|Z|$ als Funktion in Abhängigkeit der Frequenz f darstellt.
2. Das häufiger verwendete Nyquist-Diagramm (Abbildung 15), welches den Imaginäranteil Z'' in Abhängigkeit des Realanteils Z' der Impedanz als Funktion bei unterschiedlichen Frequenzen darstellt. Bei der Gegenüberstellung liegt Z'' negiert vor ($-Z''$) und verläuft entlang der positiven

x-Achse. Hohe Frequenzen (z. B. ab 100 kHz) führen in einem Nyquist-Diagramm typischerweise zu niedrigeren Impedanzwerten und niedrige Frequenzen (z. B. bis 0,01 Hz) zu hohen Impedanzwerten. Die Interpretation der erhaltenen EIS-Daten beruht auf der Erstellung eines elektrischen Ersatzschaltbildes. Das Ersatzschaltbild stellt ein abstraktes Modell des gesamten Speichersystems dar (beurteilt nach Materialeigenschaften, Reaktionen, Kinetik, Transportvorgängen und Geometrien). Sind die Modellvorstellungen mit den elektrochemischen Messungen konsistent, bildet das erwartete Modell die Realität höchstwahrscheinlich hinreichend genau ab [9; 65; 67; 68]. Abbildung 15 stellt Beispiele theoretischer Nyquist-Diagramme für verschiedene Stromkreise mit den zugehörigen Ersatzschaltbildern dar [69; 70].

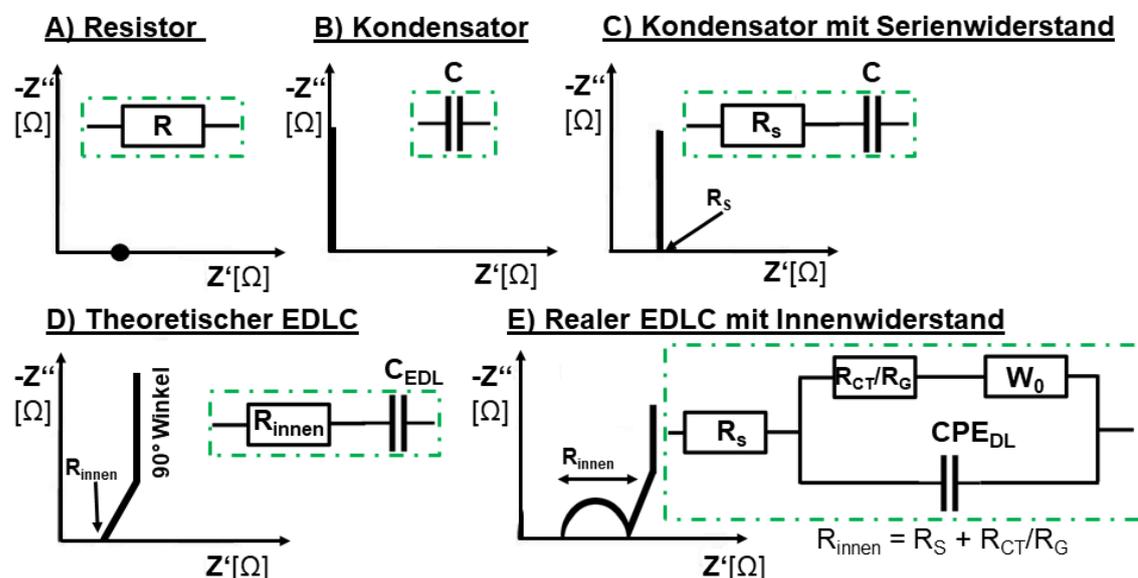


Abbildung 15 Theoretische Nyquist-Diagramme für verschiedene Stromkreise mit den zugehörigen Ersatzschaltbildern für einen A) reinen Ohm'schen Widerstand R (nur Realanteil der Impedanz), B) idealen Kondensator C ohne Ohm'schen Widerstand (nur Imaginäranteil der Impedanz), C) idealen Kondensator C mit Serienwiderstand R_s (in Reihenschaltung), D) theoretischer EDLC mit allgemein inneren Zellwiderstand und E) realer EDLC mit inneren Zellwiderstand, bestehend aus Serienwiderstand R_s (in Reihenschaltung), Ladungsübertragungswiderstand R_{CT} bzw. Grenzflächenwiderstand R_G und diffusionskontrollierter Warburg-Impedanz W_0 (in Parallelschaltung). CPE_{DL} setzt sich aus der Doppelschichtkapazität C_{EDL} , die anhand konstantem Phasenelement CPE verlustbehaftet ist, zusammen [69; 70].

Die resultierende Wechselstromantwort in einer potentiostatischen EIS-Messung ist phasenverschoben (Betrag zwischen -90° und $+90^\circ$). Zum Beispiel beträgt die Phasenverschiebung eines Ohm'schen Widerstandes R den Wert null und ist frequenzunabhängig.

R liegt nur im Realanteil Z' der Impedanz (Abbildung 15 A, schwarzer Punkt). Wird das Ausgangssignal eines idealen Kondensators ohne Ohm'schen Widerstand betrachtet (kein Realanteil vorhanden), so phasenverschiebt sich die Stromantwort aufgrund des Lade-/Entladevorganges um $+90^\circ$ ausschließlich auf der y-Achse (Abbildung 15 B, schwarze Linie auf der y-Achse). Mit einem Ohm'schen Widerstand (z. B. R_s) verschiebt sie das Nyquist-Profil eines idealen Kondensators in Richtung der x-Achse (Realanteil der Impedanz vorhanden). Der ideale Kondensator ist bei hohen Frequenzen vollständig durchlässig, so dass nur der Serienwiderstand zur Geltung kommt (Abbildung 15 C, Schnittpunkt x-Achse). Bei niedrigen Frequenzen nimmt der kapazitive Anteil zu und die gesamte Impedanz wird zunehmend vom Kondensator dominiert (schwarze Linie) [69; 70].

Die Nyquist-Profile von EDLCs besitzen immer Real- und Imaginäranteile der Impedanz und sind komplexer zu deuten. Auf einfachster Ebene kann ein EDLC theoretisch mithilfe einer Kombination aus Widerstands- und kapazitiven Elementen modelliert werden. Dabei ist das Hauptwiderstandselement R_{innen} , was den gesamten Innenwiderstand der Zelle darstellt (ein additiver Effekt der Zellkomponenten und Elektrolyte). Theoretische EDLCs speichern Ladungen auf physikalische Weise ohne Ladungsübertragung, weshalb niemals ein Halbkreis im Hochfrequenzbereich eines Nyquist-Diagrammes zu sehen sein sollte. Stattdessen ist eine 45° -Linie zu sehen, die unmittelbar vor R_{innen} ausgeht, gefolgt von einer vertikalen 90° -Linie, die parallel zur y-Achse im unteren Frequenzbereich verläuft (Abbildung 15 D). In der Realität ist solch ein EIS-Profil für EDLCs kaum möglich, weil in der Regel eine Summe aus Widerständen das Innere der Zelle beeinflussen. Im Wesentlichen setzt sich der innere Zellwiderstand einer realistischen Zelle aus A) dem Kontaktwiderstand am Stromkollektor (incl. Kontaktierungskabel), B) dem Grenzflächenwiderstand zwischen Stromkollektor und dem porösen Elektrodenmaterial, C) dem Widerstand des dicken Elektrodenmaterials selbst und D) dem Grenzflächenwiderstand zwischen Elektrodenmaterial und Elektrolytfilm zusammen.

Realistische EDLCs zeigen deutliche Halbkreise im Hochfrequenzbereich auf, bevor die 45° -Linie auftaucht (Abbildung 15 E). Die Entstehung von Halbkreisen in Nyquist-Diagrammen ist hauptsächlich auf die Ladungsübertragung zurückzuführen und könnte tatsächlich auf das Vorhandensein von Redoxreaktionen, Dotierstoffen an der Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien oder funktionellen Gruppen hindeuten. Fälschlicherweise berichten viele veröffentlichte Arbeiten,

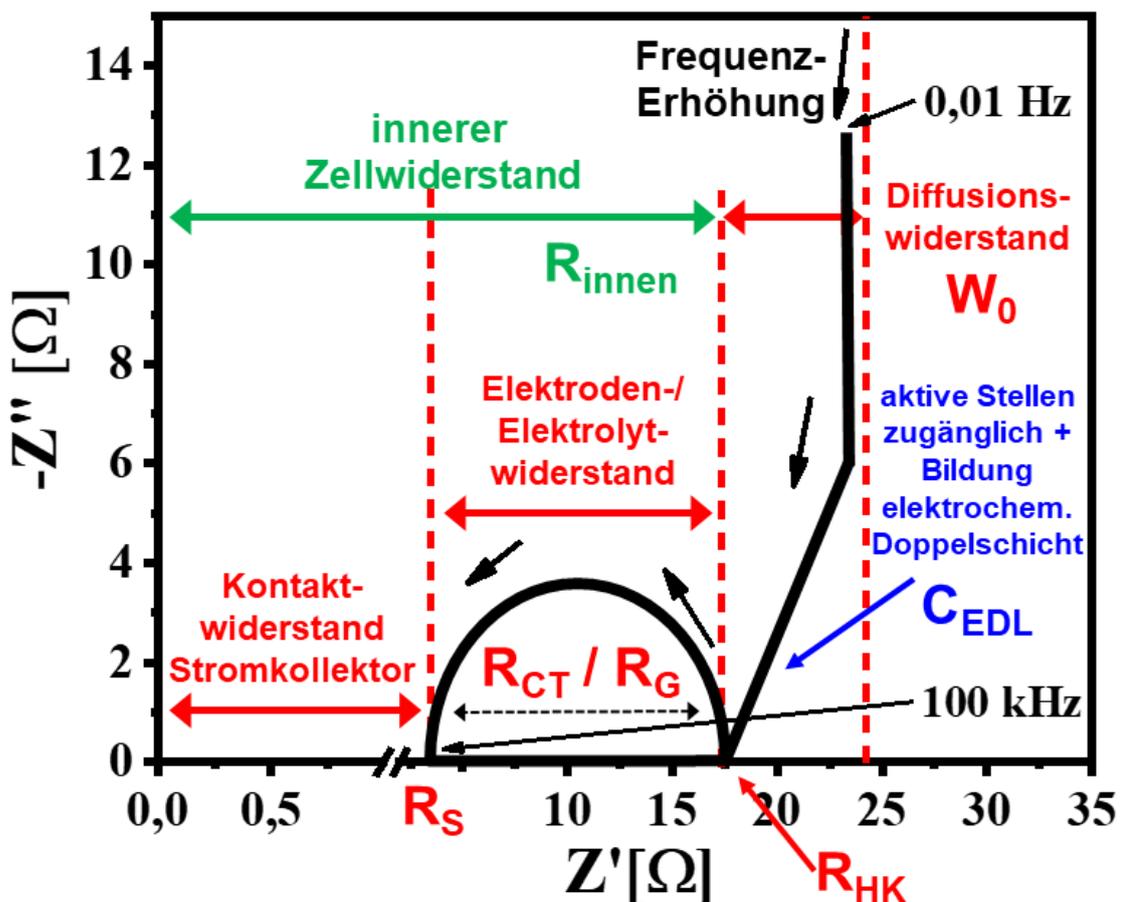
dass Halbkreise in den Nyquist-Diagrammen realistischer EDLCs nur vom Beitrag des Ladungsübertragungswiderstandes R_{CT} stammen. Ein meist unbeachteter Grund für die Beobachtung von Halbkreisen ist die Grenzflächen-Impedanz R_G , die an der Stromkollektor-Elektrodenmaterial-Grenzfläche auftritt. Am Beispiel von Aluminiumfolie sorgt die native Aluminiumoxidschicht oder die mangelnde Haftung des Elektrodenmaterials auf der Stromkollektoroberfläche für das Auftreten von Halbkreisen im Hochfrequenzbereich von EDLCs. Diese Tatsache wird in der Superkondensatorforschung weitestgehend vernachlässigt, obwohl der Einfluss und die Optimierung von Stromkollektoroberflächen eine entscheidende Bedeutung für die Leistung des SCs besitzen [9]. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 16 ein charakteristisches Nyquist-Diagramm eines realistischen EDLC typischen SCs im Detail dargestellt [71]. Die wichtigste Information aus dem Nyquist-Diagramm ist der innere Zellwiderstand R_{innen} eines Superkondensators.

Der Punkt R_S (Schnittpunkt mit der x-Achse) ist dem Serienwiderstand zuzuordnen und bildet die Summe aus A). Der Halbkreis eines EDLCs wird dem Ladungsübertragungswiderstand R_{CT} (im Falle einer Ladungsübertragung) und/oder der Grenzflächen-Impedanz R_G zugeordnet. Der Durchmesser des Halbkreises bildet den Gesamtwert des Widerstandes R_{CT}/R_G ($R_{CT}/R_G = R_{HK} - R_S$). Es setzt sich aus B), C), und D) zusammen. Um einen erheblichen Einfluss auf die Hochfrequenzimpedanz einer eigenhergestellten Zelle zu nehmen, müssen viele Bedingungen in der Elektrodenherstellung erfüllt werden. Übliche Vorgehen sind zum Beispiel eine geeignete Vorbehandlung des Stromkollektors, eine optimale Haftung des Elektrodenmaterials am Stromkollektor, die Verwendung von hoch leitfähigen Materialien und die vollständige Benetzung der Elektroden durch den Elektrolyten. Außerdem gilt zu erwähnen, dass auch ein hoher Druck zwischen den Elektroden beim Zusammenbau einer Zelle (Knopf-, Pouchzelle) vorliegen muss, um eine möglichst niedrige Impedanz zu erhalten.

Nach dem Halbkreis folgt eine kurze 45° -Linie, gefolgt von einer vertikalen 90° -Linie im Niederfrequenzbereich. Dieser Kurvenabschnitt korreliert mit der eigentlichen kapazitiven Leistung des SCs, die an der Schnittstelle zwischen Elektrode und Elektrolyt erzeugt wird. Die Zunahme des kapazitiven Anteils durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht nimmt deutlich zu und die gesamte Impedanz wird zunehmend vom EDLC dominiert (Wendepunkt zwischen

45°-Linie und 90°-Linie). Dieser Verlauf steht für den Beweis, dass alle reaktiven Stellen des Aktivmaterials vollständig zugänglich sind und eine schnelle Umladung der elektrochemischen Doppelschicht abläuft. Um das Ersatzschaltbild besser der Realität anzupassen, muss zusätzlich ein konstantes Phasenelement (CPE) und die diffusionskontrollierte Warburg-Impedanz (W_0) eingeführt werden. CPE berücksichtigt eine in der Realität vorkommende verlustbehaftete Doppelschichtkapazität C_{EDL} . Und W_0 berücksichtigt Diffusionsverzögerungen der Ionen, die in der Regel in den Poren des Elektrodenaktivmaterials ablaufen. Mehr Informationen über das EIS-Verfahren und ihre Einflussfaktoren kann aus der Literatur entnommen werden [7; 9; 65; 67; 68; 71]. Die Summe des inneren Zellwiderstandes (Kontakt-, Grenzflächen- und Übergangswiderstände) ist im Schnittpunkt des linearen Verlaufes der kurzen 45°-Linie (R_{HK}) mit der x-Achse ablesbar.

Typisches Nyquist-Diagramm eines realen EDLCs



Passendes Ersatzschaltbild eines realen EDLCs

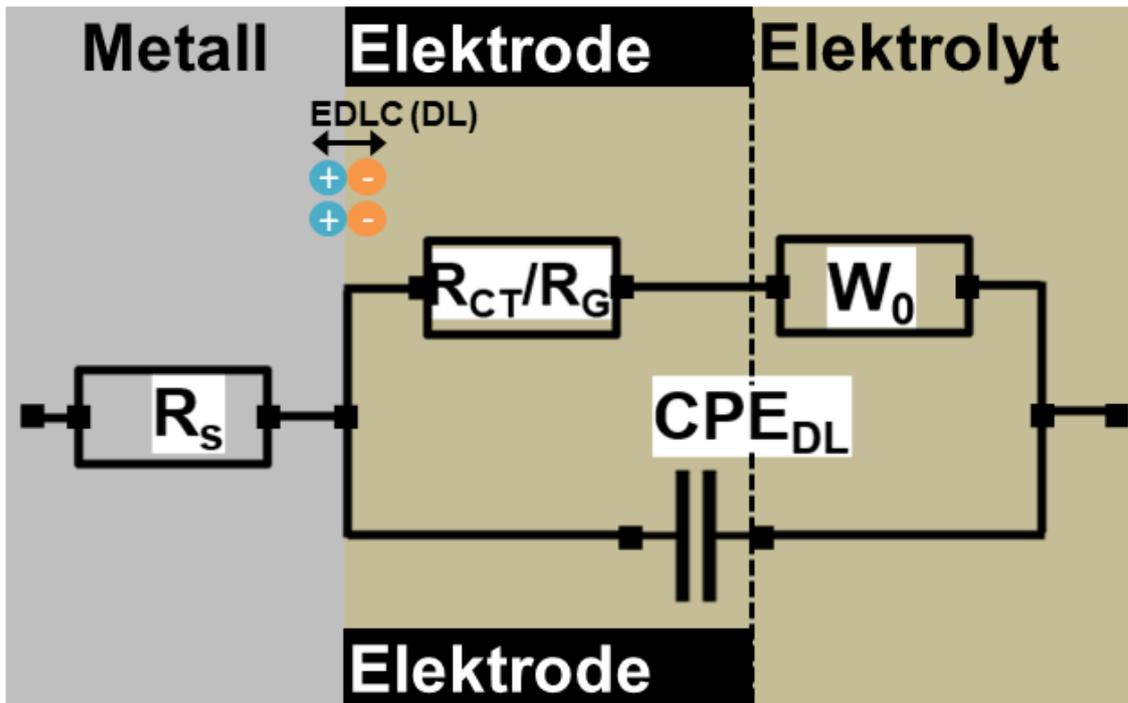


Abbildung 16 Schematische Darstellung des typischen Nyquist-Diagrammes eines realen EDLCs mit passendem Ersatzschaltbild [71].

4 MATERIAL UND EXPERIMENTELLE METHODEN

4.1 CHEMIKALIEN/MATERIALIEN UND GERÄTE

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Chemikalien/Materialien und Geräte in Tabelle 5 und Tabelle 6 aufgelistet. Im Anschluss werden die Durchführungen der Methoden detailliert beschrieben.

Tabelle 5 *Verwendete Chemikalien und Materialien*

Chemikalien	Funktion	Reinheit	Firma
Alfinal 204	Alu Vorbehandlung	-	Alufinish GmbH & Co.KG
Netzmittel A34	Alu Vorbehandlung	-	Alufinish GmbH & Co.KG
Alficlean 139	Alu Vorbehandlung	-	Alufinish GmbH & Co.KG
Alfideox 79	Alu Vorbehandlung	-	Alufinish GmbH & Co.KG
Salpeteräure	Alu Vorbehandlung	p.a > 65 %	Chemsolute® Th. Geyer GmbH & Co. KG
Schwefelsäure	Alu Vorbehandlung	p.a 96 %	Chemsolute® Th. Geyer GmbH & Co. KG
800 m ² /g GNP	Elektrodenmaterial	99,5 %	Nanografi Nanotechnology
AK	Elektrodenmaterial	-	Carl Roth GmbH & Co.KG
Carbon Black Super P conductive	Elektrodenmaterial	99+%	Thermo Fisher Scientific Inc.
NMP	Lösemittel	HPLC grade; über 99%	Sigma Aldrich® Merck KGaA
Aceton	Lösemittel	technisch 99 %	Chemsolute® Th. Geyer GmbH & Co. KG
Acetonitril	Lösemittel	Reag. Ph. Eur.	Supelco® Merck KGaA
Iso-Propanol	Lösemittel	technisch	Thermo Fisher Scientific Inc.
[EMIM][TFSI]	Elektrolyt	99,9%	IoLiTec Ionic Liquids Technologies GmbH
PVDF	Bindemittel für Elektrodenmaterial	-	Sigma Aldrich® Merck KGaA
PVDF-HFP	Wirtspolymer für Elektrolyt	-	Sigma Aldrich® Merck KGaA
PPC	Wirtspolymer für Elektrolyt	-	Sigma Aldrich® Merck KGaA
PC	Additiv für Elektrolyt	-	MP Biomedical, LLC
15 µm dicke Aluminiumfolie	Substratmaterial/Stromkollektor	99,5 %	Nanografi Nanotechnology
Handelsübliche SC-Elektrode	Elektrodenmaterial	-	Skeleton Technologies GmbH
Poröse Separatorfolie	Separator	-	Celgard, LLC
AA-Alkaline-Batterie (1,5 V)	Zellenaufladung	-	Varta AG

Table 6 *Verwendete Geräte und Zubehör*

Geräte	Funktion	Firma
Potentiostat Gamry Reference 3000	Elektrochemische Charakterisierung	Gamry Instruments Inc
Gerätekabel/Kontaktklemmen	Elektrochemische Charakterisierung	Gamry Instruments Inc
Multimeter	Elektrochemische Charakterisierung	Fluke
Analysewaage	Abwaage	Sartorius AG
Rühr-und Heizplatte	Synthese	IKA
einfaches Ultraschallbad	Synthese	DLR e.V.
Skalpell	Vereinzelung von Folien/Propenpräparation	OBI GmbH & Co. Deutschland KG
Verschlußgefäße (10 ml, 50 ml, 150 ml)	Transport/Lagerung	VWR International LLC
Rührfische	Rühren	VWR International LLC
Petrischale	Synthese	VWR International LLC
Pinzetten	Transport	VWR International LLC
Pinsel	Benetzung u. Haftungstest	OBI GmbH & Co. Deutschland KG
Handmörser	Vermischung	Chemsolute® Th. Geyer GmbH & Co. KG
Handrakel	Beschichtung	TQC Sheen
Rakelbeschichter (docotor blade coater)	Beschichtung	Nanografi Nanotechnology
Vakuumpumpe	Ansaugung	Nanografi Nanotechnology
Trockenofen	Elektrodentrocknung	Nabertherm GmbH
Knopfzellen-Gehäuse (Anode/Kathode)	Knopfzellen Zubehör	Nanografi Nanotechnology
Knopfzellen-Abstandsscheiben	Knopfzellen Zubehör	Nanografi Nanotechnology
Knopfzellen-Kegelfeder	Knopfzellen Zubehör	Nanografi Nanotechnology
CR2032-Batteriehalter	Knopfzellen Zubehör	Kraftmax
Knopfzellen-Pressen	Knopfzellen Zubehör	Nanografi Nanotechnology
Pouchzellen-Kunststoff-Gehäuse	Pouchzellen Zubehör	DLR e.V.
Folienschweißgerät	Verpackung	Joke Technology
Keramikplatten	Pouchzellen Zubehör	DLR e.V.
Leimklemme/Klemme	Pouchzellen Zubehör	OBI GmbH & Co. Deutschland KG
Lichtmikroskop (digital) VHX-1000	Morphologische Charakterisierung	KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH
REM/EDX	Morphologische Charakterisierung	Zeiss/ Oxford Instruments
REM-Probenteller	REM-Untersuchung	DLR e.V.
REM-Querschnitts-Probenhalter	REM-Untersuchung	DLR e.V.

4.2 DURCHFÜHRUNG UND METHODEN

4.2.1 POLYMER-GEL-ELEKTROLYT BASIEREND AUF EINER PPC-POLYMER-MATRIX

In einem 50-ml-Verschlußgefäß wurden 6 g tiefkühlgelagertes PPC in 30 ml Acetonitril (Polymer-Lösemittel-Verhältnis 1 g:5 ml) gelöst und bei 90 °C für 60 min bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Im Anschluss wurden 6 g der ionischen Flüssigkeit [EMIM][TFSI] in die Polymerlösung gegeben und bei 90 °C für weitere 60 min bis zur vollständigen Homogenisierung gerührt. Bei Bedarf wurden zusätzlich 5,16 g des Weichmachers PC hinzugegeben und die Synthese nach weiteren 120 min Rühren bei 90 °C beendet. Ein Teil des Lösemittels sollte verdunstet sein, aber nicht komplett, damit der PGE leichter auf den Elektroden infiltriert werden kann. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entsteht ein viskoses, transparentes Gel (Abbildung 18 A). Zum Überblick der Synthese von PGEs basierend auf PPC dient Tabelle 7 und Abbildung 17.

Tabelle 7 Abwaage der Chemikalien zur Herstellung von PGEs in PPC (PGE1)

Elektrolytzusammensetzung	Einwaage (PPC) [g]	Einwaage ([EMIM][TFSI]) [g]	Einwaage (PC) [g]
[EMIM][TFSI]:PPC=1,0	6	6	-
[EMIM][TFSI]:PPC=1,0 + 43 Ma-% PC	6	6	5,16

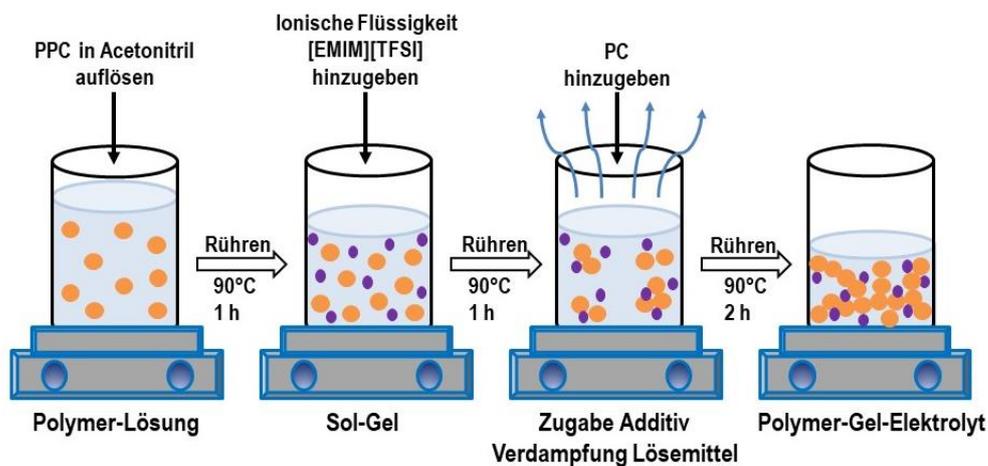


Abbildung 17 Schematische Darstellung der PGE-Synthese mit PPC (PGE1).

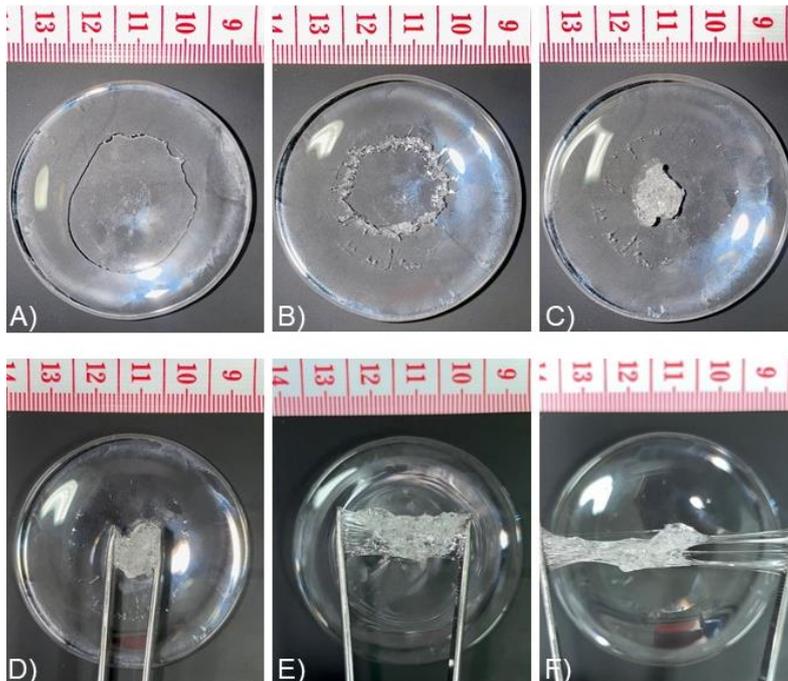


Abbildung 18 PGE1 mit der Zusammensetzung [EMIM][TFSI] eingebettet in PPC A) freistehend, welche einer Verformung ausgesetzt wurde, B), C) gefaltet, D), E), F) gedehnt.

PGE1 erreicht nach der Synthese einen gelartigen, halbfesten Zustand. Das Verhalten des PGEs während eines einfachen Verformungstests mit der Pinzette (Abbildung 18) unterstreicht die sehr klebrige bzw. leimartige Konsistenz, die eine hohe Benetzung auf Elektroden ermöglichen kann.

4.2.2 POLYMER-GEL-ELEKTROLYT BASIEREND AUF EINER PVDF-HFP-POLYMER-MATRIX

In einem 50-ml-Verschlußgefäß wurden 3 g PVDF-HFP in 30 ml Aceton gelöst (Polymer-Lösemittel-Verhältnis 1 g:10 ml) und bei 50 °C für mindestens 120 min bis zur vollständigen Auflösung gerührt. Im Anschluss wurden 3 g [EMIM][TFSI] in die Polymerlösung gegeben und bei 50 °C für weitere 60 min bis zur vollständigen Homogenisierung gerührt. Bei Bedarf wurden zusätzlich 2,58 g des Weichmachers PC hinzugegeben und die Synthese nach weiteren 60 min Rühren bei 50 °C beendet. Zum Überblick der Synthese von PGE basierend auf PVDF-HFP dient Tabelle 8 und Abbildung 19. PVDF-HFP basierende Elektrolyte erreichen nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur einen festen, kunststoffartigen Zustand. Wird die Lösung in eine geeignete Form gegossen und ausgehärtet, so werden sogenannte dünne ionenleitende Polymerfolien erzeugt. Daraus können verschiedene Geometrien (Kreisflächen für Knopfzellen, Quadratflächen für

Pouchzellen) mit einem Skalpell herausgeschnitten werden. Die Reaktion während eines einfachen Verformungstests (Abbildung 20) unterstreicht die hohe mechanische Flexibilität des festen PGEs.

Tabelle 8 Abwaage der Chemikalien zur Herstellung von PGEs in PVDF-HFP (PGE2)

Elektrolytzusammensetzung	Einwaage (PPC) [g]	Einwaage ([EMIM][TFSI]) [g]	Einwaage (PC) [g]
[EMIM][TFSI]:PVDF-HFP=1,0	3	3	-
[EMIM][TFSI]:PVDF-HFP + 43 Ma-% PC	3	3	2,58

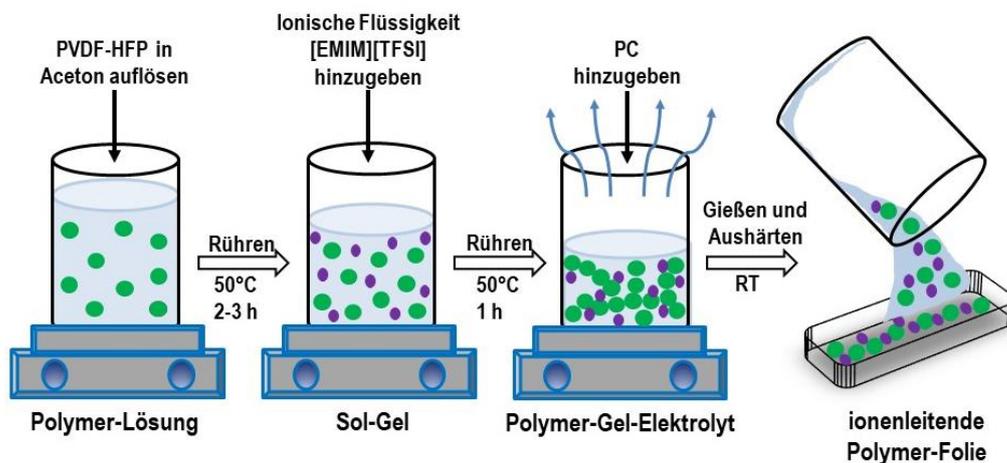


Abbildung 19 Schematische Darstellung der PGE-Synthese mit PVDF-HFP (PGE2).

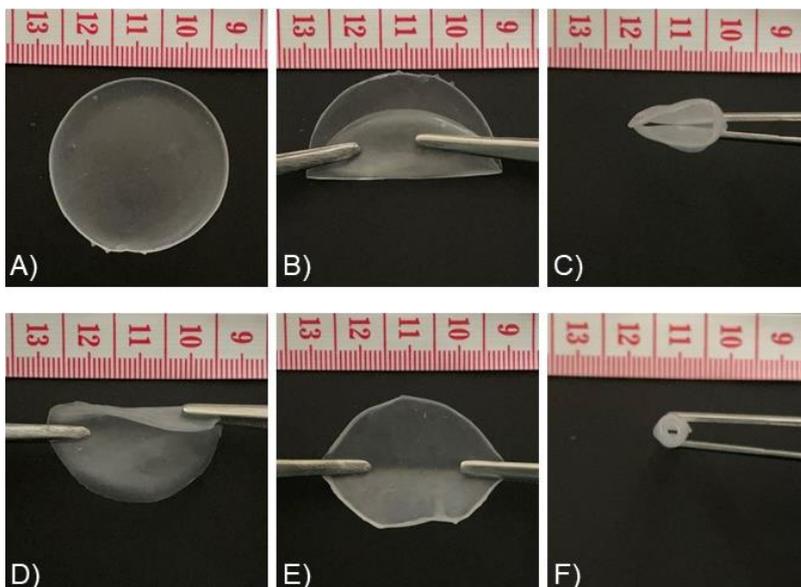


Abbildung 20 PGE₂ mit der Zusammensetzung [EMIM][TFSI] eingebettet in PVDF-HFP A) freistehend, welche verschiedenen Verformung ausgesetzt wurde B), C) gefaltet D) gedreht E) gedehnt F) gerollt.

4.2.3 HERSTELLUNG VON SUPERKONDENSATORELEKTRODEN

In Abbildung 21 ist zur einfachen Übersicht der Arbeitsansatz der in dieser Forschungsarbeit durchgeführten Elektrodenherstellung dargestellt.

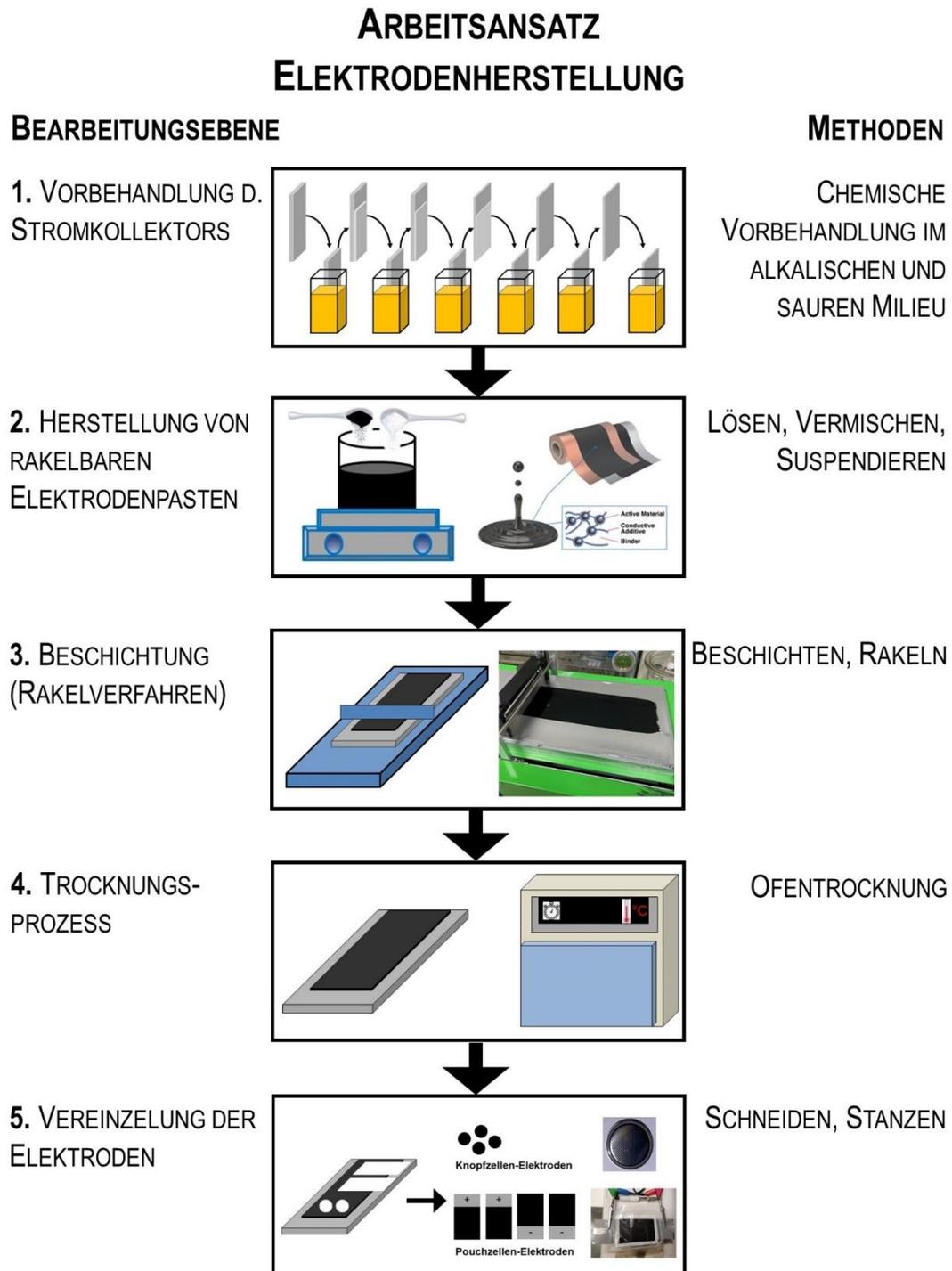


Abbildung 21 Arbeitsansatz zur Herstellung von SC-Elektroden.

4.2.3.1 VORBEHANDLUNG DES STROMKOLLEKTORS

Das Substratmaterial 99,5 %ige reine Aluminiumfolie mit einer Foliendicke von 15 µm (Nanografi Nanotechnology) dient als Stromkollektor zur Herstellung von SC-Elektroden. Die Folien wurden passgenau mit einem Skalpell für die Untersuchungen in drei verschiedene Größen vereinzelt:

- 2,5 cm x 6 cm für die Untersuchung der chemischen Vorbehandlung,
- 6 cm x 8 cm für die händische Beschichtung mittels Aufziehrakel und
- 10 cm x 25 cm für die automatisierte Beschichtung mittels Rakelbeschichter zur Herstellung einer Zielelektrode.

Zur Vermeidung möglicher Oberflächenkontaminationen wurde die unbeschichtete Aluminiumfolie chemisch vorbehandelt. Hierzu wurde ein eigenes Regime zur chemischen Vorbehandlung ausgewählt, die zur Übersicht schematisch in Abbildung 22 dargestellt wird.

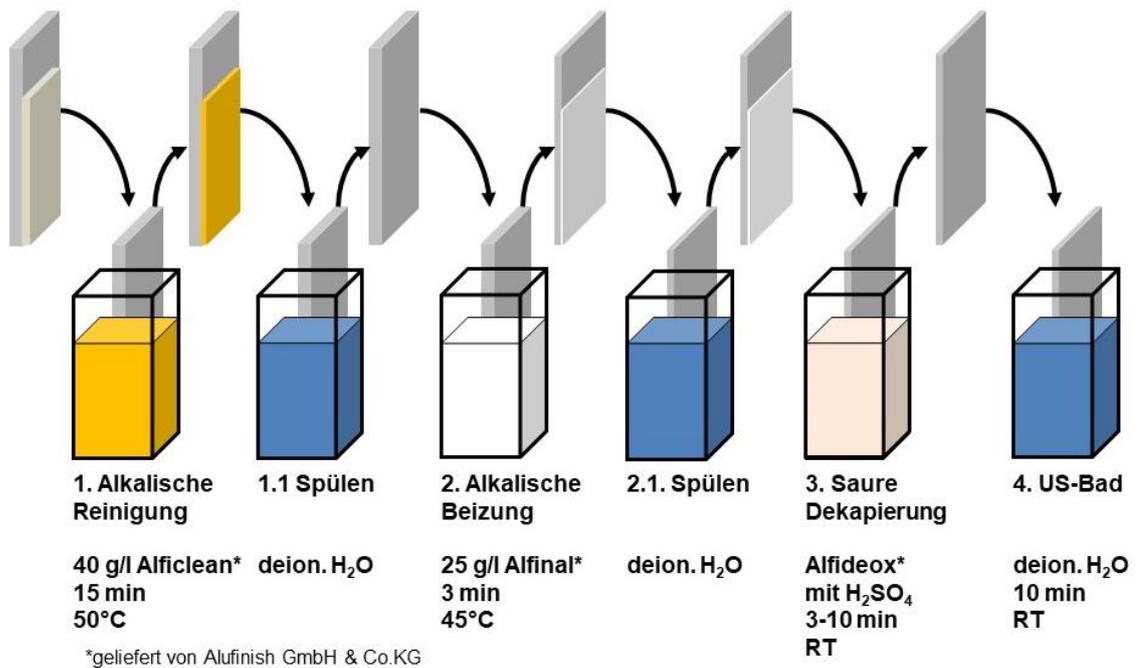


Abbildung 22 Schematische Vorbehandlung des verwendeten Stromkollektors (eigenes Regime).

Im ersten Schritt der Oberflächenvorbehandlung erfolgte die alkalische Entfettung mit einer speziellen Seifenlauge zur Reinigung der Aluminiumoberfläche. Hierzu wurde die Folie in einem Abzug mit einer wässrigen Lösung von 40 g/l Alficlean (Alufinish GmbH & Co.KG) bei 50 °C unter

ständigem Rühren 15 min entfettet und anschließend mit deionisiertem Wasser gründlich gespült. Im nächsten Schritt folgte die leichte Auflösung der Aluminiumfolie mit der alkalischen Beizung mit Natriumhydroxid (NaOH) inklusive Beizadditiv (geliefert von Alufinish GmbH & Co.KG) zur leichten Mattierung der Folie. Dazu wurde der Stromkollektor mit einer Beizlösung von 25 g/l Alfinal (Alufinish GmbH & Co.KG) und 5 ml/l Netzmittel A34 (Alufinish GmbH & Co.KG) bei 45 °C unter ständigem Rühren 3 min gebeizt und mit deionisiertem Wasser gründlich gespült. Es bildete sich ein dunkler, alkalischer Beizbelag auf der Aluminiumoberfläche. Um diesen Belag zu entfernen wurde im letzten Schritt die saure Dekapierung mit Schwefelsäuren (H₂SO₄, alternativ Salpetersäure) und Dekapieradditiv zur Auflösung von Restbeständen an der Aluminiumoberfläche durch die Beizung angewendet. Hierzu wurde die Folie mit einer Dekapierlösung von 150 g/l Alfideox 79 (Alufinish GmbH & Co.KG) und 52,5 g/l konzentrierte H₂SO₄ (95%ig) bei Raumtemperatur unter Rühren für 3 bis 10 min dekapiert. Anschließend wurde die Folie gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und mit faserfreiem Zellstoff getrocknet. Abschließend wurde zur Unterstützung der Oberflächenreinigung ein vierter Schritt eingeführt, der die Behandlung im Ultraschallbad (US-Behandlung) bei 40 kHz und 100 % Leistung in deionisiertem Wasser für 10 min beinhaltet. Zur Beurteilung der chemischen Vorbehandlung der Aluminiumfolien auf die Wirksamkeit und Notwendigkeit wurde jeder einzelne Behandlungsschritt unter einem digitalen Lichtmikroskop (50-fache Vergrößerung) und mit Hilfe von REM-Aufnahmen (500-fache und 20000-fache Vergrößerung) untersucht. Zudem sind die Massen vor und nach den Behandlungsschritten der Folien ermittelt und der Aluminiumabtrag berechnet worden. Eine Quantifizierung der zwei wichtigsten Kriterien, wie 1. dem Einfluss der Oberflächenreinigung oder 2. der wirksamen Mattierung bzw. Aufrauhung der Aluminiumoberfläche gestaltet sich sehr schwierig. Deshalb wurden die genannten Kriterien ausschließlich anhand der makroskopischen und mikroskopischen Beobachtungen vor und nach der Vorbehandlung verglichen und beurteilt.

4.2.3.2 HERSTELLUNG VON RAKELBAREN ELEKTRODENPASTEN

Vor der Beschichtung der Stromkollektoren müssen zunächst die rakelbaren Elektrodenpasten mit geeigneter Zusammensetzung hergestellt werden. Für die Elektrodenpasten wurden GNP kombiniert mit AK als Aktivmaterial, CB als additiver Leitkohlenstoff (Leit-Additiv), Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Bindemittel und NMP als Lösemittel ausgewählt. Darüber hinaus

wurden sechs verschiedene Pasten-Zusammensetzungen (AKM0 bis AKM5) hergestellt und nach der Beschichtung auf Aluminiumfolie miteinander verglichen. Dazu wurden die Massenanteile des Binders PVDF zwischen 0 % und 12,5 % variiert (Tabelle 9). Der Anteil des Aktivmaterials (GNP und AK) wurde mit 80 % stets konstant gehalten. Hierzu wurde ein GNP-Anteil von 55 % und ein AK-Anteil von 25 % für die Herstellung festgelegt. In einigen Vorversuchen konnte eine raketbare, honigartige Konsistenz der Elektrodenpasten erreicht werden, wenn der Feststoffanteil im Lösemittel NMP bei 20 % konstant gehalten wurde. Im Hinblick der aufeinander abgestimmten und zeitlich aufwendigen Prozesse erlaubt diese Aktivmaterial-Zusammensetzung eine praktikable Umsetzung der gestellten Arbeitsziele. Für einen 100 %igen Feststoffanteil, wurden die Massenanteile des Leit-Additivs CB zwischen 20 % und 7,5 % variiert. Bei der Auswahl waren die wichtigsten Kriterien eine geeignete Rakelbarkeit und die Herstellbarkeit einer homogenen, hochviskosen Paste zu erreichen.

Tabelle 9 Zusammensetzung der hergestellten Elektrodenpasten mit NMP als Lösemittel

Proben- name	Komponenten der Elektrode			Binder-	Feststoffanteil in der
	Aktivmaterial	Leit-Additiv	Bindemittel	Konzentration in	Paste
	(55 % GNP + 25 % AK) [Ma-%]	CB [Ma-%]	PVDF [Ma-%]	NMP [Ma-%]	[Ma-%]
AKM0	80	20	0	0	20
AKM1	80	17,5	2,5	0,5	20
AKM2	80	15	5	1	20
AKM3	80	12,5	7,5	1,5	20
AKM4	80	10	10	2	20
AKM5	80	7,5	12,5	2,5	20

Hierzu wurden in einem 150-ml-Verschlußgefäß die entsprechende Menge des Bindemittels in 50 g NMP vorgelegt und bei 50 °C unter ständigem Rühren für 1 h aufgelöst. Parallel dazu wurden alle kohlenstoffhaltigen Komponenten abgewogen und für 5 min in einem Handmörser annähernd gleichmäßig vermischt und zerkleinert. Die vollständig aufgelöste Binder-Lösung und die vermischten kohlenstoffhaltigen Komponenten wurden im Verschlußgefäß zusammengegeben und über Nacht bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren bei 1400 rpm homogenisiert. Am Folgetag wurde das Gefäß für 30 min im einfachen Ultraschallbad bei 40 kHz und 100 % Leistung

behandelt und für weitere 4 h verrührt. Es bildete sich eine schwarze, homogene, honigartige Paste. Zum einfachen Überblick der Herstellung dient Abbildung 23.

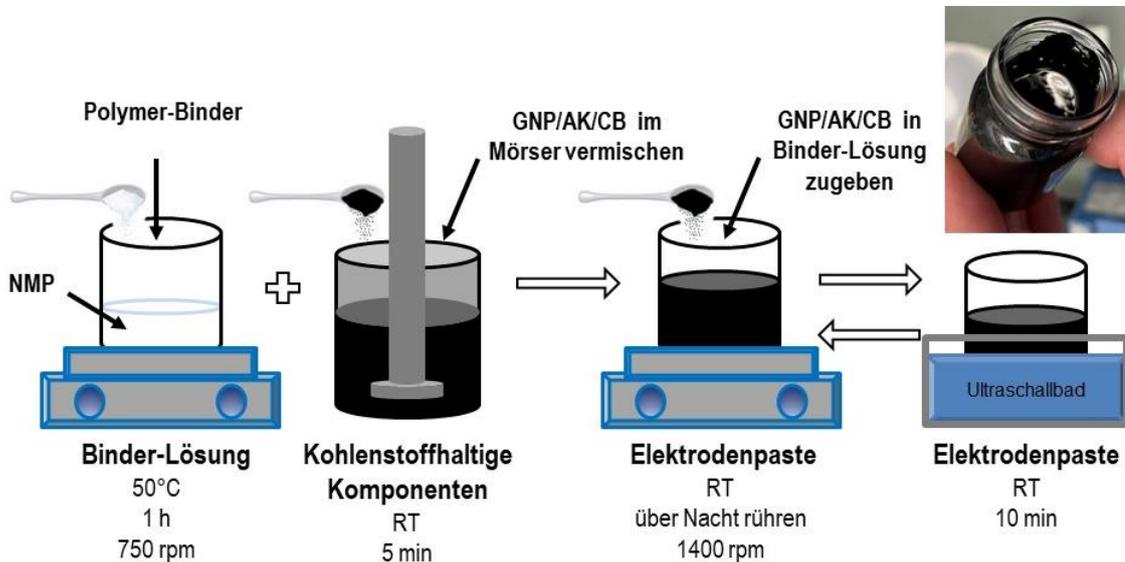


Abbildung 23 Schematische Herstellung von Elektrodenpasten für die Rakelbeschichtung.

4.2.3.3 BESCHICHTUNG MITTELS RAKELVERFAHREN

Für die Auswahl einer geeigneten Pasten-Zusammensetzung wurden die ersten Beschichtungen mit Aluminiumfolien aus Zeitgründen mit Hilfe eines Handrakels bei einer Rakelhöhe von 120 µm durchgeführt (Abbildung 24). Als erstes wurden die mit 6 cm x 8 cm vorbehandelten Aluminiumfolien glattgestrichen und mit Hilfe von zwei Tropfen NMP mit der glänzenden Unterseite der Aluminiumfolie an der Rakelbank fixiert. Der Handrakel wurde am oberen Teil der Folie angesetzt und mit der Elektrodenpaste befüllt. Hierbei ist es wichtig den Rakel gleichmäßig zu befüllen und die Paste zu verteilen. Durch gleichmäßiges Vorwärtsführen des Rakels wurde eine annähernd ebene Schicht gewonnen. Die beschichteten Aluminiumfolien wurden auf einer Heizplatte bei 110 °C für 2 h getrocknet. Besonderer Fokus in diesem Vorversuch lag auf der Untersuchung des Haftungsverhaltens des Aktivmaterials auf der Aluminiumfolie, bei variierten Binderanteilen. Hierzu wurde nach der Trocknung ein Pinsel-Streichtest an den hergestellten Elektroden durchgeführt. Dazu wurde der Pinsel mit möglichst gleichem Kraftaufwand einmal über die gesamte Elektrodenfläche geführt. Zudem wurde die Anfangsmasse des Stromkollektors, die

Masse der getrockneten Elektroden (Stromkollektor + Aktivmaterial) vor dem Pinsel-Streichtest und die Masse der Elektroden nach dem Pinsel-Streichtest bestimmt. Damit konnte der Massenerhalt des kohlenstoffhaltigen Aktivmaterials auf dem Stromkollektor bestimmt werden. Wenn ein Großteil der kohlenstoffhaltigen Aktivmaterialschicht nach dem Pinsel-Streichtest ($> 85\%$ Massenerhalt) auf der Folie haften bleibt, so wird die Haftungsqualität als „geeignet“ beurteilt. Die beste Pastenzusammensetzung aus PVDF (mit möglichst geringstem Anteil) wurde für die nachfolgenden Beschichtungen ausgewählt.



Abbildung 24 Händische Beschichtung mittels Handrakel (Aufziehrakel).

Eine andere und besser reproduzierbarere Methode zur Herstellung einer homogenen Aktivmaterialschicht auf dem Stromkollektor ist die Verwendung eines automatisierten Rakels (engl. doctor blade coater) mit einstellbarer Rakelhöhe von 4 bis 2000 μm (Abbildung 25). Hierzu kann die Schichtdicke des Aktivmaterials durch Variation der Rakelhöhen optimiert werden, solange die benötigten Eigenschaften (d. h. Haftungsqualität, Homogenität, Gleichmäßigkeit, Vollflächigkeit, Flexibilität, geeignete Haftung und Schichtdicke) des aufgetragenen Aktivmaterials gewährleistet ist. Die eingestellten Rakelhöhen betragen 250 μm , 350 μm , 500 μm und 800 μm . Als erstes wurden die 10 cm x 25 cm vorbehandelten Aluminiumfolien glattgestrichen und mit Hilfe von wenigen Tropfen NMP an der glänzenden Unterseite der Aluminiumfolie an der Rakelbank mit einer weiteren größeren Aluminiumfolie fixiert. Damit die Folien während der Beschichtung nicht verrutschen, wurde eine Vakuumpumpe in Betrieb genommen, welche einen leichten Unterdruck auf der Rakelbank erzeugt. Das Rakelmesser wurde am oberen Teil der Folie angesetzt, mit der Elektrodenpaste befüllt und gleichmäßig über die Breite verteilt. Es wurde mit einer konstanten

Rakelgeschwindigkeit von 10 mm/s über eine Länge von 30 cm beschichtet. Die beschichteten Aluminiumfolien wurden im Anschluss bei 110 °C für 12 h im Ofen getrocknet.

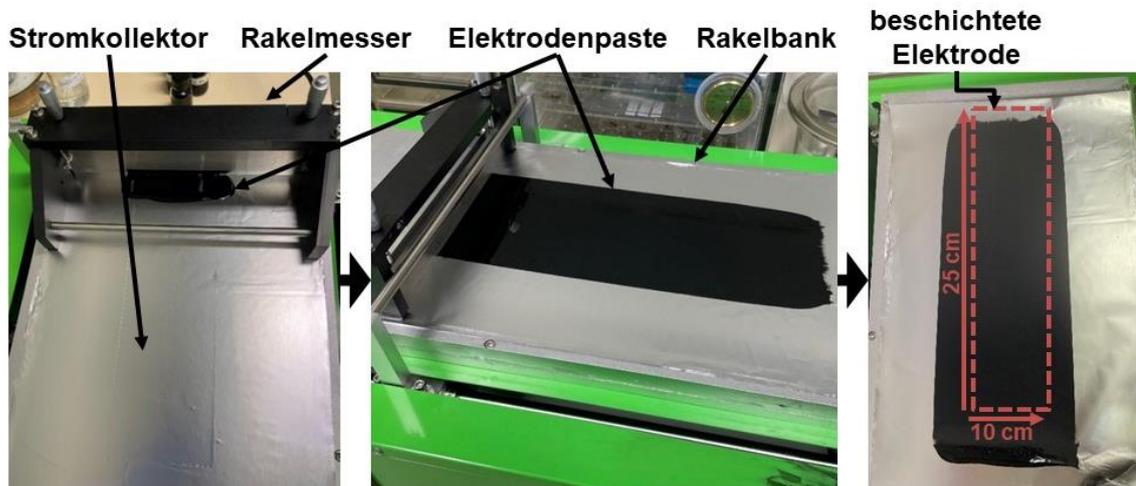


Abbildung 25 Beschichtung mittels automatisierten Rakels (engl. doctor blade coater).

4.2.4 HERSTELLUNG VON FESTKÖRPER-SUPERKONDENSATORZELLEN

4.2.4.1 KNOPFZELLEN

Kreisförmige Elektroden mit einer Aktivmaterial-Kreisfläche von 1,54 cm² und einem Durchmesser von 14 mm werden als SC in CR2032-Knopfzellen verbaut (Abbildung 26). Die zwei verwendeten symmetrischen Elektroden wurden vor der Präparation bei 100 °C für 10 min erwärmt. Anschließend wurden mittels Pipette die Elektroden und gegebenenfalls die Separatoren mit möglichst konstantem Volumen des Elektrolyten in einer Petrischale vollständig benetzt (1 ml für reines [EMIM][TFSI] und 2 ml für PGE1). Aufgrund der unterschiedlichen IL-Konzentration von 1 ml PGE (ca. 50 % IL:50 % Polymer) zu 1 ml reines IL (100 % IL) wurde die Menge an PGE1 zur annähernden Vergleichbarkeit stets verdoppelt. Nach der Benetzung blieb ein hoher Anteil (~ 50 %) an Elektrolyten auf der Petrischale übrig, weshalb eine genaue Volumenangabe des Elektrolyten in der Knopfzelle nicht möglich war und variieren könnte. Für den festwerdenden Elektrolyt PGE2 wurde eine möglichst konstante Masse von ~ 100 mg eingesetzt. Für die Knopfzellen Präparation wurde zuerst mit dem Kathodengehäuse (Minus-Pol) begonnen, das mit einer Abstandsscheibe aus Edelstahl ausgestattet wurde. Danach wurde eine mit Elektrolyt vollständig benetzte Elektrode mittig auf die Abstandsscheibe positioniert, woraufhin die

Positionierung des benetzten Separators und die zweite benetzte Elektrode folgte. Bei den Elektroden ist darauf zu achten, dass die Aluminiumseite der Elektroden nach außen zeigen und die Aktivmaterialseite nach innen. Es folgte eine weitere Abstandsscheibe aus Edelstahl und eine Kegelfeder zur Druckausübung, welches mit dem Anodengehäuse (Plus-Pol) verschlossen wurde. Abschließend wurde die verschlossene Knopfzelle in eine CR2032-Druckpresse positioniert und bei 2000 kg/cm^3 zusammengepresst. Zur elektrochemischen Untersuchung wurden die Knopfzellen in einem CR2032-Batteriehalter platziert und vermessen.

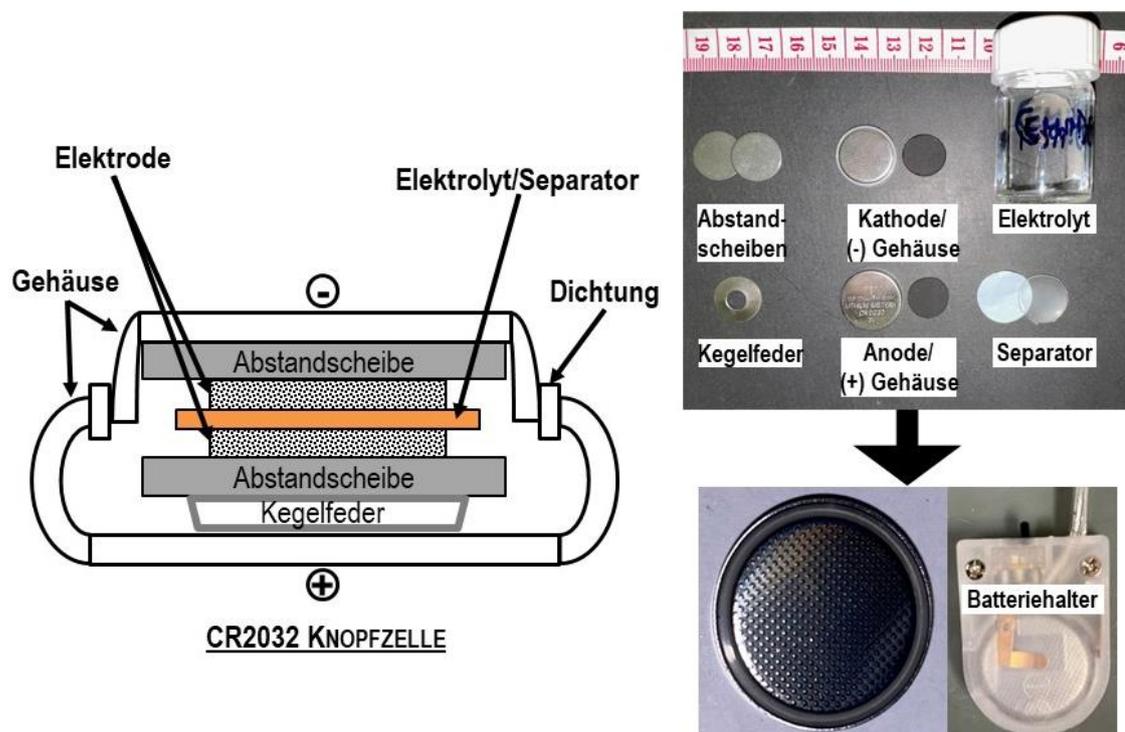


Abbildung 26 CR2032 Knopfzellen Superkondensator mit $1,54 \text{ cm}^2$ Elektrodenaktivfläche.

4.2.4.2 POUCHZELLEN

Rechteckige, flache Elektroden (aus Eigenentwicklung) mit einer Aktivmaterialfläche von 16 cm^2 (Seitenlängen $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) werden als SC zu Pouchzellen verbaut (Abbildung 27). Die zwei verwendeten symmetrischen Elektroden wurden vor der Präparation bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min erwärmt. Anschließend wurden mittels Pipette die Elektroden mit einem konstanten Volumen von 3 ml des Elektrolyten (PGE1) auf einer Stahlplatte vollständig benetzt. Da ein hoher Anteil ($\sim 50\%$)

an PGE1 auf der Stahlplatte übrig blieb, war eine genaue Volumenangabe des Elektrolyten in der Pouchzelle nicht möglich. Für den festwerdenden Elektrolyt PGE2 wurde eine konstante Masse von ~ 1000 mg eingesetzt. Für die Pouchzellen-Präparation wurden zuerst die zwei vollständig benetzten Elektroden mit Elektrolyten/Separator symmetrisch miteinander zusammengepresst. Hier muss ebenfalls darauf geachtet werden, dass die Aluminiumseite der Elektroden nach außen zeigen und die Aktivmaterialseite nach innen. Es folgte die Integration der zusammengepressten Elektroden mit Elektrolyten/Separator in ein Kunststofffoliengehäuse (Polyethylen), die für eine geeignete Geometrie zurechtgeschnitten (7 cm x 8 cm), mit einer üblichen Ansaugpumpe vakuumiert (Grobvakuum) und dann mit einem Folienschweißgerät zusammengeschnitten wurden. Abschließend wurde die verschlossene Pouchzelle zwischen zwei Keramikplatten geklemmt und mit zwei Leimzwingen zusammengepresst. Zur elektrochemischen Untersuchung der Pouchzellen wurden die Kontaktierungsklemmen vom Messgerät direkt an den herausragenden Elektrodenrest geklemmt.

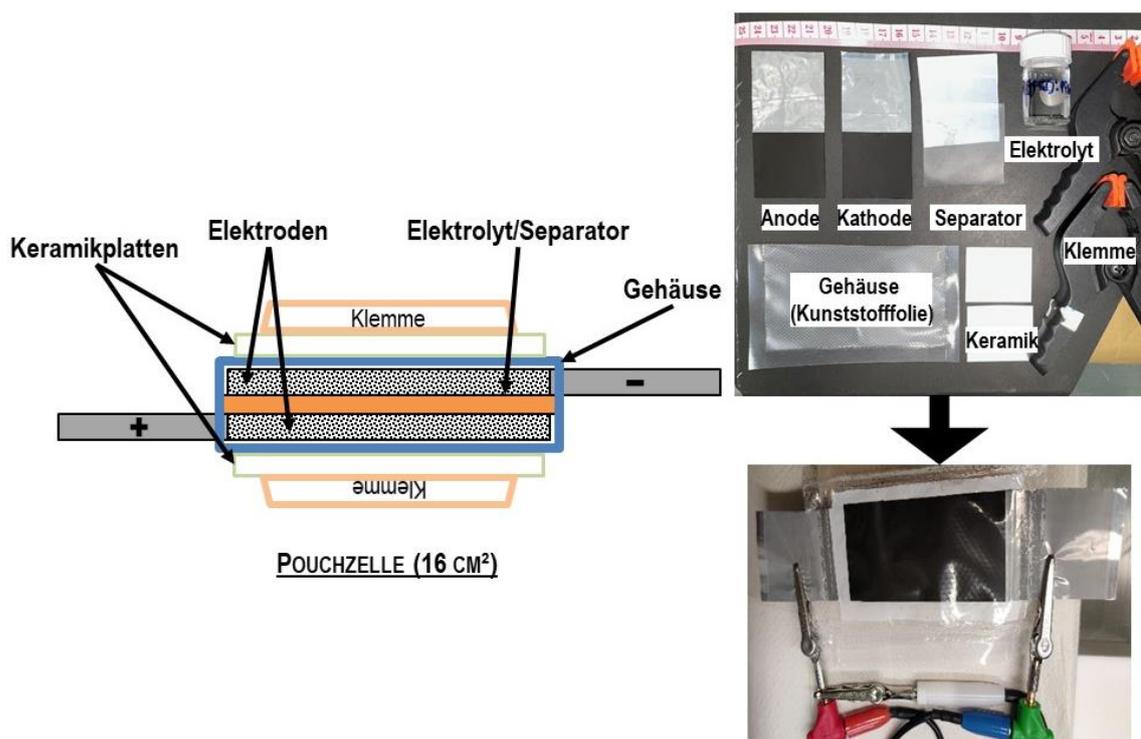
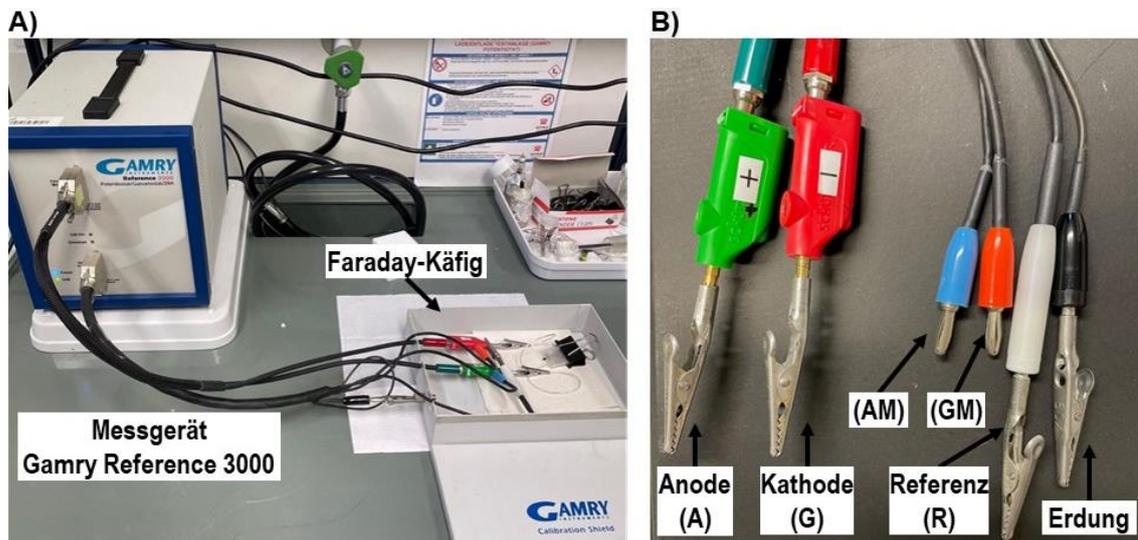


Abbildung 27 Pouchzellen Superkondensator mit 16 cm² Elektrodenaktivfläche.

4.2.5 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG

Das Messgerät Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA wurde als Instrument für die elektrochemische Charakterisierung der hergestellten SCs eingesetzt (Abbildung 28 A). Dieses Gerät hat sechs wichtige Leitungen, die bei jedem Experiment gleich angeordnet werden müssen (Abbildung 28 B). Die zwei Hauptleitungen, worüber die SCs angeschlossen wurden und der Stromfluss erfolgte, sind die grüne Leitung für die Arbeitselektrode (Anode) und die rote Leitung für die Gegenelektrode (Kathode). Die anderen drei Leitungen sind Messleitungen für Parameter wie die Spannung. Die blaue Leitung für die Anode, die orangene Leitung für die Kathode und die weiße Leitung für die Referenzelektrode (für den Fall einer Drei-Elektrodenanordnung). Die sechste Leitung (schwarz) ist das Erdungskabel und wird an einem Faraday-Käfig angeschlossen.

Bei Anwendung einer Zwei-Elektroden-Anordnung wurden die Hauptleitungen (A, G) und die Messleitungen (AM, GM, R) gemeinsam angeschlossen. Das heißt, die Arbeits- (A) und die Arbeitsmesselektrode (AM) wurde mit der Anode (positiv geladene Elektrode) verbunden, während die Gegenelektrode (G), die Gegenmesselektrode (GM) und die Referenzelektrode (R) mit der Kathode (negativ geladene Elektrode) verbunden wurde. Abbildung 28 zeigt die Kontaktierung der Leitungen an den gemessenen SC-Zellen in Form von C) Knopfzellen und D) Pouchzellen.



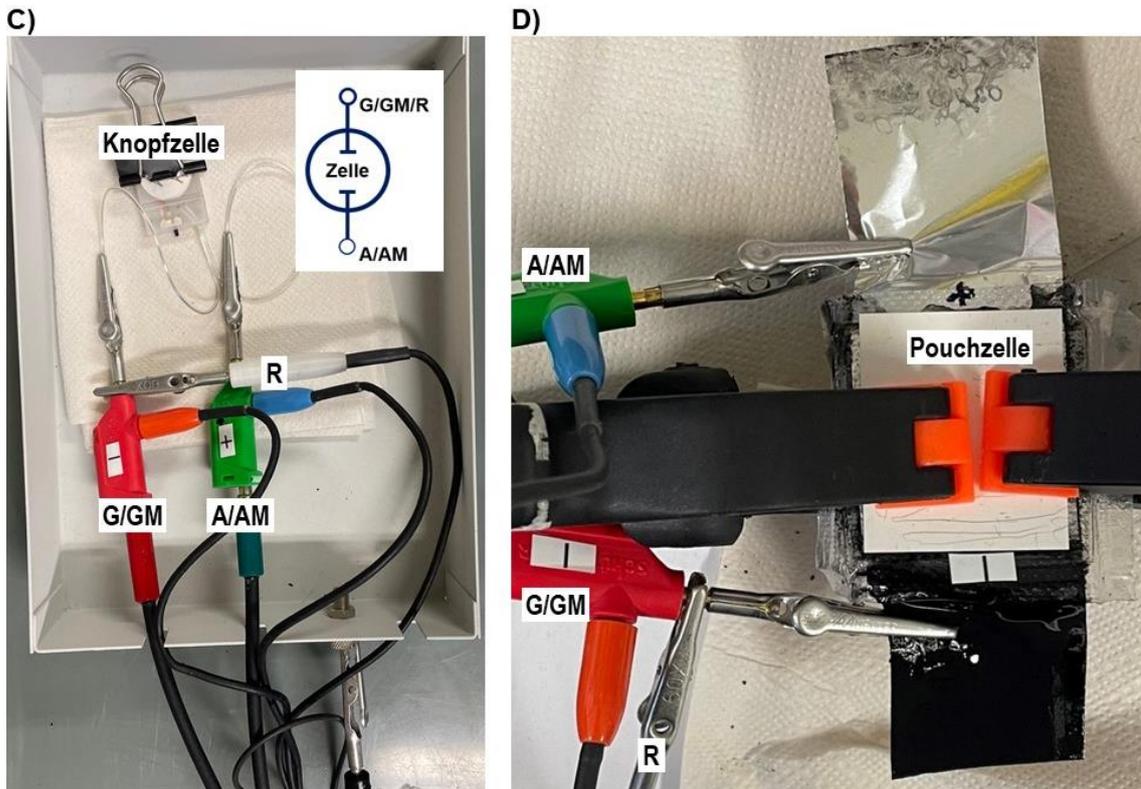


Abbildung 28 Aufbau zur elektrochemischen Charakterisierung mit Zwei-Elektrodenanordnung mit A) dem Messgerät Gamry Reference 3000, B) fünf farbige Leitungen zur C) Kontaktierung mit Knopfzelle und D) Kontaktierung mit Pouchzelle.

Über das Messprogramm „Gamry Framework“ wurden alle elektrochemischen Methoden (CV, GCD, CCD und EIS) durchgeführt. Die festgelegten Parameter zu den einzelnen Messungen sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10 Festgelegte Parameter für die Durchführung der elektrochemischen Methoden CV, GCD, CCD und EIS an den untersuchten SCs

Methoden	Untersuchte Zelle	Festgelegte Parameter
CV	Knopfzelle (alle Elektroden)	Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Zyklen: 3 Spannungsfenster: +0 V bis +2,5 V, anschließend +3,0 V (Messung in jeweils +0,2 V Schritten, beginnend bei +1,4 V)
	Pouchzelle (selbstentwickelte Elektroden)	Vorschubgeschwindigkeit: 5 mV/s, Zyklen: 3 Spannungsfenster: +0 V bis +3,0 V (Messung in jeweils +0,2 V Schritten, beginnend bei +1,0 V)
GCD	Knopfzellen (handelsübliche Elektroden)	Strom: 2, 4, 6, 8, 10 mA, Zyklen: 2 Maximale Spannung: +2,5 V und +3,0 V

Methoden	Untersuchte Zelle	Festgelegte Parameter
GCD	Knopfzellen (selbstentwickelte Elektroden)	Strom: 0,5, 1, 2, 4 mA, Zyklen: 2 Maximale Spannung: +2,5 V und +3,0 V
	Pouchzellen (selbstentwickelte Elektroden)	Strom: 10, 20, 30, 40, 50 mA, Zyklen: 2 Maximale Spannung: +2,5 V und +3,0 V
CCD	Knopfzellen (handelsübliche Elektroden)	Strom: 10 mA, Zyklen: 7000 Maximale Spannung: +2,5 V oder +3,0 V
EIS	Knopf- und Pouchzellen (alle Elektroden)	Frequenzbereich: 100 kHz bis 0,01 Hz AC-Amplitude: +10 mV DC-Amplitude: 0 Elektrodenfläche: 1,54 cm ² (Knopfzelle), 16 cm ² (Pouchzelle)

4.2.6 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE UND ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE

Morphologische Untersuchungen und Querschnittsanalysen (Bestimmung der Schichtdicke) des Elektrodenmaterials wurden unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM) dem DSM Ultra 55 der Firma Zeiss kombiniert mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) dem Oxford Ultim Max 100 Detector der Firma Oxford Instruments durchgeführt. Es handelte sich um ein Gerät mit Feldemissions-Kathode (engl. field emission gun), einem InLens-Sekundärelektronen-Detektor und einer Piezo Stage. Als Beschleunigungsspannung wurden 8 kV genutzt. Die Elektrodenproben wurden mit einem Skalpell vorsichtig zurechtgeschnitten. REM-Bilder mit „Draufsicht“ von oben wurden an flachen REM-Probentellern befestigt. Für den Querschnitt wurde die Probe an einer Seite zwischen zwei Edelstahlplättchen gepresst und mit einem Querschnitts-Probenhalter mit Schraube mittig befestigt. Für die EDX-Spektren (mittels Mapping) wurden die Proben 5 min bei 8 kV Beschleunigungsspannung und 8,5 mm Arbeitsabstand gemessen.

5 AUSWERTUNG DER ERGEBNISSE

5.1 ARBEITSPLAN

Dieser Abschnitt präsentiert die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit nach Anwendung der im Kapitel 4.2 angewendeten Methoden. Auf Grundlage verschieden durchgeführter Untersuchungen an hergestellten SC-Zellen, ergab sich eine große Anzahl möglicher Einzelversuche. Daher sind im Rahmen dieser Arbeit die Untersuchungsansätze in drei wesentliche Kapitel aufgeteilt worden. Abbildung 29 dient zur Übersicht des dreiteiligen Ergebnisteils in Anbetracht der Aufgabenstellung, Zielsetzung, verwendete Chemikalien/Materialien, angewandte Methoden und ermittelte Zielgrößen.

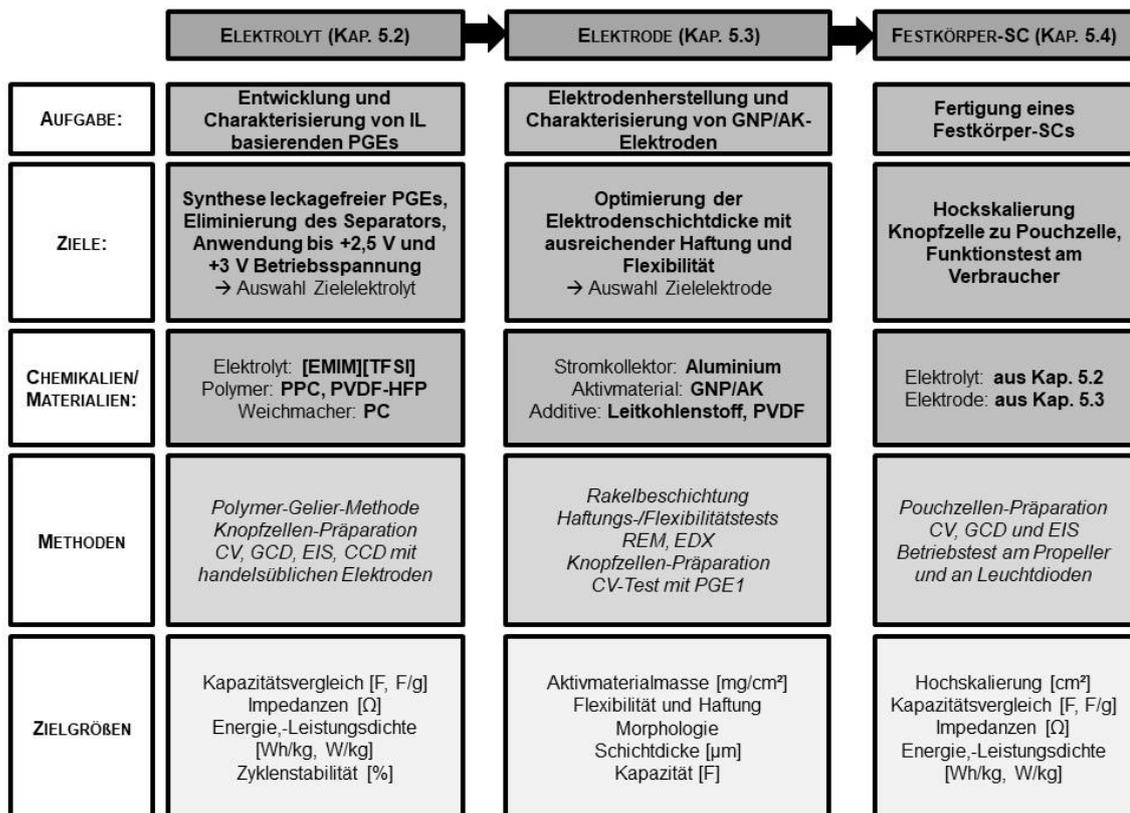


Abbildung 29 Arbeitsplan zur Übersicht des Ergebnisteils.

5.2 AUSWERTUNG DER ELEKTROLYTUNTERSUCHUNGEN

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung der hergestellten SCs (verbaut als CR2032-Knopfzellen), basierend auf den Elektrolyten [EMIM][TFSI] und dessen PGE-Varianten mit den Wirtspolymeren PPC und PVDF-HFP. Hierzu sind vorerst zum Optimierungszweck handelsübliche kohlenstoffbasierte Elektroden (Skeleton Technologies GmbH) verwendet worden. In Tabelle 11 sind alle untersuchten Knopfzellen (SC1 bis SC11) für die Elektrolytuntersuchung zusammenfassend aufgelistet. Die Zellen mit stets gleichbleibenden Abmessungen (Elektrodenfläche: 1,54 cm², Elektrodenaktivmasse: 15,4 mg) unterscheiden sich lediglich in ihrer Elektrolytzusammensetzung und dem Vorhandensein eines Separators. Als Referenzelektrolyt dient reines, flüssiges [EMIM][TFSI] und ist zum Leistungsvergleich mit den hergestellten leckagefreien PGEs herangezogen worden.

Tabelle 11 Gesamtübersicht der untersuchten CR2032-Knopfzellen mit den verwendeten Elektrolyten und handelsüblichen Superkondensatorelektroden (Stromkollektor: Aluminium, Elektrodenfläche: 1,54 cm², Elektrodenaktivmasse 15,4 mg)

Kapitel	Probename	Elektrolytzusammensetzung	Separator	Spannungsfenster
	SC1	Referenzelektrolyt: [EMIM][TFSI], rein	Ja	0 ↔ +2,5 V
	SC2	Referenzelektrolyt: [EMIM][TFSI], rein	Nein	0 ↔ +2,5 V
	SC3	PGE1: [EMIM][TFSI]:PPC = 1.0	Ja	0 ↔ +2,5 V
Kap. 5.2.1	SC4	PGE1: [EMIM][TFSI]:PPC = 1.0	Nein	0 ↔ +2,5 V
	SC5	PGE2: [EMIM][TFSI]:PVDF-HFP = 1.0 + 43 Ma-% PC	Ja	0 ↔ +2,5 V
	SC6	PGE2: [EMIM][TFSI]:PVDF-HFP = 1.0 + 43 Ma-% PC	Nein	0 ↔ +2,5 V
	SC7	Hauptelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PPC=1.0 Separator/Reserveelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PVDF-HFP =1.0+43 Ma-%PC	Nein	0 ↔ +2,5 V
Kap. 5.2.2	SC8	PGE1: [EMIM][TFSI]:PPC = 1.0 + 43 Ma-% PC	Ja	0 ↔ +2,5 V
	SC9	PGE2: [EMIM][TFSI]:PVDF-HFP = 1.0	Nein	0 ↔ +2,5 V
Kap. 5.2.3	SC10	Hauptelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PPC=1.0 Separator/Reserveelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PVDF-HFP =1.0 + 43 Ma-% PC	Nein	0 ↔ +3,0 V
	SC11	Referenzelektrolyt: [EMIM][TFSI], rein	Ja	0 ↔ +3,0 V

Die folgenden Abschnitte sind in drei Untersuchungsansätze unterteilt worden:

Abs. 5.2.1: Elektrochemische Charakterisierung von PGE1 und PGE2 (mit und ohne Separator) bis +2,5 V zur Auswahl des Zuelektrolyten,

Abs. 5.2.2: Optimierung der hergestellten PGEs mit dem Weichmacher PC als Elektrolyt-Additiv und die Einflussuntersuchung auf die elektrochemischen Eigenschaften und

Abs. 5.2.3: Elektrochemische Charakterisierung des Zuelektrolyten ohne Separator bis +3,0 V zur Herstellung eines separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs.

5.2.1 UNTERSUCHUNG DER PGEs VS. REINES [EMIM][TFSI] BIS +2,5 V

Um eine Vorstellung der Superkondensatoraktivität der Zellen im Betrieb mit und ohne Separator zu erhalten, erfolgen die ersten elektrochemischen Untersuchungen von PGE1 und PGE2 bis zu einer maximalen Betriebsspannung von +2,5 V. Die untersuchten SCs beinhalten die Zellen SC1 bis SC7 aus Tabelle 11. Abbildungen 30 bis 33 präsentieren die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen (CV, GCD, EIS und CCD) der separatorhaltigen SCs. Im Anschluss zeigen die Abbildungen 34 bis 37 die Ergebnisse der separatorfreien SCs. Die ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten Zellen sind in Tabelle 12 detailliert zusammengefasst.

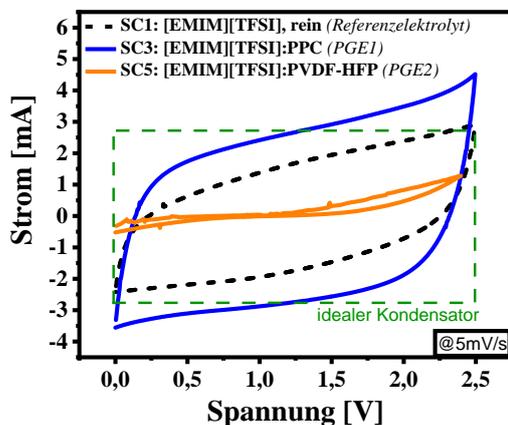


Abbildung 30 CV-Profil @5 mV/s bis +2,5 V der untersuchten Zellen, getestet mit Separator, zeigen einen quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf von SC1 und SC3 auf und belegen ein fast „ideales Kondensator“-Verhalten. SC5 zeigt keine Umladung der Doppelschicht.

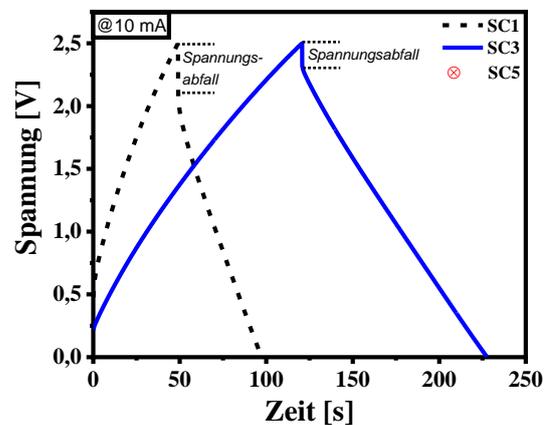


Abbildung 31 GCD-Profil @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet mit Separator, demonstrieren ein verbessertes Lade-/Entladeverhalten von PGE1 (SC3) mit geringerem Spannungsabfall im Vergleich zu reinem [EMIM][TFSI] (SC1).

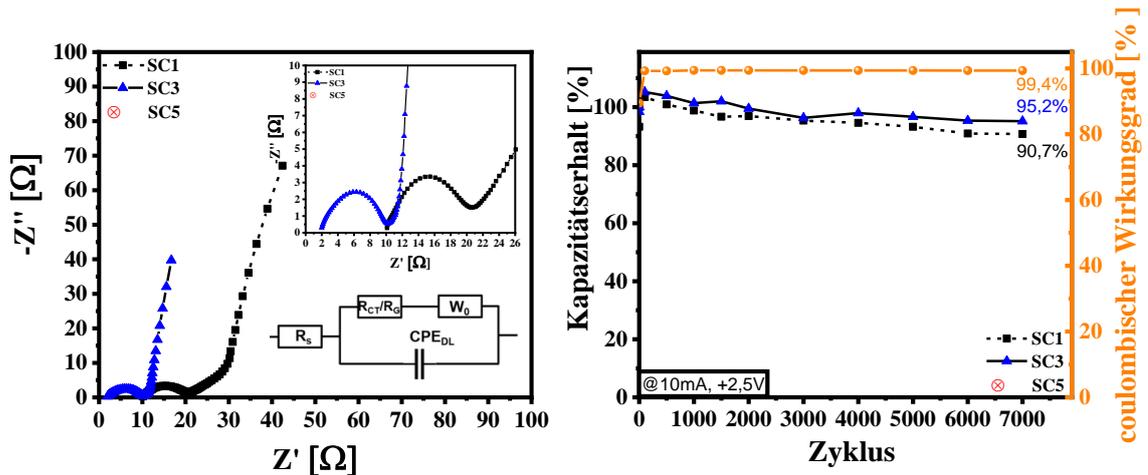


Abbildung 32 Nyquist-Diagramm und das passende Ersatzschaltbild der untersuchten Zellen, getestet mit Separator, zeigen, dass der allgemein innere Zellwiderstand mit PGE1 (SC3) abnimmt im Vergleich zu reinem [EMIM][TFSI] (SC1), basierend geringerem Serienwiderstand und geringerem R_{ct}/R_g -Wert.

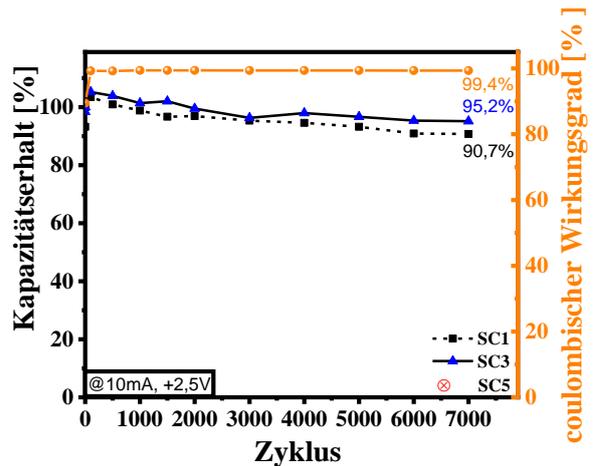


Abbildung 33 Kapazitätserhalt @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet mit Separator, aus den CCD Daten nach 7000 Zyklen, belegen einen höheren Kapazitätserhalt von PGE1 (SC3) mit einer Restkapazität von 423 mF im Vergleich zu reinem [EMIM][TFSI] (SC1) mit einer Restkapazität von 188 mF. Der coulombische Wirkungsgrad (rechte y-Achse) beider Zellen ergeben einen hohen Wert von 99,4 %, was auf einen funktionsfähigen symmetrischen Lade-/Entladevorgang hindeutet.

Für die elektrochemische Untersuchung mit Separatoren sind SC1 mit reinem [EMIM][TFSI], SC3 mit PGE1 und SC5 mit PGE2 verglichen worden. Zu Beginn ist der erste Blick auf das CV-Profil von Zelle SC5 (Abbildung 30) zu werfen. Überraschenderweise zeigt SC5 kein typisches EDLC-Verhalten auf. Deswegen wurden die Messungen mit neuen Zellen wiederholt, um zufällige Fehler bei der Knopfzellenpräparation auszuschließen. Die Ergebnisse zeigten einen ähnlichen Verlauf. Es sind im Vergleich zu SC1 und SC3 im gesamten Spannungsbereich deutlich geringere Ströme von -0,52 mA bis +1,28 mA gemessen worden. Während der Präparation ist optisch zu beobachten gewesen, dass der schnell festwerdende PGE2 bei Raumtemperatur einen mangelnden Grenzflächenkontakt zwischen den Elektroden und dem Separator verursacht und von den jeweiligen Oberflächen leicht abzulösen ist. Deswegen ist die Nutzung von PGE2 mit nicht aktivem Separator bei Raumtemperatur nicht empfehlenswert. Aufgrund dieser Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, dass die dünne Separatorfolie aus Polypropylen eine Art Barriere in der Zelle darstellt. Möglich sind auch durch die schlechte Kontaktierung des PGEs zufällig entstandene Luftschichten zwischen den einzelnen Komponenten. Damit könnte die Durchlässigkeit der Elektrolyt-Ionen ([EMIM]⁺, [TFSI]⁻) an der Elektrode deutlich verringert werden. Das verhindert die

vollständige und schnelle Umladung der elektrochemischen Doppelschicht an den Elektrodengrenzflächen. Es ist nicht auszuschließen, dass die Elektrolyt-Ionen lediglich an der Separator-Grenzfläche adsorbieren bzw. desorbieren und so einen noch merkbaren geringen Stromfluss im CV-Profil verursachen. Weitere Untersuchungen dazu sind nicht durchgeführt worden. PGE2 verflüssigt sich ab 50 °C. Ein Vorschlag um eine bessere Benetzung von PGE2 mit den Komponenten in der Knopfzelle zu gewährleisten, wäre die Elektrode mit Elektrolyt im Ofen bei konstanten 50 °C benetzen zu lassen oder die präparierte Zelle auf eine Betriebstemperatur von 50 °C zu erwärmen und erst danach zu betreiben. Diese Optimierungsvorschläge und deren Untersuchung sind aus Zeitgründen in dieser Forschungsarbeit nicht realisiert worden, weshalb PGE2 für den separatorhaltigen Betrieb von Knopfzellen bei Raumtemperatur kaum zu bevorzugen ist. Auch für die nachfolgenden Messungen mit Separator (GCD, EIS, CCD) ist PGE2 nicht weiter berücksichtigt worden.

Im Gegensatz dazu zeigen die Zellen SC1 und SC3 anhand der CV-(Abbildung 30), GCD- (Abbildung 31) und EIS-Profile (Abbildung 32) erwartungsgemäß ein charakteristisches EDLC-Verhalten mit eindeutiger Zuordnung des kapazitiven, nicht-faradayschen Energiespeichermechanismus. Zum Beispiel zeigen beide CV-Profile von SC1 und SC3 (Abbildung 30) keine derartigen Redoxpeaks und auch keine starken Abweichungen des Stromverlaufes auf, weshalb faradaysche Energiespeichermechanismen auszuschließen sind. Interessanterweise zeigt SC3 mit PGE1 im Vergleich zur Referenz SC1 mit [EMIM][TFSI] eine breitere CV-Kurve, die mit höherer Stromantwort gemessen worden ist (+4,53 mA bei SC3 und +2,92 mA bei SC1 @+2,5 V). Damit deutet PGE1 auf eine höhere Ladungsansammlung bzw. Ladungsspeicherfähigkeit der Elektrolyt-Ionen im PPC-Polymernetzwerk hin. Dies bestätigt sich in den GCD-Profilen (Abbildung 31), wo SC3 im Vergleich zu SC1 ein verbessertes Lade-/Entladeverhalten demonstriert und eine mehr als doppelte so hohe Entladezeit erreicht (107 s für SC3 und 48,3 s für SC1). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass neben dem Vorteil des leckagefreien Betriebs von SC3, eine deutlich höhere Kapazität vorliegt. Die ermittelte Doppelschichtkapazität @10 mA von SC3 ist mit 428 mF doppelt so hoch wie SC1 mit 193 mF.

Des Weiteren ist anhand der GCD-Profile zu beobachten, dass der Spannungsabfall von SC3 mit +0,22 V um die Hälfte geringer ist als SC1 mit +0,48 V. Basierend auf einem erhöhten inneren

Zellwiderstand von SC1 kann zum Beispiel eine zunehmende Porensättigung des Elektrodenmaterials durch [EMIM][TFSI] solche Spannungsabfälle zu Beginn der GCD verursachen. Da die handelsübliche Elektrode mehrere unterschiedliche Porengrößenbereiche enthält, können die Größe und Konzentration der Elektrolyt-Ionen und die Benetzung der Poren entscheidend für die Leistung des Kondensators sein [32]. In diesem Fall können größere Elektrolyt-Ionen kleinere Poren des porösen Aktivmaterials blockieren und stehen deshalb für die Ladungsansammlung kaum mehr zur Verfügung. Die Folge ist eine erhöhte Wahrscheinlichkeit einer beginnenden Degradation der Zellkapazität. Nach Bewertung der GCD- und CCD-Ergebnisse (Abbildung 33) könnte PGE1 basierend auf dieser Hypothese die Wahrscheinlichkeit einer hohen Porensättigung des Elektrodenmaterials reduzieren, möglicherweise durch eine bessere Umverteilung der IL-Ionen im Polymernetzwerk im Vergleich zu reiner, konzentrierter IL ohne Wirtspolymer. Zudem ist davon auszugehen, dass das PPC-Polymernetzwerk die Diffusionswege der Elektrolyt-Ionen für eine schnelle Umladung der elektrochemischen Doppelschicht in der Zelle nicht negativ beeinträchtigt. Im Gegenteil, SC3 mit PGE1 erreicht im Vergleich SC1 mit reinem IL eine bessere Superkondensatorleistung und bestätigt eine geringere Degradation der Zellkapazität nach 7000 Zyklen. SC3 weist eine Restkapazität von 423 mF (95,2 % Kapazitätserhalt) auf, während SC1 eine Restkapazität von 188 mF (90,7 % Kapazitätserhalt) erreicht. Dabei ist zu beachten, dass die 100 %ige Anfangskapazität der Zellen im 2. CCD-Zyklus (207,2 mF für SC1 und 444,4 mF für SC3) höher ist als die Kapazitätsberechnung aus den GCD-Kurven (193 mF für SC1 und 428 mF für SC3). Bei beiden SC-Zellen ist eine anfängliche Erhöhung der Kapazität zu Beginn der ersten 300 Zyklen zu beobachten. Der coulombische Wirkungsgrad in den ersten Zyklen beider Zellen ergeben ca. 89,5 %, was das Verhältnis der Entladekapazität mit der Ladekapazität pro Zyklus bestimmt ($C_{\text{Entladung}}/C_{\text{Ladung}}$). Mit 10,5 % Abweichung deuten die Zellen auf eine geringfügig unsymmetrischen Lade-/Entladevorgang der Anode und Kathode hin. Das lässt sich dadurch erklären, dass einige aktive Stellen im dicken Elektrodenmaterial in den ersten elektrochemischen Messungen (CV und GCD) noch nicht vollständig an beiden Elektroden benetzt sind und Zeit benötigen, um komplett zur Verfügung zu stehen (Aktivierungswirkung der Elektroden). Zum Beispiel besitzt die handelsübliche Elektrode eine Aktivmaterial-Schichtdicke von ca. 130 μm , die von den Elektrolyt-Ionen zunächst besetzt werden müssen. Nachdem die Aktivierungswirkung der Elektroden nach mehrmaligen Zyklen beendet ist, beginnt die Sättigung bzw. Stabilisierung der Gesamtkapazität, die mit einem coulombischen Wirkungsgrad von 99,4 %

zu bestätigen ist. Nach ca. 1000 Zyklen folgt eine geringfügige Degradation der Kapazität beider Zellen mit gleichbleibendem coulombischen Wirkungsgrad. Die Suche nach dem genauen Grund für die Degradation ist nicht erfolgt. Lediglich Abbildung 14 kann eine Vorstellung wahrscheinlicher Degradationspfade und Ausfallmechanismen der Zellen geben.

Die EIS-Profile (Abbildung 32) der Zellen zeigen einen nahezu charakteristisches Nyquist-Diagramm eines realen EDLCs mit dem zugehörigen Schaltbild, wie in Abbildung 16. Interessanterweise bestätigen die Nyquist-Diagramme, dass der gesamte innere Zellwiderstand von PGE1 im Vergleich zu reinem IL deutlich abnimmt. Der Serienwiderstand R_S ist bei SC3 mit 2Ω deutlich geringer als bei SC1 mit $10,1 \Omega$. Dieser Widerstand ist dem Kontaktwiderstand am Stromkollektor (incl. Kontaktierungskabel) zuzuordnen. Das bedeutet, ein Elektrolytfilm aus reinem [EMIM][TFSI], welcher das Elektrodenmaterial mit Stromkollektor umhüllt, verringert die Gesamtleitfähigkeit der Zelle im Vergleich zum polymerbasierten PGE1. Das PPC-Polymernetzwerk mit [EMIM][TFSI] scheint leitfähiger zu sein, als reines [EMIM][TFSI]. Dadurch ist denkbar, dass die Diffusionswege der Elektrolyt-Ionen im Wirtspolymer verkürzt sind und somit die Gesamtleistung der Zelle erhöhen. Betrachtet man die Halbkreise im Hochfrequenzbereich beider Zellen so kann der Widerstand auf die Ladungsübertragung von Elektronen oder die Grenzflächenimpedanz zurückgeführt werden. Da es sich bei beiden Zellen um reale EDLCs handelt (bestätigt durch CV und GCD), ist eine Ladungsübertragung in den Zellen normalerweise unwahrscheinlich. Weswegen überwiegend die Grenzflächenimpedanz R_G im Halbkreisbereich dominieren sollte. Jedoch kann die Ladungsübertragungsimpedanz R_{CT} nicht vollständig ausgeschlossen werden. Da es keine detaillierten Informationen über die handelsübliche Elektrode gibt (z. B. Substratvorbehandlung, mögliche Zwischenschichten, Aktivmaterial-Bestandteile), sind pseudokapazitative Effekte mit Ladungsübertragung (z.B. ausgelöst durch funktionelle Gruppen oder Dotierstoffe am Elektrodenmaterial) durchaus vorstellbar. Auch wenn diese den Kurvenverlauf von CV und GCD nicht merkbar beeinflussen. Außerdem unterscheiden sich die Werte beider Zellen, obwohl R_G zwischen Stromkollektor und Elektrodenmaterial (mit Verschiebung von R_S) gleichbleiben müsste. Für SC3 ist der R_{CT}/R_G -Wert von $8,2 \Omega$ etwas geringer als $10,1 \Omega$ für SC1. Was die Vermutung bekräftigt, dass beide Impedanzen R_G und R_{CT} im Halbkreisbereich in unterschiedlichen Verhältnissen Einfluss auf den Zellwiderstand nehmen. Anhand dieser Ergebnisse sind die vorherigen Arbeiten am DLR [29; 30]

zu bestätigen. PGE1 kann eine bevorzugtere Infiltration der Elektrolyt-Ionen in den dreidimensionalen porösen Elektrodenkörper, erkennbar durch höhere Entladezeiten, bewirken und so eine bessere Benetzung der Elektroden ermöglichen [29].

Letztendlich sind beide Elektrolyte mit [EMIM][TFSI], ob in Reinform oder als PGE eingebettet in PPC für leistungsstarke SCs im Betrieb mit Separator geeignet. Dennoch zeigt die leckagefreie PGE1-Variante ein bevorzugteres Leistungsverhalten als reines, flüssiges [EMIM][TFSI]. Die Zelle mit PGE1 erreicht eine spezifische Zellkapazität von 13,9 F/g, eine Energiedichte von 12,1 Wh/kg und eine Zyklenstabilität von 95,2 % nach 7000 Zyklen. Nach Anwendung von Formel 10 ergibt die spezifische Kapazität einer handelsüblichen Elektrode mit PGE1 55,6 F/g. Damit ordnet sich die leckagefreie Zelle nahe der Größenordnung der von Park et al. [35] untersuchten CNTs auf Kohlenstoffpapier mit [EMIM][TFSI] in Adiponitril bei +2,5 V in Tabelle 3 ein. Die veröffentlichten Daten in der Literatur über PPC-Elektrolyte, sind weit unter der Größenordnung der in dieser Forschungsarbeit erreichten elektrochemischen Leistung von PGE1.

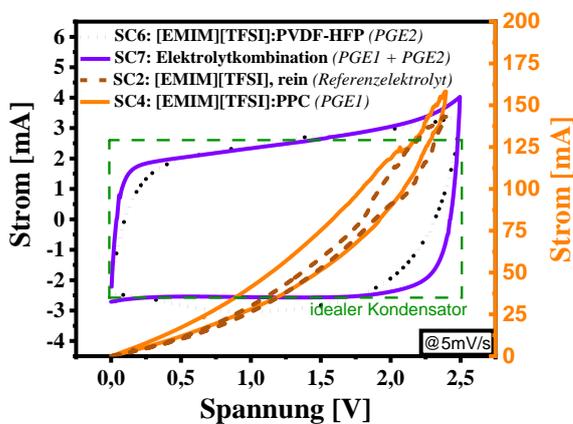


Abbildung 34 CV-Profil @5 mV/s bis +2,5 V der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator, zeigen einen quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf von SC6 und SC7 mit hoher Ladungsspeicherfähigkeit auf und belegen ein nahezu „ideales Kondensator“-Verhalten im separatorfreien Betrieb. SC2 und SC4 erzeugen einen Kurzschluss mit vielfach höherer Stromantwort über +100 mA (rechte y-Achse), weswegen ein separatorfreier Betrieb dieser Elektrolyte nicht möglich ist.

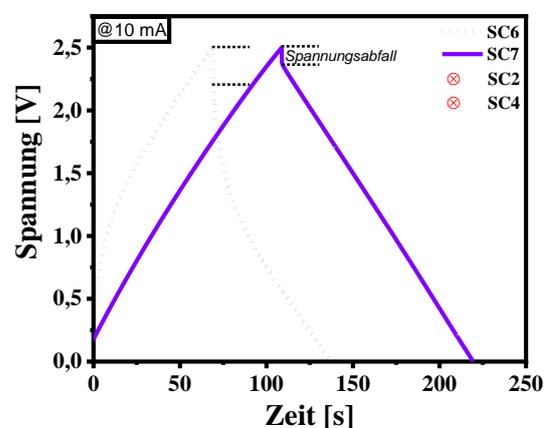


Abbildung 35 GCD-Profil @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator, demonstrieren bei Kombination von PGE1 und PGE2 (SC7) ein bevorzugteres Lade-/Entladeverhalten mit dem geringsten Spannungsabfall von +0,12 V vorliegt. Damit zeigt SC7 die beste elektrochemische Leistung im separatorfreien Betrieb und stellt den Zielelektrolyten dar. SC6 zeigt mit der niedrigsten Entladezeit und dem höchsten Spannungsabfall die schlechteste Superkondensatorleistung.

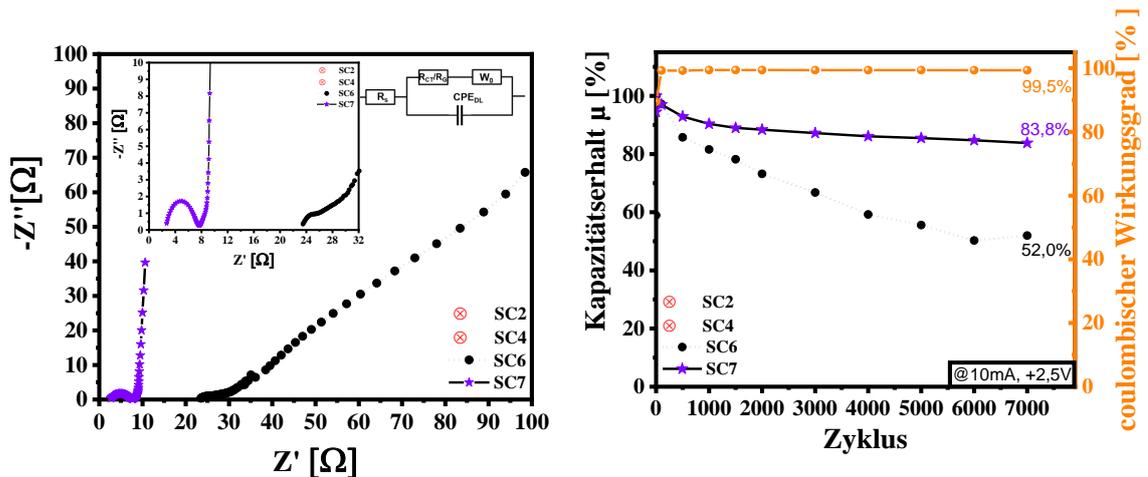


Abbildung 36 Nyquist-Diagramm und das passende Ersatzschaltbild der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator, zeigen, dass der innere Zellwiderstand bei Kombination von PGE1 und PGE2 (SC7) am geringsten ist, im Vergleich zu SC6 und sogar SC3 im separatorhaltigen Betrieb (Abbildung 33). Damit besitzt SC7 die höchste Gesamtleitfähigkeit im Vergleich zu allen anderen funktionsfähigen Zellen. Das Nyquist-Profil von SC6 wirkt untypisch für reale EDLCs, da die Zelle eine zu hohe Gesamtimpedanz aufweist. In diesem Fall sollte die maximale Spannungsamplitude erhöht werden, um ein typisches Nyquist-Profil von realen EDLCs mit dem passenden Ersatzschaltbild zu erhalten.

Abbildung 37 Kapazitätserhalt @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen, getestet ohne Separator, aus den CCD Daten nach 7000 Zyklen, belegen eine höhere Zyklenstabilität von SC7 bei Kombination von PGE1 und PGE2 mit einer Restkapazität von 392,8 mF im Gegensatz zum einzelnen PGE2 (SC6) mit einer Restkapazität von 74,4 mF. Der coulombische Wirkungsgrad (rechte y-Achse) beider Zellen ergeben einen hohen Wert von 99,5 %, was auf einen funktionsfähigen symmetrischen Lade-/Entladevorgang hindeutet.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Knopfzellen-Tests mit den zugehörigen Elektrolyten ohne Separator erläutert. Dabei liegt der besondere Fokus auf Zelle SC7, die der Idee in Abbildung 10 Abschnitt 3.3.3 entspricht. Für die elektrochemische Untersuchung ohne Separatoren sind SC2 mit reinem IL, SC4 mit PGE1, SC6 mit PGE2 und SC7 in Kombination von PGE1 und PGE2 verglichen worden. Zunächst sind die CV-Profile (Abbildung 34) der Zellen SC2 und SC4 zu betrachten (orangene, rechte y-Achse). Die Stromverläufe steigen stark exponentiell an und erreichen einen vielfach höheren Strombereich (+100 bis +150 mA) als in einer funktionsfähigen Knopfzelle zu erwarten gewesen ist (-5 bis +5 mA). Die hohe Stromantwort ist mit einem deutlichen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit verbunden. Diese Tatsache kann mit einem Kurzschluss, ausgelöst durch die gegenseitige Berührung von Anode und Kathode, begründet werden. Für Zelle SC2 und SC4 wird ein Betrieb ohne Separator nicht möglich sein, da offenbar mit diesen Elektrolyten keine

physische Trennung der Elektroden erreicht werden kann. Die Knopfzellenpräparation wurde aus Sicherheitsgründen wiederholt und führte zu ähnlichen Ergebnissen. Für den separatorfreien Betrieb von Knopfzellen sind pures IL und PGE1 damit nicht geeignet und sind für die nachfolgenden Messungen ohne Separator nicht berücksichtigt worden.

Im Gegensatz dazu zeigen die Zellen SC6 und SC7 anhand der CV- (Abbildung 34) und GCD-Profile (Abbildung 35) erwartungsgemäß ein charakteristisches EDLC-Verhalten mit eindeutiger Zuordnung des kapazitivem, nicht-faradayschem Energiespeichermechanismus. SC6 und SC7 zeigen ähnlich breite CV-Kurven mit hoher Stromantwort (+3,41 mA bei SC6 und +4,03 mA bei SC7 @+2,5 V). Anders als in den Ergebnissen mit nicht aktiven Separatoren zuvor (SC3), zeigen beide CV-Profile von SC6 und SC7 ohne Separator (Abbildung 34) eine deutlich bessere Annäherung an das ideale, rechteckige Kondensator-Verhalten. Die CVs sind auf den ersten Blick geringer verkippt und verlaufen zumindest bei SC7 geradliniger, was auf eine vollständige Ausnutzung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität der Zelle mit geringem Zellwiderstand hindeutet. Dies bestätigt sich in den GCD-Profilen (Abbildung 35), wo SC7 ein bevorzugteres Lade-/Entladeverhalten demonstriert und die längste gemessene Entladezeit vorweist (110,7 s für SC7). Sogar eine Steigerung im Vergleich zur besten Zelle SC3 im separatorhaltigen Betrieb ist erreicht worden (3,7 s längere Entladezeit als SC3). Daraus lässt sich ableiten, dass mit SC7 ein funktionsfähigerer leakage- und separatorfreier SC mit hoher Ladungsspeicherfähigkeit vorliegt. Die ermittelte Doppelschichtkapazität @10 mA von SC7 ist mit 443 mF, die höchste gemessene Kapazität von allen funktionsfähigen Zellen. Des Weiteren ist anhand des GCD-Profiles von SC7 zu beobachten, dass der Spannungsabfall mit +0,12 V um die Hälfte geringer ist als SC3 mit +0,22 V. Damit zeigt SC7 mit der Elektrolytkombination aus PGE1 und PGE2 eine Reduzierung des inneren Zellwiderstandes im Vergleich zu SC3. Mit der gleichen Hypothese zuvor ist durchaus vorstellbar, dass SC7 während der Präparation eine geringere Wahrscheinlichkeit einer hohen Porensättigung des Elektrodenmaterials bewirken könnte aufgrund einer besseren Verteilung und geringfügigen Mengenvariation von PGE1 in Zelle SC7.

Festes PGE2 in SC6 als einzelner Elektrolyt hingegen zeigt keine so gute Superkondensatorleistung im Vergleich zu den anderen funktionsfähigen Zellen. Das deutet sich im GCD-Profil (Abbildung 35) am verkürzten Lade-/Entladeverhalten mit einer niedrigen

Entladezeit von 21,1 s und am hohen Spannungsabfall von +0,29 V an. In diesem Fall wird vermutet, dass der Spannungsabfall bzw. die Folge eines erhöhten inneren Zellwiderstandes weniger von einer hohen Porensättigung verursacht wird. Naheliegender ist der hohe Einfluss der mangelnden Benetzung bzw. Kontaktierung von festem PGE2 mit möglich entstandenen Luft-Barriere-Schichten zwischen den Elektroden, welche deutlich ausschlaggebender für die Zunahme des Zellwiderstandes und damit die schlechtere Leistung der Zelle sein könnte. Der erhöhte Zellwiderstand bestätigt sich im EIS-Profil von SC6 (Abbildung 36), der für reale EDLCs ein untypisches Verhalten aufweist. Zum Beispiel ist der Serienwiderstand von 23,5 Ω und die Gesamtimpedanz der Zelle zu hoch ($\sim 30 \Omega$), wohingegen der R_{CT}/R_G -Wert mit 1,8 Ω zu niedrig ist. Aufgrund dieser Beobachtung, sollte vermutlich die maximale Spannungsamplitude (eingestellt bei 10 mV) erhöht bzw. angepasst werden, um ein charakteristisches Nyquist-Profil von SC6 für reale EDLCs mit dem geeigneten Ersatzschaltbild zu erhalten [9]. Ansonsten muss das Ersatzschaltbild dem Nyquist-Profil von SC6 mit weiteren „Impedanzverursachern“ angepasst werden. Diese Anpassung war in dieser Forschungsarbeit nicht notwendig gewesen, weil die Auswahl von einzeltem PGE2 als Zielelektrolyt in dieser Forschungsarbeit bereits ausgeschlossen wurde. SC6 erreicht die geringste Doppelschichtkapazität @10 mA von nur 84 mF. Das verdeutlicht sich auch im CCD-Profil (Abbildung 37), wo die Zellkapazität von SC6 nach 7000 Zyklen am stärksten degradiert und ein Kapazitätserhalt von nur 52 % erreicht. Dieses Verhalten kann wieder nur mit der schlechten Benetzung des PGEs begründet werden. Optimierungsvorschläge für die Verbesserung der Leistung von PGE2 ist bereits bei Zelle SC5 oben erläutert worden. Zusätzlich könnte dieser Elektrolyt mit weiteren Additiven (z.B. Redox-Additive wie Kaliumiodid oder höhere Mengen von Weichmachern) ergänzt werden, um die Leistung deutlich zu verbessern [24; 36]. Weitere Informationen aus veröffentlichten Arbeiten für die Optimierung von PVDF-HFP basierenden PGEs sind nicht gefunden worden. Nichtsdestotrotz sind anhand dieser Ergebnisse die Arbeiten von Hor et al. [24; 36] zu bestätigen. Zwar liegt bei einzeltem PGE2 bei dieser Forschungsarbeit ein hoher Optimierungsbedarf vor, dennoch ist dieser PGE bei Raumtemperatur in einer Zelle ohne Separator betreibbar und ermöglicht die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht. Anders als in der Zelle SC5 mit gleichem PGE und mit nicht aktivem Separator.

Des Weiteren bestätigen die Nyquist-Kurven (Abbildung 36) von SC7, dass der innere Zellwiderstand gegenüber allen anderen gemessenen Zellen ein Minimum erreicht. Dabei nähert

sich das Nyquist-Profil von SC7 am deutlichsten dem theoretischen Profil eines realen EDLCs mit dem passenden Ersatzschaltbild in Abbildung 16 an. Der Serienwiderstand ergibt $2,7 \Omega$ und der R_{CT}/R_G -Wert beträgt 5Ω , was eine niedrige Gesamtimpedanz der Zelle verdeutlicht. Auch hier lässt sich, wie bei SC3, schwer beurteilen, welche Impedanzen im Halbkreisbereich Einfluss nehmen. Vorstellbar sind sowohl R_G , als auch R_{CT} in unterschiedlichen hohen Verhältnissen. Weitere Untersuchungen dazu liegen nicht im Umfang dieser Forschungsarbeit. Eine wichtige Feststellung ist, dass die Elektrolytkombination aus PGE1 und PGE2 allgemein die Gesamtleitfähigkeit der Zelle erhöht. Des Weiteren zeigt das CCD-Profil von SC7 (Abbildung 37) eine zufriedenstellende Zyklenstabilität mit einem Kapazitätserhalt von $83,8 \%$ nach 7000 Zyklen (Restkapazität von $392,8 \text{ mF}$). Eine anfängliche Erhöhung der Kapazität in den ersten 100 Zyklen ist nicht zu beobachten, obwohl eine Erhöhung wie in Zelle SC3 zu erwarten gewesen ist (ebenfalls PGE1 als Hauptelektrolyt). Der coulombische Wirkungsgrad in den ersten 10 Zyklen von SC7 ergibt ca. 98% , was auf ein nahezu symmetrischen Lade-/Entladevorgang hindeutet. Die schnellere Aktivierungswirkung der Elektroden in Zelle SC7 (durch besseres Benetzungsverhalten) endet vermutlich bereits während der CV- oder GCD-Messung, weshalb die Degradation der Zellkapazität deutlich früher beginnen kann. Das könnte ein Grund für den geringeren Wert des Kapazitätserhalts um $11,4 \%$ als SC3 im separatorhaltigen Betrieb liefern. Vermutlich nimmt auch die geringfügig variierte Menge mit einer schnelleren Infiltration von PGE1 an der Elektrode in SC7 im Vergleich zu SC3 einen Einfluss auf die Zyklenstabilität der Zelle.

Tabelle 12 Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten SC-Zellen

Zell Nr.	Elektrolyt	$t_{entlade}$ [s]	C [mF]	R_s [Ω]	R_{CT}/R_G [Ω]	$C_{sp.}$ [F/g]	E_G [Wh/kg]	P_G [W/kg]	C- Erhalt [%]	Zyklen [-]
SC1 ^a	[EMIM][TFSI], rein	48,3	193	10,1	10,4	6,3	5,4	406	90,7	7000
SC3 ^a	[EMIM][TFSI]:PPC=1.0	107,0	428	2,0	8,2	13,9	12,1	406	95,2	7000
SC6 ^b	[EMIM][TFSI]:PVDFHFP =1.0+43 Ma-% PC	21,1	84	23,5	1,8	2,8	2,4	406	52,0	7000
SC7^b	Hauptelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PPC=1.0 Separator/Elektrolyt: [EMIM][TFSI]:PVDFHFP =1.0+43 Ma-% PC	110,7	443	2,7	5,0	14,4	12,5	406	83,8	7000

^a Zellen-Betrieb ohne Separator nicht möglich

^b Zellen-Betrieb ohne Separator möglich

Letzten Endes erreicht SC7 aufgrund der verbesserten Benetzung der Elektroden durch PGE1 die höchste Ladungsansammlung der Elektrolyt-Ionen auf der Elektrodengrenzfläche und ermöglicht mit Hilfe von PGE2 den separatorfreien Betrieb, wo ausschließlich aktive Komponenten in der Zelle für die Energiespeicherung agieren. Die Zelle in Kombination PGE1 und PGE2 erreicht eine spezifische Zellkapazität von 14,4 F/g, eine Energiedichte von 12,5 Wh/kg und eine Leistungsdichte von 406 W/kg. Nach Anwendung von Formel 10 ergibt die spezifische Kapazität einer handelsüblichen Elektrode mit PGE-Kombination 57,6 F/g. Damit ist die beste Superkondensatorleistung aller getesteten Zellen, entsprechend der Idee aus Abbildung 10 festzustellen, wo sich die Auswahl des Zielelektrolyten auf PGE1 kombiniert mit PGE2 endgültig begrenzt. Hinzufügend ordnet sich die leckage und separatorfreie Zelle, getestet bei +2,5 V, nahe der Größenordnung der von Hor et al. [24] untersuchten Zellen mit ähnlichem Aufbau in Tabelle 3 ein. Hor et al. charakterisierten in CR2032-Knopfzellen, handelsübliche Elektroden bestehend aus AK auf Grafitfolie mit dem PGE [EMIM][TFSI] in PVDF-HFP bei +2,75 V. Dabei bestätigen die Ergebnisse in dieser Forschungsarbeit, dass SC7 eine Halbierung des inneren Zellwiderstandes im Vergleich zu den Zellen von Hor et al. erreicht (8Ω bei SC7; $\sim 18 \Omega$ Zelle 3 bei Hor).

5.2.2 EINFLUSS VON PROPYLENCARBONAT AUF DIE EIGENSCHAFTEN VON PGEs

In diesem Abschnitt ist der Weichmacher PC in die hergestellten PGEs eingearbeitet und charakterisiert worden. Das Prinzip der Zugabe von Weichmachern in Elektrolytsystemen besteht unter anderem darin, die Ionenmobilität von PGEs zu optimieren (vgl. Abschnitt 3.3.1). PC ist als etablierter Weichmacher aufgrund der hohen Löslichkeit in PPC und PVDF-HFP in dieser Forschungsarbeit ausgewählt worden. Dabei liegt der Fokus darauf, den Einfluss von PC als Elektrolyt-Additiv auf die elektrochemischen Eigenschaften der hergestellten PGEs zu untersuchen. PGE1 und PGE2 mit den bevorzugteren elektrochemischen Eigenschaften der gemessenen Knopfzellen sind für die fortführenden Untersuchungen ausgewählt worden. Die untersuchten SCs und die zugehörigen PGEs beinhalten die Zellen SC3, SC6, SC8 und SC9 aus Tabelle 11. Dabei beinhalten die Zellen den Elektrolyten PGE1, ohne (SC3) und mit PC-Anteil (SC8) und den Elektrolyten PGE2, ohne (SC9) und mit PC-Anteil (SC6). Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen (CV, GCD und EIS) der SCs sind in den Abbildungen 38 bis 40 dargestellt. Die ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten Elektrolyte sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

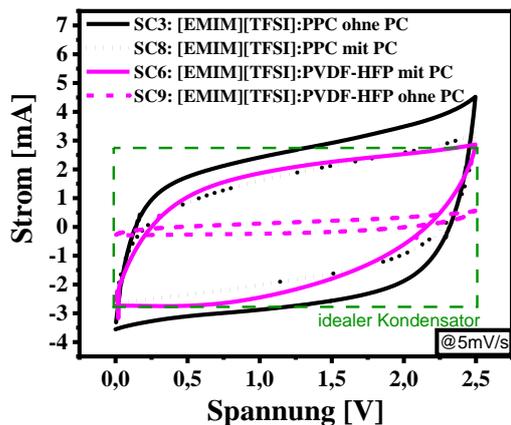


Abbildung 38 CV-Profilе @5 mV/s bis +2,5 V der untersuchten Zellen basierend auf PGE1 und PGE2 mit und ohne PC-Anteil, zeigen einen quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf für alle gemessenen Zellen auf, mit nahezu „idealem Kondensator“-Verhalten. Diese belegen, dass eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von PGE2 (SC6) durch den Einfluss von PC erfolgt. Andersum ist für PGE1 mit PC (SC8) keine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zu SC3 erreicht worden.

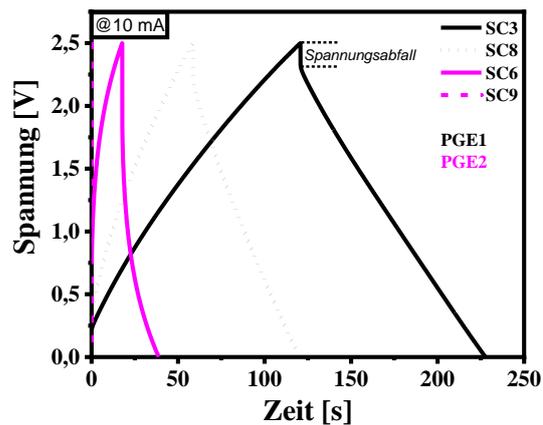


Abbildung 39 GCD-Profilе @10 mA Ladestrom der untersuchten Zellen basierend auf PGE1 und PGE2 mit und ohne PC-Anteil, demonstrieren ein verbessertes Lade-/Entladeverhalten von PGE2 (SC6) durch den Einfluss von PC. Andersum bewirkt PG1 mit PC (SC8) ein verschlechtertes Lade-/Entladeverhalten im Vergleich zu SC3 auf.

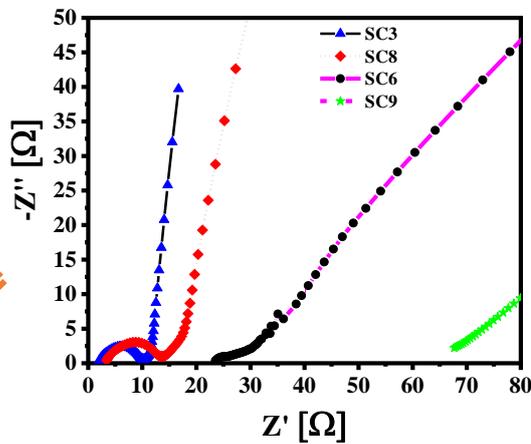
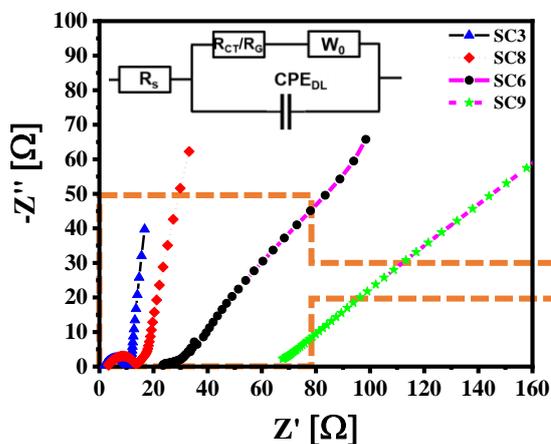


Abbildung 40 Nyquist-Diagramm der untersuchten Zellen basierend auf PGE1 und PGE2 mit und ohne PC-Anteil, zeigen, dass der innere Zellwiderstand von PGE1 ohne PC (SC3) geringer ist als PGE1 mit PC (SC8). SC3 erreicht dementsprechend die höchste Gesamtleitfähigkeit im Vergleich der getesteten Zellen. Andersum verringert sich der innere Zellwiderstand von PGE2 mit PC (SC6) im Gegensatz zu PGE2 ohne PC (SC9). Dabei wirken die Nyquist-Profil von SC6 und SC7 untypisch für reale EDLCs, da die Zellen insgesamt eine zu hohe Gesamtimpedanz aufweisen. In diesem Fall sollten die Messparameter, sowie das Ersatzschaltbild angepasst werden.

Im CV (Abbildung 38) zeigen alle gemessenen Zellen einen quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf. Die erste wichtige Feststellung ist, dass ein pseudokapazitiver Anteil ausgelöst durch die Elektrolyte oder durch die handelsüblichen Elektroden anhand der CV-Profile nicht erkennbar sind. Das bedeutet es liegt ein kapazitiver, nicht faradayscher Energiespeichermechanismus vor. Zuerst werden die PVDF-HFP-Varianten von PGE2 betrachtet (SC6 und SC9). Erwartungsgemäß ist eine Verbesserung der elektrochemischen Leistung durch den Einfluss von PC zu beobachten. Die Ladungsmenge zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht erhöht sich signifikant mit dem Vorhandensein von PC. Deshalb ist eine deutlich höhere Stromantwort in den CV-Profilen zu beobachten und damit höhere Kapazitätswerte für SC6 zu erwarten (+2,87 mA bei SC6 und +0,56 mA bei SC9 @+2,5 V). Dies bestätigt sich in den GCD-Kurven (Abbildung 39), wo SC6 eine Kapazität von 84,4 mF erreicht, im Gegensatz zu SC9 mit einer minimalen Kapazität von 0,8 mF. Dabei ist zu erwähnen, dass während der Messung von SC9 beobachtet wurde, dass ein funktionsfähiges Lade-/Entladeverhalten bei Entladeströmen von +2 bis +10 mA der Zelle schwer realisierbar war (Entladezeiten von 7 s bis 0,2 s). Aus Sicherheitsgründen wurde die Knopfzellenpräparation wiederholt und führte zu ähnlichen Ergebnissen. Zusätzlich ist beobachtet worden, dass PGE2 ohne PC-Anteil, deutlich härter und unflexibler in der Handhabung ist und vermutlich eine noch schlechtere Kontaktierung an den Elektroden verursachen könnte. Das äußert sich allgemein in der Gesamtleistung von SC9. Hinzufügend ist die Degradation der Zellkapazität dieser Zelle bereits in der ersten CV-Messungen beobachtet worden, da der Strombereich von SC9 nach jedem CV-Zyklus deutlich abnahm (bei +2,5 V: 0,69 mA im 1. CV-Zyklus; 0,56 mA im 3. CV-Zyklus). Aus diesem Grund war Zelle SC9 nur kurzfristig funktionsfähig und nach der letzten GCD-Messung bei 10 mA bereits unbrauchbar. SC9 kann zwar die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht an der Elektrode ermöglichen (bestätigt durch das CV), aber die Ladungsspeicherfähigkeit dieser Zelle ist deutlich niedriger im Vergleich zu SC6. Die maximale Stromantwort für SC9 im CV-Profil liegt unter 0,7 mA und ein zu hoher Entladestrom in der GCD-Messung kann die Funktionsfähigkeit der Zelle merkbar negativ beeinträchtigen. Für die durchgeführte GCD an SC9 bedeutet das, dass der Entladestrom im Bereich von +2 bis +10 mA zu hoch gewählt ist und angepasst werden sollte (unter 2 mA). Diese Anpassung ist nicht durchgeführt worden, weil die darauffolgende Vergleichbarkeit zwischen SC6 und SC9 bei unterschiedlichen Ladeströmen kaum noch möglich wäre. Eine GCD-Messung für SC6 bei unter 2 mA sorgt für zu lange Lade-/Entladevorgänge und bewirkt für diese Arbeit keine

wichtige wissenschaftliche Erkenntnis. Die GCD-Messung ist für die Feststellung ausreichend, dass PGE2 mit PC-Anteil (SC6) eine bevorzugtere elektrochemische Eigenschaft aufweist als ohne PC-Anteil (SC9). Dies bestätigt sich auch im Nyquist-Diagramm (Abbildung 40), wo zum Beispiel SC6 im Vergleich zu SC9 einen deutlich geringeren Serienwiderstand (R_s mit $23,5 \Omega$ für SC6 und $67,7 \Omega$ für SC8) und allgemein einen niedrigeren Innenwiderstand der Zelle vorweist (max. 30Ω für SC6 und 70Ω für SC9). Hinzufügend ist zu erwähnen, dass die Gesamtimpedanz beider Zellen SC6 und SC9 allgemein zu hoch ist, weshalb die EIS-Profile untypisch wirken für reale EDLCs mit dem zugeordneten Ersatzschaltbild. In diesem Fall sollte auch eine Anpassung der Messparameter (maximale Spannungsamplitude) und des Ersatzschaltbildes durchgeführt werden, die jedoch für den Zweck dieser Untersuchung nicht notwendig gewesen ist. Letztendlich könnte die Theorie aus 3.3.1 die richtige Begründung für den positiven Einfluss von PC liefern. PVDF-HFP als Wirtspolymer für PGEs ist teilkristallin [72] und kann mit dieser Eigenschaft die Ionenmobilität von [EMIM][TFSI] zum Teil negativ beeinträchtigen (siehe SC9). Die Zugabe von Weichmachern jedoch bewirkt eine Erhöhung von amorphen Regionen im verbundenen, teilkristallinen Polymernetzwerk und bietet so schnellere Ionenleitwege für die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht [31]. Damit ist Zelle SC6 mit mehr verfügbaren Ionen und zunehmend amorpher Regionen durch PC leitfähiger. Zusätzlich ist die Erhöhung der Flexibilität bzw. Verformbarkeit von PGE2 mit PC beobachtet worden, was auch die Kontaktierung an der Elektrodenoberfläche positiv beeinflussen könnte. Das führt schließlich zur Erhöhung der elektrochemischen Eigenschaft von PGE2. Aus diesem Grund ist PGE2 mit PC für fortführende Untersuchungen ausgewählt worden.

Im Gegensatz dazu ist ein umgekehrtes Verhalten der PPC-Varianten von PGE1 festzustellen (SC3 und SC8). Anhand der CV- (Abbildung 38), GCD- (Abbildung 39) und EIS-Profile (Abbildung 40) bewirkt der Einfluss von PC als Elektrolyt-Additiv in diesem Elektrolytssystem zur Verminderung der elektrochemischen Leistung des SCs. Zum Beispiel ist aufgrund der breiteren CV-Kurve von SC3 (Abbildung 38), eine höhere Ladungsspeicherfähigkeit von PGE1 ohne PC gemessen worden ($+4,53 \text{ mA}$ bei SC3 und $+3,27 \text{ mA}$ bei SC8 @ $+2,5 \text{ V}$). Somit ist die Doppelschichtkapazität und die Gesamtleistung des SCs höher. SC3 erreicht eine Kapazität von 428 mF , im Gegensatz zu SC8 mit nahezu der halben Kapazität von $245,6 \text{ mF}$. Zudem erhöht sich der Spannungsabfall im GCD-Profil (Abbildung 39) mit dem Einfluss von PC ($+0,22 \text{ V}$ für SC3 und $+0,32 \text{ V}$ für SC8). Dies könnte mit der höheren Menge an Ionen im gelartigen PGE und wiederum

mit der erhöhten Wahrscheinlichkeit einer hohen Porensättigung begründet werden. Letztendlich macht sich die Erhöhung der Gesamtimpedanz der Zelle bemerkbar, welche im Nyquist-Diagramm (Abbildung 40) zu sehen ist. SC8 erreicht einen Serienwiderstand von 3,4 Ω und ein R_{CT}/R_G -Wert von 12,2 Ω , wo im Gegensatz bei SC3 ohne PC niedrigere Werte ermittelt worden sind (R_s 2 Ω ; R_{CT}/R_G -Wert 8,2 Ω). Eine genaue Begründung für dieses Verhalten ist schwer zu finden. Sicher ist, dass PPC als Wirtspolymer für PGEs im Gegensatz zu PVDF-HFP bereits eine amorphes Netzwerk bildet [26] und somit eine hohe Ionenmobilität des Elektrolyten auch ohne Weichmacher besitzt. Damit bewirkt die Zugabe von PC mit der Erhöhung an amorphen Regionen keine wirkliche Verbesserung im PGE. Außerdem ist kein signifikanter Unterschied bei der Synthese von PGE1 mit PC zu ohne PC beobachtet worden (z. B. Erhöhung des gelartigen Zustands oder bessere Handhabung). Weder schnellere Ionenleitwege noch eine bessere Kontaktierung an den Elektroden des PC-haltigen PGEs sind festgestellt worden, obwohl gleichzeitig dieser Elektrolyt theoretisch mehr Ionen zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht zur Verfügung haben sollte. Das führt letztendlich nicht zu erwünschten Erhöhung der Ladungsspeicherfähigkeit der Zelle. Im Gegenteil, die unterschiedlich großen Ionen könnten sich im Lade-/Entladevorgang geringfügig durch mögliche Beeinflussung untereinander in der Zelle behindern. Denkbar ist auch eine bevorzugtere Infiltration der kleineren und schneller diffundierenden PC-Ionen an der Elektrodenoberfläche, die eine zunehmende Porensättigung des Elektrodenmaterials bewirken könnten. Das kann schließlich die Gesamtleistung des SCs verschlechtern. Letztendlich demonstriert SC3 eine bevorzugtere elektrochemische Leistung als SC9 und ist aus diesem Grund für fortführende Untersuchungen ausgewählt worden.

Tabelle 13 Zusammenfassung der ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten SC-Zellen auf die Einflussuntersuchung von Propylencarbonat (PC)

Zell Nr.	Elektrolyt	$t_{entlade}$ [s]	C [mF]	R_s [Ω]	R_{CT}/R_G [Ω]	$C_{sp.}$ [F/g]	E_G [Wh/kg]	P_G [W/kg]
SC3	[EMIM][TFSI]:PPC=1.0	107	428	2	8,2	13,9	12,1	406
SC8	[EMIM][TFSI]:PPC =1.0 + 43 Ma-% PC	61,4	245	3,4	12,2	8,0	6,9	406
SC6	[EMIM][TFSI]: PVDF-HFP = 1.0 + 43 Ma-% PC	21,1	84,4	23,5	1,8	2,8	2,4	406
SC9	[EMIM][TFSI]: PVDF-HFP = 1.0	0,2	0,8	67,7	0,6	0,03	0,02	406

5.2.3 UNTERSUCHUNG DES ZIELELEKTROLYTEN VS. REINES [EMIM][TFSI] BIS +3,0 V

In Abschnitt 5.2.1 erreicht die leakage- und separatorfreie Zelle SC7 (bis +2,5 V) mit der Elektrolytkombination aus PGE1 mit PGE2 (Zielelektrolyt) die bevorzugteste Superkondensatorleistung. In diesem Abschnitt ist die Funktionsfähigkeit einer Knopfzelle mit Zielelektrolyten im 3,0 V Spannungsbereich mittels elektrochemischer Untersuchungen (CV, GCD, EIS und CCD) durchgeführt worden. Die untersuchte Zelle entspricht SC10 in Tabelle 11. Zusätzlich ist für die CCD-Messung die separatorhaltige Zelle SC11 mit purem, flüssigem [EMIM][TFSI] zum Vergleich verwendet worden. Die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen des SCs sind in den Abbildungen 41 bis 44 dargestellt. Die ermittelten Parameter des untersuchten Zielelektrolyten werden in Tabelle 14 und Tabelle 15 zusammengefasst.

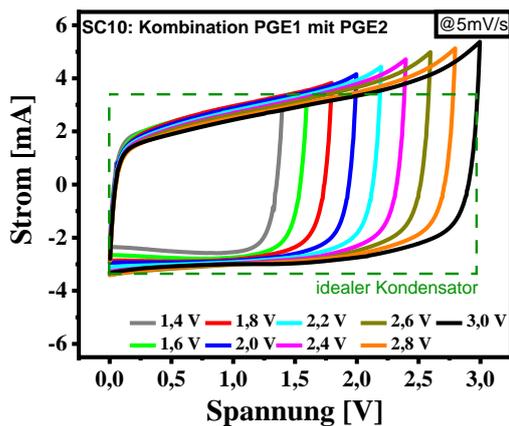


Abbildung 41 CV-Profil @5 mV/s mit variierten Spannungsbereichen zwischen +1,4 V bis +3,0 V der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10, zeigen in allen Spannungsbereichen den quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf mit geringer Abweichung vom „idealen Kondensator“-Verhalten. Das CV liegt im Strombereich von -3,4 mA bis +5,4 mA und belegt für die leakage und separatorfreie Knopfzelle einen funktionsfähigen Betrieb im +3,0 V Spannungsbereich.

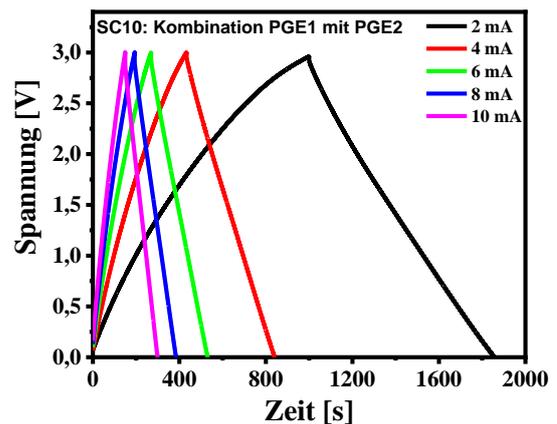


Abbildung 42 GCD-Profil mit variierten Ladeströmen von 2 mA bis 10 mA der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10, belegen bei einer maximalen Betriebsspannung von +3,0 V mit unterschiedlichen Strömen ein funktionsfähiges Lade-/Entladeverhalten mit sehr geringem Spannungsabfall.

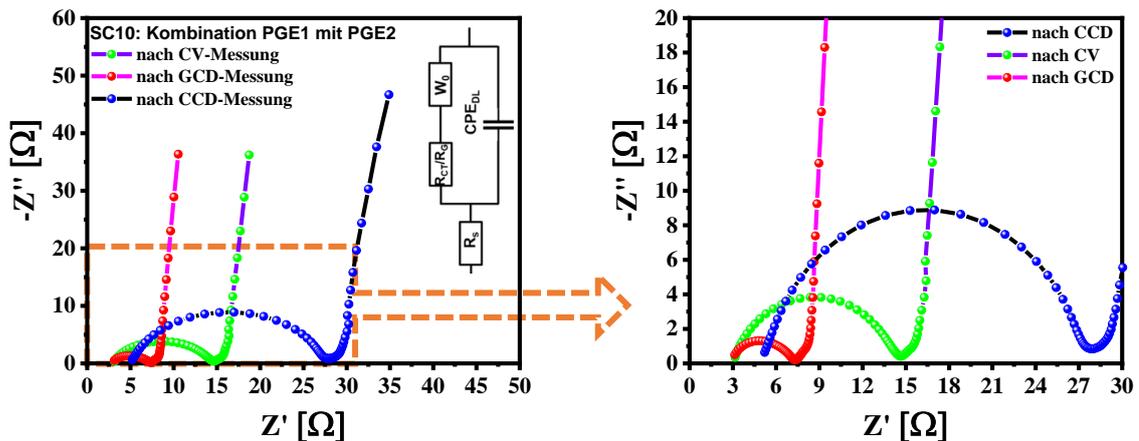


Abbildung 43 Nyquist-Diagramme nach aufeinanderfolgenden Messungen und das passende Ersatzschaltbild der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10, zeigen, dass der innere Zellwiderstand nach der CV- und GCD-Messung abnimmt und ein Minimum erreicht. Nach der CCD-Messung (7000 Zyklen) nimmt der innere Zellwiderstand wieder signifikant zu, besonders bemerkbar durch eine Erhöhung des Halbkreises im Hochfrequenzbereich.

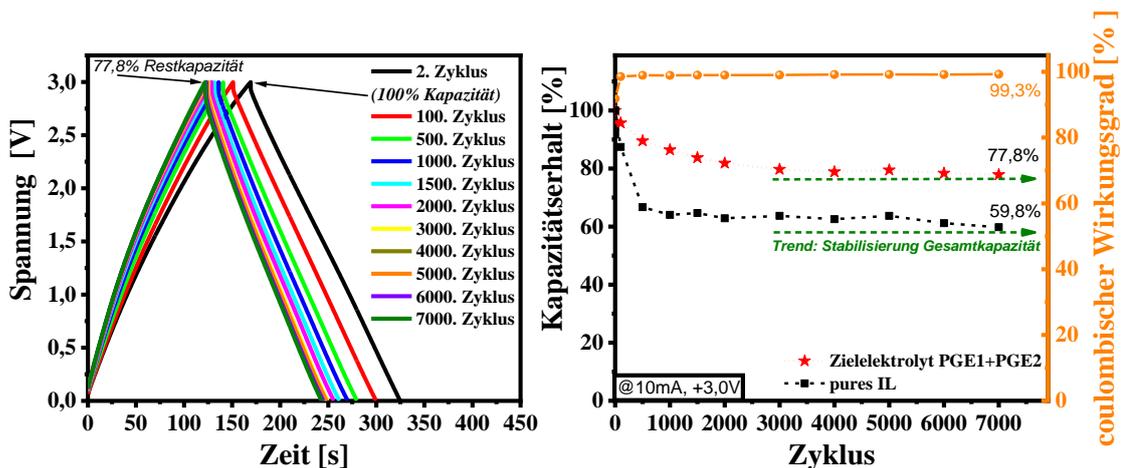


Abbildung 44 CCD-Profil (links) und Kapazitätserhalt (rechts) @10 mA Ladestrom bis max. +3,0 V Betriebsspannung der untersuchten, separatorfreien Zelle SC10, zeigen die Degradation der Kapazitätswerte bis ca. 3000 Zyklen, woraufhin bei fortführender Zyklierung bis 7000 Zyklen die Kapazität nahezu konstant bleibt (Trend einer Stabilisierung der Gesamtkapazität). Das CCD-Profil von SC10 belegt eine akzeptable Zyklenstabilität mit einer Restkapazität von 404 mF. Zum Vergleich dient die separatorhaltige Zelle SC11, welche eine deutlich schlechtere Zyklenstabilität mit einer Restkapazität von 199 mF aufweist.

Abbildung 41 stellt die CV-Profile von SC10 mit dem Zielelektrolyten dar. Um elektrochemische Veränderungen bzw. Abweichungen im Stromverlauf zu erkennen, sind die Spannungsbereiche zwischen +1,4 V bis +3,0 V variiert worden. Unabhängig vom Spannungsbereich bestätigen alle CV-Kurven ein vollständiges EDLC-Verhalten mit genauer Zuordnung des kapazitivem,

nicht-faradayschem Energiespeichermechanismus. Ab +2,0 V sind zunehmend kleine Stromspitzen (Strompeaks) im positiven Strombereich zu beobachten, die vom „idealen Kondensator“-Verhalten geringfügig abweichen. Das Vorhandensein von Strompeaks sollte in der Regel nicht ignoriert werden, da es auf eine beginnende Veränderung des Elektrolyten in der Zelle hindeuten könnte. Ähnlich wie bei etablierten flüssigen Elektrolyten (anorganisch oder organisch) kann bei Überschreitung der Spannungsgrenze eine Zersetzungsreaktion des Elektrolyten ausgelöst werden. Diese irreversible Zersetzung kann die Zellkapazität deutlich verringern oder die Zelle allgemein zerstören (vgl. Abschnitt 3.3.1). Theoretisch erkennt man im CV-Profil solche irreversiblen Reaktionen anhand von deutlichen Stromanstiegen oder im GCD-Profil an hohen Spannungsabfällen oder geringen Entladezeiten. In Anbetracht der CV-Profile von SC10 ist die Abweichung des Stromverlaufes vom „idealen Kondensator“-Verhalten bis +3,0 V als „vernachlässigbar gering“ zu bewerten. Die Stromabweichungen schwanken „nur“ zwischen 1-2 mA, was aus eigener Erfahrung mögliche irreversible Reaktionen in der Zelle eher ausschließt bzw. unbedeutsam macht. Dies bestätigt sich auch im GCD-Profil von SC10 (Abbildung 42), wo hervorragende, funktionsfähige Lade-/Entladeverhalten bei unterschiedlichen Strömen zu sehen sind. Zudem sind sehr geringe Spannungsabfälle an den Dreieckspitzen der Kurven zu erkennen. Es ist der gleiche niedrige Spannungsabfall @10 mA von +0,12 V zu beobachten, wie in SC7 bei +2,5 V Betriebsspannung, was letztlich die Zersetzung des Elektrolyten bei Erhöhung der Betriebsspannung um +0,5 V weiter entkräftet. Dieses Verhalten verdeutlicht die Funktionsfähigkeit des Zielelektrolyten bei hoher Betriebsspannung von +3,0 V, was die Herstellung von Hochspannungs-Superkondensatorzellen möglich macht. In Abhängigkeit des Entladestromes sind laut Theorie unterschiedliche elektrochemische Werte für die Zelle ermittelt worden. Zum Überblick dient Tabelle 14.

Tabelle 14 Reduzierung der Kapazität und Energiedichte in Abhängigkeit des Entladestromes von SC10

Zell Nr.	Strom [mA]	t_{entlade} [s]	C [mF]	$C_{\text{sp.}}$ [F/g]	E_G [Wh/kg]	P_G [W/kg]
SC10	2	856,3	570,9	18,6	23,2	97,5
	4	406,9	542,6	17,7	22,1	194,9
	6	261,6	523,2	17,0	21,3	292,4
	8	191,1	509,6	16,6	20,7	389,8
	10	149,6	498,7	16,2	20,3	487,3

Mit Erhöhung des Entladestromes reduziert sich laut Theorie die Entladezeit. Dementsprechend sinken die Kapazitätswerte und die Energiedichte, wo sich gleichzeitig die Leistungsdichte der Zelle erhöht. Nach Anwendung von Formel 8 ist für SC10 zusammenfassend eine Doppelschichtkapazität von 499 mF@10 mA ermittelt worden.

Die Nyquist-Diagramme (Abbildung 43) zeigen unterschiedliche Impedanzwerte nach den aufeinander folgenden CV-, GCD- und CCD-Messungen von SC10 an, die im Allgemeinen einen niedrigeren inneren Zellwiedertand aufweisen ($\sim 7,3 \Omega$). Es ist zu erkennen, dass nach der CV-Messung die Impedanzwerte der Zelle SC10 höher sind als nach der GCD-Messung. Ursache dafür ist die verzögerte Aktivierungswirkung der Elektroden. Besonders nach der GCD-Messung wird der Zellwiderstand minimal und erreicht einen geringen Serienwiderstand von $3,1 \Omega$ und geringen R_{CT}/R_G -Wert von $4,2 \Omega$. Der R_{CT}/R_G -Wert ist gegenüber SC7 (+2,5 V Betriebsspannung) sogar erhöht worden. Vermutlich kann davon ausgegangen werden, dass nach der GCD die Aktivierungswirkung der Elektroden vollständig beendet ist. Damit erreicht SC10 die höchste Gesamtleitfähigkeit mit der höchsten Doppelschichtkapazität alle gemessenen Zellen. Nach weiteren 7000 Lade-/Entladevorgängen erhöht sich die Gesamtimpedanz der Zelle wieder signifikant. Besonders auffällig ist die deutliche Erhöhung des Halbkreises im Hochfrequenzbereich. Es ist erneut davon auszugehen, dass der Halbkreisbereich in unterschiedlichen hohen Verhältnissen von der Grenzflächenimpedanz R_G und von der Ladungsübertragungsimpedanz R_{CT} beeinflusst wird. Aus diesem Grund können verschiedene Ursachen für die Erhöhung des Halbkreises bei erhöhter Betriebsspannung von +3,0 V verantwortlich sein. Bei Zunahme von R_G muss eine Veränderung an der Grenzfläche zwischen Stromkollektor und Elektrodenmaterial stattfinden. Zum Beispiel kann in Anbetracht des handelsüblichen Stromkollektors (Aluminium) aufgrund der vorliegenden Bedingungen (hohe Betriebsspannung von +3,0 V, hohe Leitfähigkeit des Gesamtsystems), die Verdickung der nativen Aluminiumoxidschicht bzw. die Passivierung des Stromkollektors nach tausenden Zyklen zunehmend begünstigt werden [47; 55]. Ein geringfügiges Oxidschichtwachstum kann die ohmsche Kopplung zwischen Stromkollektor und Elektrodenmaterial begrenzen, was die Hauptursache für das Auftreten von Halbkreisen im Hochfrequenzbereich von EDLCs ist [9]. Außerdem verschiebt sich der Serienwiderstand R_S von $3,1 \Omega$ auf $5,2 \Omega$, was auf die Erhöhung des Kontaktwiderstandes am Stromkollektor hindeutet. Die Verschiebung von R_S kann ebenfalls

vom zunehmenden Oxidwachstum des Aluminiums beeinflusst werden. In Anbetracht des Elektrodenmaterials sind Beschädigungen oder Zerfall des Materials nach tausenden Zyklen möglich, die ebenfalls eine Erhöhung des Halbkreisbereiches verursachen könnten (Abbildung 14). Bei Vorhandensein von R_{CT} muss zunächst eine Ladungsübertragung an der handelsüblichen Elektrode stattfinden. Anhand von möglichen funktionellen Gruppen oder Dotierstoffen an der Elektrodenoberfläche des Herstellers ist eine geringfügige, pseudokapazitative Ladungsübertragung in der Zelle durchaus vorstellbar. Nach tausenden Zyklen kann sich die Diffusion der Ladungen durch gegenseitige Beeinflussung zunehmend verlangsamen. Hinzufügend muss auch die zunehmende Porensättigung des Elektrodenmaterials während der Zyklisierung in Betracht gezogen werden. Freibewegliche Elektrolyt-Ionen diffundieren immer langsamer an die Elektroden-Oberfläche, während gleichzeitig unbewegliche Ionen im Elektrodenmaterial immer mehr aktive Stellen blockieren. Das äußert sich ebenfalls in einem entsprechend erhöhten Widerstand. Weitere Untersuchungen dazu liegen nicht im Umfang dieser Forschungsarbeit.

Des Weiteren zeigen die CCD-Profile (Abbildung 44, links) und der Kapazitätserhalt (Abbildung 44, rechts) von SC10 nach 7000 Lade-/Entladevorgängen eine hohe Zyklenstabilität. von 77,8 %, mit einer Restkapazität von 404 mF. Im Vergleich zu SC11 mit reinem, flüssigem IL (Kapazitätserhalt 59,8 %; Restkapazität 199 mF) erreicht die Zelle SC10 deutlich höhere und bevorzugtere Messwerte. Dabei ist eine bemerkbare Degradation der Anfangskapazität beider Zellen (519 mF bei SC10 bzw. 314 mF bei SC11) nur bis 3000 Zyklen zu erkennen. Betrachtet man aber den Kapazitätserhalt von 3000 bis 7000 Zyklen, so bleibt die Restkapazität beider Zellen nahezu konstant bzw. unverändert. Zum Teil ist sogar beobachtet worden, dass die Kapazität ab 3000 Zyklen geringfügig zunimmt. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Infiltration des Elektrolyten im Elektrodenmaterial selbst nach tausenden Zyklen weiter voranschreitet und viel Zeit für die Vollständigkeit benötigt (Infiltrationseffekt). Deswegen stabilisiert sich erst nach 3000 Zyklen zunehmend die Gesamtkapazität beider Zellen. Dieser Trend ist auch bei fortschreitender Zyklisierung zu erwarten, wo eine Stagnation des Kapazitätserhalts beobachtet werden sollte.

Wie bereits erwähnt, kann die Kombination aus PGE1 und PGE2 als Zielelektrolyt höhere Werte im +3,0 V Spannungsfester vorweisen als reines, flüssiges [EMIM][TFSI]. Die poröse Struktur des

festen Dünnschichtelektrolyten PGE2 und der Infiltrationseffekt des halbfesten Elektrolyten PGE1 verbessert die Ladungsspeicherkapazität und die Zykluszeit der gesamten Zelle. Letztendlich erreicht die Zelle mit Zielelektrolyt fast die doppelte massenbezogene Energiedichte von 20,3 Wh/kg (vgl. 11,7 Wh/kg bei SC11; 12,5 Wh/kg bei SC7) und die höchste spezifische Zellkapazität von 16,2 F/g und höchste Leistungsdichte von 488 W/kg. In einer ähnlichen Größenordnung liegen die Werte der untersuchten SCs von Kim et al. [37] aus Tabelle 3. Erstaunlicherweise entwickelten Kim et al. delaminationsfreie, dehnbare 3 V-Einkörper-SCs, bei denen alle Komponentenschichten aus einer einzigen Matrix hergestellt wurden. Diese Zellen zeigten eine sehr hohe Widerstandsfähigkeit mit optimalen Grenzflächenkontakt zwischen Elektrolyt- und Elektrodenmaterial. Dabei bestätigen die Ergebnisse in dieser Forschungsarbeit, dass SC10 ein ähnliches Optimum des Grenzflächenkontaktes zwischen Elektrolyt- und Elektrodenmaterial aufweist. Damit ist neben dem Vorteil des leakage- und separatorfreien Betriebs von SC10, eine optimale elektrochemische Superkondensatorleistung bei höherer Betriebsspannung von +3,0 V gewährleistet. Zusammenfassend sind allgemein folgende Verbesserungen für SCs mit Hilfe der Elektrolytkombination aus PGE1 und PGE2 bestätigt worden:

- SC-Betrieb ohne Separator durch PGE2 garantiert
- hohes Benetzungsverhalten der Elektroden durch PGE1 garantiert (niedrigere Gesamtimpedanz)
- hohe Betriebsspannung bis +3,0 V garantiert (Hochspannungs-SC)
- höhere Kapazität im Vergleich zu reinem, flüssigem [EMIM][TFSI]
- höhere Energie- und Leistungsdichte im Vergleich zu reinem, flüssigem [EMIM][TFSI]
- höhere Zyklenstabilität im Vergleich zu reinem, flüssigem [EMIM][TFSI]

Tabelle 15 Ermittelte Parameter der untersuchten Knopfzelle mit Zielelektrolyt verglichen mit reinem, flüssigem [EMIM][TFSI] bei +3,0 V Betriebsspannung

Zell Nr.	Elektrolyt	t_{entlade} [s]	C [mF]	R_s [Ω]	R_{CT}/R_G [Ω]	$C_{sp.}$ [F/g]	E_G [Wh/kg]	P_G [W/kg]	C- Erhalt [%]	Zyklen [-]
SC 10	Hauptelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PPC=1.0 Separator/Elektrolyt: [EMIM][TFSI]:PVDFHFP =1.0+43 Ma-% PC	149,6	499	3,1	4,2	16,2	20,3	488	77,8	7000
SC 11	[EMIM][TFSI], rein	86,3	288	4,0	7,1	9,4	11,7	488	59,8	7000

5.3 AUSWERTUNG DER ELEKTRODENHERSTELLUNG

Dieses Kapitel präsentiert den ausgewählten Herstellprozess und die Ergebnisse der Eigenschaften von nasschemisch hergestellten SC-Elektroden. An den hergestellten Elektroden sind mittels einfachen mechanischen Belastungstests die Flexibilität und Haftung, mittels REM die Morphologie und Schichtdicke und mittels CV die elektrochemische Leistung untersucht und bestimmt worden. Die folgenden Abschnitte sind in drei Untersuchungsansätze unterteilt:

Abs. 5.3.1: Beurteilung der Oberflächenvorbehandlung des Stromkollektors zur Vermeidung möglicher Oberflächenkontaminationen und zur Förderung der Haftung,

Abs. 5.3.2: Beschichtung des Elektrodenaktivmaterials auf Aluminiumfolien mittels Rakelverfahren und Optimierung der Zusammensetzung von Elektrodenpasten zur Erreichung einer ausreichend dicken Elektrodenschicht sowie deren Haftung am Stromkollektor und

Abs. 5.2.3: Auswahl und Charakterisierung der Zielelektrode zur Herstellung eines separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs als Endprodukt.

5.3.1 BEURTEILUNG DER OBERFLÄCHENVORBEHANDLUNG DES STROMKOLLEKTORS

In diesem Abschnitt ist die chemische Oberflächenvorbehandlung von Aluminiumfolie mit eigenem Regime auf die Wirksamkeit und Notwendigkeit der durchgeführten Behandlungsschritte beurteilt worden. Das Hauptkriterium ist die Erhaltung einer absolut gereinigten Aluminiumoberfläche (Reduktion der Oberflächenkontamination), um unvorhersehbare Veränderungen der Haftbedingungen mit dem Aktivmaterial durch Verunreinigungen zu vermeiden. Des Weiteren ist das Nebenkriterium, eine schwach mattierte bzw. aufgeraute Aluminiumoberfläche zu verursachen, um eventuell eine bessere Haftung durch die bessere Imprägnierung des Aktivmaterials an der Stromkollektorgrenzfläche zu gewährleisten. Die Abbildungen 45 bis 50 zeigen die Ergebnisse der REM-Aufnahmen von vor- und unbehandelten Aluminiumfolien. Zudem demonstriert Abbildung 51 anhand von fotografischen und lichtmikroskopischen Aufnahmen das makroskopische Aussehen der Aluminiumproben. In Abbildung 52 ist das Ausmaß von Fehlern der Folien nach der US-Behandlung dargestellt und in Tabelle 16 sind die ermittelten Massen mit dem berechneten Aluminiumabtrag der vorbehandelten Folien zusammengefasst.

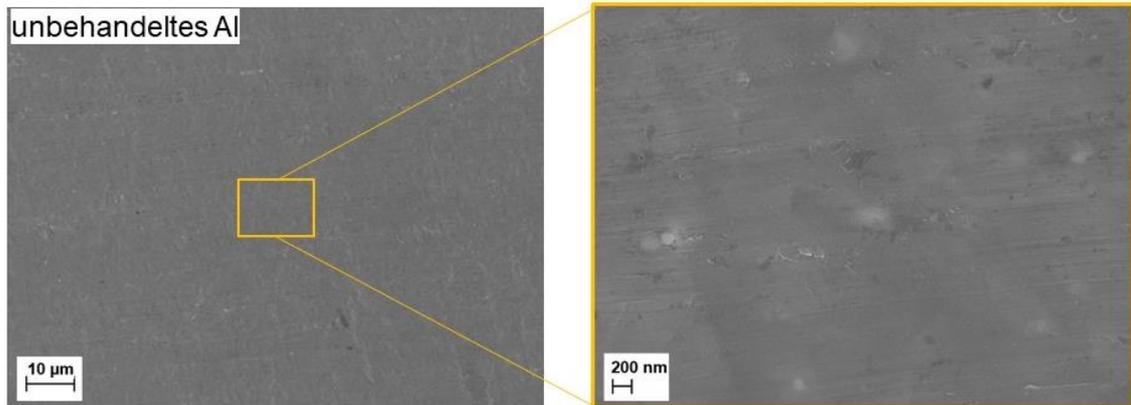


Abbildung 45 REM-Aufnahme der Oberfläche von unbehandelter Aluminiumfolie.

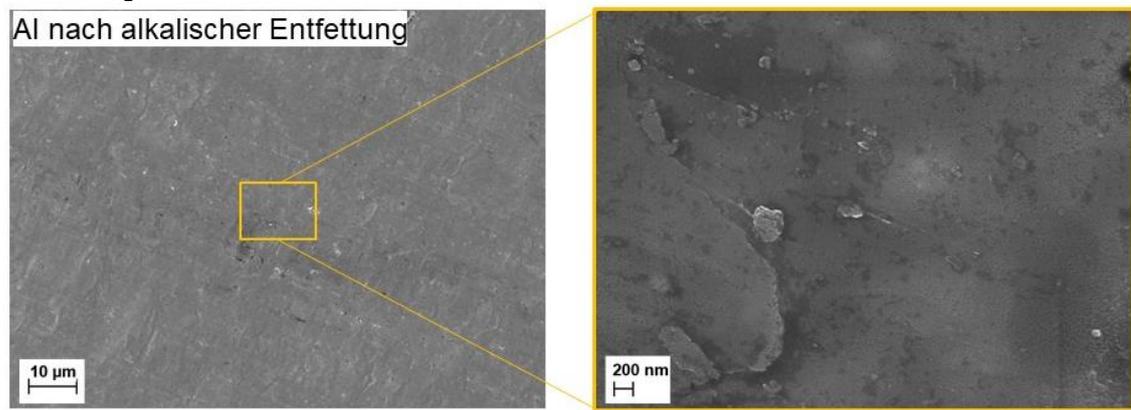


Abbildung 46 REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung bzw. Reinigung (1. Vorbehandlungsschritt).

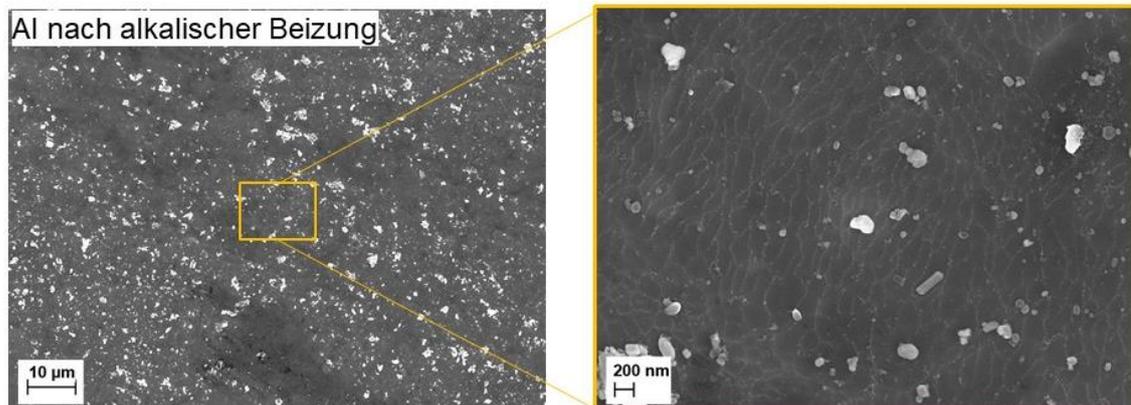


Abbildung 47 REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung und der alkalischen Beizung (2. Vorbehandlungsschritt).

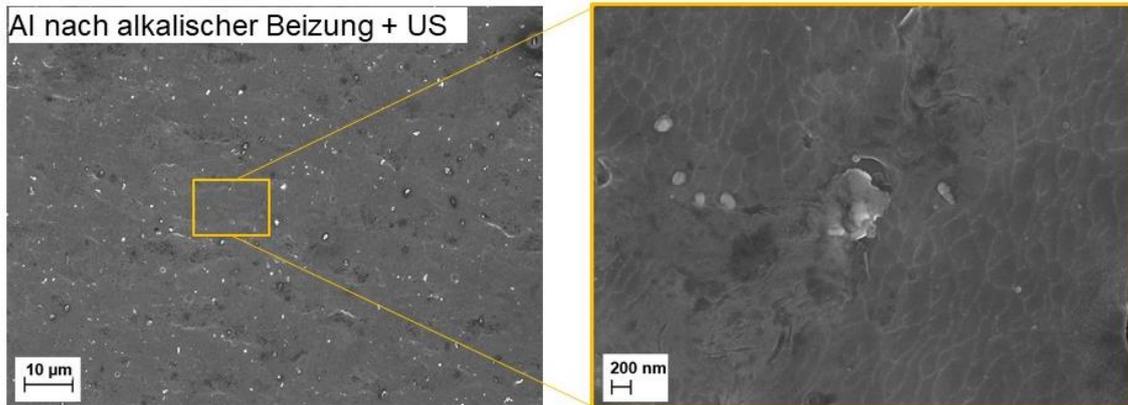


Abbildung 48 REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung, der alkalischen Beizung (2. Vorbehandlungsschritt) und zusätzlich nach einer 10-minütigen US-Behandlung.

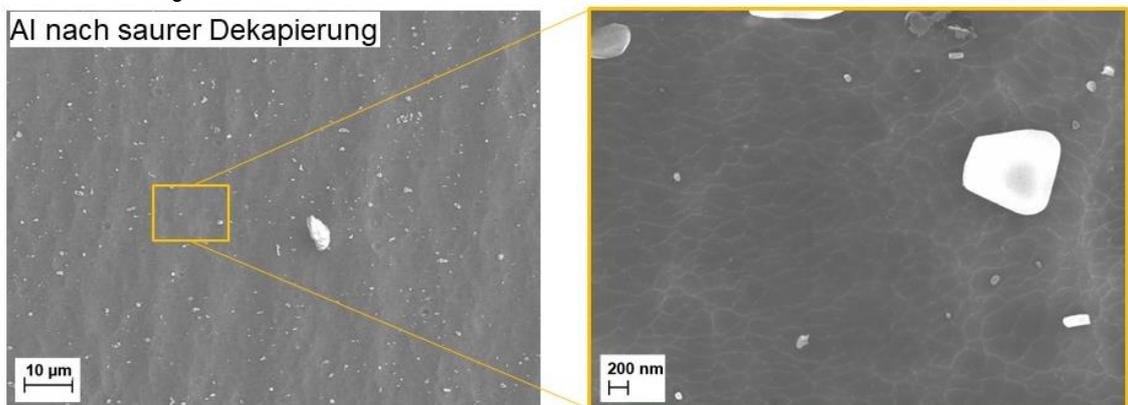


Abbildung 49 REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung, der alkalischen Beizung und sauren Dekapierung (3. Vorbehandlungsschritt).

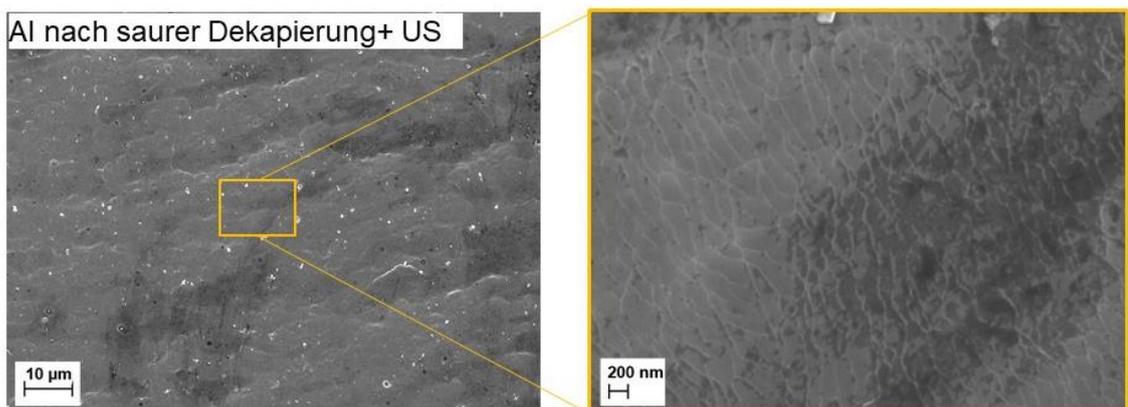


Abbildung 50 REM-Aufnahme der Oberfläche von vorbehandelter Aluminiumfolie nach der alkalischen Entfettung, der alkalischen Beizung, sauren Dekapierung (3. Vorbehandlungsschritt) und zusätzlich nach einer 10-minütigen US-Behandlung.

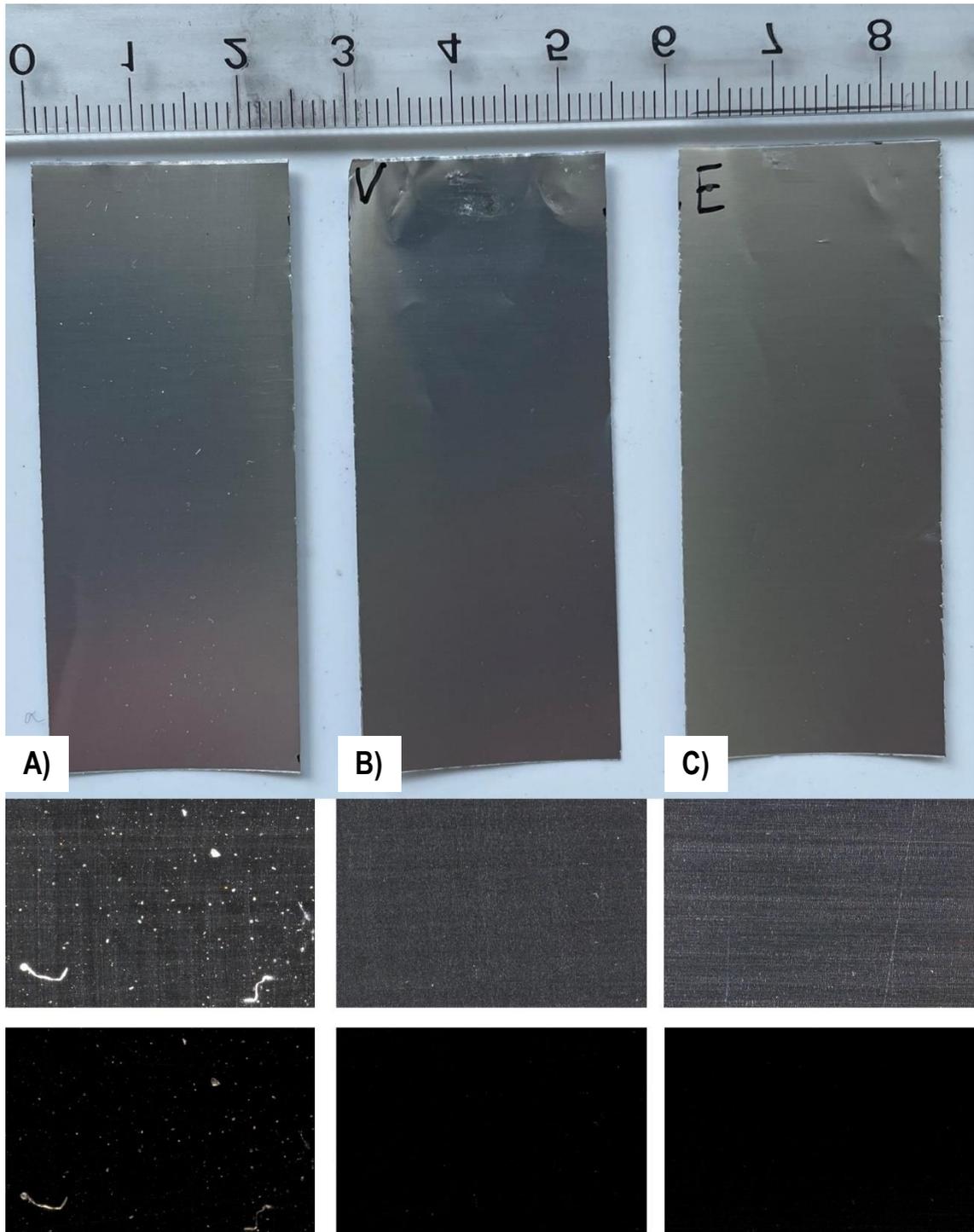


Abbildung 51 Fotografische-Aufnahmen (oben) und lichtmikroskopische Aufnahmen (unten) von Aluminiumfolien, die A) unbehandelt, B) vollständig vorbehandelt (entfettet, gebeizt, dekapiert) und C) alkalisch entfettet bzw. gereinigt sind.

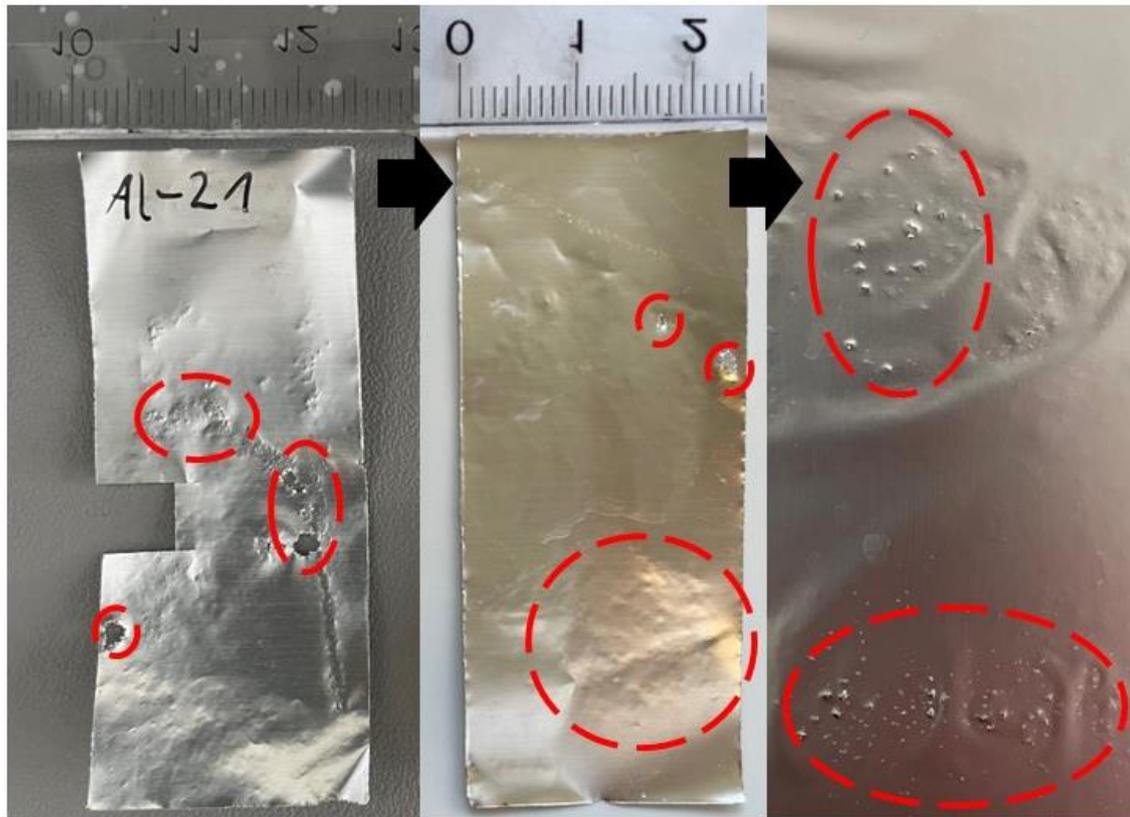
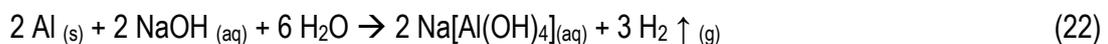
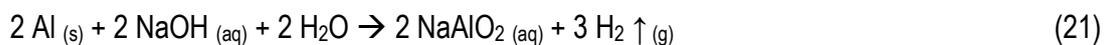


Abbildung 52 Ausmaß von Fehlern auf der Aluminiumfolie nach 10 min US-Behandlung.

Die Ergebnisse der REM-Untersuchungen zeigen deutliche Unterschiede in den einzelnen Vorbehandlungsschritten auf. Zunächst zeigt die unbehandelte Aluminiumfolie (Abbildung 45) eine glatte, unmattierte Oberfläche. Leichte Verunreinigungen auf der Folie sind mit einem digitalen Lichtmikroskop zu Beginn der Vorbehandlung erkennbar (Abbildung 51 A), weswegen tatsächlich die dringende Notwendigkeit besteht eine Oberflächenvorbehandlung durchzuführen. Nach der alkalischen Entfettung bzw. Reinigung mit silikatfreier, schwach basischer Entfettungslösung (Abbildung 46 und Abbildung 51 C), ist eine geringfügige Veränderung der Aluminiumoberfläche sichtbar. Die Aluminiumfolie wirkt auf den ersten Blick schwach mattiert bzw. aufgeraut. Ob diese Beobachtung tatsächlich einer Aufrauung der Oberfläche entspricht, kann nicht genau bestätigt werden. Zum Beispiel ist die Masse der Aluminiumfolie nach der Behandlung um 0,2 mg verringert (Tabelle 16). Dieser Wert liegt aber im Fehlerbereich der Analysewaage, weswegen die Lösung (pH 9-10) nahezu keinen Aluminiumabtrag bewirkt und möglicherweise auch keine günstige Bedingung für eine starke Aufrauung liefert. Nichtsdestotrotz ist nach der alkalischen Entfettung das Hauptkriterium erfüllt. Unter dem Lichtmikroskop (Abbildung 51 C) ist eine weniger

verunreinigte Folie erkennbar, was eine wirksame Reduktion der Oberflächenkontamination nach dem 1. Vorbehandlungsschritt bestätigt. Nach der alkalischen Beizung (Abbildung 47) mit nachfolgend saurer Dekapierung (Abbildung 49 und Abbildung 51 B), fallen vereinzelt Ansammlungen von weißen Körnchen auf der Aluminiumoberfläche auf. Besonders auffällig ist die Beobachtung direkt nach dem Beizen. Hierbei handelt es sich um kleine Partikel von Natriumaluminaten in Form von NaAlO_2 oder $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Die Beizlösung besteht vorwiegend aus verdünnter Natriumhydroxid-Lösung, welches das Aluminium möglicherweise nach Formel 14 oder 15 auflöst und Wasserstoff emittiert [73]:



Dadurch bleiben nach der Trocknung der Folie Restbestände von auskristallisiertem Natriumaluminat an der Aluminiumoberfläche übrig. Hinzufügend ist ein deutlicher Aluminiumabtrag nach dem einfachen Beizen (15,9 mg) und mit saurer Dekapierung (16,4 mg) zu beobachten, was eine stärkere Aufräuhung der Oberfläche begünstigen könnte (Tabelle 16). Die REM-Aufnahmen zeigen in diesem Fall zunehmend hell, strukturierte Bereiche der Aluminiumoberfläche. Vermutlich handelt es sich um Korngrenzen des Aluminiums, die an den hellen Rändern dünner sind als im dunklen restlichen Bereich. Die Auflösung des Aluminiums findet dabei zunehmend an den Korngrenzen statt, was eine Aufräuhung der Oberfläche in diesem Bereich durchaus vorstellbar macht. Damit ist das Nebenkriterium spätestens nach dem alkalischen Beizen erfüllt. Des Weiteren sollte die saure Dekapierung die Restbestände von Natriumaluminaten auf der Aluminiumoberfläche vollständig auflösen. Anhand der REM-Aufnahmen konnte sich die Auflösung zum Großteil auch bestätigen. Dennoch bleibt ein geringer Anteil auf der Oberfläche haften. Trotz der Feststellung einer leichten Mattierung bzw. Aufräuhung der Oberfläche, sind die Vorbehandlungsschritte mit der alkalischen Beizung und der sauren Dekapierung nicht effektiv genug, um eine absolut gereinigte Aluminiumoberfläche zu erreichen. Um die Ansammlung von Natriumaluminaten zu minimieren, ist nach dem 2. und 3. Vorbehandlungsschritt eine 10-minütige US-Behandlung durchgeführt worden. Wie Abbildung 48 und Abbildung 50 zeigen, reduziert die US-Behandlung nur geringfügig die Partikel. Geringe Restbestände sind weiterhin zu beobachten. Zusätzlich ist festzuhalten, dass sich eine

US-Behandlung für die in dieser Arbeit verwendeten, dünnen Aluminiumfolie nicht eignet. Abbildung 52 verdeutlicht, dass die US-Behandlung zum Teil die Aluminiumfolie auflöst bzw. mit Ausbildung von Dellen und Bohrungen beschädigt. Solche Fehlstellen bilden sich bereits nach wenigen Sekunden der US-Behandlung. Vermutlich begünstigt die Ultraschallfrequenz von 40 kHz eines einfachen US-Bades die Schädigung der verwendeten, dünnen Folien. Genaue Angaben zur Masse dieser Proben nach der Behandlung ist daher nicht möglich gewesen. Schließlich ist die Ansammlung von Partikeln auf der Aluminiumoberfläche nach den Vorbehandlungsschritten nicht vollständig eliminiert worden. Das bedeutet mit der alkalischen Beizung (2. Vorbehandlungsschritt) und der sauren Dekapierung (3. Vorbehandlungsschritt) inklusive US-Behandlung kann das Hauptkriterium nicht erfüllt werden.

Table 16 Massenbestimmung der Aluminiumfolien vor und nach der Oberflächenvorbehandlung

Aluminiumprobe	Masse vor der Behandlung [g]	Masse nach der Behandlung [g]	Aluminiumabtrag [mg]
1. unbehandeltes Al nach alkalischer Entfettung	0,0644	0,0642	0,2
2. entfettetes Al nach alkalischer Beizung	0,0632	0,0473	15,9
3. entfettetes Al nach alkalischer Beizung+US	0,0635	k. A.	k. A.
4. entfettetes, gebeiztes Al nach saurer Dekapierung	0,0633	0,0469	16,4
5. entfettetes, gebeiztes Al nach saurer Dekapierung+US	0,0636	k. A.	k. A.

Es ist schwer zu beurteilen, ob die Partikelansammlung sich nachteilig auf die elektrochemische Leistung der Elektrode auswirkt. Die eingebrachten Fehlstellen auf der Folie sind jedenfalls für die Anwendung der in dieser Forschungsarbeit hergestellten SCs nicht tolerabel. In diesem Fall muss letztendlich das eigene Vorbehandlungsregime inklusive Mengenänderungen der Behandlungslösungen für die vollständige Entfernung der Restbestände angepasst bzw. optimiert werden (Rezept mit der Literatur abgleichen). Aus zeitlichen Gründen sind hierzu keine weiteren Anpassungen durchgeführt worden. Das führt letztendlich zur Entscheidung, dass die Vorbehandlung der Aluminiumfolien vor der Beschichtung mit Aktivmaterial verkürzt werden muss. Das Hauptkriterium einer absolut gereinigten Aluminiumoberfläche ist nur nach der alkalischen Entfettung (1. Vorbehandlungsschritt) feststellbar. Deswegen ist die Vorbehandlung lediglich darauf mit dem anschließenden mehrmaligen Spülen mit deionisiertem Wasser beschränkt worden (vgl. Abbildung 46 und Abbildung 51 C).

5.3.2 BESCHICHTUNG VON ALUMINIUMFOLIEN MIT NASSCHEMISCHEN ELEKTRODENPASTEN

Für die Beschichtungen der vorbehandelten Stromkollektoren mittels Rakelverfahren, spielt die Qualität der hergestellten Elektrodenpasten und deren Nutzbarkeit eine wesentliche Rolle. Besonders in Anbetracht der Qualitätskriterien der zu entwickelten Elektroden (Homogenität, Gleichmäßigkeit, Vollflächigkeit, Flexibilität, geeignete Haftung und Schichtdicke). Rakelbare Elektrodenpasten bestehen aus vier wesentlichen Komponenten. Die Pasten in dieser Forschungsarbeit sind aus GNP und AK als Aktivmaterialmischung, PVDF als Bindemittel, CB als Leit-Additiv und NMP als Lösemittel hergestellt worden. Ziel in diesem Abschnitt ist, eine Elektrode mit geeigneter Pasten-Zusammensetzung (Zielpaste) und geeigneter Schichtdicke (Zielelektrode) auszuwählen und diese für die Herstellung des Endproduktes in Kapitel 5.3 zur Verfügung zu stellen.

5.3.2.1 BESCHICHTUNG MIT HANDRAKEL FÜR DIE AUSWAHL DER ZIELPASTE

Zunächst sind die sechs hergestellten Elektrodenpasten mit verschiedenen Anteilen von Binder- und Leitmaterialien aus Tabelle 9 (Abschnitt 4.2.2) mit Hilfe eines Handrakels auf mehrere Aluminiumfolien aufgebracht und getrocknet worden. Die Haftungskontrolle der unterschiedlich zusammengesetzten Elektroden erfolgt mit einem Pinsel-Streichtest (Haftungstest). Zur Beurteilung der Haftungsqualität sind die Massenänderungen der getrockneten Elektroden vor und nach dem Haftungstest ermittelt und verglichen worden (Tabelle 17). Die Elektrodenpaste mit dem geringsten PVDF-Anteil, die das Haftungskriterium von über 85 % Massenerhalt des Aktivmaterials nach dem Haftungstest erfüllt, ist für die weiterführenden Untersuchungen als Zielpaste zur Entwicklung einer Zielelektrode verwendet worden. Zur Erinnerung, je weniger der Binder-Anteil im Elektrodenmaterial ist, desto geringer kann die elektrische Leitfähigkeit der gesamten Elektrode beeinflusst werden. Abbildung 53 zeigt fotografische Aufnahmen der getrockneten Elektroden aus GNP, AK und CB mit den entsprechenden PVDF-Anteilen vor und nach dem Haftungstest. Beginnend bei A) mit 0 % Binder-Anteil bis F) 12,5 % PVDF-Anteil. Dabei ist zu erkennen, dass sich laut Theorie die Haftungsqualität der Elektroden mit der Zunahme des Binder-Anteils deutlich erhöht. Die rot markierten Stellen zeigen sichtbare Ablösungen des Aktivmaterials auf der Aluminiumfolie nach dem Haftungstest, die bei 12,5 % PVDF-Anteil nicht mehr auftreten.

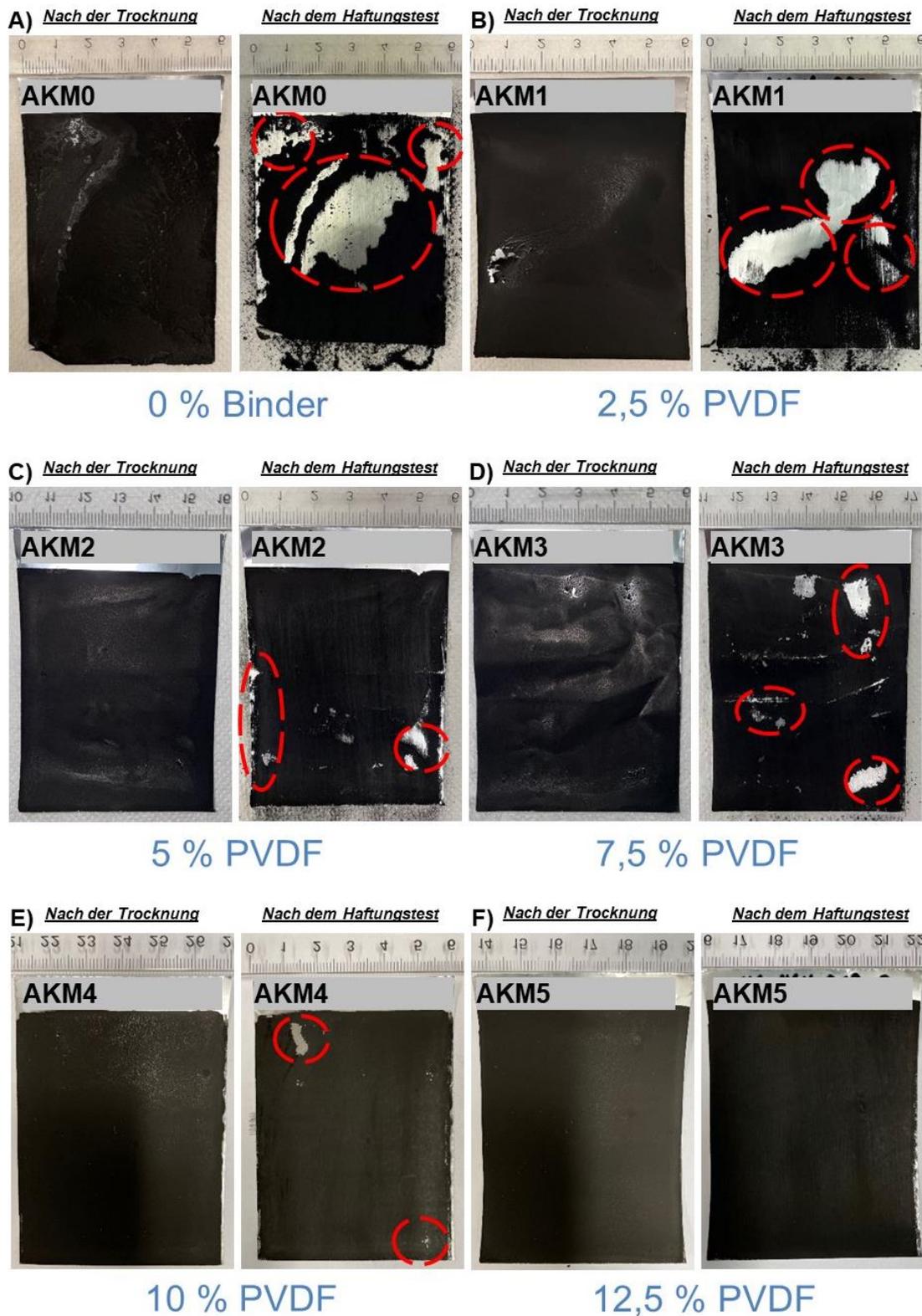


Abbildung 53 Beschichtete Aluminiumfolien aus GNP, AK und CB mit A) 0 %, B) 2,5 %, C) 5 % (Zielpaste), D) 7,5 %, E) 10 % und F) 12,5 % PVDF-Anteil vor und nach dem Haftungstest.

Table 17 Massenbestimmung der hergestellten Elektroden zur Beurteilung der Haftungsqualität

Proben- name	Masse Strom- kollektor [g]	Masse Elektrode vor Haftungstest [g]	Masse/Flächen Verhältnis des haftenden Aktivmaterials [mg/cm ²]	Masse Elektrode nach Haftungstest [g]	Massenerhalt des Aktivmaterials auf dem Strom- kollektor [%]	Beurteilung
AKM0	0,2101	0,2821	1,72	0,2398	41,3	ungeeignet
AKM1	0,2118	0,3009	2,12	0,2653	60,1	ungeeignet
AKM2	0,2107	0,3179	2,56	0,3042	87,3	geeignet
AKM3	0,2092	0,2962	2,07	0,2774	78,4	(ungeeignet)
AKM4	0,2078	0,2910	1,98	0,2841	91,7	geeignet
AKM5	0,2103	0,2892	1,88	0,2862	96,2	geeignet

Die binderfreie Elektrodenpaste AKM0 (Abbildung 53 A) demonstriert erwartungsgemäß die schlechteste Haftungsqualität von allen Elektroden. Nach dem Haftungstest ist die niedrigste haftende Aktivmaterial-Masse von 29,7 mg (41,3 % Massenerhalt) ermittelt worden. Die aktiven Komponenten GNP, AK und CB adsorbieren ohne Bindemittel schlecht auf der Aluminiumoberfläche. Eine vollständige Eliminierung des Binders in Elektrodenpasten ist nur mit aufwendigen Entwicklungsarbeiten möglich. Die Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit von PVDF in den hergestellten Elektrodenpasten, um eine hohe Haftungsqualität des Aktivmaterials auf dem Stromkollektor zu gewährleisten. Bei einem Anteil von 2,5 % PVDF (Abbildung 53 B) ist die erwünschte Haftungsqualität der Elektrode noch nicht erfüllt. Die Menge an Binder ist nicht ausreichend, um die adsorptiven Eigenschaften der Paste zu verbessern. Für AKM1 ist eine haftende Aktivmaterial-Masse von 53,5 mg (60,1 % Massenerhalt) ermittelt worden. Damit erfüllen die Elektrodenpasten AKM0 und AKM1 nicht die Qualitätskriterien der zu entwickelten Elektroden und sind deshalb als Zielpaste als „ungeeignet“ eingeschätzt worden.

Besonders herausragend sind die Elektrodenpasten mit den höchsten Anteilen von PVDF (Abbildung 53 E und F). Mit 76,3 mg (AKM4) bzw. 75,9 mg (AKM5) bleiben eine sehr hohe Menge von über 90 % des Aktivmaterials auf der Aluminiumfolie nach dem Haftungstest haften. Damit ist die höchste Haftungsqualität von allen Elektroden erreicht worden. Als Zielpasten sind AKM4 und AKM5 zwar aufgrund ihrer guten Haftung „geeignet“, jedoch weisen diese Pasten den höchsten Binder-Anteil von über 10 % auf. Wie bereits erwähnt, spielt für die Anwendung der Elektroden in SCs nicht nur die Haftung des Aktivmaterials auf dem Stromkollektor eine wichtige Rolle, sondern

auch die elektrische Leitfähigkeit des gesamten Elektrodenmaterials. Nur mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ist eine optimale elektrochemische Leistung der SCs zu gewährleisten. Nach weiterer Betrachtung der Ergebnisse ist aus diesem Grund für die Elektrodenherstellung eine Elektrodenpaste mit geringerem PVDF-Anteil ausgewählt worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass bereits mit 5 % PVDF-Anteil (Abbildung 53 C) eine hohe Haftungsqualität der Elektrode erreicht worden und das Kriterium von größer 85 % Massenerhalt erfüllt ist. Mit diesem niedrigen Binder-Anteil verbleiben nach dem Haftungstest 93,5 mg des Aktivmaterials auf der Aluminiumfolie (87,3 % Massenerhalt). Darüber hinaus erreicht AKM2 mit 2,56 mg/cm² das höchste Massen/Flächen-Verhältnis des haftenden Aktivmaterials auf dem Stromkollektor im Vergleich zu AKM4 und AKM5. Anhand der Ergebnisse ist davon auszugehen, dass mit AKM2 ein nahezu ideales Mischungsverhältnis der verwendeten Materialien mit minimal möglichem Binderanteil für die Elektrodenpaste gefunden worden ist. Zur Kontrolle wurde die Herstellung und Beschichtung von AKM2 mehrmals wiederholt und zeigte ähnliche Ergebnisse mit stets gleichbleibender Haftungsqualität (Abbildung 54).

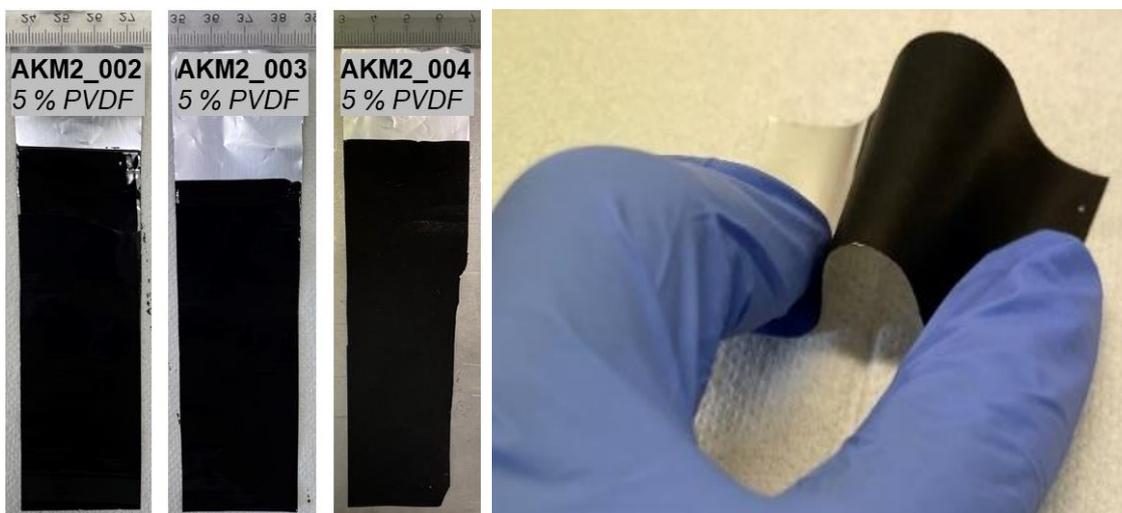


Abbildung 54 Reproduzierte, getrocknete Elektroden mit AKM2 (links) und ein einfacher Flexibilitätstest als alternative Kontrolle für die Haftungsqualität der Elektrode (rechts).

Die Elektroden sind mittels Rakelverfahren reproduzierbar herzustellen. Das führt schließlich zur Entscheidung, dass sich AKM2 als Zielpaste hervorragend für die Entwicklung der Zielelektrode eignet und für fortführende Beschichtungen in dieser Forschungsarbeit ausgewählt worden ist. Darüber hinaus ist theoretisch zu erwarten, dass bei AKM2 eine vergleichbar höhere elektrische

Leitfähigkeit im gesamten Elektrodenmaterial vorliegt als bei AKM4 und AKM5. Grund dafür sind die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse zwischen dem schlecht leitfähigen Bindemittel PVDF (5 % bei AKM2, über 10 % bei AKM4 und AKM5) und dem hochleitfähigem Leit-Additiv CB (15 % bei AM2, unter 10 % bei AKM4 und AKM5). Für AKM3 mit 7,5 % PVDF muss hinzuzufügend erwähnt werden, dass während der experimentellen Durchführung unvorhersehbare Fehler aufgetreten sind (z. B. ungewollte Abplatzungen der Schicht, Deformation der Folie, schlechte Präparation). Es ist davon auszugehen, dass diese Elektrode einen hohen Wiegefehler vorweist. Da die Zielpaste mit AKM2 bereits ermittelt worden ist, war die wiederholte Durchführung mit AKM3 nicht notwendig gewesen. Aus diesem Grund ist AKM3 zu vernachlässigen.

5.3.2.2 BESCHICHTUNG MIT AUTOMATISIERTEM RAKEL FÜR DIE AUSWAHL DER ZIELELEKTRODE

Die folgende Beschichtung der Zielpaste AKM2 auf vorbehandelter Aluminiumfolie ist in diesem Teil der Arbeit mit einem automatisierten Rakel durchgeführt worden. Dabei liegt hier der besondere Fokus darauf, die Schichtdicke des Aktivmaterials auf dem Stromkollektor zu erhöhen. Dazu sind die Rakelhöhen des Rakelmessers zwischen 250 µm bis 800 µm vor jeder Beschichtung mit AKM2 variiert worden. Dadurch konnten Elektroden mit unterschiedlichen Massen/Flächen-Verhältnissen des beschichteten Aktivmaterials und dementsprechend unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt werden. Die Elektrode, welche die erwünschte Haftungsqualität und die höchste haftende Aktivmaterialmasse aufweist, ist als Zielelektrode ausgewählt worden. Abbildung 55 zeigt die fotografischen Aufnahmen der hergestellten Elektroden bei unterschiedlich eingestellten Rakelhöhen. Auf den ersten Blick sind zunächst keine Veränderungen an den ersten drei hergestellten Elektroden (bei 250, 350, 500 µm Rakelhöhe) erkennbar. Die haftenden Aktivmaterial-Schichten der drei Elektroden sind homogen, gleichmäßig und vollflächig beschichtet (Qualitätskriterien sind erfüllt). Zudem hat sich herausgestellt, dass bei Erhöhung der Rakelhöhe von 250 µm auf 500 µm keine Abnahme der Haftungsqualität des Materials auf der Aluminiumfolie erfolgt. Im Gegenteil, die Schichten der drei Elektroden haften alle insoweit zuverlässig, dass leichte mechanische Belastungen zu keiner Abplatzung oder Ablösung der Schicht vom Stromkollektor führen. Das konnte nach erster Einschätzung eine gute Handhabung der Elektroden erlauben (mehr in Abschnitt 5.3.3.1). Nichtsdestotrotz unterscheiden sich die Elektroden in ihren haftenden Elektrodenmassen und dementsprechend auch in ihren

Schichtdicken (mehr in Abschnitt 5.3.3.2). Aus erster optischer Beobachtung während des Herstellungsprozesses deutete sich auf den höher gerakelten Folien bereits ein Schichtdickenzuwachs der Elektrodenpaste an. Dies äußert sich nach dem Trocknungsprozess auch in der Zunahme des Massen/Flächen-Verhältnisses des haftenden Elektrodenmaterials von 1,6 auf 5,2 mg/cm². Eine wichtige Erkenntnis ist, dass die durchzuführende Schichtdickenoptimierung der herzustellenden Elektroden mit dem automatisierten Rakel bis zu einer Rakelhöhe von 500 µm möglich ist. Deshalb ist diese Rakelhöhe für fortführende Beschichtungen ausgewählt worden. Die daraus hergestellte Zielelektrode erreicht die höchste haftende Elektrodenmasse, wo die höchste Schichtdicke mit folgend mehr aktiven Stellen für die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht zu erwarten ist (mehr in Abschnitt 5.3.3.3).

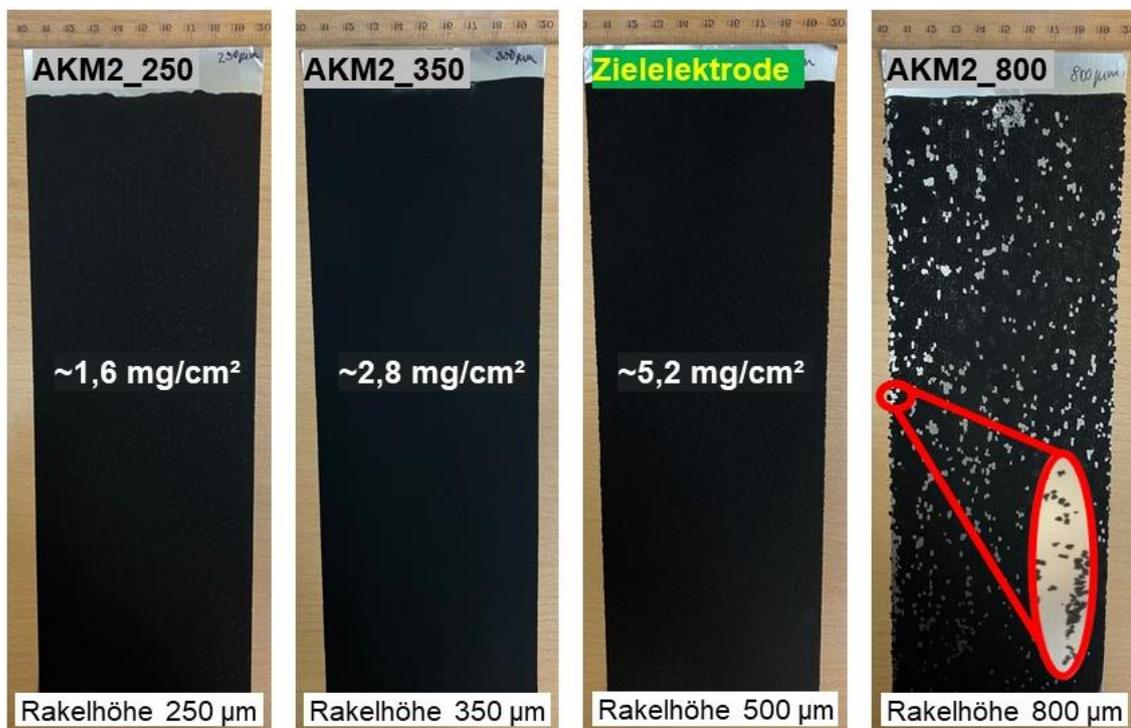


Abbildung 55 Beschichtete Aluminiumfolien mit AKM2 (5% PVDF-Anteil) mit variierten Rakelhöhen und dem Masse/Fläche-Verhältnis des beschichteten Aktivmaterials. Zudem ist die ausgewählte Zielelektrode bei 500 µm Rakelhöhe markiert.

Im Gegensatz dazu demonstriert die vierte Elektrode bei 800 µm Rakelhöhe kein tolerables Beschichtungsergebnis (Qualitätskriterien nicht erfüllt). Es ist zu erkennen, dass die Aktivmaterial-Schicht auf der Aluminiumfolie kaum haftet und eine deutliche Rissbildung

verursacht. Es bilden sich einzelne, kleine Aktivmaterial-Plättchen aus, die nach einer kurzen Berührung der Elektrode sofort abfallen. Während der experimentellen Durchführung wurde augenscheinlich beobachtet, dass eine zu dicke Schicht der viskosen Elektrodenpaste auf der Folie (z. B. bei einer Rakelhöhe von 800 μm), während des Trocknungsprozesses eine zunehmende Agglomerat-Bildung der kohlenstoffhaltigen Komponenten verursacht. Gleichzeitig verschlechtern sich die adsorptiven Eigenschaften der Paste auf der Aluminiumoberfläche und begünstigen eine zunehmende Rissbildung. Damit verdeutlicht die Elektrode (AKM2_800) das Limit der Schichtdickenoptimierung mit dem verwendeten Rakelbeschichter. Besser bekannt unter der kritischen Rissbildungsschichtdicke (engl. critical cracking thickness, CCT), begrenzt die CCT die Anwendbarkeit des Rakelverfahrens für die nasschemische Elektrodenherstellung mit hohen Schichtdicken [53]. Anhand der Ergebnisse liegt die Beschichtung bei 800 μm Rakelhöhe im Bereich des CCT-Wertes und erfüllt nicht die erforderliche Haftungsqualität einer Elektrode.

5.3.3 EIGENSCHAFTEN DER ALUMINIUMFOLIE-GRAPHEN-ELEKTRODE

5.3.3.1 FLEXIBILITÄT UND HAFTUNG

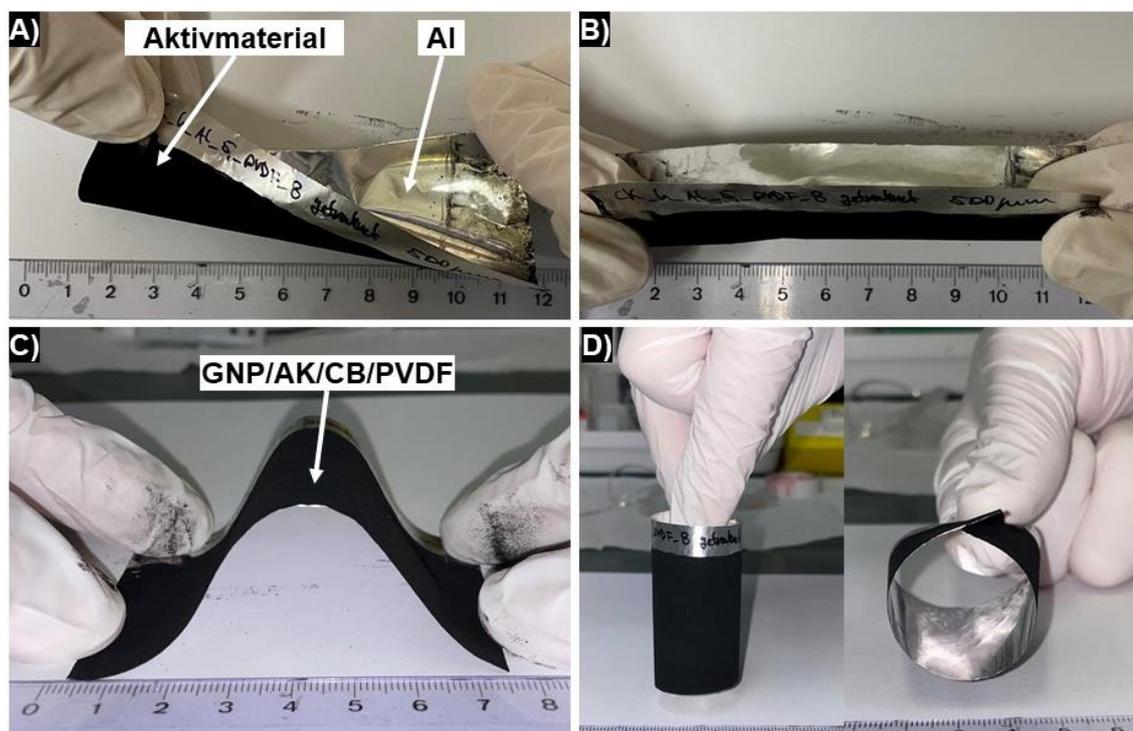


Abbildung 56 Einfacher Test für Flexibilität und Robustheit mit der Zielelektrode aus Aktivmaterial und Aluminiumfolie (Al), welche A) gebogen, B) gefaltet, C) gestaucht und D) gerollt wurde.

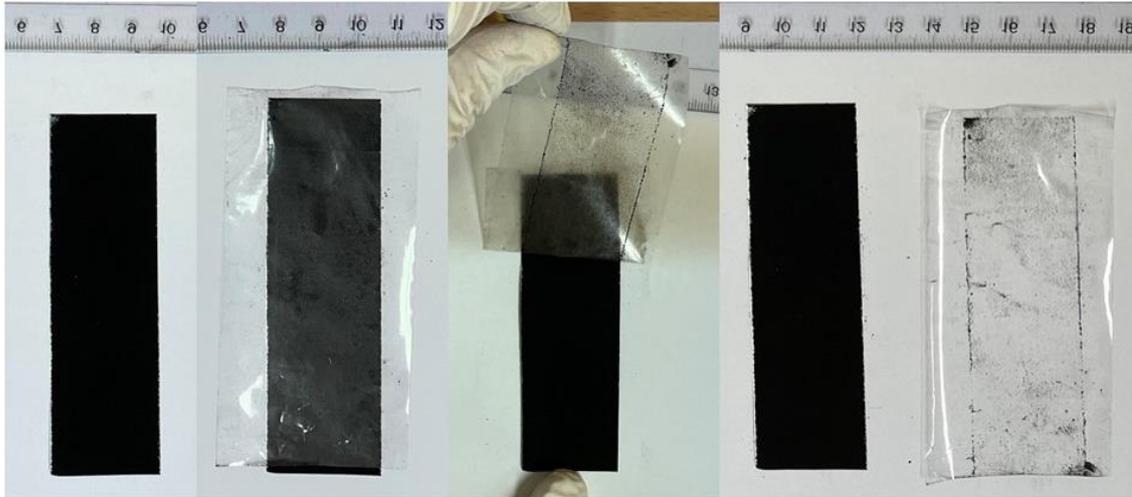


Abbildung 57 Einfacher Test mit einem Klebestreifen zur Haftungskontrolle der Zielelektrode.

Zur Einschätzung der Flexibilität bzw. Robustheit der Zielelektrode sind einfache mechanische Belastungen wie Biegen, Falten, Stauchen und Rollen durchgeführt worden (Abbildung 56). Zusätzlich erfolgt ein einfacher Haftungstest mit Hilfe eines Klebestreifens (Abbildung 57). Die Flexibilitätstests zeigen, dass die beschichtete Aktivmaterial-Schicht auf Aluminiumfolie ausreichend gut haftet und robust genug für die weitere Handhabung ist (z. B. zur Verpackung in flexiblen oder zylindrischen SCs). Bei konkaver Biegung sind Abplatzungen, Risse oder Ablösungen der Aktivmaterial-Schicht während des Tests nicht beobachtet worden. Des Weiteren bestätigt der einfache Haftungstest eine sehr hohe Haftungsqualität der Zielelektrode. Ca. 0,5 mg der Aktivmaterial-Schicht lösen sich nach dem Haftungstest von der hergestellten Elektrode ab und bleiben auf dem Klebestreifen haften. Damit beträgt der Massenerhalt des Aktivmaterials auf dem Stromkollektor nach dem Haftungstest 99,83 %. Für die Elektroden bei der Beschichtung mit niedrigerer Rakelhöhe (250, 350 μm) ist keine fotografische Dokumentation durchgeführt worden, dennoch zeigten die Elektroden aus eigener Beobachtung ein sehr ähnliches Haftungsverhalten.

5.3.3.2 MORPHOLOGIE UND SCHICHTDICKE

Um detailliertere Informationen über die Morphologie bzw. Mikrostruktur der Elektrodenoberfläche zu erhalten, sind REM-Untersuchungen an der Zielelektrode durchgeführt worden. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 58 zeigen eine „Draufsicht“ auf die elektrisch leitende Zielelektrode

bei unterschiedlichen Vergrößerungen (von 50-facher bis 60000-facher Vergrößerung). Die erste REM-Aufnahme der Zielelektrode bei 50-facher Vergrößerung, zeigt zunächst eine dunkle, homogene Oberfläche aus zusammengehaltenen Kohlenstoffmaterialien. Dazu sind zunehmend Rissbildungen an der Elektrodenoberfläche von mehreren 100 μm zu beobachten. Das Problem der Rissbildung, die während des Trocknungsprozesses stattfindet, ist laut Theorie zu erwarten gewesen, da es bei der nasschemischen Elektrodenherstellung zum Beispiel in der Batterieherstellung häufig vorkommt. Dabei spielen neben der Dicke der Aktivmaterialschicht, auch die Eigenschaften des Lösemittels während der Trocknung (z. B. Oberflächenspannung) und die begrenzte Leistungsfähigkeit und Verfügbarkeit von Laborgeräten eine entscheidende Rolle. Zum Beispiel kann ein zusätzliche Kalandrieranlage, die nach dem Trocknungsprozess der Elektroden verwendet wird, die Rissbildung minimieren [53]. In diesem Fall waren die Möglichkeiten in dieser Forschungsarbeit begrenzt. Nichtsdestotrotz ist anhand der Beobachtungen davon auszugehen, dass eine Verbreitung der Risse bis zum Stromkollektor nicht erfolgt.

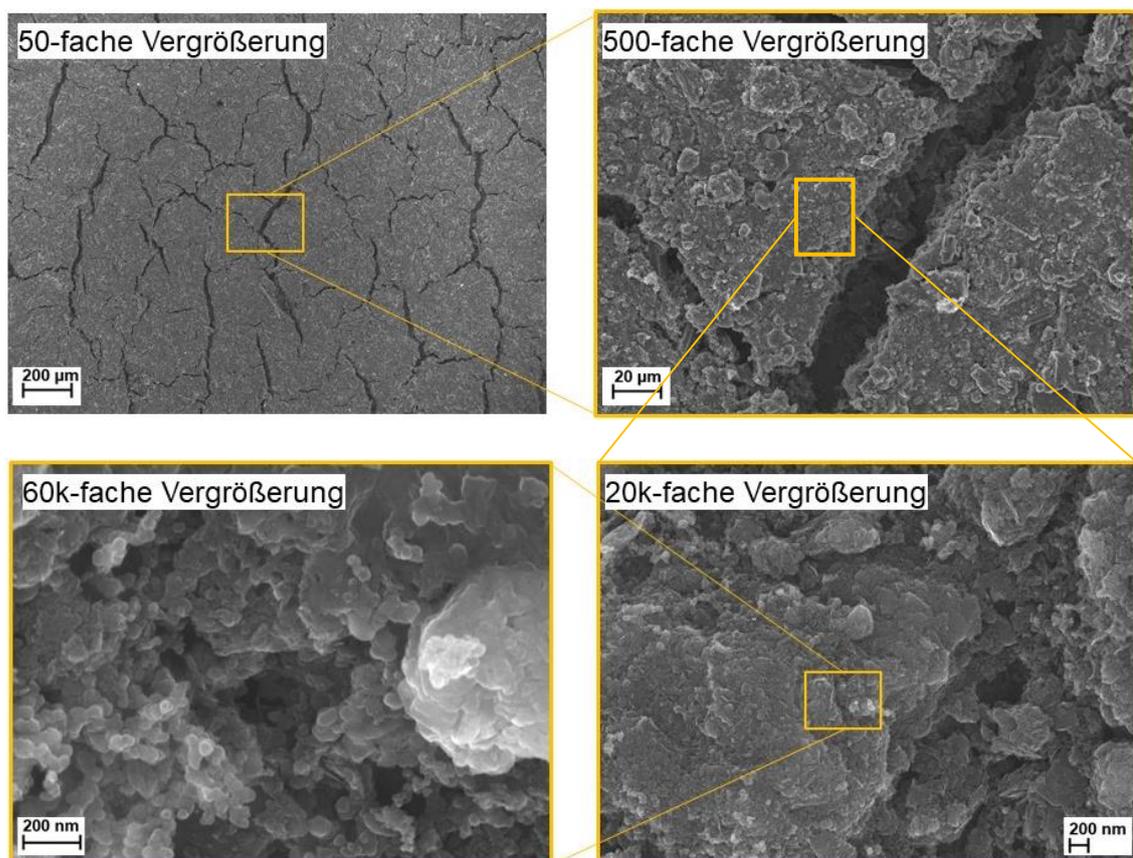


Abbildung 58 REM-Aufnahmen mit „Draufsicht“ der hergestellten Zielelektrode von 50-facher bis 60000-facher Vergrößerung.

Dies bestätigt sich auch bei höherer Vergrößerung, wo eine heterogene, poröse und vollbedeckte Oberflächenschicht des Aktivmaterials erscheint. Es sind viele Höhenunterschiede mit verklumpten Ansammlungen der Kohlenstoffmaterialien erkennbar. Die REM-Aufnahmen unten rechts und links, zeigen eine feine Verteilung von Partikeln mit unterschiedlichen Größen. Bedingt durch den händischen Mahlvorgang mit dem Mörser der kohlenstoffhaltigen Komponenten, weisen die Partikel bei der Herstellung der Elektrodenpaste eine unregelmäßige Form auf. Das Spektrum geht von größeren bis kleineren Kohlenstoff-Agglomeraten bis hin zu kantigen und sphärischen Partikeln. Aus den Ergebnissen ist festzuhalten, dass die Zielelektrode ausreichend mit Aktivmaterial mit hoher Oberfläche bedeckt ist und eine hohe Tiefe aufweist.

Um die Schichtdicke der Aktivmaterial-Schicht zu ermitteln, sind REM-Querschnittsanalysen mit geeigneten REM-Probenhaltern durchgeführt worden. Sobald das Lösemittel NMP aus der Elektrodenpaste im Ofen schrittweise verdampft, reduziert sich die Schichtdicke der getrockneten Elektrodenschicht (vgl. Abbildung 9 B). Aus diesem Grund gibt die Rakelhöhe des Rakelmessers keine genaue Aussage über die eigentliche Schichtdicke des getrockneten Aktivmaterials wieder und muss ermittelt werden. Im Idealfall verhält sich der Schichtdickenzuwachs des verwendeten Rakels nahezu linear, woraus sich in der REM-Untersuchung ein Wert für die Beziehung eingestellte Rakelhöhe zu getrockneter Aktivmaterial-Schichtdicke mit der verwendeten Elektrodenpaste (5 % PVDF) und dem automatisierten Rakel ergibt. Dieser Wert kann für unterschiedliche Rakelhöhen die eigentliche Schichtdicke des getrockneten Aktivmaterials approximieren. Während der REM-Analyse sind auch die Schichtdicken der hergestellten Elektroden aus 250 und 350 μm Rakelhöhe ermittelt worden. Die Ergebnisse der REM-Querschnittsanalysen sind in Abbildung 59 dargestellt. Es zeigt deutlich, dass die Elektroden aus zwei wesentlichen Komponenten bestehen. Jede Elektrode baut sich aus Aluminium als Stromkollektorunterlage mit einer konstanten Dicke von 15 μm auf. Darauf haftet eine dunkle, obere Schicht, welches die Aktivmaterialmischung aus GNP, AK, CB und PVDF ist. Für die Zielelektrode ist nach Verdampfung des Lösemittels NMP eine Aktivmaterial-Schichtdicke von ca. 85 μm ermittelt worden. Die Standardabweichung der Aktivmaterial-Schichtdicke liegt im Bereich $\pm 4 \mu\text{m}$, weshalb auch Schichtdicken von 81 bis 89 μm möglich wären. Für die Elektroden bei 250 μm bzw. 350 μm Rakelbeschichtung sind Schichtdicken von $43 \pm 4 \mu\text{m}$ bzw. $55 \pm 4 \mu\text{m}$ ermittelt worden und verdeutlichen den nahezu linearen Bezug des Schichtdickenzuwachses.

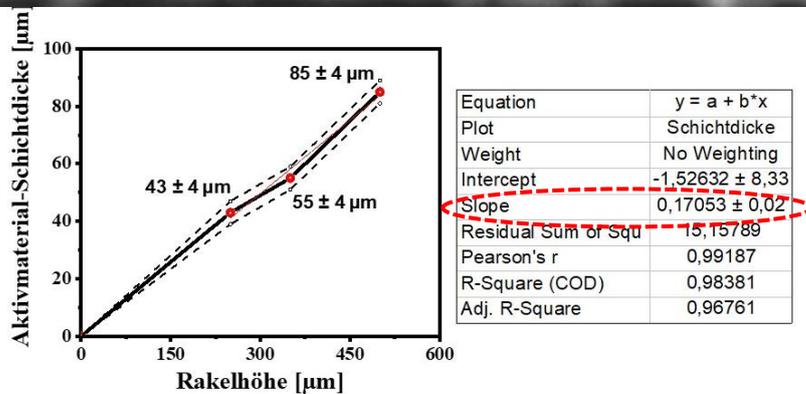
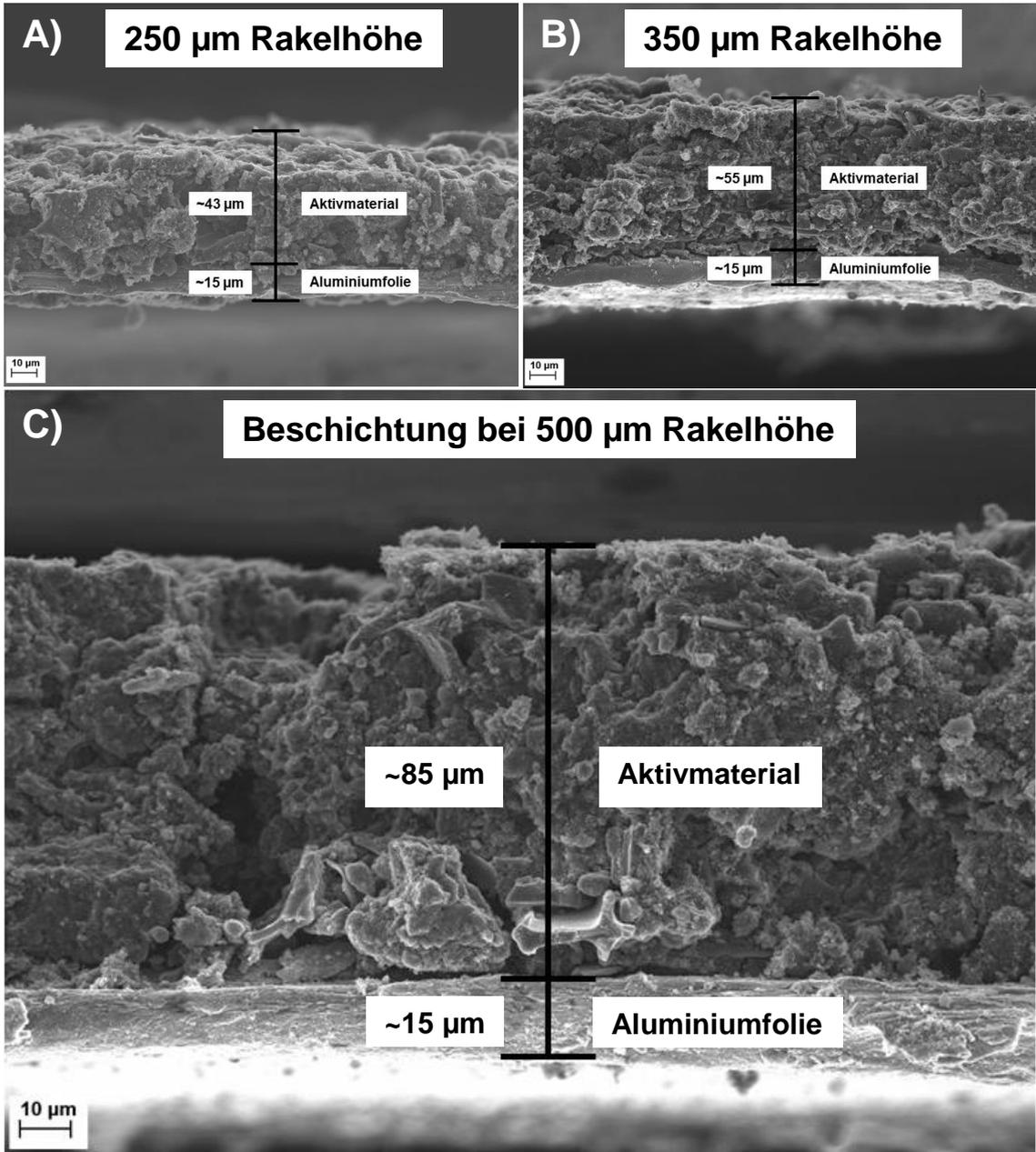


Abbildung 59 REM-Querschnittsanalysen der hergestellten Elektroden aus der Beschichtung mit A) 250 µm B) 350 µm und C) 500 µm Rakelhöhe mit dem linearen Bezug des Schichtdickenzuwachs.

Der nahezu lineare Schichtdickenzuwachs der Elektroden bei Beschichtung mit höheren Rakelhöhen besitzt einen Anstieg von +0,17. Ausgehend von der 500 μm Rakel-Schichtdicke bleiben ebenfalls 17 % des Wertes in Bezug auf die getrocknete Aktivmaterial-Schichtdicke übrig. Da der Feststoffanteil in der Elektrodenpaste konstante 20 % beträgt, ist davon auszugehen, dass das Lösemittel NMP (zu 80 % in der Paste) bei 110 °C für 12 h vollständig verdampft. Die geringfügig, abweichenden 3 % der Aktivmaterial-Schichtdicke nach der Lösemittelverdampfung sind auf die Verluste des Aktivmaterials während der Probenpräparation für die REM-Untersuchung zurückzuführen (erschwerte Positionierung der Probe in den Querschnitts-Halter, geringfügige Abplatzungen der Aktivmaterial-Schicht am Querschnitt). Nichtsdestotrotz kann der Wert von 17 % für zukünftige Rakelbeschichtungen bei unterschiedlichen Rakelhöhen als Näherungswert zur beliebigen Anpassung der Aktivmaterial-Schichtdicke verwendet werden. Zum Beispiel verdeutlicht sich die Genauigkeit des Wertes, wenn bei 250 μm Rakelhöhe ein theoretischer Wert für die Aktivmaterial-Schichtdicke (multipliziert mit 17 %) von 42,5 μm berechnet wird. Damit weicht es nur geringfügig um 0,5 μm vom realen Wert (43 μm) ab.

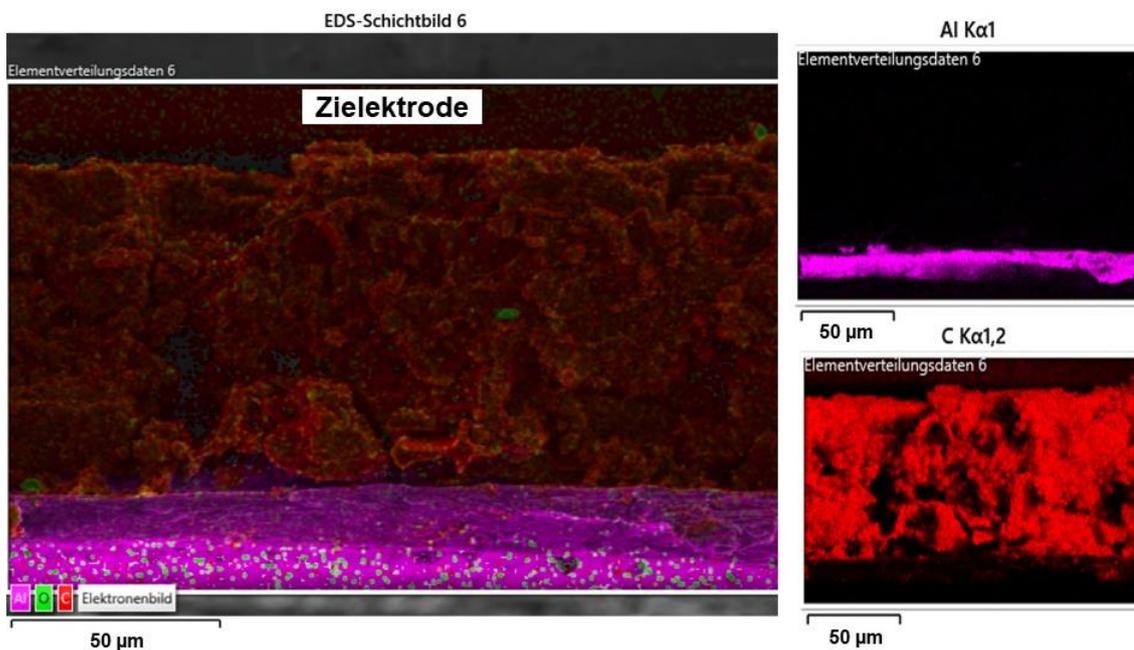


Abbildung 60 EDX-Aufnahme der Zielelektrode im Querschnitt.

In Abbildung 60 sind die Ergebnisse der Zielelektrode aus der EDX-Analyse dargestellt. Wie erwartet, sind ausschließlich die Elemente Aluminium und Kohlenstoff detektiert worden. Geringe,

detektierte Mengen von Sauerstoff sind immer vorhanden und unvermeidbar. Die EDX-Aufnahmen verdeutlichen zum einen, eine dichte, kompakte Aluminiumschicht im unteren Teil der Elektrode und zum anderen eine dicke, löchrige Kohlenstoffschicht im oberen Teil. Die Aufnahme unten rechts (C K α 1,2) zeigt nicht detektierte, dunkle Stellen in der dicken Kohlenstoffschicht auf. Dieses Material weist viele Höhenunterschiede und Tiefen auf, weshalb zum Teil nicht alle emittierten Röntgenstrahlen des Materials zur Elementanalyse detektiert werden können. Anhand dieser Beobachtung ist bestätigt worden, dass die Zielelektrode eine vollflächig bedeckte Schicht aus den Kohlenstoffmaterialien vorweist und eine ausreichende Porosität liefert. Die Zielelektrode kann für die hergestellten PGEs eine geeignete, elektroaktive Oberfläche zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht eines EDLCs bieten.

5.3.3.3 ELEKTROCHEMISCHER FUNKTIONSTEST DER HERGESTELLTEN ELEKTRODEN

Zur ersten Einschätzung der elektrochemischen Leistung der Zielelektrode sind Funktionstests mit CR2032-Knopfzellen durchgeführt worden. Die Knopfzelle ist mit nicht aktivem Separator (Celgard) und dem Elektrolyt PGE1 ausgestattet (ähnlich wie SC3 aus Kapitel 5.2). In diesem Abschnitt liegt der Fokus darauf, die Umladungsfähigkeit der elektrochemischen Doppelschicht mittels CV zu bestätigen. Zum Vergleich dienen die hergestellten Elektroden mit niedrigeren Schichtdicken, wo eine geringere Ladungsmenge zur Umladung der Doppelschicht zu erwarten ist. Die resultierenden CV-Profile sind in Abbildung 61 dargestellt.

Wie in Abbildung 61 ersichtlich, steigt die Ladungsmenge zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht mit höheren Schichtdicken und dementsprechend mit höheren Feststoffgehalten. Wie im Abschnitt 5.3.2.2 gezeigt, resultiert aus höheren Rakethöhen eine höhere haftende Aktivmaterialmasse auf dem Stromkollektor. Dementsprechend steigt die elektrochemisch verfügbare poröse Oberfläche und folglich sind höhere Ladungsmengen zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht notwendig. Die Umladungsströme @+2,5 V steigen im anodischen Strombereich von +0,37 mA (43 μ m Aktivmaterial) über +0,76 mA (43 μ m Aktivmaterial) auf +1,03 mA (Zielelektrode). Damit bestätigt die Zielelektrode mit 85 μ m Aktivmaterial-Schichtdicke erwartungsgemäß die höchste Ladungsspeicherfähigkeit, woraus die höchste Doppelschichtkapazität im Vergleich zu den Elektroden mit niedrigerer Schichtdicke zu

erwarten ist. Die gemessenen CV-Profile nähern sich alle dem „idealen Kondensator“-Verhalten entlang der Spannungsachse an (grün gestrichelte Linie) und sind dem kapazitivem, nicht-faradayschem Energiespeichermechanismus (EDLC) zuzuordnen. Mit Anwendung von Formel 7 kann für die Zielelektrode, verbaut in einer Knopfzelle (Elektrodenfläche: 1,54 cm², Elektrodenaktivmasse: 8 mg), eine ideale Kapazität von 0,1 F bzw. 100 mF ermittelt werden. In Tabelle 18 ist die Zusammenfassung der ermittelten Kapazitätswerte für die untersuchten Elektroden aufgelistet.

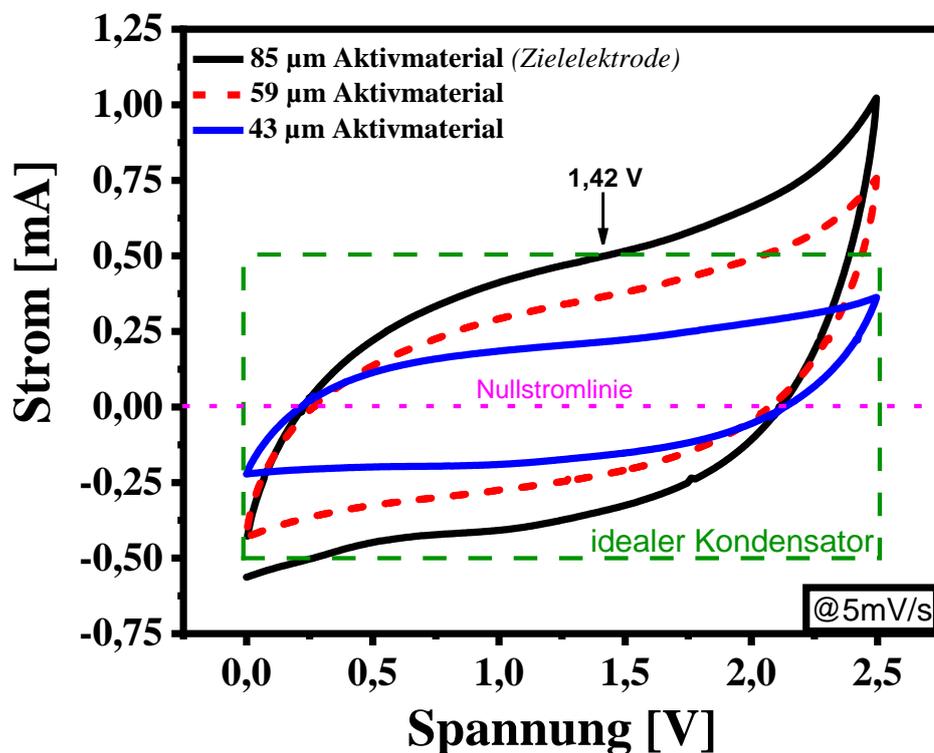


Abbildung 61 CV-Profile @5 mV/s bis +2,5 V der selbstentwickelten Elektroden mit Steigerung der Aktivmaterial-Schichtdicke von 43 bis 85 µm bestätigen einen quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf, wo die Ladungsmenge zur Umladung der elektrochemischen Doppelschicht mit höherer Schichtdicke zunimmt. Das CV liegt im maximalen Strombereich von -0,57 mA bis +1,03 mA.

Die CV-Untersuchungen untermauern, dass die selbstentwickelte Zielelektrode die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht im porösen GNP/AK-Netzwerk erlaubt und dementsprechend eine funktionstüchtige Elektrode mit dem angewendeten Verfahren darstellbar ist.

Des Weiteren muss hinzugefügt werden, dass die Werte der Zielelektrode sich deutlich von der Zelle SC3, mit handelsüblichen Elektroden mit ähnlichem Aufbau, unterscheiden. Die Stromantwort von SC3 mit PGE1 liegt bei 2,92 mA @+2,5 V, weshalb diese Zelle eine deutliche höhere Kapazität von 428 mF liefert. Dies ist damit zu begründen, dass die eigenentwickelte Zielelektrode im Gegensatz zur handelsüblichen Elektrode eine deutlich geringere Schichtdicke (130 µm vs. 85 µm) und eine geringere haftende Aktivmaterialmasse (15,4 mg vs. 8 mg) aufweist. Damit reduziert sich die Ladungsansammlung der Ionen in der Zelle. Darüber hinaus ist der großtechnische, automatisierte Herstellprozess einer handelsüblichen Elektrode schwer mit der Elektrodenherstellung im Labor vergleichbar. Damit sich die Kapazitätswerte der hergestellten Zielelektrode dem der handelsüblichen Elektroden nähern, sind weitere Optimierungsschritte in der Elektrodenherstellung notwendig. Beginnend bei der Elektrodenpaste muss die Zerkleinerung der festen Komponenten und die verbesserte Homogenisierung der Paste (z. B. mittels automatisierter Ballmühle mit Korundkugeln) ergänzt werden. Zudem muss ein effizienteres Verfahren zur Oberflächenvorbehandlung des Stromkollektors angewendet werden. Zum Beispiel sorgt das sogenannte elektrochemische Tunnelätzen (ähnlich wie bei der handelsüblichen Elektrode) für eine stärkere Reinigung und Aufrauung der Aluminiumoberfläche, die eine bessere Imprägnierung des Aktivmaterials auf Aluminium und damit eine bessere Kontaktierung beider Komponenten erlaubt [74; 75; 76]. Des Weiteren muss beim nasschemischen Rakelverfahren eine Möglichkeit gefunden werden die Schichtdicke und die haftende Aktivmaterialmasse auf dem Stromkollektor bei gleichbleibender Haftungsqualität der Elektroden zu maximieren, mit Berücksichtigung des CCT-Wertes. Abschließend sollte der Fokus besonders im Trocknungsprozess der Elektroden liegen, um die Wahrscheinlichkeit einer Rissbildung des Elektrodenmaterials zu minimieren. Zum Beispiel durch Anpassung des Temperaturregimes im Ofen, damit eine risschonendere Trocknung der Elektrode möglich ist.

Table 18 Zusammenfassung der ermittelten Werte der selbstentwickelten Elektroden und deren ideale Kapazität in einer Knopfzelle nach der CV-Messung (RH-Rakelhöhe)

selbstentwickelte Elektrode	Masse/Fläche- Verhältnis [mg/cm ²]	Aktivmasse pro Elektrode [mg]	Stromantwort (bei 1,42 V) [mA]	ideale Kapazität (Formel 7) [mF]
43 µm Aktivmaterial (250 RH)	~1,6	~2,46	0,22	44
55 µm Aktivmaterial (350 RH)	~2,8	~4,31	0,37	74
85 µm Aktivmaterial (500 RH)	~5,2	~8,00	0,5	100

5.4 AUSWERTUNG DES HERGESTELLTEN FESTKÖRPER-SUPERKONDENSATORS

5.4.1 HOCHSKALIERUNG VON KNOPFZELLEN- ZUR POUCHZELLENBAUWEISE

Abschließend zu dieser Forschungsarbeit ist das Endprodukt, ein separatorfreier Hochspannungs-Festkörper-SC, entwickelt worden. Dabei sind die hergestellten Zielkomponenten (Zielelektrode und Zielelektrolyt) von einer Knopfzellenbauweise auf eine symmetrische Pouchzelle hochskaliert worden. In Abbildung 62 ist das zusammengebaute Endprodukt als Knopf- und Pouchzelle dargestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 63 die Massenanteile von allen benötigten Materialien für die Herstellung der Zellen in einem Kreisdiagramm dargestellt.

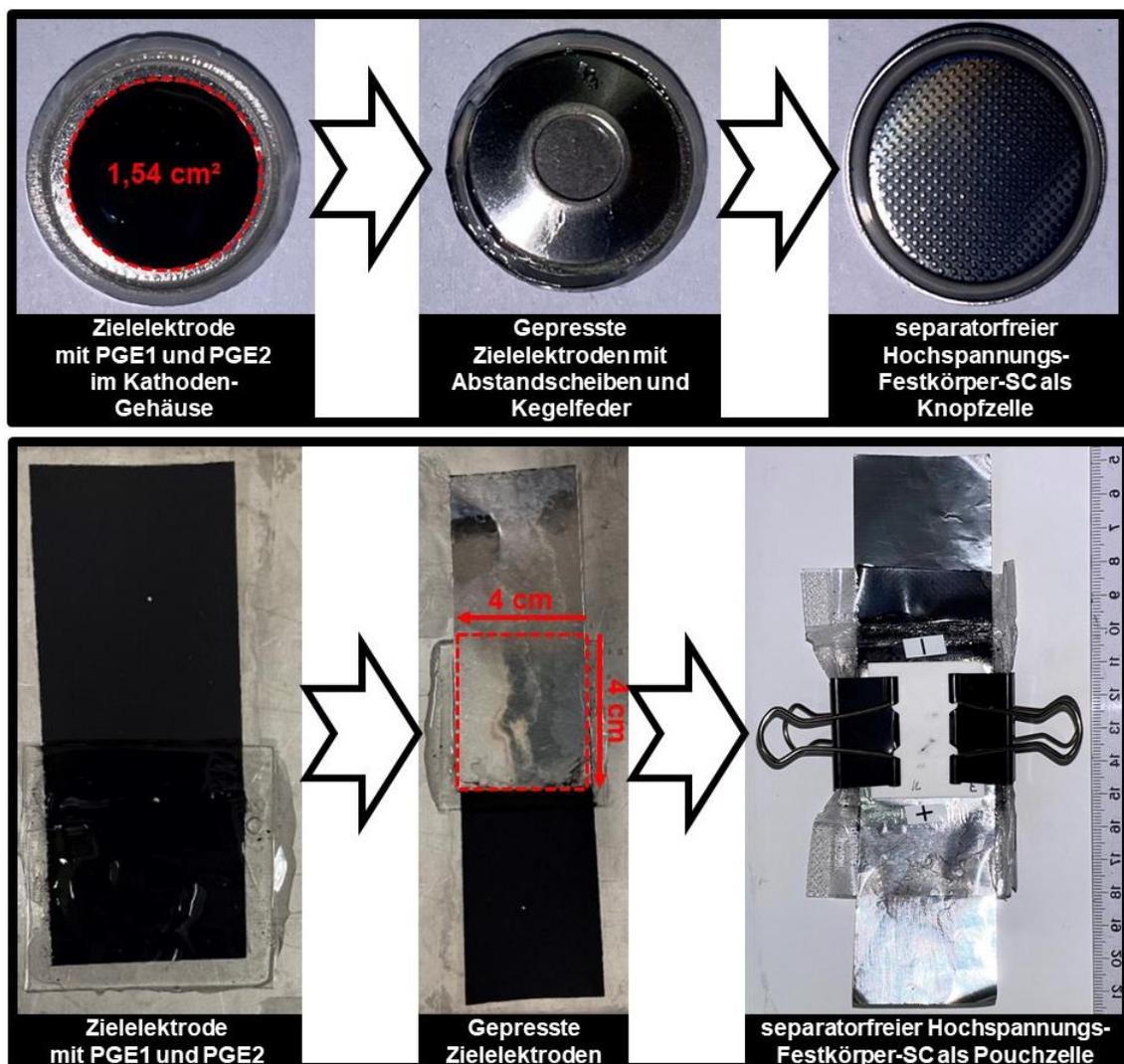
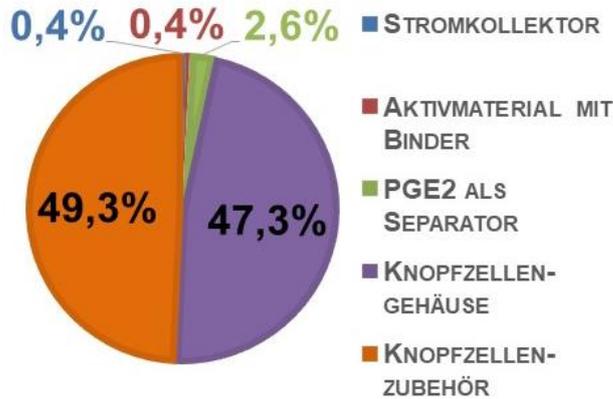


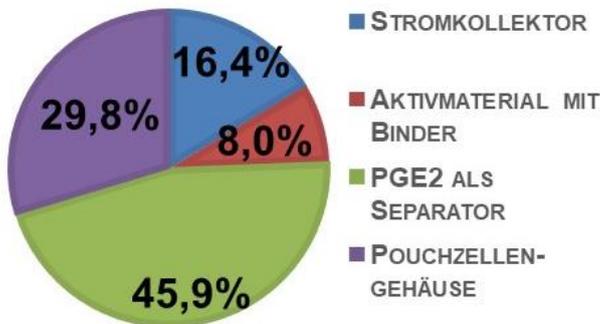
Abbildung 62 Fotografische Aufnahmen des entwickelten, separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs in Knopf- (oben) und in Pouchzellenbauweise (unten).

MASSENANTEILE DER KNOPFZELLE



KNOPFZELLE (OHNE PGE1)	MASSE [g]
STROMKOLLEKTOR	0,0132
AKTIVMATERIAL MIT BINDER	0,0160
PGE2 ALS SEPARATOR	0,0973
KNOPFZELLENGEHÄUSE	1,7790
KNOPFZELLEZUBEHÖR	1,8523
GESAMT	3,7578

MASSENANTEILE DER POUCHZELLE



POUCHZELLE (OHNE PGE1)	MASSE [g]
STROMKOLLEKTOR	0,3390
AKTIVMATERIAL MIT BINDER	0,1664
PGE2 ALS SEPARATOR	0,9508
POUCHZELLENGEHÄUSE	0,6168
GESAMT	2,073

Abbildung 63 Massenanteile von allen benötigten Materialien für die Herstellung der Knopf- (oben) und Pouchzelle (unten).

Wie aus Abbildung 63 ersichtlich, überwiegt der hohe Massenanteil des Knopfzellegehäuses und -zubehör mit insgesamt 96,6 %. Die Summe der Masseanteile der aktiven Komponenten, die hauptsächlich an der Energiespeicherung der Zelle beteiligt sind, liegt bei 3,4 %. Damit verdeutlicht die Knopfzelle die Ineffizienz dessen Aufbaus als SC in Bezug auf die Gesamtmasse der Zelle (3,76 g). Anode und Kathode tragen lediglich eine Aktivmaterialmasse von 16 mg bei, die für eine so hohe Gesamtmasse der Zelle, viel zu niedrig ist, um eine leistungsstarke, effiziente Zelle darzustellen. Im Gegensatz dazu ist der Aufbau einer Pouchzelle in Hinblick auf die Gesamtmasse der Zellen deutlich vorteilhafter (2,08 g). Das nicht aktive Pouchzellegehäuse beteiligt sich nur mit 29,8 % an der Gesamtmasse der Zelle. Der restliche Massenanteil mit 70,3 % besteht aus den aktiven Komponenten, die an der Energiespeicherung der Zelle beteiligt sind. Zudem verzehnfacht sich in der Pouchzelle die Aktivmaterialmasse von 16 mg auf 166,4 mg, weshalb eine leistungsstärkere, effizientere Zelle mit Gewichtseinsparung zu erwarten ist.

5.4.2 ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN DER ENTWICKELTEN ZELLEN

Für beide Zellbauweisen erfolgt eine vollständige elektrochemische Charakterisierung mit CV, GCD und EIS bis +3,0 V Betriebsspannung. In den Abbildungen 64 bis 69 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Untersuchungen dargestellt und in Tabelle 19 alle ermittelten elektrochemischen Parameter der untersuchten Zellen zusammengefasst.

Auf den ersten Blick verdeutlichen die leakage- und separatorfreien Zellen mit den selbstentwickelten Zielkomponenten in den CV-(Abbildung 64 und 65) und GCD-Profilen (Abbildung 66 und 67) ein charakteristisches EDLC-Verhalten mit eindeutiger Zuordnung des kapazitivem, nicht faradayschem Energiespeichermechanismus. Dies erkennt man an den quasi-rechteckigen Stromverläufen in den CVs und an den klaren Dreiecksformen in den GCDs, ähnlich wie bei den Zellen mit handelsüblichen Elektroden aus Kapitel 5.2.3. Das CV- und GCD-Verhalten der Knopf- und Pouchzelle scheint sich kaum voneinander zu unterscheiden.

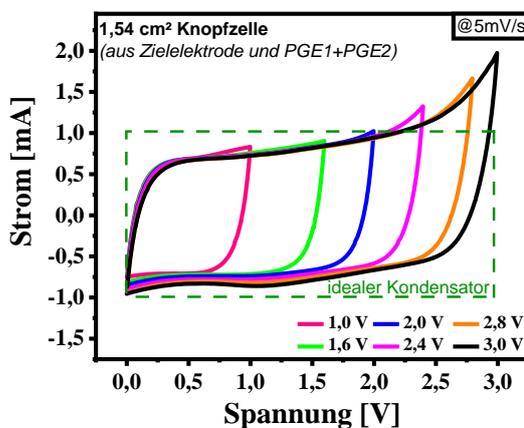


Abbildung 64 CV-Profile @5 mV/s mit variierten Spannungsbereichen zwischen +1,0 V bis +3,0 V des Endprodukts, verbaut als Knopfzelle, zeigen in allen Spannungsbereichen den quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf mit geringer Abweichung vom „idealen Kondensator“-Verhalten. Das CV liegt im Strombereich von -1 mA bis +2 mA und belegt für die Knopfzelle einen funktionsfähigen Betrieb im +3,0 V Spannungsbereich.

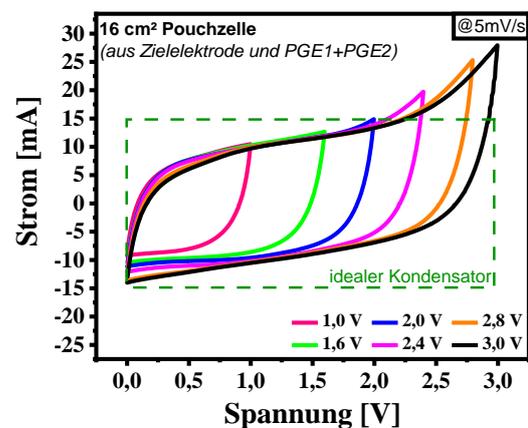


Abbildung 65 CV-Profile @5 mV/s mit variierten Spannungsbereichen zwischen +1,0 V bis +3,0 V des Endprodukts, verbaut als Pouchzelle, zeigen in allen Spannungsbereichen den quasi-rechteckigen EDLC-typischen Stromverlauf mit geringer Abweichung vom „idealen Kondensator“-Verhalten. Das CV liegt im Strombereich von -13,5 mA bis +28 mA und belegt nach dem Hochskalieren ebenfalls einen funktionsfähigen Betrieb im +3,0 V Spannungsbereich.

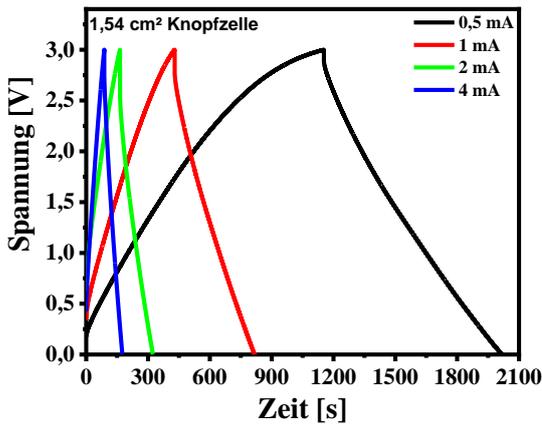


Abbildung 66 GCD-Profile mit variierten Ladeströmen von 0,5 mA bis 4 mA des Endprodukts, verbaut als Knopfzelle, belegen ein funktionsfähiges Lade-/Entladeverhalten mit geringfügiger Zunahme des Spannungsabfalls bei erhöhten Strömen bis 4 mA im +3,0 V Spannungsbereich.

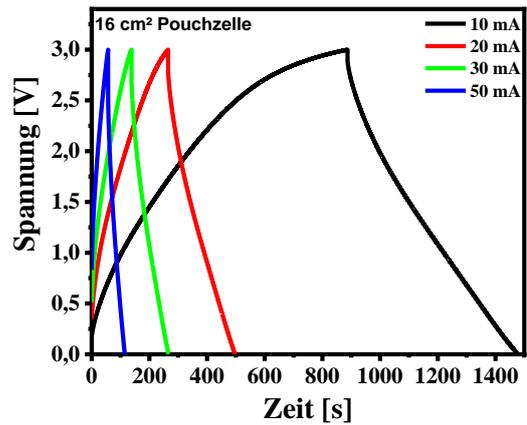


Abbildung 67 GCD-Profile mit variierten Ladeströmen von 10 mA bis 50 mA des Endprodukts, verbaut als Pouchzelle, belegen nach dem Hochskalieren ebenfalls ein funktionsfähiges Lade-/Entladeverhalten mit geringfügiger Zunahme des Spannungsabfalls bei erhöhten Strömen bis 50 mA im +3,0 V Spannungsbereich.

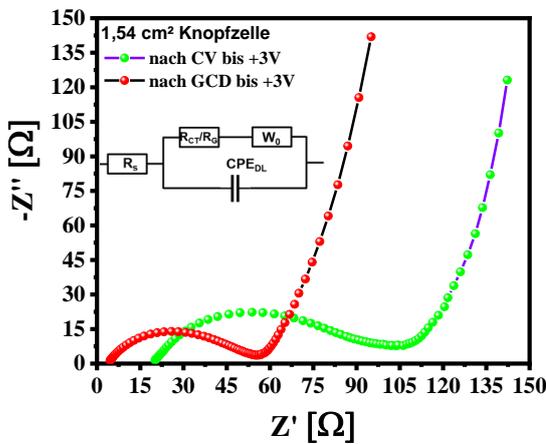


Abbildung 68 Nyquist-Diagramme und das passende Ersatzschaltbild nach aufeinanderfolgenden Messungen des Endprodukts, verbaut als Knopfzelle, zeigen, dass der innere Zellwiderstand nach der CV-Messung höher ist, als nach der GCD-Messung, besonders bemerkbar durch einen erhöhten Halbkreis im Hochfrequenzbereich. Aufgrund des ineffizienten Knopfzellenaufbaus ist die Gesamtimpedanz der Zelle vergleichbar hoch.

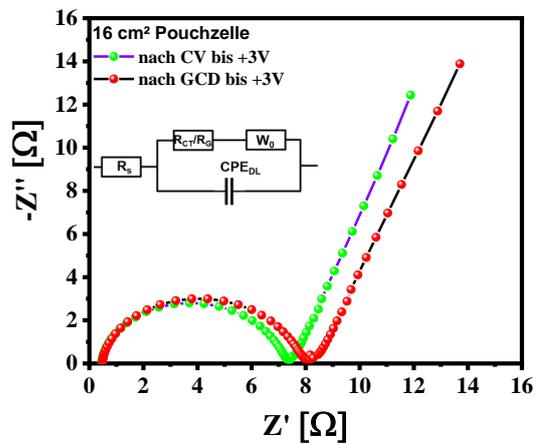


Abbildung 69 Nyquist-Diagramme und das passende Ersatzschaltbild nach aufeinanderfolgenden Messungen des Endprodukts, verbaut als Pouchzelle, zeigen, dass sich der innere Zellwiderstand nach der CV- und GCD-Messung nur geringfügig ändert. Der Serienwiderstand bleibt unverändert und der Halbkreis im Hochfrequenzbereich erhöht sich minimal. Die Gesamtimpedanz der Pouchzelle ist aufgrund des effizienteren Messaufbaus deutlich niedriger als in der Knopfzelle.

Table 19 Zusammenfassung der *ermittelten Parameter der untersuchten Zellen (Knopf- und Pouchzelle) mit den entwickelten Zielkomponenten bei unterschiedlichen Strömen*

Zelle	Elektrolyt	Spannungs- fenster	R _s [Ω]	R _G [Ω]	Strom [mA]	C [mF]	C _{sp.} [F/g]	E _G [Wh/kg]	P _G [W/kg]
Knopfzelle	Hauptelektrolyt: [EMIM][TFSI]:PPC (PGE1) Separator: [EMIM][TFSI]:PVDFHFP (PGE2)	0 ↔ +3,0 V	4,6	50,9	0,5	145	9,0	11,3	47
					1	130	8,1	10,1	94
					2	107	6,7	8,4	188
					4	118	7,4	9,2	375
Pouchzelle	Hauptelektrolyt: PGE1 Separator: PGE2	0 ↔ +3,0 V	0,5	7,0	10	1970	11,9	14,8	91
					20	1547	9,3	11,7	181
					30	1283	7,8	9,7	271
					50	965	5,8	7,3	451

Auf den zweiten Blick ist erkennbar, dass beide Zellen sich deutlich in den resultierenden Strombereichen unterscheiden. Die Erhöhung der Elektrodenfläche von 1,54 cm² auf 16 cm² bewirkt eine Zunahme der Aktivmaterialmasse von 8 mg auf ca. 83,2 mg pro Elektrode. Damit erhöht sich die angesammelte Ladungsmenge bzw. der gesamte Strombereich der Zelle von -1 mA bis +2 mA (Abbildung 64) auf -13,5 mA bis +28 mA (Abbildung 65). Das CV-Profil bestätigt, dass die Hochskalierung auf eine leckage- und separatorfreie Pouchzelle erfolgreich durchgeführt wurde und diese als elektrochemische Speicherzelle funktionsfähig ist. In Bezug auf die Nullstromlinie im CV beider Zellen zeigt der anodische Strombereich beim Entladevorgang doppelt so hohe Ladungsmengen als der kathodische Strombereich beim Ladevorgang. Das bedeutet die Lade-/Entladevorgänge an Anode und Kathode laufen teilweise unsymmetrisch oder unterschiedlich schnell ab. Das ist auf den Infiltrationseffekt vom halbfesten PGE1 und auf die verzögerte Aktivierungswirkung von Anode und Kathode zurückzuführen, weshalb ein funktionsfähiger, symmetrischer Lade-/Entladevorgang in der CV-Messung noch nicht stattfindet. Dieses gewöhnliche Verhalten zeigen auch die handelsüblichen Elektroden aus Kapitel 5.2.3, weshalb die Ursache für diesen Einfluss nicht von der entwickelten Zielelektrode, sondern vom Zielelektrolyten stammt.

Ab ca. +2,4 V sind zunehmend Strompeaks erkennbar, die bei +3,0 V maximal werden. Im schlimmsten Fall kann das bereits während der Spannungserhöhung auf eine geringfügige Veränderung des Gesamtsystems der Zelle hindeuten (z. B. Degradationserscheinungen oder

irreversible Zellreaktion). Jedoch sind aus eigener Erfahrung mit der Messmethodik solche Strompeaks nicht übermäßig hoch und für EDLCs beim Erreichen der entsprechenden Endspannung nichts ungewöhnliches, weshalb irreversible Reaktionen wie zum Beispiel eine Elektrolytzersetzung ausgeschlossen werden. Betrachtet man die GCD-Profile bei maximaler Betriebsspannung von +3,0 V (Abbildung 66 und 67) so bestätigen sich für beide Zellen funktionsfähige Lade-/Entladevorgänge. Auch bei deutlich erhöhter Stromstärke ist die Aufladung und Entladung bis +3,0 V möglich (bis 4 mA Knopfzelle und bis 50 mA Pouchzelle). Dabei hat sich herausgestellt, dass der Spannungsabfall der Pouchzelle von +0,11 V @10 mA auf +0,50 V @50 mA ansteigt und damit eine Erhöhung des inneren Zellwiderstandes bewirkt. Ähnliches Verhalten ist auch bei der Knopfzelle zu beobachten, wo der Spannungsabfall von +0,12 V @0,5 mA auf +0,27 V @4 mA ansteigt. Diese Tatsache kann nur mit einer erhöhten Porensättigung und/oder zunehmender Beschädigung des Elektrodenmaterials (z. B. Schichtablösung vom Stromkollektor, Materialzerfall), ausgelöst durch eine zunehmende Energiezufuhr in der Zelle, begründet werden. In diesem Fall sollte solch eine erhöhte Stromstärke nicht für viele Lade-/Entladezyklen verwendet werden, da sonst die Zelldegradation zunimmt und die Energiespeicherung der Zelle nachlässt (vgl. Abbildung 14). Für zellschonendere Auf- und Entladung bis +3,0 V sind moderate Stromstärken zu bevorzugen (0,5 mA Knopfzelle und 10 mA Pouchzelle). Da sich die Entladezeit mit Erhöhung des Entladestromes reduziert, sinkt laut Theorie die Kapazität und die Energiedichte der Zelle. Andersrum erhöht sich die Leistungsdichte (Tabelle 19). Für die leakage- und separatorfreie Pouchzelle ist eine maximale spezifische Zellkapazität von 11,9 F/g bzw. Elektrodenkapazität von 47,6 F/g, eine maximale Energiedichte von 14,8 Wh/kg und eine maximale Leistungsdichte von 451 W/kg ermittelt worden. Die elektrochemischen Parameter der Pouchzelle liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie die untersuchten Superkondensatoren von Kim et al. [37] aus Tabelle 3 und bestätigen für die hochskalierbaren Zielkomponenten eine leistungsstarke Superkondensatorleistung.

Die Nyquist-Diagramme (Abbildung 68 und 69) der Zellen bestätigen, dass der gesamte innere Zellwiderstand nach dem Hochskalieren von Knopf- zur Pouchzelle auf 7,5 Ω deutlich abnimmt. Zwar nähert sich das Nyquist-Profil der Pouchzelle (Abbildung 69) dem theoretischen Profil eines realen EDLCs in Abbildung 16 an. Jedoch ist nur eine lange 45°-Linie und eine fehlende 90°-Linie im Nyquist-Profil zu erkennen, die laut Mathis et. al. [9] dem Nyquist-Verlauf einer handelsüblichen

Batterie mit gleichem Ersatzschaltbild ähnelt. Die charakteristische 90° -Linie bei niedrigen Frequenzen von EDLCs entspricht laut Theorie der rasanten Zunahme des verlustbehafteten kapazitiven Anteils des Kondensators (CPE_{DL}), welcher in diesem Bereich die gesamte Impedanz dominiert. Dies ist anhand der Ergebnisse in Abbildung 69 nicht zu bestätigen, da anstelle der vollständigen Doppelschichtkapazität die diffusionskontrollierte Warburg-Impedanz W_0 bei niedrigen Frequenzen noch deutlich dominiert (lange 45° -Linie). Das bedeutet, in der hergestellten Pouchzelle laufen verzögerte Diffusionseffekte ausgehend von den Elektrolyt-Ionen ab, was auf eine zunehmende Blockierung der schnellen und vollständigen Doppelschichtumladung hindeutet. Im Aktivmaterial (GNP, AK, CB) sind vermutlich noch nicht alle aktiven Stellen vollständig zugänglich, weshalb noch keine maximale Leistung der Zelle erreicht ist. Es ist durchaus vorstellbar, dass die poröse Mikrostruktur des Aktivmaterialgemisches aus GNP-Schichten und Aktivkohlepartikeln die schnelle Ladungsansammlung von $[EMIM]^+$ und $[TFSI]^-$ verlangsamen. Dabei kann die Aktivmaterialmischung anhand der beobachteten Agglomerat-Bildung aus Abschnitt 5.3.3.2 potentielle Aktivstellen der Elektroden (Poren) schwer zugänglich machen und somit die Ladungsansammlung der Elektrolyt-Ionen zunehmend erschweren. Das führt dazu, dass die elektrochemische Doppelschicht an der Elektrode nicht vollständig ausgenutzt wird und dementsprechend W_0 zunimmt. Ein Optimierungsvorschlag wäre die festgelegten Anteile von 55 % GNP und 25 % AK so anzupassen, dass die poröse Mikrostruktur der daraus hergestellten Elektroden mit Optimierung der Netzwerkstruktur mehr zugängliche Aktivstellen zur Verfügung stellen und so schnellere Ladungsansammlungen ermöglichen. Das sollten stets mit Elektronenmikroskopischen- und EIS-Verfahren kontrolliert werden. Des Weiteren ist auch von einem verstärkten Infiltrationseffekt von PGE1 an der entwickelten Zielelektrode als möglicher Grund für die unvollständige Doppelschichtumladung auszugehen. Durch die in dieser Forschungsarbeit erzielte Aktivmaterial-Schichtdicke von bis zu $85\ \mu\text{m}$ durchdringt bzw. benetzt der Elektrolyt noch nicht vollständig das Elektrodenmaterial, weshalb nicht benetztes Material zurückbleibt. Erst nach tausenden Zyklen könnte eine vollständige Benetzung von PGE1 in der Pouchzelle erfolgen und damit die Gesamtleistung des SCs zunehmend verbessern (vgl. Abschnitt 5.2.3). Nähere Untersuchungen bzw. Optimierungen dazu, einschließlich der CCD-Messung der Zellen, konnten jedoch aus zeitlichen Gründen in dieser Forschungsarbeit nicht durchgeführt werden, weswegen eine sichere Aussage darüber schwierig ist. Nichtsdestotrotz ist anhand der

Ergebnisse zu bestätigen, dass die leakage- und separatorfreie Pouchzelle eine vergleichbar niedrige Gesamtimpedanz und damit eine hohe Gesamtleitfähigkeit der Komponenten aufweist.

Im Gegensatz dazu weist die Knopfzelle ein EDLC-Verhalten mit leichter Annäherung zur 90°-Linie auf, wo W_0 zwar weniger dominiert (kürzere 45°-Linie) aber die Gesamtimpedanz vergleichbar hoch ist ($\sim 56 \Omega$). In dieser Zelle ist zu beachten, dass der Messaufbau der Knopfzelle zum Beispiel durch die Zwischenschaltung des Knopfzellenhalters zur Kontaktierung der Messkabel, sowie die benötigten Knopfzellenbestandteile (Edelstahlabstandhalter,-gehäuse) den elektronischen Widerstand der Zelle erhöhen. Der besondere Vorteil des Knopfzellenaufbaus ist jedoch die hohe Druckausübung zwischen beiden Elektroden in der Zelle. Hoher Zelldruck und damit die Minimierung des Elektrodenabstands kann eine Verbesserung der Zelleistung bewirken. Zum Beispiel könnte dadurch die Umladung der Doppelschicht schneller ablaufen (Annäherung 90°-Linie) als in der Pouchzelle. Gegenüber dazu ist der Messaufbau der Pouchzelle aufgrund fehlender Zwischenschaltungen weniger widerstandsbehaftet, da eine Reduzierung des Serienwiderstandes von $4,6 \Omega$ auf $0,5 \Omega$ erfolgt. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass auch ein geringerer Druck in der Zelle vorliegen und damit die Gesamtleistung der Pouchzelle negativ beeinträchtigen kann. Des Weiteren verdeutlichen die Nyquist-Diagramme eine geringere Empfindlichkeit des EIS-Verfahrens bei der Pouchzellenbauweise, da keine deutliche Verschiebung der Gesamtimpedanz zwischen CV- und GCD-Messung erfolgt. Im Gegensatz zur Knopfzelle, wo aufgrund verlustbehafteterer und niedrigerer Energiezuführung in den CV- und GCD-Messung ein zunehmender Einfluss auf die Gesamtimpedanz der Knopfzelle erfolgen kann. Betrachtet man die Halbkreise im Hochfrequenzbereich beider Zellen so ist eine deutliche Reduzierung der Impedanz von $50,9 \Omega$ auf 7Ω zu erkennen. Es kann im Gegensatz zu den handelsüblichen Elektroden mit höherer Wahrscheinlichkeit erwartet werden, dass der Widerstand im Halbkreisbereich überwiegend von der Grenzflächenimpedanz R_G dominiert wird. Pseudokapazitative Effekte mit Ladungsübertragung der verwendeten Materialien können ausgeschlossen werden, weshalb die Ladungsübertragungsimpedanz R_{CT} in diesen Zellen vermutlich keine Rolle spielt. Die geringfügige Zunahme von R_G deutet auf eine Grenzflächenveränderung zwischen Stromkollektor und Elektrodenmaterial hin. Es wird davon ausgegangen, dass die Hauptursache für das Auftreten des Halbkreises, die Existenz der dünnen, nativen Aluminiumoxidschicht ($< 4 \text{ nm}$) ist. Zusätzlich könnte auch die Verdickung dieser bzw. die

zunehmende Passivierung der Aluminiumfolie bei +3,0 V begünstigt werden [9]. Dazu müssen nähere Untersuchungen erfolgen, wo auch die Anpassung der Stromkollektorbearbeitung eine wichtige Rolle spielt, um diesen Effekt zu eliminieren (vgl. Abschnitt 5.3.3.3).

Zum Abschluss zeigt Abbildung 70 das Ragone-Diagramm für die Leistungsdichte-Energiedichte-Beziehung von verschiedenen handelsüblichen elektrochemischen Speicherzellen (Batterie, Superkondensator, klassischer Kondensator und Brennstoffzelle) und die Einordnung der in dieser Forschungsarbeit entwickelten Knopf- und Pouchzellen [77]. Im Diagramm ist sichtbar, dass die entwickelten Zellen genau im Bereich der Superkondensatoren liegen und als Speicherzelle aufgrund des erhöhten Spannungsfensters von +3,0 V eine vergleichbar hohe Energiedichte liefern. Zum Beispiel ist auch eine Annäherung des Energieinhaltes an herkömmlichen Batterien erkennbar. Letztendlich gilt festzuhalten, dass die Pouchzelle mit 16 cm² Elektrodenfläche eine bessere und effizientere Leistungscharakteristik mit geringerem Zellwiderstand als die Knopfzelle vorweist und nach dem Hochskalieren die Funktionsfähigkeit als SC-Zelle bestätigt.

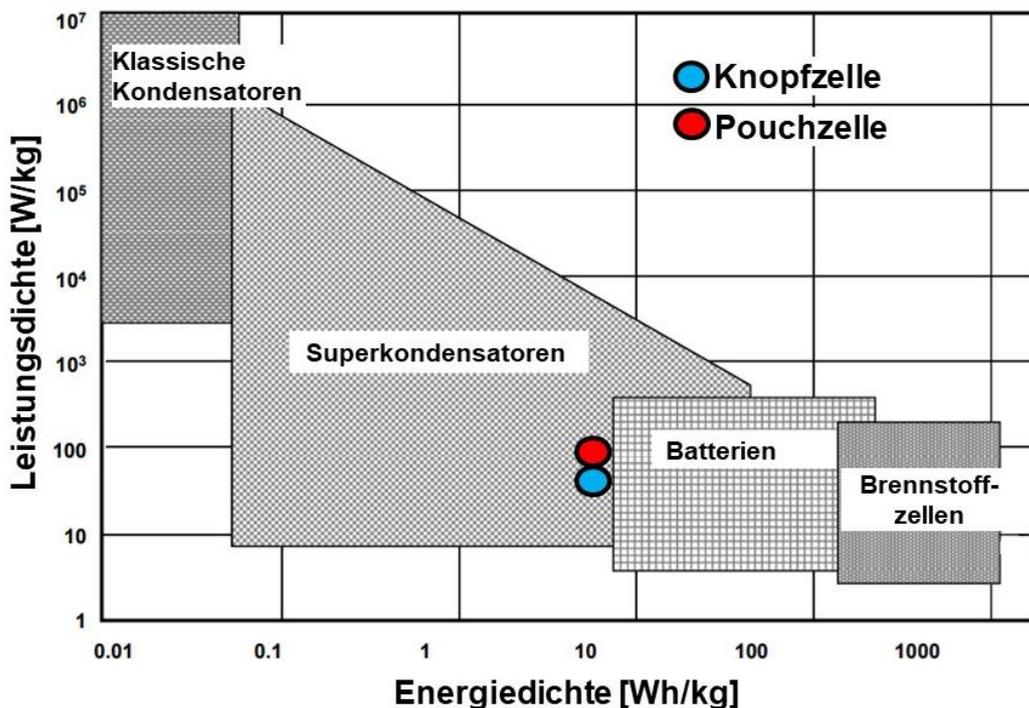


Abbildung 70 Ragone-Diagramm für die Leistungsdichte-Energiedichte-Beziehung von verschiedenen handelsüblichen elektrochemischen Speicherzellen (Batterie, Superkondensator, klassischer Kondensator und Brennstoffzelle) und die Einordnung der in dieser Forschungsarbeit entwickelten separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs in Knopf- und Pouchzellenbauweise [77].

5.4.3 FUNKTIONSTEST AM VERBRAUCHER

Um die Betriebsfähigkeit der hergestellten Knopf- und Pouchzellen zu kontrollieren, sind diese an zwei Verbrauchern (Propeller und Leuchtdiode) getestet worden. Vor dem Betriebstest wurden die zusammenbauten Zellen jeweils vollständig auf 0 V entladen und im Anschluss mit zwei handelsüblichen AA-Alkaline-Batterien (zweimal +1,5 V) der Marke Varta für jeweils 60 Sekunden aufgeladen. Der Vergleich der Zellen in diesen Tests ist nicht vorgesehen, weshalb sich nur auf den erfolgreichen Betrieb des Verbrauchers fokussiert wird. Die Ergebnisse des Betriebstests sind für die Knopfzelle in Abbildung 71 und für die Pouchzelle in Abbildung 72 dargestellt.

Die Betriebszeit im Propellerversuch ist bei beide Zellen nicht genau dokumentiert. Dabei handelt es sich bei dem Propeller um ein Produkt aus dem 3D-Druck (DLR-intern), wo keine technischen Daten (z. B. Betriebsspannung) bekannt sind. Nichtsdestotrotz ist während der Durchführung festgestellt worden, dass die Knopfzelle den Propeller unter 10 min einwandfrei zum Laufen brachte. Die Pouchzelle betrieb den Propeller weit über 10 min.

Im Leuchtdiodentest ist für beide Zellen die Betriebszeit dokumentiert worden. Dabei handelt sich um zwei rote Leuchtdioden (3 mm und 5 mm Chip-LED-DIP; +1,8 V Betriebsspannung; +5 V Sperrspannung; Betriebsstrom 20 mA), die mit Knopf- und Pouchzelle betrieben worden sind. Zu Beginn leuchten beide Leuchtdioden maximal hell auf (Leuchtbeginn bei 0 Sekunden), da die entwickelten Zellen nach 60 s Batterieaufladung die benötigte Betriebsspannung von mindestens +1,8 V liefern. Im Laufe des Leuchtdiodentests nimmt die Helligkeit der Leuchtdioden jedoch deutlich ab, weil die Spannung der Zellen durch die Energieübertragung linear mit der Zeit abnimmt (kapazitiver, nicht faradayscher Energiespeichermechanismus). Es hat sich herausgestellt, dass der Knopfzellen-Betrieb der kleineren 3 mm-Leuchtdiode nach ca. 20 min beendet war. Im Pouchzellen-Betrieb der größeren 5 mm-Leuchtdiode ist eine maximale Betriebszeit von ca. 13,5 min erreicht worden. Zu diesem Zeitpunkt sind die Zellen deutlich auf unter +1,8 V Zellspannung entladen und können den Betrieb der Leuchtdioden nicht mehr gewährleisten. Damit verdeutlichen die entwickelten Festkörper-Superkondensatoren die charakteristische Eigenschaft der kurzzeitigen Energiespeicherung und -abgabe. Im Gegensatz zu Batterien, wo deutlich längere Betriebszeiten zu erwarten sind. Letztendlich bestätigen die Ergebnisse, dass die leakage- und separatorfreien Zellen sowohl am Propeller als auch an den Leuchtdioden betriebsfähig sind.

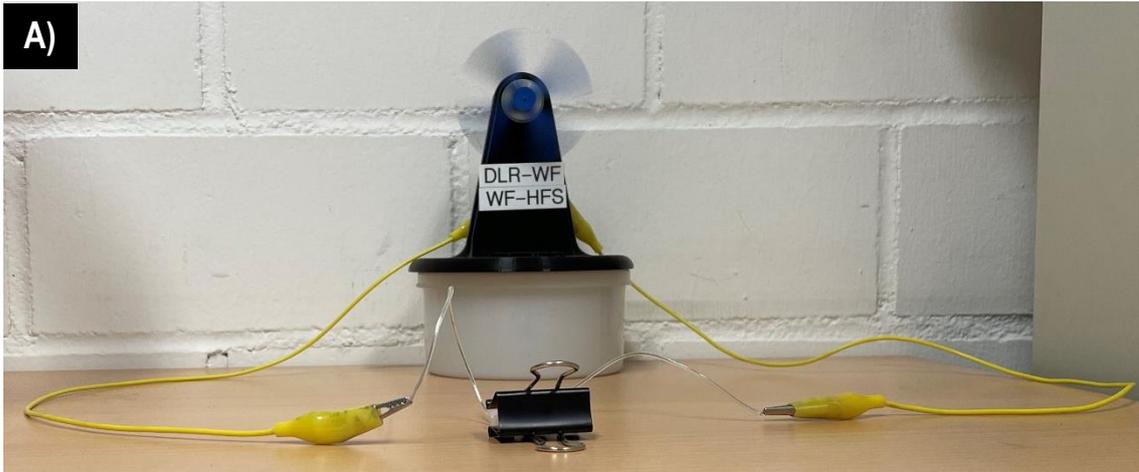


Abbildung 71 Das Endprodukt als Knopfzelle betreibt A) einen Propeller und B) eine 3 mm Chip-LED.

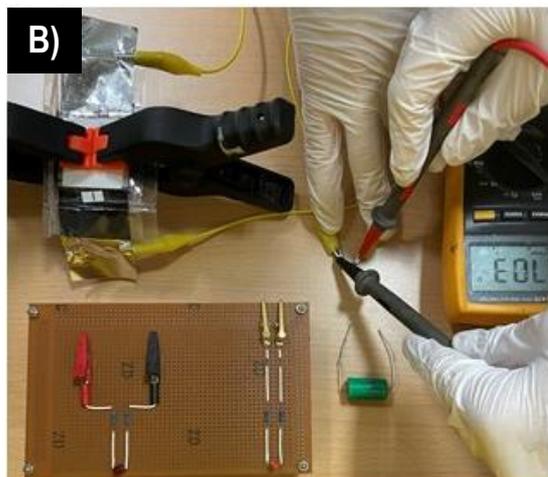
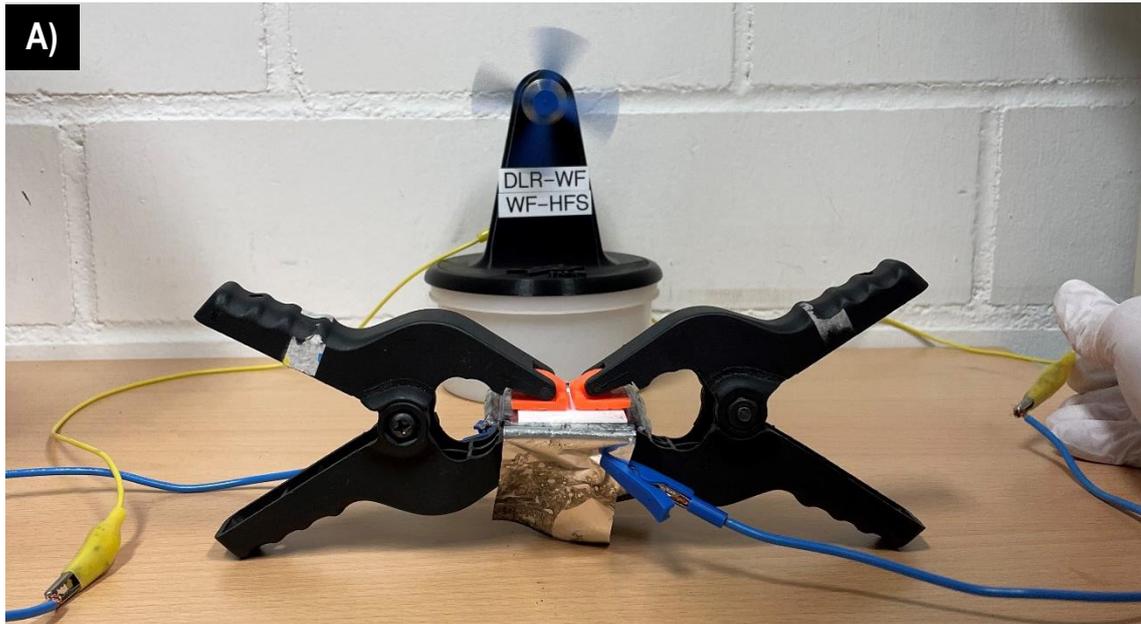


Abbildung 72 Das Endprodukt als Pouchzelle betreibt A) einen Propeller und B) eine 5 mm Chip-LED.

6 FAZIT

Anspruchsvolle Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt, Transportsysteme oder regenerative Energiesysteme wie Windturbinen benötigen leichte, langzeitstabile, leakagefreie und strukturintegrierbare Zellen bzw. Module, die die Spitzenleistung elektrischer Energiespeicher erreichen. Auf Grundlage des aktuellen Stands der Wissenschaft und Technik zielt diese Forschungsarbeit auf die optimierte Entwicklung eines Hochspannungs-Festkörper-SCs für die Anwendung als elektrische Energiespeicherzelle in der Luft- und Raumfahrt. Das Entwicklungsziel beinhaltet die Synthese von leakage- und separatorfreien Polymer-Gel-Elektrolyten und die Elektrodenherstellung mittels Rakelverfahren. Folgende zusammengefasste Resultate sind innerhalb dieser Arbeit erfolgreich erreicht worden:

1.) Leakagefreier Elektrolyt: Ein nichtwässriger, halbfester PGE bestehend aus der ionischen Flüssigkeit [EMIM][TFSI] und der Wirtspolymermatrix PPC (PGE1) ist synthetisiert und mit handelsüblichen Superkondensatorelektroden elektrochemisch charakterisiert worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass PGE1 im separatorhaltigen Betrieb eine verbesserte Leistungscharakteristik aufweist als flüssiges [EMIM][TFSI] in Reinform. Die GCD-Ergebnisse bis +2,5 V Betriebsspannung bestätigen eine Erhöhung der spezifischen Kapazität von 6,3 auf 13,9 F/g, der Energiedichte von 5,4 auf 12,1 Wh/kg und des Kapazitätserhalts nach 7000 Zyklen von 90,7 % auf 95,2 %. PGE1 bestätigt damit ein verbessertes Benetzungsverhalten an den handelsüblichen Elektroden als flüssiges [EMIM][TFSI] und erreicht die höchste Ladungsansammlung der Elektrolyt-Ionen auf der Elektrodengrenzfläche.

2.) Separatorfreier Zellbetrieb: Ein fester PGE mit der Wirtspolymermatrix PVDF-HFP (PGE2) übernimmt die Rolle eines üblichen Separators (elektrische Isolierung zwischen Anode und Kathode) und agiert gleichzeitig als Depot von ILs zum nachhaltigen Vorschub von Elektrolyt-Ionen. Einzelnes PGE2 bei Raumtemperatur (ohne Separator) zeigt zwar keine bevorzugte Zelleistung ($> 25 \Omega$ Gesamtimpedanz, 2,8 F/g, 2,4 Wh/kg), dennoch ist diese PGE-Variante als Festelektrolyt funktionsfähig und im Zellbetrieb durchaus optimierbar (z. B. Betrieb bei 50 °C). Ähnliche Ergebnisse und Optimierungsmöglichkeiten liefern die Arbeiten von Hor und Kollegen [24; 36]. Es

ist gezeigt worden, dass PGE2 ionenleitfähig bleibt und zusätzlich als unterstützende Elektrolyt-Reserve funktionieren kann.

3.) Leckage- und separatorfreie Hochspannungsanwendung von SCs: Bei Kombination von PGE1 und PGE2 (Zielelektrolyt) hat sich die bevorzugteste Leistungscharakteristik aller getesteten Zellen bei maximaler Betriebsspannung von +3,0 V herausstellt. Dabei agiert PGE1 als (elektrochemisch-)stabiler Hauptelektrolyt (halbfester Elektrolyt mit hohem Benetzungsverhalten) und PGE2 als Separator-Ersatz (feste, ionenleitende Polymer-Folie). Diese PGE Kombination verringert die Widerstandsparameter der Speicherzellen im Vergleich zu reinem, flüssigen [EMIM][TFSI] mit nicht aktivem Separator. Zum Beispiel sinkt der Serienwiderstand R_S bzw. der R_{CT-R_G} -Wert von 4 Ω auf etwa 3,1 Ω bzw. von 7,1 Ω auf etwa 4,2 Ω , was eine erhebliche Verbesserung der Gesamtleistung des SCs bewirkt. Zudem bestätigen die GCD-Ergebnisse eine Erhöhung der spezifischen Kapazität von 9,4 auf 16,2 F/g und der Energiedichte von 11,7 auf 20,3 Wh/kg. Der Zielelektrolyt ([EMIM][TFSI]:PPC und [EMIM][TFSI]:PVDF-HFP) bietet auch eine hohe Zyklenstabilität bis 7000 Lade-/Entladezyklen mit einem anfänglichen Kapazitätsverlust von 22,2 % und behält einen coulombischen Wirkungsgrad von 99,3 % bei. Damit erweist sich PGE1 kombiniert mit PGE2 als geeigneter Elektrolyt, um die Entwicklung eines leckage- und separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs zu gewährleisten. In dieser Speicherzelle agieren ausschließlich aktive Komponenten zur Energiespeicherung und verbessern damit neben der Erhöhung der massenbezogenen Größen (z. B. Kapazität, Energiedichte) auch die Effizienz eines SCs.

4.) Nanoskalige Elektrodenmaterialien: Kohlenstoffhaltige Aktivmaterialien bestehend aus Graphen Nanoplatelets (GNPs) und herkömmlicher Aktivkohle (AKs) sind unter Verwendung von PVDF-Bindemittel zu EDLC Elektroden hergestellt und charakterisiert worden. Dabei konnte die Beschichtung von hergestellten Elektrodenpasten mittels Rakelverfahren auf vorbehandelter Aluminiumfolie (Stromkollektor) erfolgreich übertragen werden. Die beschichtete Aktivmaterial-Schicht auf dem Stromkollektor mit 5 % PVDF-Anteil (Zielpaste) haftet nach dem Trocknungsprozess ausreichend gut, zeigt eine hohe Flexibilität und erlaubt eine gute Handhabung des Elektrodenmaterials. Mit Steigerung der Rakelhöhe von 250 μm auf 500 μm ist für die selbstentwickelte Aluminiumfolie-Graphen-Elektrode eine Erhöhung der

Aktivmaterial-Schichtdicke von 43 auf $85 \pm 4 \mu\text{m}$ und des Massen/Flächen-Verhältnisses des haftenden Aktivmaterials von $1,6$ auf $5,2 \text{ mg/cm}^2$ (Zielelektrode) erreicht worden. Des Weiteren bestätigen CV Studien die Funktionsfähigkeit der Zielelektrode mit charakteristischem EDLC-Verhalten. Darüber hinaus ist die Oberflächenvorbehandlung der verwendeten Aluminiumfolie genauer untersucht worden, um eine mögliche Optimierung der Stromkollektor-Elektroden-Grenzfläche zu bewirken. Dabei hat sich herausgestellt, dass die vollständige Oberflächenvorbehandlung (Entfetten, Beizen, Dekapieren) eine zunehmende Ansammlung von Natriumaluminatpartikeln verursacht (Kontamination). Dabei war die Eliminierung dieser Partikelansammlungen durch das Dekapieren mit Säure oder mit dem US-Bad nicht effektiv genug, weshalb das Regime lediglich auf die alkalische Entfettung bzw. Reinigung mit mehrmaligem Spülen von deionisiertem Wasser reduziert wurde.

5.) Hochskalierung von Knopf- auf Pouchzellenbauweise: Zwei symmetrische angeordnete Superkondensatorzellen sind unter Verwendung der hergestellten Zielkomponenten (Zielelektrolyt und Zielelektrode) zu separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs in Knopf- und Pouchzellenbauweise entwickelt worden. Dabei erfolgte für beide Zellen eine elektrochemische Charakterisierung mit Hilfe von CV-, GCD-, und EIS Messungen bei erhöhter Betriebsspannung von $+3,0 \text{ V}$. Die hergestellten separatorfreien Festkörper SCs liefern als Knopf- bzw. Pouchzelle eine optimale Superkondensatorleistung hinsichtlich spezifischer Kapazität und Energiedichte (9 F/g bzw. $11,9 \text{ F/g}$, $11,3 \text{ Wh/kg}$ bzw. $14,8 \text{ Wh/kg}$) und nähern sich im Ragone-Diagramm dem Energieinhalt herkömmlicher Batterien an. Auch die Betriebsfähigkeit der Speicherzelle an einem Propeller und an einer Leuchtdiode sind erfolgreich bestätigt worden.

6.) Elektrochemische Charakterisierungsmethoden (CV, GCD, EIS): Ein wichtiger Aspekt dieser Forschungsarbeit sind die durchgeführten und umfangreichen elektrochemischen Charakterisierungen, die zum Erfolg dieser Entwicklungsarbeit beigetragen haben. Mit Hilfe dieser Methoden sind alle notwendigen elektrochemischen Parameter (z. B. Kapazität, Energie-, Leistungsdichte und innerer Zellwiderstand) der hergestellten Speicherzellen ermittelt und miteinander verglichen worden. Aus den erhaltenen Daten konnten die untersuchten Optimierungsmöglichkeiten der verbauten Zellen genauer evaluiert und daraus die bevorzugteste Superkondensatorleistung ermittelt werden.

7 AUSBLICK

Um weitere Optimierungen wie die Erhöhung der Zelleistung des leakage- und separatorfreien Hochspannungs-Festkörper-SCs zu ermöglichen, müssen weitergehende Anpassungen und Untersuchungen stattfinden:

1.) Optimierung der PGEs: Zur Erhöhung der Kapazität können die PGEs mit einer Vielzahl von Redox-Additiven (z. B. Kalium-, Natriumiodid) für einen zusätzlichen pseudokapazitiven Beitrag ergänzt werden. Damit erhöht sich die Gesamtkapazität der Zelle, die jedoch mit einer zunehmenden Verringerung der Zyklenstabilität verbunden ist [24]. Zur Erhöhung des Spannungsfensters der PGEs kann zum Beispiel die ionische Flüssigkeit [EMIM][TFSI] ersetzt oder vom Hersteller chemisch angepasst werden. Zum Beispiel kann das Kation [EMIM]⁺ mit einem Pyrrolidiniumkation (z. B. 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium [BMP]⁺) [78] oder das Anion [TFSI]⁻ mit einem Tetrafluorboratanion [BF₄]⁻ [79] ersetzt werden und so eine höhere Spannungsstabilität bis +3,5 V mit höherer Energiedichte erreichen. Des Weiteren gibt es auch Optimierungsmöglichkeiten in der PGE-Synthese, wo der Einfluss der elektrochemischen PGE Eigenschaften mit der Anpassung der Elektrolytmengen (z. B. mehr IL, weniger Wirtspolymer) und die mögliche Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit mit Zusatz von alternativen Weichmachern (z. B. Polyacrylonitril PAN) [80] untersucht werden sollte.

2.) Optimierung der Elektrodenherstellung: Besonders im Elektrodenherstellungsprozess dieser Forschungsarbeit ist aufgrund begrenzter Verfügbarkeit notwendiger Laborgeräte Verbesserungsbedarf vorhanden, um eine höhere Stabilität und Leistung der Zielelektrode zu erzielen (z. B. automatisierte Ballmühle zum Homogenisieren von Elektrodenpasten, Hochleistungs-Vakuumofen mit angepasstem Trocknungsregime, zusätzliche Kalandrieranlage). Ein weiterer, wichtiger Punkt ist die chemische Oberflächenvorbehandlung von Aluminiumfolie. Hierzu sollten genauere Untersuchungen oder Anpassungen des Regimes durchgeführt werden. Alternativ kann das elektrochemische Tunnelätzen von Aluminiumfolie einen hohen Beitrag zum verbesserten Grenzflächenkontakt zwischen Stromkollektor und Aktivmaterial liefern [75; 76]. Zudem sollte die Anpassung der Aktivmaterialmenge von GNP und AK in der Elektrodenpaste ebenfalls untersucht werden, damit eine optimale poröse und zugängliche Netzwerkstruktur des

Elektrodenmaterials erreicht und damit die Ladungsansammlung der Elektrolyt-Ionen zur Bildung der elektrochemischen Doppelschicht maximiert werden kann.

3.) Optimierung der Superkondensatorzelle: Letztendlich kann auch bereits mit der Optimierung der Zellpräparation mit höherem Zelldruck bzw. erhöhter Komponentenverdichtung (z. B. Strukturintegration im Faserverbund wie Kohlenstofffaserverstärkte Polymere) eine Verbesserung der Zelleistung erreicht werden (Abbildung 73). Durch die Strukturintegration von SC-Zellen (kurz SSC) in Faserverbunde kann eine volumen- und gewichtssparendere Energieversorgung ermöglicht werden. Zum Beispiel ist bei verwendeten SSCs in Mikrosatelliten von einer Volumeneinsparung von mehr als 80 % möglich [4; 5].

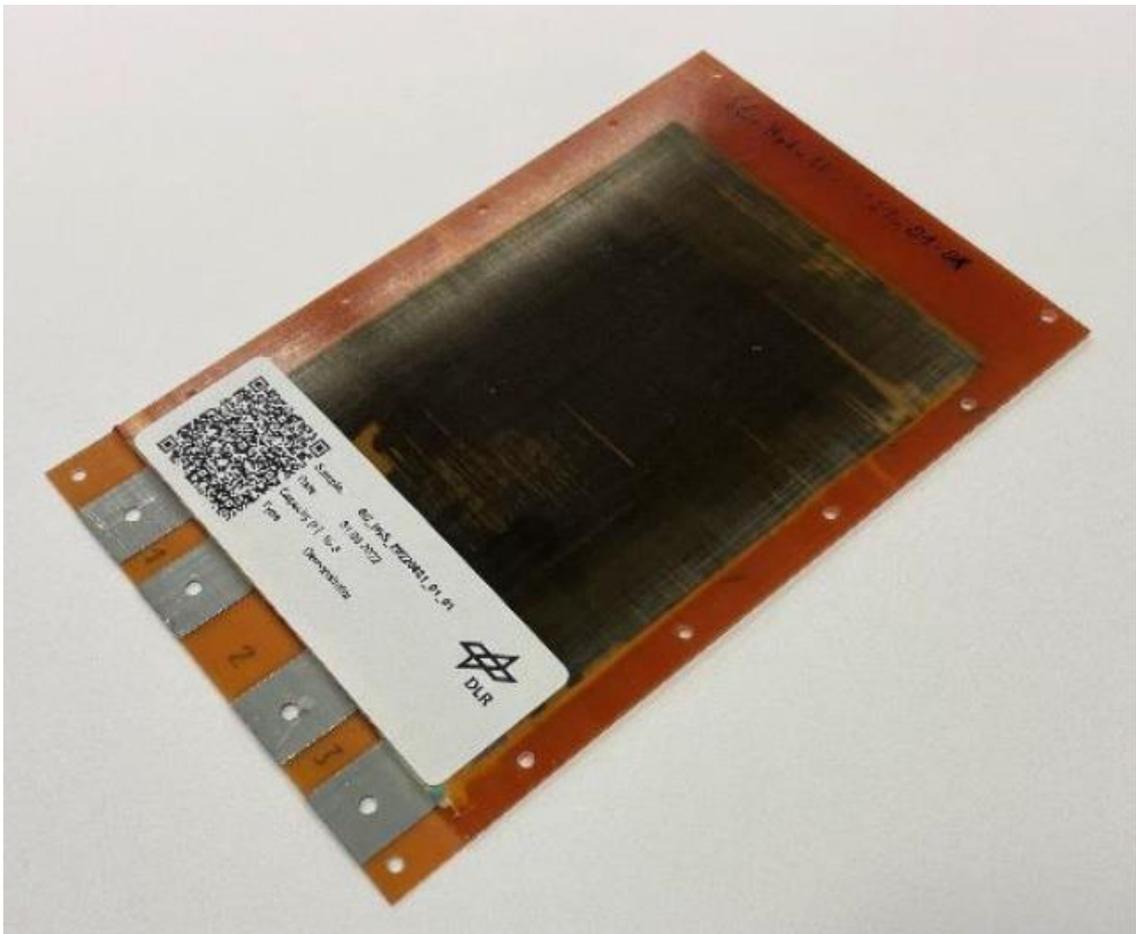


Abbildung 73 Beispiel eines SSCs integriert im Faserverbund eines Kohlenstofffaserverstärkten Polymers als Energiespeicher für die Verwendung in elektrischen Triebwerken von Satelliten [4].

8 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. CABANA: NGenE 2022: Electrochemistry for Decarbonization. In: *ACS Energy Lett.* 8 (2023), 740-747
- [2] LUKAS WEYMANN: Europäische Batteriezellfertigung: Verzehnfachung der Produktionskapazitäten bis 2030. In: *Forschungsbericht Fraunhofer ISI, Juli 2022*
- [3] WEBSEITE: <https://www.precedenceresearch.com/supercapacitors-market>, 02.09.2023
- [4] SEBASTIAN GEIER, JAN PETERSEN, CHRISTIAN KRASMANN, APURBA RAY, BILGE SARUHAN: Polymeric ionic electrolytes vs. liquid ionic electrolytes in thin-film supercapacitors integrated in highly complex aerospace structures. In: *Conference paper, ASME 2023 Conference on Smart Materials, Adaptive Structures, and Intelligent Systems, September, Texas, USA*
- [5] WEBSEITE: <https://leichtbau.dlr.de/strukturintegrierte-superkondensatoren-miniaturisieren> elektrische-antriebe, 08.09.2023
- [6] RICHA DUBEY, VELMATHI GURUVIAH: Review of carbon-based electrode materials for supercapacitor energy storage. In: *Ionics* 25 (2019), 1419-1445
- [7] PETER KURZWEIL, OTTO K. DIETLMEIER: Elektrochemische Speicher. In: *Springer Vieweg, Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2018*
- [8] APURBA RAY, BILGE SARUHAN: Application of Ionic Liquids for Batteries and Supercapacitors. In: *Materials* 14 (2021), 2942
- [9] TYLER S. MATHIS, NARENDRA KURRA, XUEHANG WANG, DAVID PINTO, PATRICE SIMON, YURY GOGOTSI: Energy Storage Data Reporting in Perspective-Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems. In: *Adv. Energy Mater.* 9 (2019), 1902007, 1-13
- [10] PATRICE SIMON, YURY GOGOTSI, BRUCE DUNN: Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin? In: *Science* 343 (2014), 1210-1211
- [11] CHENG ZHONG, YIDA DENG, WENBIN HU, JINLI QIAO, LEI ZHANGD, JIUJUN ZHANG: A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. In: *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015), 7484
- [12] A. BRANDT, S. POHLMANN, A. VARZI, A. BALDUCCI, S. PASSERINI: Ionic liquids in supercapacitors. In: *Mrs Bulletin Vol. 38* (2013), 554-559
- [13] SHANSHAN PAN, MENG YAO, JIAHE ZHANG, BOSEN LI, CHUNXIAN XING, XIANLI SONG, PEIPEI SU, HAITAO ZHANG: Recognition of Ionic Liquids as High-Voltage Electrolytes for Supercapacitors. In: *Front. Chem.* 8 (2020), 261

-
- [14] ALAN B. MCEWEN, HELEN L. NGO, KAREN LECOMPTE, JAY L. GOLDMAN: Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. In: *Journal of The Electrochemical Society* vol. 146, Nr. 5 (1999), 1687-1695
- [15] HERSTELLER-WEBSEITE: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/sial/11291>, 10.07.2023
- [16] AARON ELBOURNE, SAMILA McDONALD, KISLON VOICHOVSKY, FRANK ENDRES, GREGORY G. WARR, ROB ATKIN: Nanostructure of the Ionic Liquid - Graphite Stern Layer. In: *acsnano* vol. 9 Nr. 7 (2015), 7608-7620
- [17] K KARUPPASAMY, JAYARAMAN THEERTHAGIRI, DHANASEKARAN VIKRAMAN, CHANG-JOO YIM, SAJJAD HUSSAIN, RAMAKANT SHARMA, THANDAVARYAN MAIYALAGAN, JIAQIAN QIN, HYUN-SEOK KIM: Ionic Liquid-Based Electrolytes for Energy Storage Devices: A Brief Review on Their Limits and Applications. In: *Polymers* 12 (2020), 918
- [18] ANTHONY J. D'ANGELO, MATTHEW J. PANZER: The Design of Stretchable and Self-Healing Gel Electrolytes via Fully-Zwitterionic Polymer Networks in Solvate Ionic Liquids for Li-based Batteries. In: *Chem. Mater.* 31 (2019), 2913–2922
- [19] XIHONG LU, MINGHAO YU, GONGMING WANG, YEXIANG TONG, YAT LI: Flexible solid-state supercapacitors: design, fabrication and applications. In: *Energy & Environmental Science* 7(2014),7
- [20] DAO-YI WU, JIAO-JING SHAO: Graphene-based flexible all-solid-state supercapacitors. In: *Materials Chemistry Frontiers* (2020)
- [21] MAITANE SALSAMENDI, LAURENT RUBATAT, DAVID MECERREYES: POLYMERIC ION GELS: Preparation Methods, Characterization, and Applications. In: *Torriero, A. (eds) Electrochemistry in Ionic Liquids, Springer International Publishing Switzerland 2015*
- [22] HERSTELLER-WEBSEITE: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/substance/polyvinylidene fluoridecohexafluoropropylene123459011170>, 10.07.2023
- [23] HERSTELLER-WEBSEITE: <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/389021>, 10.07.2023
- [24] ABBAS ALI HOR, NEETU YADAV, S.A. HASHMI: High energy density carbon supercapacitor with ionic liquid-based gel polymer electrolyte: Role of redox-additive potassium iodide. In: *Journal of Energy Storage* 47 (2022), 103608
- [25] W. LU, K. HENRY, C. TURCHI, J. PELLEGRINO: Incorporating Ionic Liquid Electrolytes into Polymer Gels for Solid-State Ultracapacitors. In: *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008), A361-A367
- [26] DAN ZHOU, RUI ZHOU, CHUANXIANG CHEN, WU-AIK YEE, JUNHUA KONG, GUOQIANG DING, XUEHONG LU: Non-Volatile Polymer Electrolyte Based on Poly(propylenecarbonate), Ionic Liquid, and Lithium Perchlorate for Electrochromic Devices. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 117 (2013), 7783-7789.

-
- [27] DELALE KORKUT: Development of supercapacitors based on polymer matrix electrolytes and their electrochemical characterization. *Master Thesis, RWTH Aachen Universität, 2020*
- [28] JENNY ROTH: Development of micro-supercapacitors by laserassisted manufacturing and their electrochemical characterization. *Master Thesis, Technische Universität Köln, 2020*
- [29] RAY, A., KORKUT, D., & SARUHAN, B: Efficient Flexible All-Solid Supercapacitors with Direct Sputter Grown Needle-Like Mn/MnO_x@ Graphite-Foil Electrodes and PPC Embedded Ionic Electrolytes. In: *Nanomaterials 10 (2020), 9, 1768*
- [30] APURBA RAY, JENNY ROTH, BILGE SARUHAN: Laser-Induced Interdigital Structured Graphene Electrodes Based Flexible Micro-Supercapacitor for Efficient Peak Energy Storage. In: *Molecules 27 (2022), 329*
- [31] MONALISA PATEL, KODIHALLI G. CHANDRAPPA, ANINDA J. BHATTACHARYYA: Increasing ionic conductivity and mechanical strength of a plastic electrolyte by inclusion of a polymer. In: *Electrochimica Acta 54 (2008), 209-215*
- [32] F. PETERSSON, J. KESKINEN, T. REMONEN, L. VON HERTZEN, E. JANSSON, K. TAPPURA, Y. ZHANG, C.-E. WILEN, R. ÖSTERBACKA: Printed environmentally friendly supercapacitors with ionic liquid electrolytes on paper. In: *Journal of Power Sources 271 (2014), 298-304*
- [33] A. LEWANDOWSKI, M. GALINSKI: Carbon-ionic liquid double-layer capacitors. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004), 281-286*
- [34] RANJITH THANGAVEL, ARAVINDARAJ G. KANNAN, RUBHA PONRAJ, VIGNEYSH THANGAVEL, DONG-WON KIM, YUN-SUNG LEE: High-energy green supercapacitor driven by ionic liquid electrolytes as an ultra-high stable next-generation energy storage device. In: *Journal of Power Sources 383 (2018), 102-109*
- [35] JINWOO PARK, YOUNG-EUN YOO, LIQIANG MAI, WOONG KIM: Rational Design of a Redox-Active Nonaqueous Electrolyte for a High-Energy-Density Supercapacitor Based on Carbon Nanotubes. In: *ACS Sustainable Chem. Eng. 7 (2019), 7728-7735*
- [36] ABBAS ALI HOR, S.A. HASHMI: Optimization of hierarchical porous carbon derived from a biomass pollen-cone as high-performance electrodes for supercapacitors. In: *Electrochimica Acta 356 (2020), 136826*
- [37] WONBIN KIM, WOONG KIM: 3V omni-directionally stretchable one-body supercapacitors based on a single ion-gel matrix and carbon nanotubes. In: *Nanotechnology 27 (2016), 225402*
- [38] B. KETTERER, U. KARL, D. MÖST, S. ULRICH: Lithium-Ion Batteries: State of the Art and Application Potential in Hybrid-, Plug-In Hybrid- and Electric Vehicles. In: *Forschungsbericht, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung/Angewandte Werkstoffphysik, 2010*
- [39] FRANÇOIS BÉGUIN, VOLKER PRESSER, ANDREA BALDUCCI, ELZBIETA FRACKOWIAK: Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. In: *Adv. Mater. 26 (2014), 2219-2251*

-
- [40] PARNIA FOROUZANDEH, VIGNESH KUMARAVEL, SURESH C. PILLAI: Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Advances. In: *Catalysts* 10 (2020), 969
- [41] PIETRO CATALDI, ATHANASSIA ATHANASSIOU, ILKER S. BAYER: Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications. In: *Appl. Sci.* 8 (2018), 1438
- [42] HERSTELLER-WEBSEITE: <https://nanografi.com/graphene/graphene-nanoplatelet-purity-99-9-size-3-nm-s-a-800-m2-g-dia-1-5-m/>, 03.09.2023
- [43] NIETO, A., LAHIRI, D. & AGARWAL: A. Synthesis and Properties of Bulk Graphene Nanoplatelets Consolidated by Spark Plasma Sintering. In: *Carbon* 50 (2012), 4068-4077
- [44] S. L. CHIAM, H. N. LIM, S. M. HAFZ, A. PANDIKUMAR, N. M. HUANG: Electrochemical Performance of Supercapacitor with Stacked Copper Foils Coated with Graphene Nanoplatelets. In: *Scientific Reports* (2018), 8:3093
- [45] TUGRUL CETINKAYAA, ROBERT A.W. DRYFEA: Electrical double layer supercapacitors based on graphene nanoplatelets electrodes in organic and aqueous electrolytes: Effect of binders and scalable performance. In: *Journal of Power Sources* 408 (2018), 91-104
- [46] F. OSTERMANN: Anwendungstechnologie Aluminium. In: *Springer Vieweg, Springer-Verlag Berlin Heidelberg* 3. Auflage (2014)
- [47] M. M. LOHRENGEL: Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. In: *Mat. Sci. and Eng. R11* (1993), 243-294
- [48] DIÓGENES FREDERICHI, MARA HELOISA NEVES OLSEN SCALIANTE, ROSANGELA BERGAMASCO: *Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants - a short review.* In: *Environ Sci. Pollut. Res.* (2020), *Environ Sci Pollut Res*
- [49] WEBSEITE: <https://www.hioki.com/global/learning/common-devices/electrode-slurry.html>, 15.08.2023
- [50] W. BLAKE HAWLEY, JIANLIN LI: Electrode manufacturing for lithium-ion batteries - Analysis of current and next generation processing. In: *Journal of Energy Storage* 25 (2019), 100862
- [51] DHRUBAJYOTI BHATTACHARJYA, DANIEL CARRIAZO, JON AJURIA, AITOR VILLAVARDE: Study of electrode processing and cell assembly for the optimized performance of supercapacitor in pouch cell configuration. In: *Journal of Power Sources* 439 (2019), 227106
- [52] A. GÖREN, C.M. COSTA, M.M. SILVA, S. LANCEROS-MENDEZ: Influence of fluoropolymer binders on the electrochemical performance of C-LiFePO₄ based cathodes. In: *Solid State Ionics* 295 (2016) 57-64

-
- [53] ZHIJIA DU, K. M. ROLLAG, J. LI, S. J. AN, M. WOOD, Y. SHENG, P. P. MUKHERJEE, C. DANIEL, D. L. WOOD III: Enabling aqueous processing for crack-free thick electrodes. In: *Journal of Power Sources* 354 (2017), 200-206
- [54] SHENG SHUI ZHANG: A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. In: *Journal of Power Sources* 164 (2007), 351-364
- [55] CHRISTIAN KRASMANN: Herstellung, Modifizierung und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhrenelektroden für Superkondensatoren. *Bachelor Thesis, Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden, 2020*
- [56] C. LÄMMEL, M. SCHNEIDER, M. WEISER, A. MICHAELIS: Investigations of electrochemical double layer capacitor (EDLC) materials – a comparison of test methods. In: *Matwv Vol. 44 (2013), 7, 641-649*
- [57] TAO CHEN, LIMING DAI: Flexible supercapacitors based on carbon nanomaterials. In: *J. Mater. Chem. A* 2 (2014), 10756-10775
- [58] DANUPOL BOONPAKDEE, CRISTIAN F. GUAJARDO YÉVENES, WERASAK SURAREUNGCHAIA, CHAN LA-O-VORAKIAT: Exploring Non-Linearities of Carbon-Based Microsupercapacitors from an Equivalent Circuit Perspective. In: *J. Mater. Chem. A* 6 (2018), 6, 7162
- [59] C. HAMANN, W. VIELSTICH: Elektrochemie. In: *Wiley-VCH Verlag Weinheim, 2005*
- [60] J. ZHAO, A. BURKE: Review on supercapacitors: Technologies and performance Evaluation. In: *Journal of Energy Chemistry Volume 59 (2021), 276-291*
- [61] GEORGE Z. CHEN: Understanding supercapacitors based on nano-hybrid materials with interfacial conjugation. In: *Progress in Natural Science: Materials International* 23 (3) (2013), 245-255
- [62] EMMANUEL PAMETÉ, LUKAS KÖPS, FABIAN ALEXANDER KRETH, SEBASTIAN POHLMANN, ALBERTO VARZI, THIERRY BROUSSE, ANDREA BALDUCCI, VOLKER PRESSER: The Many Deaths of Supercapacitors: Degradation, Aging and Performance Fading. In: *Adv. Energy Mater.* 13 (2023), 2301008
- [63] ALON OZ, DANNY GELMAN, EMANUELLE GOREN, NETA SHOMRAT, SIOMA BALTIANSKI, YOED TSUR: A novel approach for supercapacitors degradation characterization. In: *Journal of Power Sources* 355 (2017), 74-82
- [64] A.M. BITTNER, M. ZHU, Y. YANG, H.F. WAIBEL, M. KONUMA, U. STARKE, C.J. WEBER: Ageing of electrochemical double layer capacitors. In: *Journal of Power Sources* 203 (2012), 262-273
- [65] CHRISTIANE KNOBLAUCH: Impedanzspektroskopie - Ein Überblick von der Theorie bis zur Anwendung. In: *Forschungsbericht Fraunhofer IPA Stuttgart (2015)*
- [66] H. SCHÄFER, P. PLAGEMANN: Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), In: *Forschungsbericht Fraunhofer IFAM Bremen (2011)*

-
- [67] E. BARSOUKOV, J.R. MACDONALD: Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. In: *John Wiley and Sons, Inc. (2005)*
- [68] M. E. ORAZEM, B. TRIBOLLET: Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: *John Wiley and Sons, Inc. (2008)*
- [69] JUVISSAN AGUEDO, LENKA LORENCOVA, MAREK BARATH, PAVOL FARKAS, JAN TKAC: Electrochemical Impedance Spectroscopy on 2D Nanomaterial MXene Modified Interfaces: Application as a Characterization and Transducing Tool. In: *Chemosensors 8 (2020), 127*
- [70] Z. O. UYGUN, H.D. ERTUĞRUL UYGUN: A short footnote: Circuit design for faradaic impedimetric sensors and biosensors. In: *Sensors and Actuators B: Chemical 202 (2014), 448-453*
- [71] B.M. MEI, O. MUNTESHARI, J. LAU, B. DUNN, L. PILON: Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices. In: *Journal of Physical Chemistry C Vol. 122 (2018), 1, 194-206*
- [72] S. ABBRENT, J. PLESTIL, D. HLAVATA, J. LINDGREN, J. TEGENFELDT, A. WENDSJÖ: Crystallinity and morphology of PVdF-HFP-based gel electrolytes. In: *Polymer 42 (2001), 1407-1416*
- [73] WEBSEITE: <https://www.chemistryscl.com/reactions/aluminum+NaOH%20reaction/index.php>, 28.07.2023
- [74] R. S. ALWITT, H. UCHI, T. R. BECK, R. C. ALKIRE: Electrochemical Tunnel Etching of Aluminum. In: *J. Electrochem. Soc. 131 (1984), 13*
- [75] D. XU, R.-G. XIAO, J.-Z. WANG: Tunnel growth mechanism of aluminum foils during etching on corrosion cell. In: *Kovove Mater. 56 (2018), 407-413*
- [76] NING PENG, YEDONG HE, HONG YANG: Effects of H₂SO₄ Content on Electrochemical Activation of Etched Tunnels on Aluminum Foil. In: *Corrosion 74 (2018), 1*
- [77] R. KÖTZ, M. CARLEN: Principles and applications of electrochemical capacitors. In: *Electrochimica Acta 45 (2000), 2483-2498*
- [78] ABBAS ALI HOR, NEETU YADAV, S.A. HASHMI: High-Energy-Density 3.5 V Carbon Supercapacitor Fabricated with Ionic-Liquid-Incorporated Redox-Active Gel Polymer Electrolyte. In: *ACS Appl. Energy Mater. 5 (2022), 6, 7627-7641*
- [79] LANXIANG FENG, KAI WANG, XIONG ZHANG, XIANZHONG SUN, CHEN LI, XINGBO GE, YANWEI MA: Flexible Solid-State Supercapacitors with Enhanced Performance from Hierarchically Graphene Nanocomposite Electrodes and Ionic Liquid Incorporated Gel Polymer Electrolyte. In: *Adv. Funct. Mater. (2017), 1704463*
- [80] MONALISA PATEL, KODIHALLI G. CHANDRAPPA, ANINDA J. BHATTACHARYYA: Increasing ionic conductivity and mechanical strength of a plastic electrolyte by inclusion of a polymer. In: *Electrochimica Acta 54 (2008), 209-215*