

# Schlussbericht

zu Nr. 3.2 BNBest-BMBF 98 bzw. Nr. 8.2 NKBF 98

Vorhabensbezeichnung: **AktivCAPs – Neuartige aktivierte Kohlenstoffe für hocheffiziente Doppelschichtkondensatoren**

**Teilvorhaben „Entwicklung aktivierter Kohlenstoffe“**

Förderkennzeichen: 03SF0430E

Gesamtprojektleitung: Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian JM Etzold,

Technische Universität Darmstadt,

Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt

Förderung: Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der „Förderinitiative Energiespeicher“

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**ENERGIESPEICHER**  
Forschungsinitiative der Bundesregierung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung tragen die Autoren

Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2013 bis 31.08.2016

Berichtszeitraum: 01.09.2013 bis 31.08.2016

# Zuwendungsempfänger und Autoren

Technische Universität Darmstadt,  
Ernst-Berl-Institut für Technische und  
Makromolekulare Chemie  
Alarich-Weiss-Straße 8  
64287 Darmstadt

Prof. Dr.-Ing. Dipl.-Kfm. Bastian JM Etzold  
Johannes Landwehr

# Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung.....	4
2. Vorhabensvoraussetzungen .....	5
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	7
4. Stand der Wissenschaft und Technik.....	8
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....	12
6. Eingehende Darstellung der Ergebnisse.....	13
6.1 Teilvorhaben „Entwicklung aktivierter Kohlenstoffe“ (TU Darmstadt) .....	13
7. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	42
8. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen .....	43

# 1. Aufgabenstellung

Die Einleitung der Energiewende in Deutschland stellt die Gesellschaft vor komplexe Herausforderungen, wie z.B. die immer weiter fortschreitende Dezentralisierung der Energieversorgung sowie die damit einhergehende Notwendigkeit zur kurz-, mittel- und langfristigen Speicherung von Primärenergie. Eine wichtige Rolle kommt dabei elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLC) zu, die aufgrund ihrer hervorragenden Leistungsdichte bei schnellen Lade- und Entladezyklen eine Brückenfunktion bei der Speicherung elektrischer Energie einnehmen.

Stationäre EDLCs finden Anwendung bei der unterbrechungsfreien Stromversorgung oder um kurzzeitige Fluktuationen in der Leistung oder bei der Stromeinspeisung auszugleichen, z.B. in Windkraftanlagen oder beim Anfahren von Produktionsanlagen und Brennstoffzellen. Großes Potential zeigt sich auch für mobile Anwendungen im Automobil bzw. Schienenfahrzeugbau, bei der Rekuperation, Bordnetzstabilisierung oder zur Unterstützung von Verbrennungsmotoren.

Allen positiven Aspekten der EDLC-Technologie steht die geringe Energiedichte von ca. 10 Wh/kg im Vergleich zu Akkumulatoren oder Redox-Flox Batterien mit ca. 100 Wh/kg gegenüber. Als Kernkomponente in EDLCs kommen poröse Kohlenstoffmaterialien mit extrem hoher spezifischer Oberfläche zum Einsatz, die mit etwa 30% zu den Kosten des Energiespeichers beitragen. Prinzipiell erfolgt die Energiespeicherung durch Anlagerung von Ionen aus einem Elektrolyten an der Grenzfläche zum Kohlenstoff, wobei die fundamentalen Mechanismen im Detail nicht immer bekannt sind. Der Einfluss wesentlicher Faktoren wie Porositätsverteilung oder Funktionalisierung lässt sich nicht sicher vorhersagen. Diese Informationen wären aber zur Erhöhung der Speicherfähigkeit von kostengünstigen Kohlenstoffmaterialien notwendig.

Übergeordnetes Ziel des AktivCaps-Verbunds ist es daher, neue Kohlenstoffmaterialien für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren auf der Basis einer Vorhersage von physikalisch/chemischen Mechanismen der Energiespeicherung an elektrochemischen Phasengrenzen zu entwickeln. Das Vorhaben ist in die drei Teilvorhaben „*Simulationstools*“ (Scienomics GmbH), „*Mechanismen der Energiespeicherung*“ (Fraunhofer IFAM) sowie „*Entwicklung aktivierter Kohlenstoffe*“ (FAU Erlangen-Nürnberg) gegliedert. Die Ziele der Projektpartner lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Entwicklung einer Simulations-Software zur Vorhersage der fundamentalen Mechanismen der Energiespeicherung in Doppelschichtkondensatoren
- Einstellen von Porenstruktur und Oberflächenfunktionalisierung für poröses Kohlenstoffmaterial basierend auf karbidabgeleiteten Kohlenstoffen
- Entwicklung eines porösen Kohlenstoffmaterials basierend auf CDCs als hocheffizientes Elektrodenmaterial mit einer um 40% gegenüber dem aktuellen Stand der Technik verbesserten spezifischen Kapazität

Ausgangspunkt der Arbeiten im Projekt sind poröse karbidabgeleitete Kohlenstoffe (*Carbide Derived Carbons*, CDC), welche durch eine Reaktivextraktion von Karbiden gewonnen und evtl. zusätzlich aktiviert werden können. Zugänglich sind diese Materialien durch die Arbeitsgruppe Etzold an der TU Darmstadt. Aufgrund der synthetischen Quelle der Karbide lassen sich diese Materialien im Vergleich zu Kohlenstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen gezielter funktionalisieren, sie zeigen eine höhere Reinheit und hohe Reproduktivität der Materialeigenschaften.

Die im Projekt angestrebte Simulation der elementaren Prozesse bei der Adsorption/Desorption am Kohlenstoffmaterial und die darauf aufbauende Aufklärung der Speichermechanismen in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren tragen zur Erweiterung des grundlegenden Verständnisses der elektrischen Energiespeicherung bei. Dabei war es das Ziel der Projektpartner, über die in der Literatur bereits beschriebenen idealisierten Porenmodelle und heuristischen Verfahren zur Vorhersage der Kapazität hinauszugehen und eine Modellierung der molekularen Mechanismen der Energiespeicherung an den Oberflächen anwendungsrelevanter Kohlenstoffmaterialien zu ermöglichen.

Aufbauend auf der Synthese von Modellmaterialien mit variabler Porenstruktur und Oberflächenfunktionalisierung, sowie einer detaillierten Charakterisierung der Ausgangsmaterialien wurden im Projekt effiziente Software-Module zur molekularen Modellierung der porösen Kohlenstoffe mit ihren amorphen, statistischen Strukturen entwickelt. Im Gegensatz zu rein empirischen Untersuchungen war es im AktivCaps-Verbund notwendig, den strukturellen Aufbau der Materialien auch auf der Nanoskala hinreichend exakt zu charakterisieren sowie die Simulationsalgorithmen – insbesondere solche auf der Basis von Monte Carlo Verfahren – materialspezifisch anzupassen. Durch die Simulation der elementaren Wechselwirkungen konnte der direkte Einfluss der Porengeometrie und von lokalen Defekten analysiert werden.

## **2. Vorhabensvoraussetzungen**

Das Konsortium des Verbunds setzte sich zusammen aus der Firma Scienomics GmbH, der Arbeitsgruppe Etzold an der TU Darmstadt sowie dem Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) mit den Standorten Bremen und Oldenburg.

Die Arbeitsgruppe Etzold der TU Darmstadt ist aktiv bei der Synthese, Charakterisierung und Anwendung von Kohlenstoffmaterialien. Ein Schwerpunkt der Forschung stellen karbidabgeleitete Kohlenstoffe dar. Hierbei werden poröse Kohlenstoffe durch eine isomorphe Reaktivextraktion der Nichtkohlenstoffkomponente aus Karbiden, meist unter Verwendung von Chlor, hergestellt. Diese porösen Kohlenstoffe weisen aufgrund des anorganischen Ausgangsmaterials eine hohe Reinheit, geringe und somit einstellbare Funktionalisierung und durch Prozessparameter und Ausgangskarbid variable Porengrößen und Funktionalisierungsgrade auf. Die Materialien können durch die isomorphe

Reaktivextraktion und die in verschiedenen Geometrien erhältlichen Karbide als Nanopulver, Pulver, Schäume, Monolithe oder Filme hergestellt werden. Die Forschung der Arbeitsgruppe beschäftigt sich mit der Aufklärung und Optimierung des Syntheseprozesses und der Verwendung der Kohlenstoffe in der Katalyse, Gasspeicherung, Gastrennung und in Brennstoffzellen.

Das Unternehmen Scienomics GmbH entwickelt, implementiert und vertreibt modernste Simulationstechnologie integriert in die Software-Umgebung „Materials and Processes Simulationsplattform – MAPS®“ für die materialwissenschaftliche F&E. MAPS ist eine einzigartige Software-Lösung, die sich an den Bedürfnissen der Benutzer orientiert und kundenspezifisch adaptiert wird. Scienomics strebt an, Marktführer im Bereich der wissenschaftlich-basierten Simulations-Software für die F&E in den Materialwissenschaften zu werden. Neben klassischen Algorithmen integriert die MAPS-Umgebung auch Module zur quantenmechanischen Simulation, zu Mesoskalen- und thermodynamischen Modellierungsverfahren, zu QSAR und Datenbankanwendungen. Relevant für das vorliegende „AktivCAPs“-Vorhaben ist vor allem das MAPS-Modul „Amorphous Builder“, welches zum Aufbau von amorphen Modellen entwickelt wurde. Des Weiteren wurden für die computergestützte Untersuchung Module für Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Berechnungen, Molekulardynamik- und Monte-Carlo-Simulationen sowie in MAPS integrierte Analysefunktionalitäten verwendet, um die Modellsysteme im Sinne eines Multiskalenansatzes zu charakterisieren. Im Rahmen des Projekts konnten Monte-Carlo Verfahren speziell für die Simulation amorpher Kohlenstoffsysteme einschließlich ihrer Funktionalisierung für die MAPS-Umgebung implementiert werden.

Das Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) leistet anwendungsbezogene Forschungs- und Entwicklungsarbeit mit dem Ziel maßgeschneiderter Werkstofflösungen sowie optimierter Fertigungsverfahren. IFAM besitzt umfassende Expertise in den Bereichen Oberflächentechnik und -analytik, Polymerchemie, Elektrochemie und Korrosionsforschung sowie materialwissenschaftliche Simulation. Das IFAM bringt seine Kompetenzen in den Bereichen Materialsimulation und Nanostrukturanalytik in das „AktivCAPs“-Projekt ein. Durch Aufbau einer Projektgruppe am Standort Oldenburg wurden die Kompetenzen des IFAM zudem um den Schwerpunkt „Komponenten- und Systementwicklung für elektrische Energiespeicher“ erweitert. Diverse Mischtechniken (z.B. Rotor-Stator, Ultraschall, Kugel-Mühlen, Drei-Walz-Werk, diverse Trocknungstechniken) und Verarbeitungstechniken (z.B. Film-Coater, Siebdruckanlagen, prototypische Rolle-zur-Rolle Fertigung) stehen dort zur Verfügung. Für das vorliegende „AktivCAPs“-Vorhaben ist vor allem die Herstellung verschiedener Kohlenstoffmaterialien und Katalysatoren, deren Verarbeitung als Gasdiffusionselektroden über Pastentechnik und/oder Foliengießen sowie die elektrochemische Charakterisierung (zyklische Voltammetrie (CV), Impedanzspektroskopie (EIS)) von Relevanz.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die geplanten Arbeiten basierten in der ersten Phase auf einer Auswahl von Karbid-Ausgangsmaterialien, bzgl. Partikelgröße, zu erwartender resultierender Porengrößenverteilung und spezifischer Oberfläche unter Berücksichtigung der industriellen, marktspezifischen Randbedingungen. Im Teil „Materialien und Prozesse (Arbeitspaket 1, AP1)“ wurden dazu basierend auf den anvisierten Energie- und Leistungsdichten sowie der notwendigen Zyklenstabilität für stationäre Anwendungen Systemmaterialien als Basis für die Optimierung definiert. Dies umfasst neben dem Kohlenstoffmaterial unter anderem auch den Elektrolyt, Binder, und Elektrodenträger respektive Stromableiter.

Aufbauend auf den Definitionen in AP1 erfolgte eine physikalisch/chemische Charakterisierung der Kohlenstoffsysteme sowie die Entwicklung neuer Algorithmen und Software-Module für die Simulation dieser porösen Materialien. Ausgangspunkt der Arbeiten waren schwerpunktmäßig CDC-Modellmaterialien, welche durch die TU Darmstadt synthetisch hinsichtlich Porengrößenverteilung sowie zusätzlicher Funktionalisierung über die Gas- oder Flüssigphase variiert wurden. Für diese Materialien wurden grundlegende strukturelle Informationen als Ausgangspunkt für die Simulationsverfahren ermittelt (AP2). Die Charakterisierung umfasst unter anderem die Anordnung der Graphen-Schichten, die Art der chemischen Funktionalisierung, die Porositätsverteilung sowie die zwei- bzw. dreidimensionale Abbildung der Morphologie. Durch Erweiterung von Monte-Carlo Algorithmen wurden für diese Systeme effiziente Simulations-Tools entwickelt und im Abgleich zum Experiment validiert (AP3).

Die Simulations-Tools und die validierten Strukturmodelle für die aktivierten Kohlenstoffmaterialien konnten in der zweiten Phase des Projekts zur molekularen Simulation der Wechselwirkungen zwischen Elektrolyt und Kohlenstoffgrenzfläche eingesetzt werden. In AP4 wurden dazu fundamentale elektrochemische Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Kohlenstoffmaterial und Elektrolyt auf molekularer Ebene vorhergesagt. Im Hinblick auf die geplanten Anwendungen ist dabei neben den molekularen Wechselwirkungen bei der Energiespeicherung auch die Dynamik in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren relevant. Algorithmen zur Vorhersage der Kapazität von Doppelschichtkondensatoren auf der Basis von Molekulardynamischen (MD) Simulationen konnten erfolgreich implementiert werden.

Der Erkenntnisfortschritt hinsichtlich der molekularen Mechanismen wurde verwendet, um die Simulations-Tools anwendungsspezifisch weiterzuentwickeln bzw. anzupassen sowie um Struktur/Eigenschaftskorrelationen zur Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte in Abhängigkeit von den Materialeigenschaften abzuleiten. Darauf aufbauend wurden in der dritten Phase des Projekts die grundlegenden Erkenntnisse für die Synthese optimierter Kohlenstoffmaterialien ausgenutzt (AP5). Modifizierte Kohlenstoffmaterialien wurden elektrochemisch im Labormaßstab charakterisiert.

## 4. Stand der Wissenschaft und Technik

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, welche häufig auch als „*Super- oder Ultrakondensatoren*“ bezeichnet werden, sind Hochleistungsenergiespeicher. Das Prinzip der elektrischen Energiespeicherung in diesen Systemen beruht auf der Umladung der elektrolytischen Doppelschicht (Helmholtz-Schicht), die sich an der Phasengrenze eines Elektronenleiters im Kontakt mit einem Elektrolyten ausbildet. Lade- und Entladevorgänge erfolgen somit im Wesentlichen durch die Adsorption/Desorption von Ionen aus dem Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche, wobei es auch zur Dotierung oder Interkalation und damit zu chemischen Veränderungen der Elektrode kommen kann.

Der entscheidende Vorteil elektrochemischer Kondensatoren besteht in ihrer hohen Leistungsdichte. Zudem besitzen sie mit über 90% die höchste Energieeffizienz aller Energiespeicher. Doppelschichtkondensatoren füllen somit die Lücke zwischen den hauptsächlich in der Elektronik eingesetzten Kondensatoren mit ihrer fast unbegrenzten Zyklenbeständigkeit sowie hohen Leistungsfähigkeit und den Batterien mit ihrer hohen Energie- aber begrenzten Leistungsdichte.

Kommerziell erhältliche elektrochemische Doppelschichtkondensatoren sind aus aktivierten Kohlenstoffen als Elektrodenmaterial und organischen Elektrolyten aufgebaut. Nachwachsende Rohstoffe machen dabei den Hauptteil des Ausgangsmaterials für den aktivierten Kohlenstoff aus. Die natürlichen Ausgangsmaterialien umfassen Kokosnussschalen, Zucker oder Algen („*Algenkondensator*“), die durch eine Kombination von Prozessschritten wie Karbonisierung, Aktivierung, Reinigung und Klassieren in aktivierte Kohlenstoffmaterialien überführt werden.

Im Bereich der synthetischen Rohstoffe zur Herstellung aktivierter Kohlenstoffe sind vor allem polymerabgeleitete, Kokse und Peche basierte und karbidabgeleitete Kohlenstoffe zu nennen. Karbidabgeleitete Kohlenstoffe (sogenannte carbide-derived carbons, CDC) werden durch Reaktivextraktion des Metalles hergestellt. In einem isomorphen Prozess verbleibt der Kohlenstoff des Karbides und es entstehen hochporöse Kohlenstoffmaterialien. Als Rohstoffe können primäre, sekundäre und ternäre Karbide sowie Mischmetallkarbide aus einer Vielzahl von Metallen verwendet werden und resultieren in Kombination mit den Prozessbedingungen in individuellen Porensystemen. Allen ist die hohe Reinheit bzw. der geringe Asche-Anteil des Kohlenstoffs gemein, da sich die Ausgangskarbide in hoher Reinheit produzieren lassen.

Des Weiteren kann die Struktur der verschiedenen CDCs durch die Wahl der Prozessbedingungen, v.a. der Temperatur gezielt eingestellt werden. Durch geeignete Auswahl von Ausgangskarbid und Prozessbedingungen kann neben der Porengrößenverteilung auch der Grad der Graphitisierung und der Anteil des amorphen Kohlenstoffs beeinflusst werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Porenstruktur und Oberflächenchemie von CDCs durch konventionelle, bereits für andere Aktivkohlenstoffe eingesetzte Aktivierungsmethoden wie z.B. Aktivierung mit Luft, CO<sub>2</sub>, Basen oder Säuren



oder Vakuumausheizern weiter einzustellen. In Studien zeigten CDCs als Elektrodenmaterial für EDLCs vielversprechende Leistung. Dies in Kombination mit der hervorragenden Einstellbarkeit und Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften für CDCs führte zu umfangreichen Arbeiten bezüglich des Einsatzes als Elektrodenmaterial in EDLCs, wobei als Rohmaterialien beispielsweise TiC, Mo<sub>2</sub>C, VC, Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> oder B<sub>4</sub>C verwendet wurden.

Neben aktivierten Kohlenstoffen werden in aktuellen Forschungsarbeiten weitere alternative Elektrodenmaterialien für die Verwendung in EDLCs – ebenfalls auf Kohlenstoffbasis – untersucht. Dazu gehören *Carbon-Nanotubes* (CNT) und *Carbon-Nanofibres* (CNF) die sich wegen ihrer offenen, mesoporösen Struktur und hervorragender Leitfähigkeit grundsätzlich als Elektrodenmaterial eignen. Weitere vielversprechende Materialien hinsichtlich EDLC-Anwendungen sind *Graphen*, *Carbon-Aerogele* und *Templated-Carbons*. Die Herstellung dieser Materialien erfolgt über unterschiedliche jedoch hochspezialisierte und aufwendige Prozesse. Beispielsweise können CNTs durch Laserverdampfung (SWCNT), katalytische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen im CVD-Verfahren, oder Lichtbogenentladung zwischen Kohlenstoffelektroden hergestellt werden.

Generell wird im Bereich der aktivierten Kohlenstoffe die spezifische Oberfläche und die Porosität der Pulver durch die Art des Ausgangsmaterials in Kombination mit den Prozessschritten bei der Karbonisierung und Aktivierung bestimmt. Ein Vorteil für die Verwendung synthetischer Ausgangsstoffe für aktivierte Kohlenstoffe wie Karbide besteht darin, dass die Porenverteilung bei synthetischen Ausgangsmaterialien im Vergleich zu natürlichen Rohstoffen stärker beeinflusst werden kann, so dass beispielsweise rein mikroporöse Systeme mit Poren kleiner als 2 nm herstellbar sind.

Nach derzeitigem Stand der Technik können basierend auf kommerziell erhältlichen Elektrodenmaterialien spezifische Kapazitäten von 100 Farad/g bezogen auf ein aktives Elektrodenmaterial mit ca. 1000 m<sup>2</sup>/g spezifischer Oberfläche erreicht werden. Im Vergleich zu konventionellen Kondensatoren besitzen elektrochemische Doppelschichtkondensatoren damit eine wesentlich höhere Speicherkapazität und typische Energiedichten liegen im Bereich von 5-10 Wh/kg. Im Vergleich zu den Batterien können Superkondensatoren bei der Entladung diese Energie viel schneller abgeben und kurzfristig hohe elektrische Leistungen von > 20 kW/kg bereitstellen.

Generell ist für die gezielte Weiterentwicklung elektrochemischer Doppelschichtkondensatoren ein Verständnis des Einflusses von Elektrolyt und poröser Kohlenstoffstruktur auf die Kapazität und damit die Energiedichte einerseits sowie auf die Leistungsdichte andererseits notwendig. Forschungsansätze zur Vergrößerung der Energiedichte elektrochemischer Doppelschichtkondensatoren umfassten in der Vergangenheit die Funktionalisierung von aktivierten Kohlenstoffen, den Einsatz von Elektrolyten mit einer höheren Zersetzungsspannung wie beispielsweise ionischen Flüssigkeiten oder die Verwendung von redox-aktiven Materialien in Hybridsystemen.

Im Bereich der Funktionalisierung aktivierter Kohlenstoffmaterialien können als Prozesse zur Modifikation der Oberflächenterminierung eine Vielzahl an Prozessschritten eingesetzt werden, u.a. Säure- oder Basenbehandlung, thermische Verfahren, Mikrowellenmodifikation, Ozonisieren oder auch Plasmaprozesse. Neben einer besseren Benetzung des Porensystems und damit einer größeren elektrochemisch aktiven Oberfläche führt die Funktionalisierung des Kohlenstoffs allerdings auch zu höheren Innenwiderständen mit negativen Effekten auf die Leistungsdichte. Gegenteil der Funktionalisierung ist das Vakuumausheizen der Kohlenstoffmaterialien. Hierbei werden funktionelle Gruppen desorbiert und es entstehen je nach Temperatur graphitische Strukturen, welche den Widerstand erniedrigen und den hydrophoben Charakter erhöhen.

Im Bereich der Elektrolyte wird in den letzten Jahren der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten (IL) als Ersatz für organische Lösemittel wie Acetonitril (ACN) oder Propylencarbonat (PC) diskutiert. So konnte gezeigt werden, dass ILs einen gangbaren Weg zur Erhöhung der Zellspannung und damit der Energiedichte in EDLCs darstellen. Durch die Verwendung von N-Butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide kann beispielsweise eine Zellspannung von ~3,5 V erreicht werden. Geringere Zellspannungen erhält man durch die Verwendung von Lösungen von ILs in organischen Lösungsmitteln.

Bezüglich der Energie- und Leistungsdichten zeigt sich, dass EDLCs mit ionischen Flüssigkeiten in der Tat hohe spezifische Energien zeigen. Hohe Leistungsdichten sind jedoch eher charakteristisch für wässrige Elektrolyte. Ein möglicher Kompromiss könnte die Verwendung von Mischungen aus ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln sein.

Abgesehen vom verwendeten Kohlenstoffmaterial ist für die gezielte Weiterentwicklung von EDLCs ein grundlegendes Verständnis des Einflusses von Elektrolyt und poröser Kohlenstoffstruktur auf die Mechanismen der Energiespeicherung notwendig. Die dazu beitragenden molekularen Wechselwirkungen an den Grenzflächen sind jedoch äußerst komplex. In der Literatur wird die grundlegende Bedeutung der Porengrößenverteilung, der Funktionalisierung, des Elektrolyten und von Redoxprozessen diskutiert. So konnte durch die Porengrößenkontrolle von CDCs gezeigt werden, dass nicht die spezifische Oberfläche allgemein sondern die Porengrößenverteilung für die Kapazität entscheidend ist. Interessanterweise wird bei Poren im sub-nanometer Bereich eine anomale Steigerung der Kapazität beobachtet, die durch die Einlagerung von Ionen in Poren unter Verlust der Solvathülle erklärbar ist.

Weiterhin können Redox-Vorgänge an funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien die reine Doppelschicht-Kapazität überlagern. Bei Hybridkondensatoren werden Redox-aktive Materialien gezielt verbaut, um neben der rein physikalischen Energiespeicherung (Faradaysche Speicherung) zusätzlich eine nicht-Faradaysche Speicherung durch Redoxprozesse zu ermöglichen. Die erreichbare Kapazität wird dann durch die sog. „Pseudo-Kapazität“ erhöht.

Typischerweise werden als Redox-Systeme Übergangsmetallverbindungen eingesetzt, die aber einen erheblichen Kostenfaktor darstellen. Hohe spezifische Kapazitäten werden beispielsweise mit RuO<sub>2</sub> erzielt. Untersuchungen zu anderen Oxiden wurden in den letzten Jahren intensiviert. Dazu zählen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub> oder NiO oder auch die Kombination von CNTs mit MnO<sub>2</sub> in Hybrid-Systemen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Redox-Reaktionen zwar zur Kapazitätsvergrößerung beitragen, auf der anderen Seite aber auch die Abnutzung durch die Irreversibilität vieler Redox-Schritte erhöhen und damit die Lebensdauer senken.

Um Zeit und Kosten bei der Herstellung und Entwicklung zu sparen, werden immer häufiger Simulations- und Modellierungstechnologien für die Vorhersage der Eigenschaften von EDLCs eingesetzt. Entsprechend der Komplexität der Materialien und der stattfindenden Prozesse sind für die Simulation fundamentaler Mechanismen der Energiespeicherung in EDLCs eine Vielzahl herausfordernder Fragestellungen zu meistern.

In den letzten Jahren konnten zwar Fortschritte bei der Modellierung poröser Kohlenstoffmaterialien erzielt werden, die Beschreibung irregulärer Porengeometrien oder von Porenverteilungen bleibt allerdings eine Herausforderung. Dasselbe gilt für die Vorhersage der Diffusion und Adsorption von Komponenten des Elektrolyten in Poren verschiedener Größe und Funktionalisierung.

Die aktuell diskutierten Verfahren zur Erzeugung von Modellen für poröse Kohlenstoffe sind sog. mimetische Verfahren, die Erzeugung von Modellen aus grundlegenden „*Building-Blocks*“ und Hybrid-Reverse Monte Carlo (HRMC) Verfahren. Bei den mimetischen Verfahren wird versucht, den Entstehungsprozess in der eigentlichen Simulation abzubilden. Diese Vorgehensweise ist allerdings kompliziert, da man detaillierte Informationen über die Mechanismen der Carbonisierung des Ausgangsmaterials benötigt. Ein Beispiel ist die Herstellung aktivierter Kohlenstoffe durch die Pyrolyse von Polyfurfuryl-Alkohol.

Bei Reverse Monte Carlo-Verfahren (RMC) wird eine experimentelle Größe – meist die Paar-Verteilungsfunktion aus Röntgenstreuexperimenten – als Teil des Algorithmus direkt für die Konstruktion verwendet. Das Strukturmodell des porösen Kohlenstoffs wird dementsprechend so optimiert, dass eine Übereinstimmung mit dem Experiment erzwungen wird. Ein genereller Nachteil dieser Verfahren ist die Tatsache, dass die Streufaktoren im Wesentlichen nur die Nahordnung der Kohlenstoffatome wiedergeben. In Hybrid Reverse Monte Carlo-Verfahren (HRMC) werden zusätzlich zum Experiment interatomare Potentiale mit in den Algorithmus aufgenommen, um so unrealistische Strukturen ausschließen zu können. Bei Reverse Monte Carlo Verfahren – ohne „Hybrid“ – wurden z.B. trotz guter Übereinstimmung mit Streudaten unrealistischen Strukturen in den Modellen (z.B. Dreier-Ringe) gefunden.

Im allgemeinen sind Monte Carlo-Verfahren in den letzten Jahren durch die Einführung von speziell auf das zu simulierende System angepasste Monte Carlo-Schritte optimiert worden

und energetisch stabile Strukturen können selbst für komplexe Systeme wie Polymere mit relativ geringem Rechenaufwand vorhergesagt werden.

Die Wechselwirkung von Elektrolyten mit Modellporen wird typischerweise anhand von Molekulardynamischen Simulationen (MD) untersucht. Im Folgenden sollen beispielhaft zwei aktuelle Arbeiten erwähnt werden: Shim et al. untersuchte mit Hilfe von MD-Simulationen den Einfluss von Elektrodenabstand und Elektrodenladung auf die Elektrolytstruktur, Ladungsdichten und damit zusammenhängenden elektrischen Potentialen. Im Rahmen von MD-Simulationen wurde der Einfluss von Mikroporen (idealisiert dargestellt durch CNTs) bzw. der Porengröße auf die Elektrolyt- und Ionenverteilung untersucht. Es zeigt sich, dass die Verteilung von Ionen in den Mikroporen und dementsprechend die Solvatisierung mit der Porengröße signifikant variiert.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Zu den erwähnenswerten Ereignissen im Projekt gehören die verstärkten Anstrengungen aller Partner, die erzielten Ergebnisse in die Verwertung zu überführen sowie Folgeprojekte zu initiieren. So konnten Projektergebnisse einer breiteren Öffentlichkeit im Rahmen der von den Projektpartnern organisierten Web-Konferenz „*SciMeeting 2016 (29.01.16)*“ präsentiert werden. Die im Projekt auf der Basis von Monte Carlo Verfahren entwickelten Simulationstools stießen dabei wegen ihrer breiten Anwendungsmöglichkeiten auf besonderes Interesse der Kunden.

Zusätzlich wurden bestehende Kontakte zu den Forschern des vom BMBF geförderten Projekts „*Innovative Elektrochemische Superkondensatoren (IES)*“ intensiviert. Dieses BMBF-Projekt beschäftigte sich im Rahmen der Energiespeicherinitiative ebenfalls mit der Erforschung von Materialien für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren, legte den Fokus allerdings auf die Elektrolyt- und Binderentwicklung. Ein wichtiger Aspekt des *IES*-Projekts, welcher bei den Arbeiten im AktivCaps-Verbund bewusst ausgeklammert wurde, war die Verwendung ionischer Flüssigkeiten in Kombination mit organischen Elektrolyten. Da die Elektrolytentwicklung (in *IES*) komplementär zur Entwicklung von Aktivmaterialien (in *AktivCaps*) ist, wurde ein gemeinsames Konzept zur Kombination der beiden Ansätze erarbeitet.

Es ist offensichtlich, dass eine weitere Steigerung der elektrochemischen Performance von EDLCs hinsichtlich Energie- und Leistungsdichte nur dann zu erreichen ist, wenn Aktivmaterial und Elektrolyt aufeinander abgestimmt und in Kombination mit den zusätzlichen Komponenten des elektrochemischen Systems (Binder- und Separatormaterialien) weiterentwickelt werden. Das von den Partnern erarbeitete Konzept wurde Ende 2015 als Skizze in die BMBF-Ausschreibung „*Innovative Elektrochemie mit neuen Materialien – InnoEMat*“ mit den Titel „*EVIDENT – Integrale Entwicklung von innovativen Materialien für neue leistungsfähige und ökonomische Doppelschichtkondensatoren*“ eingebracht, wurde im Auswahlverfahren jedoch nicht berücksichtigt.

Ziel des Projektvorschlags *EVIDENT* war es, die interagierenden Materialien von Doppelschichtkondensatoren (Elektrolyt, poröser Kohlenstoff, Binder, Separator) aufeinander abgestimmt weiterzuentwickeln und anwendungsrelevante Demonstratorsysteme aufzubauen.

## 6. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

### 6.1 Teilvorhaben „Entwicklung aktivierter Kohlenstoffe“ (TU Darmstadt)

Die Entwicklung aktivierter Kohlenstoffe wurde auf der Basis von Titankarbid abgeleitetem Kohlenstoff vorangetrieben. Neben der Herstellung des Materials wurden zunächst strukturelle Analysen zur Aufklärung der Porenstruktur und anderer Materialeigenschaften, wie z.B. Dichte und Graphitisierung, durchgeführt. Die Materialcharakterisierung wurde komplementär zu den Analysen des Projektpartners Fraunhofer IFAM ausgewählt. Parallel konnte der elektrochemische Schnelltest vor Ort zur Beurteilung der Performance der Kohlenstoffe als Elektrodenmaterial erfolgreich etabliert werden. Durch die gezielte Variation der Porenstruktur des Standardmaterials konnten dabei bereits erste Struktur-Wirkungs-Beziehungen abgeleitet werden. Anschließend wurde verstärkt der Einfluss von funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche untersucht. Zur verlässlichen Analyse der Oberflächengruppen konnte in diesem Rahmen die Analysemethode der thermogravimetrisch gekoppelten Massenspektrometrie etabliert werden. Die Untersuchungen zur Wechselwirkung von Elektrolyt zur Kohlenstoffoberfläche konzentrierten sich vor allem auf das gezielte Einbringen von Sauerstoff- und Schwefelgruppen sowie dem gezielten Entfernen funktioneller Gruppen, dem sogenannten Hydrophobisieren. Dazu wurde die Technik des Vakkumausheizens eingehend untersucht und die dafür notwendige Gerätschaft in Betrieb genommen. Über die gesamte Projektlaufzeit wurden die Parameter der Reaktivextraktion mit Chlor zur Herstellung des karbidabgeleiteten Kohlenstoffs optimiert. Die einzelnen Teilaufgaben finden sich im Folgenden zusammengefasst.

#### 6.1.1 Titankarbid abgeleiteter Kohlenstoff – Herstellung und Eigenschaften

##### 6.1.1.1 Herstellung karbidabgeleiteter Kohlenstoffe

Entsprechend der Vorhabenplanung wurde poröser Kohlenstoff mit unterschiedlicher Porenstruktur auf Basis der Reaktivextraktion von Titankarbid mit Chlor synthetisiert. Die Reaktivextraktion fand bei isothermen Bedingungen und kontrollierten Gasflüssen in einem horizontalen Rohrofen statt. Der Anlagenaufbau ist in Abbildung 1 zu sehen.

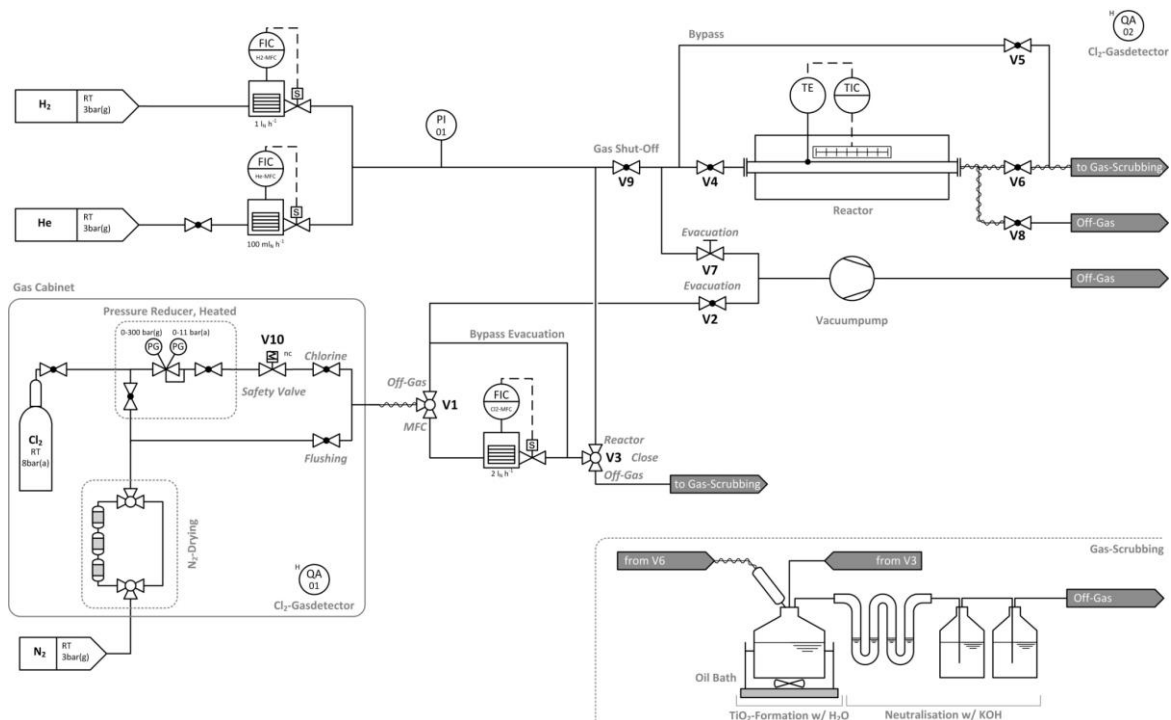


Abbildung 1: R&I Fließschema der Laboranlage zur Herstellung von CDC

Der Aufbau besteht aus der Gasversorgung mit Wasserstoff, Helium und Chlor. Jeder Gasstrom kann über einen Massendurchflussregler unabhängig voneinander geregelt werden. Weiterhin besteht der Aufbau aus einem horizontalen Rohr aus Aluminiumoxid oder Quarzglas das über einen Ofen extern geheizt wird. Der Reaktionsraum kann somit als Heißwandreaktor beschrieben werden. Die Temperatur kann bis 1200 °C geregelt und bei Bedarf im Dauerbetrieb isotherm gehalten werden. Die Länge der Isothermen Zone im Reaktor variiert je nach Aufbau von 30 cm bis 50 cm. Das Reaktionsabgas wird über einen Säurewäscher neutralisiert. Dabei handelt es sich um einen Rieselfilter der den Abgasstrom im Gegenstrom durch wässrige Kaliumhydroxid Lösung neutralisiert. Der Herstellungsprozess von karbidabgeleitetem Kohlenstoff in einer entsprechenden Laboranlage lässt sich in den folgenden zwei Prozessschritten am Beispiel von Titankarbid zusammenfassen:

1.  $\text{TiC (s)} + \text{Cl}_2 \text{ (g)} \rightarrow \text{C (s)} + \text{TiCl}_4 \text{ (g)}$
2.  $\text{C (s)} + \text{H}_2 \text{ (g)}$

Im ersten Prozessschritt wird der Metallanteil des Karbids mittels Reaktivextraktion mit Chlor entfernt. Die Metallatome werden über die Gasphase als Chlorid ausgetragen und der Kohlenstoff bleibt isomorph zurück. Im zweiten Prozessschritt wird der zurückbleibende karbidabgeleitete Kohlenstoff (CDC) mit Wasserstoff nachbehandelt. Die Wasserstoffbehandlung hat mehrere Auswirkungen. Es werden sogenannte *dangling bonds* des Kohlenstoffs abgesättigt, die Oberfläche wird von adsorbierten Reaktionsprodukten

befreit und Mikroporen werden besser zugänglich. Als Ausgangskarbid wurde das Titankarbid gewählt da es eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Porenstruktur mit der Synthesetemperatur in der Reaktivextraktion aufweist.

Eine übliche Synthesevorschrift lautet wie folgt. Es werden 5 g Titankarbid in einem Kohlenstoffschiffchen eingewogen. Der Rohrreaktor wird mit einer Graphit Opferfolie bestückt. Das Schiffchen wird mittig in der Isothermen Zone platziert. Nachdem der Reaktor verschlossen wurde wird das gesamte System evakuiert. Das Evakuieren entfernt den Luftsauerstoff und die Luftfeuchtigkeit, weiterhin wird der Reaktor dadurch auf Dichtigkeit geprüft. Mit dem Trägergas Helium wird das System wieder auf Normaldruck gebracht und anschließend der Reaktorausgang mit der Abgasreinigung verbunden. Der Heliumstrom wird über einen MFC auf 2 L<sub>N</sub>/h eingestellt. Der Ofen wird mit einer Rampe von 5 K/min auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Nach dem Erreichen der Zieltemperatur wird der Gasstrom über den Bypass des Reaktors geleitet und über einen separaten MFC zum Helium Trägergas Strom Chlorgas gefördert. Die Gasströme werden so gewählt, dass sich bei der entsprechenden Reaktortemperatur und einer Flussgeschwindigkeit im Rohr von 0,03 m/s eine Chlor Konzentration von 1 mol/m<sup>3</sup> einstellt. Nach kurzer Stabilisierung der Gasströme wird das Reaktionsgas wieder durch den Reaktor geleitet und für 5 Stunden mit dem Titankarbid zur Reaktion gebracht. Anschließend wird der Reaktor für 30 Minuten mit Helium gespült und anschließend Wasserstoff zu einer Konzentration von 1 mol/m<sup>3</sup> für 30 Minuten gefördert. Der Reaktor wird nach Ende der Wasserstoffbehandlung mit 5 K/min abgekühlt. Nachdem der Reaktor abgekühlt ist, kann das CDC entnommen werden. Der Umsatz wird über Differenzwägung bestimmt und gibt verlässlichen Aufschluss über Umsatzes des Metallkarbides zu CDC.

Zur effektiven Variation der Porenverteilung wurden Titankarbid bei den unterschiedlichen Extraktionstemperaturen von 500°C, 800°C, 1000°C und 1200°C mit Chlor zur Reaktion gebracht. Das entsprechend synthetisierte Material wird im Weiteren als TiC-CDC abgekürzt. Wenn das Karbid bei 500 °C mit Chlor zur Reaktion gebracht wurde, wird das Material entsprechend als TiC-CDC-500 bezeichnet.

#### 6.1.1.2 Strukturaufklärung mittels Gassorption und Röntgendiffraktometrie

Zur Aufklärung der Mikrostruktur der Kohlenstoffmaterialien wurde die kristalline Ordnung mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) ermittelt (siehe Abbildung 2). Für TiC-CDC-500 ergibt sich ein röntgenamorphes Material. Auch bei TiC-CDC-800 und TiC-CDC-1000 ist der (002) Reflex nicht ausgeprägt. Der (100) Reflex wird mit zunehmender Extraktionstemperatur deutlicher und zeigt leichte Veränderungen in der Kristallinität. Deutlich davon zu unterscheiden ist das Material TiC-CDC-1200, welches scharfe Reflexe für die (002) und (100) Ebene zeigt. Ein Trend zu höher Kristallinität mit steigender Extraktionstemperatur wird somit festgestellt, wobei diese sich bis 1000°C in Nuancen und anschließend deutlich ändert.

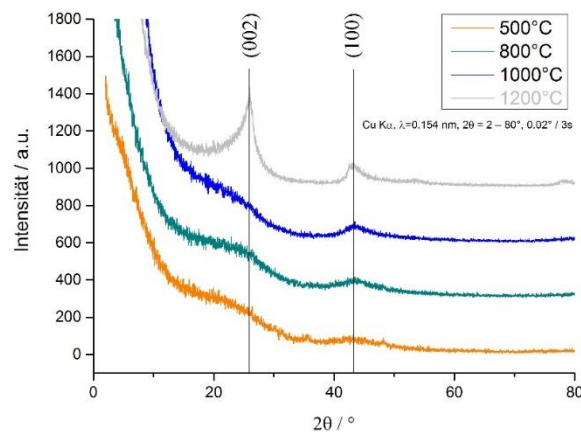


Abbildung 2: XRD Streudaten von CDC auf TiC Basis das bei unterschiedlichen Extraktionstemperaturen hergestellt wurde.

Weiterhin wurde die physikalische Textur der Materialien mittels Gassorption charakterisiert. Dazu wurden Gas-Adsorptions-Isothermen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  von TiC-CDC nach Aktivextraktion bei  $500^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  gemessen. Aus den Messungen erhält man das differentielle Gas-Adsorptionsvolumen als Funktion der Porendurchmesser im Material. Die entsprechende Auftragung ist repräsentativ für den volumetrischen Anteil an Poren der unterschiedlichen Größen im Material und ist für die unterschiedlichen Materialien in Abbildung 3 für  $\text{CO}_2$  in (a) und  $\text{N}_2$  in (b) zusammengefasst sind.

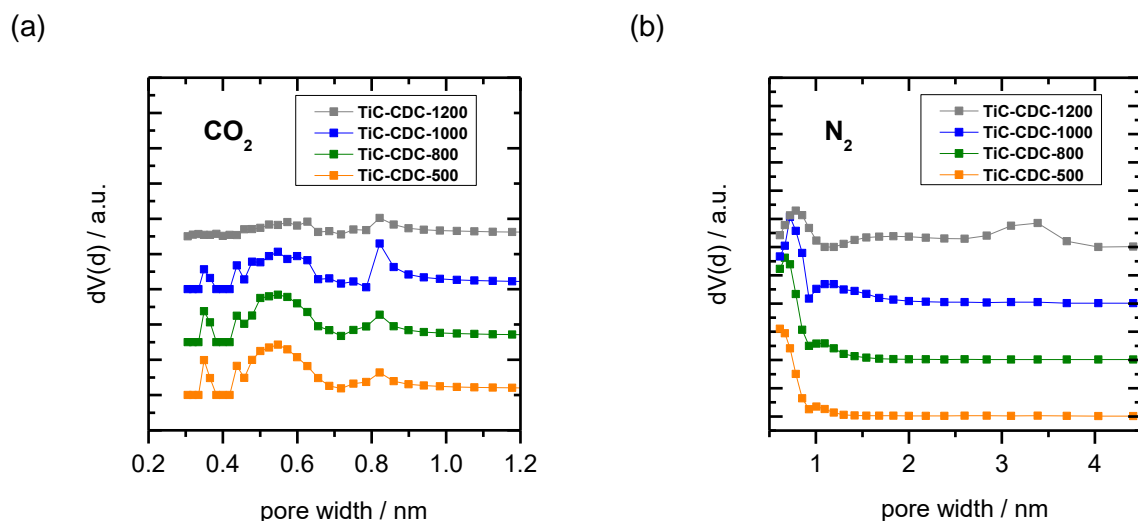


Abbildung 3: Porengrößenverteilung von TiC-CDC nach Aktivextraktion bei  $500^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  und  $1200^\circ\text{C}$  die durch Gas-Adsorptions-Isothermen mit (a)  $\text{CO}_2$  nach NLDFT und (b)  $\text{N}_2$  nach QSDFT bestimmt wurden. Die Messungen wurden mit dem Instrument (a) NOVA 4200e und (b) Quadrasorb von Quantachrome durchgeführt.

Während die  $\text{CO}_2$ -Adsorption vor allem Mikroporen ( $< 2\text{nm}$ ) erfasst sind aus der  $\text{N}_2$ -Adsorption vor allem die Mesoporen ( $2\text{-}50\text{nm}$ ) ersichtlich. Aus den Ergebnissen wird



deutlich, dass mit steigender Extraktionstemperatur der Mikroporenanteil im CDC abnimmt und der Anteil an Mesoporen zunimmt. Eine deutliche Umstrukturierung im Kohlenstoffmaterial ist ab einer Extraktionstemperatur von 1200 °C zu beobachten. Ab dieser Temperatur ist eine signifikante Erhöhung des Mesoporenanteils zu beobachten. Dieser Effekt ist auf die einsetzende Graphitisierung (Abbildung 2) zurückzuführen. Entsprechende Strukturinformationen die sich aus diesen Messungen ableiten lassen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Texturanalyse mittels Stickstoffsorption. Instrument: Autosorb-1P von Quantachrome Instruments.

Material	Specific surface area (BET, N <sub>2</sub> ) SSA <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Specific surface area (QSDFT, N <sub>2</sub> ) SSA <sub>QSDFT</sub> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Pore Volume (QSDFT, N <sub>2</sub> ) V <sub>QSDFT</sub> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Calculated mean pore diameter $d_{calc}$ [Å]
TiC-CDC-500	1280	1680	0.55	6.5
TiC-CDC-800	1520	1720	0.62	7.2
TiC-CDC-1000	1340	1740	0.72	8.3
TiC-CDC-1200	1100	1165	0.77	13.2

#### 6.1.1.3 Elektrochemischer Schnelltest

Parallel zu der elektrochemischen Charakterisierung beim Projektpartner IFAM-Oldenburg auf Systemlevel, wurde bei der FAU ein elektrochemischer Schnelltest in der Halbzelle etabliert. Dieser stützt sich auf einen elektrochemischen 3-Elektroden-Aufbau gemäß Abbildung 4.



Abbildung 4: Elektrochemischer Schnelltest. 3-Elektroden Aufbau und vergrößerte Darstellung der Arbeitselektrode die mit einer CDC Suspension beladen wird.

Dazu wird die Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff) mit einer CDC Suspension beladen. Die Suspensionen bestehen aus CDC und dem Binder Nafion gelöst in Isopropanol. Nach passivem Abdampfen des leicht flüchtigen Lösungsmittels kann die elektrochemische Charakteristik der Beladung bestimmt werden. Als Messmethode wird die Cyclovoltammetrie eingesetzt. Dazu wird in der, mit einem Elektrolyten (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aq.) gefüllten, elektrochemischen Messzelle zwischen der beladenen Arbeitselektrode und einer Platin-Gegenelektrode ein vorgegebener Potentialbereich dynamisch gescannt, und dabei der Stromfluss registriert. Die elektronische Steuerung wird über einen Potentiostat realisiert. Eine dritte Elektrode in der Elektrolytlösung (Ag/AgCl-Elektrode) dient als Referenzelektrode zur Potentialsteuerung. Aufgrund der geringen effektiven Beladungsmenge ( $m(\text{CDC}) \approx 100 \mu\text{g}$ ) und den Fehlern während der Beladung der Elektrode mit der Suspension (ca. 20  $\mu\text{l}$ ), dienen die elektrochemischen Ergebnisse nur als Richtwert. Trotzdem bietet das Verfahren eine schnelle, einfache Möglichkeit mit geringen Mengen unterschiedliche Materialien bzw. Funktionalisierungen und deren Wechselwirkung mit unterschiedlichen Elektrolyten im Hinblick auf die Kapazität, Pseudokapazität und Stabilität relativ zueinander zu bewerten.

Es stellte sich heraus, dass die Beladung der Arbeitselektrode entscheidend ist für die Qualität der Messergebnisse. Die Beladung erfolgt durch Aufbringen einer geringen Menge (10  $\mu\text{l}$  – 20  $\mu\text{l}$ ) an Suspension in der sich das zu charakterisierende Kohlenstoffmaterial befindet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleibt das Kohlenstoffmaterial auf der Arbeitselektrode als aktive Schicht zurück und wird durch einen geeigneten Binder, welcher der Suspension zugesetzt wurde, fixiert. Es zeigte sich, dass die Qualität der Suspension direkten Einfluss auf die sich ausbildende Schichtqualität und damit auf die Qualität der Messung selbst hat. In Abbildung 4 (a) sind die Cyclovoltamogramme von TiC-CDC-800 im wässrigen Elektrolyten (0.5 M Schwefelsäure) aus drei unabhängigen Messungen zusammengefasst. Die Messungen wurden mit dem entsprechenden Schnelltest durchgeführt. Die aus den Messungen ermittelte mittlere spezifische Kapazität bei 0.2 V von 151,4 F/g besitzt eine große Varianz mit einer Standardabweichung von 23,6 F/g. Um die Qualität der Messungen zu erhöhen wurde die Qualität der Suspensionen verbessert wodurch eine homogene Beladung erzielt wird. Durch Nassvermahlen des aktiven Kohlenstoffmaterials wird die Suspensionsqualität entscheidend verbessert. Dazu wird das Material in einer Planetenkugelmühle mit 3 mm ZrO<sub>2</sub>-Mahlgut zerkleinert. Die Cyclovoltamogramme von entsprechend zerkleinertem TiC-CDC-800 sind in Abbildung 4 (b) zusammengefasst. Durch das Nassvermahlen des CDC konnte die Standardabweichung der ermittelten spezifischen Kapazität auf 0,6 F/g reduziert werden, bei einem vergleichbaren absoluten Wert von 147,2 F/g.

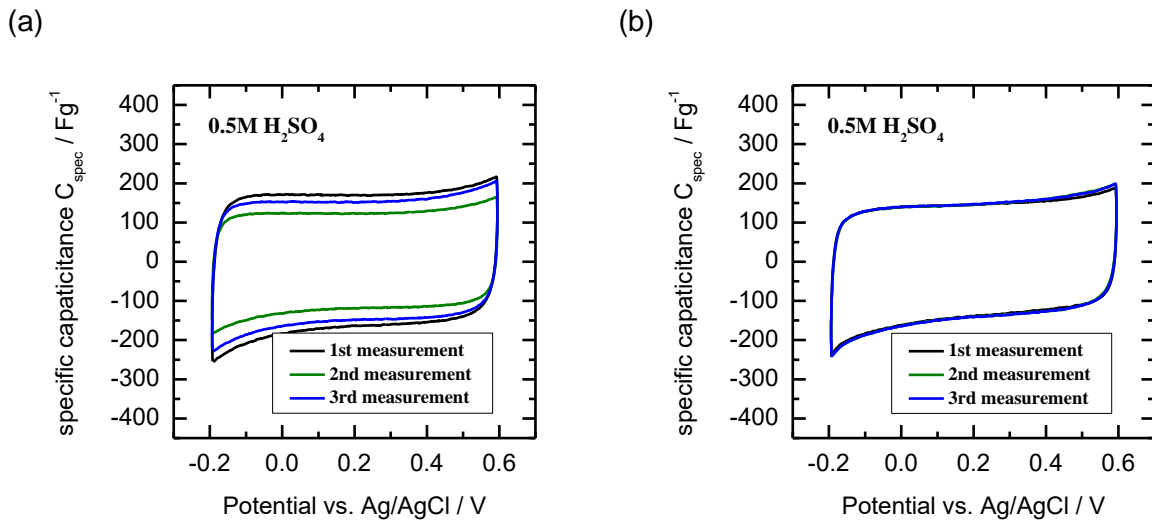


Abbildung 5: Cyclovoltametrische Charakterisierung zur Bestimmung der spezifischen Kapazität  $C_{\text{spec}}$  von TiC-CDC-800 in wässrigem Elektrolyt (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bei 50mV/s die (a) stark fehlerbehaftet ist und (b) nach dem Vermahlen des Materials vor der Charakterisierung eine hohe Reproduzierbarkeit aufweist.

Aufgrund der starken Verbesserung der Messgenauigkeit durch vorheriges Nassvermahlen der Proben, wurde die entsprechende Präparation der Proben als Standard etabliert. Alle weiteren von der TU Darmstadt ermittelten elektrochemischen Ergebnisse wurden auf diese Weise ermittelt. In Abbildung 6 sind die entsprechenden spezifischen Kapazitäten von TiC-CDC nach Aktivextraktion bei 500°C, 800°C, 1000°C und 1200°C gezeigt.

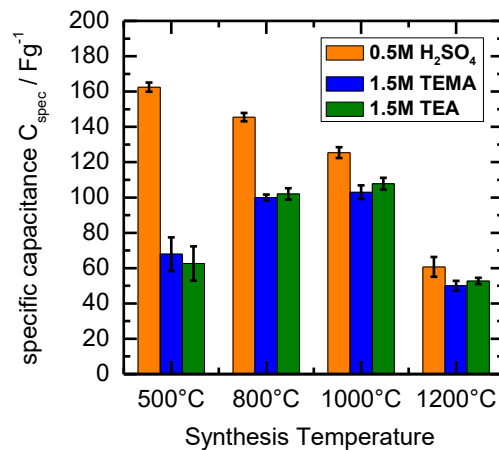


Abbildung 6: Spezifische Kapazitäten bei 50 mV/s von TiC-CDC nach Aktivextraktion bei 500°C, 800°C, 1000°C und 1200°C in wässrigem (0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und organischen Elektrolyt auf Basis von Acetonitril und den Leitsalzen Tetraethylammonium- (1.5M TEA) bzw. Triethylmethylammonium-tetrafluoroborat (1.5M TEMA) bei 0,2 V vs. Ag/AgCl im wässriger Elektrolyt) bzw. -0,2 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> im organischer Elektrolyt.

Die Charakterisierung wurde mit dem wässrigem Elektrolyt 0.5M Schwefelsäure und den organischen Elektrolyten auf Basis von Acetonitril und den Leitsalzen (1.5M)

Tetraethylammonium- (TEA) und Triethylmethylammonium-tetrafluoroborat (TEMA) durchgeführt. Der durch Aktivextraktion von Titancarbid bei 500°C hergestellte Kohlenstoff TiC-CDC-500 zeigt mit 162,5 F/g im wässrigen Elektrolyten die größte spezifische Kapazität die mit steigender Extraktionstemperatur auf 60,7 F/g abfällt. In den getesteten organischen Elektrolyten weisen TiC-CDC-800 und TiC-CDC-1000 mit 100 F/g bis 107,8 F/g die größten spezifischen Kapazitäten auf, im Vergleich zu TiC-CDC-500 mit maximal 67,9 F/g und TiC-CDC-1200 mit 52,7 F/g. Die Werte sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Tabellarische Werte des in Abbildung 6 gezeigten Datensatzes.

Material	0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [F/g]	1.5M TEMA [F/g]	1.5M TEA [F/g]
TiC-CDC-500	162,5	67,9	62,6
TiC-CDC-800	145,5	100	102
TiC-CDC-1000	125,4	103	107,8
TiC-CDC-1200	60,7	50	52,7

Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche der Kohlenstoffoberfläche wurde sowohl über die Flüssigphase als auch über die Gasphase durchgeführt. In der Flüssigphase wurde mit Schwefelsäure bzw. Oleum gearbeitet. Die Funktionalisierung über die Gasphase bezieht sich auf die Reaktivextraktion mit Chlorgas zur Herstellung des karbidabgeleiteten Kohlenstoffs und entsprechende Prozessvariationen die dabei durchgeführt wurden.

#### 6.1.1.4 Funktionalisierung in der Flüssigphase

Zur chemischen Funktionalisierung der Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien in der Flüssigphase wurde zunächst das Material TiC-CDC-800 ausgewählt. Das Material wurde zur Funktionalisierung der Oberfläche mit Sauerstoffgruppen mit konzentrierter Schwefelsäure (98%) behandelt. Dazu wurde der Kohlenstoff in der Säure (25 mg/ml) für eine Stunde auf 100°C erhitzt. Anschließend wurde das Material mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Bezeichnung im Folgenden ist fn(SO<sub>x</sub>). Den Effekt der Funktionalisierung auf die Kohlenstoffoberfläche wurde mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA), zur Desorption der eingebrachten Gruppen, untersucht (Abbildung 7 a) und das Abgas mittels Massenspektrometrie (MS) (Abbildung 7 b) analysiert. Der mittels TGA bestimmte hohe Massenverlust von 17%, beim Ausheizen der funktionalisierten Probe auf 900 °C in Stickstoff, deutet auf einen hohen Anteil an funktionellen Gruppen hin. Durch die MS-Analyse konnten neben den Zersetzungsprodukten CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O von oxidischen Gruppen auch SO<sub>2</sub> nachgewiesen werden. Letzteres deutet auf die Funktionalisierung der Oberfläche mit Sulfonsäuregruppen (-SO<sub>3</sub>H) hin.

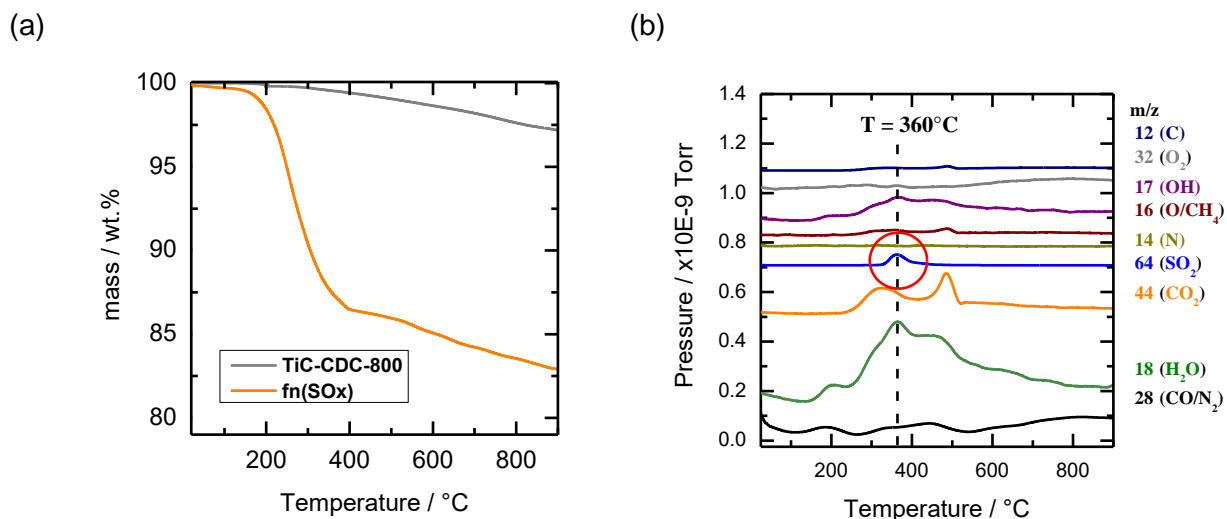


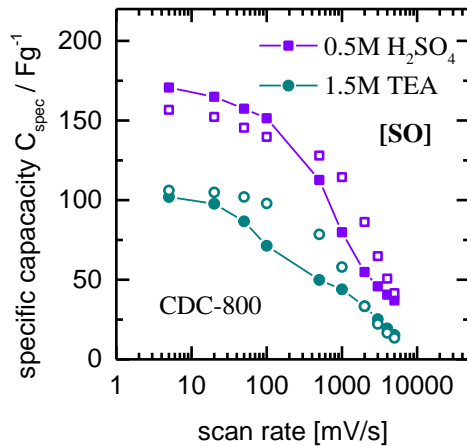
Abbildung 7: Charakterisierung der Funktionalisierung von TiC-CDC-800 mit oxidierender Schwefelsäure mittels (a) TGA in Stickstoff zur Desorption der funktionellen Gruppen und (b) nachgeschalteter Analyse des Abgasstroms mittels Massenspektrometer.

Der Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften als Elektrodenmaterial wurde anschließend mit dem elektrochemischen Schnelltest ermittelt. Die elektrochemischen Ergebnisse sind in Abbildung 8 zusammengefasst. Die Textur des Materials wurde nach der Funktionalisierung erneut mittels Stickstoffsorption bestimmt. Die Stickstoffsorption mit dem Gerät NOVA 3000 von Quantachrome Instruments zeigte einen Einbruch der spezifischen Oberfläche (QSDFT, slit pores, equilibrium) von 1595 m<sup>2</sup>/g auf 1342 m<sup>2</sup>/g. Um eine Aussage über die Veränderung der Kohlenstoff Textur treffen zu können, muss der gravimetrische Fehler berücksichtigt werden, der durch das Einbringen von 14 wt% Oberflächengruppen (Abbildung 7 a) entsteht. Die gravimetrisch korrigierte spezifische Oberfläche des Kohlenstoffs TiC-CDC-800 nach der Funktionalisierung steigt somit von 1342 m<sup>2</sup>/g auf 1560 m<sup>2</sup>/g. Es kann daher angenommen werden, dass sich die Mikrostruktur während der Funktionalisierung nicht signifikant ändert, sondern in erster Linie zusätzliche funktionelle Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche eingebracht werden.

Wie in Abbildung 8 ersichtlich, wird durch die Funktionalisierung im organischen Elektrolyten (1.5 M TEA) keine Erhöhung der spezifischen Kapazität erzielt. Über den gesamten Bereich der untersuchten Vorschubgeschwindigkeiten liegen die gemessenen Kapazitäten unter denen des Ausgangsmaterials. Dabei ist die Kapazität bei der geringsten Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s repräsentativ für die erzielbare Energiedichte und die Kapazitäten bei höheren Vorschubraten repräsentativ für die Leistungsdichte. Darüberhinaus wird ersichtlich, dass es ab einer Vorschubrate von 100 mV/s zu einem starken Einbruch der Kapazität kommt, was auf eine starke Diffusionslimitierung der Elektrolytionen hinweist. Dabei wird die freie Diffusion der Ionen im Porensystem des Kohlenstoffes durch eine

gesteigerte attraktive Wechselwirkung mit der funktionalisierten Kohlenstoffoberfläche gehemmt.

(a)



(b)

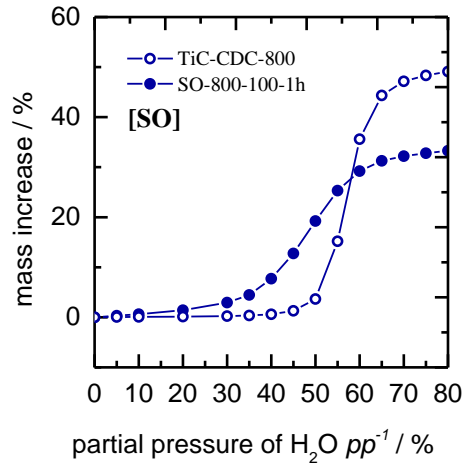


Abbildung 8: Charakterisierung von TiC-CDC-800 vor (nicht ausgefüllte Punkte) und nach der Funktionalisierung (ausgefüllte Punkte) mit Schwefelsäure (98%, 1h, 100°C) mittels (a) dem elektrochemischen Schnelltest mit den Elektrolyten 0.5 M wässriger Schwefelsäure und 1.5 M Tetraethylammoniumtetrafluorborat in Acetonitril und (b) der dynamischen Wasserdampfsorption (DVS).

Unter Verwendung eines wässrigen Elektrolyten (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kommt es zu einer signifikanten Steigerung der Energiedichte des Materials. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/s ist eine Erhöhung der spezifischen Kapazität um ca. 13 % zu beobachten. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ist, wie im organischen Elektrolyten, ebenfalls eine verringerte Kapazität zu beobachten, die auf eine geringere Leistungsdichte hinweist. Die beschriebene Charakteristik kann durch die höhere Polarität der funktionalisierten Kohlenstoffoberfläche erklärt werden. In Abbildung 8 (b) sind die Ergebnisse der dynamischen Wasserdampfsorption gezeigt. Das funktionalisierte Material zeigt eine deutlich höhere Hydrophilie, da es im Gegensatz zum Ausgangsmaterial bereits bei einer Luftfeuchtigkeit von 40 % zu einer signifikanten Wasseraufnahme von ca. 9 wt% kommt. Es kann daher angenommen werden, dass es auch bei der elektrochemischen Anwendung zu einer verbesserten Benetzung der mikroporösen Oberfläche kommt und daher eine höhere Energiedichte erzielt wird. Der Einbruch der gesteigerten Kapazität ab Vorschubgeschwindigkeiten von 500 mV/s, kann ebenfalls durch eine erhöhte Diffusionslimitierung durch starke Polarität der funktionalisierten Kohlenstoffoberfläche erklärt werden. Zusammenfassend lassen sich aus diesen Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen.

- Die Polarität der Kohlenstoffoberfläche hat einen entscheidenden Einfluss auf die Benetzbarkeit mit einer Elektrolytlösung.
- Eine Funktionalisierung der Oberfläche durch die oxidierende Säure Schwefelsäure (98%) erhöht die Benetzbarkeit im wässrigen Elektrolyten und steigert die Energiedichte

- Eine stärkere Wechselwirkung von Elektrolyt zur Kohlenstoffoberfläche verringert die Leistungsdichte durch erhöhte Diffusionslimitierung.
- Die Mikrostruktur des Materials TiC-CDC-800 bleibt während der untersuchten Funktionalisierung erhalten.

Von besonderem Interesse ist es zu klären, welche funktionelle Oberflächengruppen für die beobachteten Effekte verantwortlich sind. Dazu ist es notwendig die Zusammensetzung der funktionellen Gruppen möglich gezielt zu verändern. Für eine umfassende Studie der Möglichkeiten, die eine Funktionalisierung mit oxidierender Schwefelsäure (98%) bietet, wurde dazu zunächst ein kommerzielles Referenzmaterial herangezogen. Im Rahmen der Funktionalisierung wurden die Parameter Zeit und Temperatur variiert. Als Referenzmaterial wurde der aktivierte Kohlenstoff Norit-GL50 ausgewählt. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, dass das Material vergleichbare Struktureigenschaften wie TiC-CDC besitzt. Die Struktureigenschaften von Norit-GL50 sind in Abbildung 9 vergleichend zum TiC-CDC-Material zusammengefasst.

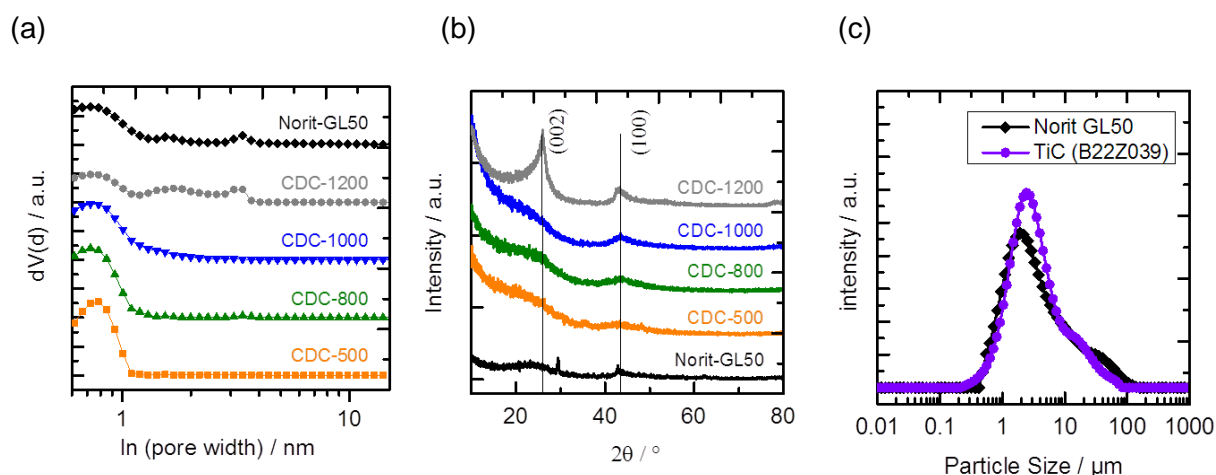


Abbildung 9: Vergleichende Darstellung der Strukturanalyse des kommerziellen Kohlenstoffmaterials Norit-GL50 mit den karbidabgeleiteten Kohlenstoffen auf Basis von Titankarbid. (a) Differenzielles Porenvolumen. (b) Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD). (c) Partikelgrößenverteilung mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS).

Aus der Strukturanalyse geht hervor, dass es sich um einen überwiegend mikroporösen Kohlenstoff handelt, dessen Porengrößenverteilung ähnlich dem TiC-CDC-1200 ausgeprägt ist. Es ist röntgenamorph und besitzt eine vergleichbare Partikelgrößenverteilung wie das TiC das als Ausgangsmaterial für den isomorphen Prozess der CDC-Herstellung eingesetzt wird.

Auf Basis dieses aktivierten Kohlenstoffs Norit-GL50 wurde eine Parametervariation der Schwefelsäurefunktionalisierung durchgeführt. Dabei wurden die Parameter Temperatur und

Zeit variiert. Die Funktionalisierung mit Schwefelsäure (98%) wurde bei Temperaturen von 60 °C, 90 °C und 120 °C für eine Dauer zu je 1 h, 3 h und 5 h durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass weder die Temperatur noch die Zeit einen signifikanten Einfluss auf Mikrostruktur und damit die spezifische Oberfläche hat. Ähnlich dem TiC-CDC-800 zeigte das Norit-GL50 durch die Funktionalisierung einen Verlust von 1171 m<sup>2</sup>/g auf ca. 750 m<sup>2</sup>/g, der vor allem durch den gravimetrischen Fehler der Oberflächengruppen zu erklären ist.

Darüber hinaus wurde anhand dieser Versuchsreihe die Analysemethode der thermogravimetrischen Massenspektrometrie (TG-MS) verbessert. Als Ergebnis kann die Methodik zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung der funktionellen Oberflächengruppen herangezogen werden. Die zugrundeliegende Vorgehensweise ist in Abbildung 10 zusammengefasst.

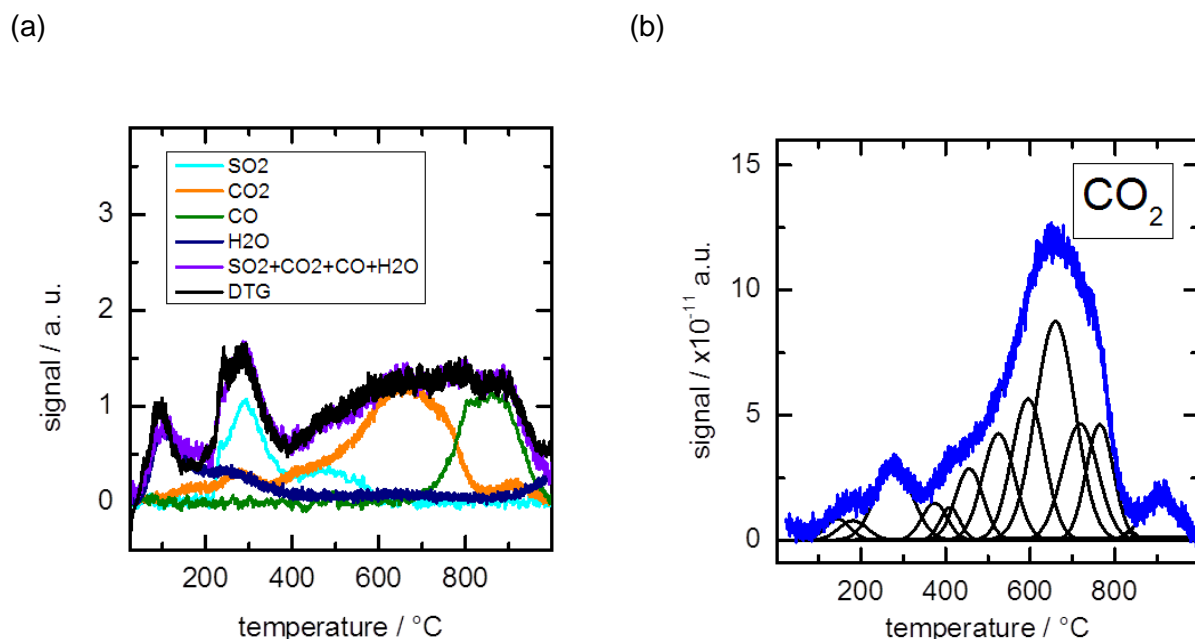


Abbildung 10: Thermogravimetrie-Analyse (TG) mit gekoppelter massenspektrometrischer Analyse des Abgasstromes (MS). Analyse der Oberflächenfunktionalisierung von Norit-GL50 Kohlenstoff der mit Schwefelsäure (98%) bei 60 °C für 1h funktionalisiert wurde. Links: Korrelation des differentiellen Massenverlustes beim Ausheizen auf 1000 °C unter Heliumatmosphäre (DTG) mit den Masse-Ladungs-Signalen aus der MS-Analyse (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O und deren Summe). Rechts: Dekonvolution des MS-Signals von CO<sub>2</sub>.

Dazu wird zunächst der differentielle Massenverlust, der in der TG-Analyse beim Ausheizen der Probe durch die Zersetzung von Oberflächengruppen gemessen wird, über die im Abgasstrom gemessenen Massen-Ladungs-Signale der Zeretzungsprodukte SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub>O angenähert. Dadurch können die Massen-Ladungs-Signale der MS-Analyse direkt quantifiziert werden. Anschließend wird jedes Massen-Ladungs-Signal über den gesamten Temperaturbereich dekonvolviert, wobei jedem Temperaturbereich die Zersetzung einer bestimmten funktionellen Oberflächengruppe zugeordnet wird. Diese Dekonvolution wurde iterativ durchgeführt und orientiert sich an den in der Literatur bekannten



Temperaturbereichen für die Zersetzung bestimmter funktioneller Gruppen und deren Zerfallsprodukte.

Auf diese Weise konnten die in Tabelle 1 zusammengefassten Oberflächengruppen identifiziert werden. In der Tabelle finden sich außerdem die entsprechenden Zersetzungsprodukte und Zersetzungstemperaturen, d.h. die Temperatur bei der die jeweilige funktionelle Gruppe im Abgasstrom der TG nachzuweisen ist.

Tabelle 3: Zuordnung von spezifischen Zersetzungstemperaturen (Decomposition temperature) und entsprechenden Abgangsgruppen (Leaving group) zu allen identifizierten funktionellen Oberflächengruppen (Functional group) auf dem Kohlenstoff Norit-GL50 der mit Schwefelsäure (98%) funktionalisiert wurde.

Funktionelle Gruppe		Formel	Zersetzungstemperatur / °C
Bezeichnung / -Gruppe	Abgangssignal		
bi-Carboxyl-	-COOH (bi)	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	145, 190
Sulfonsäureanhydrid	-O <sub>2</sub> S-O-SO <sub>2</sub> -	SO <sub>2</sub>	235
aliphatische Hydroxyl-	-OH (aliphatisch)	OH	235, 270
Carboxyl-	-COOH	CO <sub>2</sub> + OH	270
bi-Sulfonsäure-	-SO <sub>3</sub> H (bi)	SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	280, 330
Sulfonsäureester	-O-SO <sub>2</sub> -O-	SO <sub>2</sub>	420
Säureanhydrid	-SO <sub>2</sub> -O-OC-	SO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	470
mono-Carboxyl-	-COOH (mono)	CO <sub>2</sub>	470, 520
mono-Sulfonsäure-	-SO <sub>3</sub> H (mono)	SO <sub>2</sub>	550
Lacton	-CO-O-	CO <sub>2</sub>	600, 650, 710
Carbonsäureanhydrid	-CO-O-OC-	CO <sub>2</sub> + CO	760
Carbonyl-	-CO	CO	800 – 920

Eine Auswahl der wichtigsten funktionellen Gruppen die nach einer Funktionalisierung mit Schwefelsäure (98%) auf der Oberfläche auf diese Weise bestimmt wurden, sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 quantitativ, als Funktion der Funktionalisierungszeit, aufgetragen. Folgende Schlussfolgerungen lassen sich aus Daten ableiten.

Die Temperatur der Funktionalisierung hat im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung der wichtigsten funktionellen Oberflächengruppen. Dazu zählen die Carbon- und Sulfonsäure-Gruppen und die Lactone, Carbonyle und Hydroxyle. Die erste Gruppe der Säurefunktionale liegt in einem Konzentrationsbereich von 0.1 – 0.3 mmol/g auf der Oberfläche vor. Die Konzentration kann durch längeres Funktionalisieren bei 60° C oder durch Funktionalisieren bei höherer Temperatur gesteigert werden. Die Konzentration der Lactone liegt im Bereich von 0.4 – 0.5 mmol/g. Es zeichnet sich kein signifikanter Trend ab. Der größte Anteil der Funktionalisierung kann den Carbonylen zugeschrieben werden. Diese Gruppen liegen mit einer Konzentration von 0.4 – 0.7 mmol/g vor. Dabei steigt ihre Konzentration mit steigender Funktionalisierungstemperatur und fällt

mit längerer Funktionalisierungszeit. Die Gruppe der aliphatischen Hydroxide macht mit ca. 0.1 mmol/g den geringsten Anteil der häufigsten Oberflächengruppen aus.

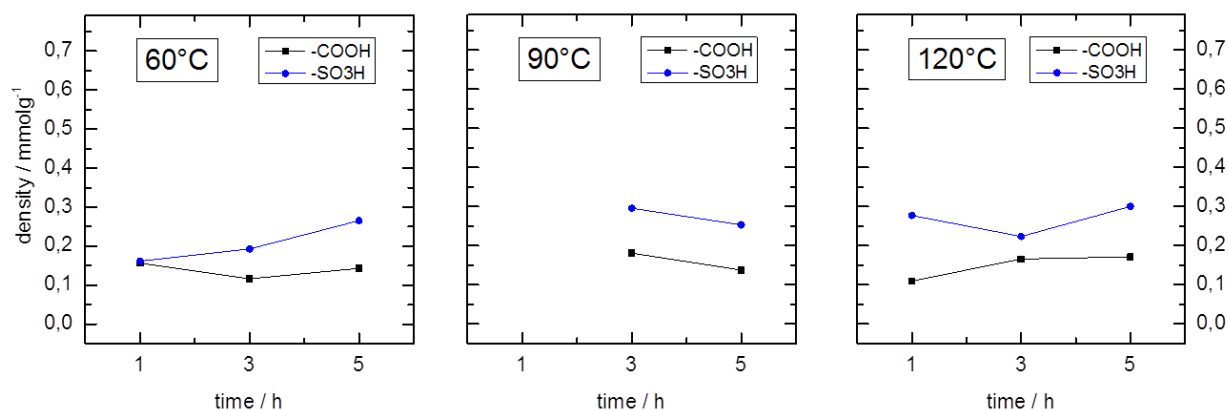


Abbildung 11: Gravimetrische Dichte der funktionellen Oberflächengruppen Carbonsäure (-COOH) und Sulfonsäure (-SO<sub>3</sub>H) im Kohlenstoff Norit-GL50, nachdem dieser bei 60 °C, 90 °C bzw. 120 °C für 1 – 5 h mit Schwefelsäure (98%) funktionalisiert wurde.

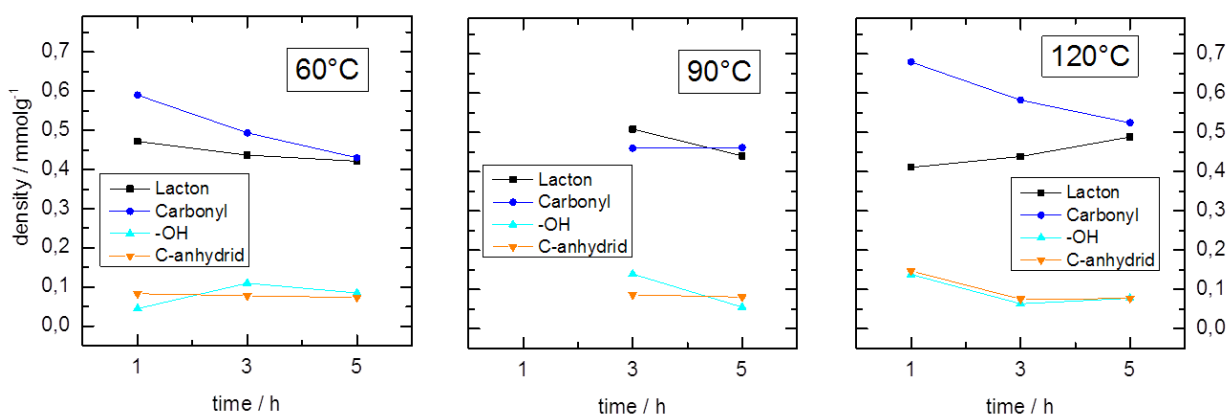


Abbildung 12: Gravimetrische Dichte der funktionellen Oberflächengruppen Lacton, Carbonyl, Hydroxid (-OH) und Carbonsäureanhydride (C-anhydrid) im Kohlenstoff Norit-GL50, nachdem dieser bei 60 °C, 90 °C bzw. 120 °C für 1 – 5 h mit Schwefelsäure (98%) funktionalisiert wurde.

Aus diesen Erkenntnissen wurden für die Funktionalisierung des CDC-Materials TiC-CDC-800 und TiC-CDC-1000 zur Steigerung der elektrochemischen Performance folgende Schlüsse gezogen:

- Die aus der Literatur bekannte funktionelle Carbonyl-Gruppe (-C=O) kann am besten durch eine hohe Temperatur und eine geringe Reaktionszeit eingeführt werden.
- Eine Parametervariation der Funktionalisierung zur signifikanten Veränderung der Zusammensetzung der Oberflächengruppen ist nicht erfolgsversprechend um im

Rahmen der elektrochemischen Materialoptimierung eine Aussage über die Wechselwirkung Elektrolyt/Elektrodenoberfläche treffen zu können.

Um dennoch nähere Aussagen über die Wechselwirkung von Elektrolyten mit der funktionalisierten Kohlenstoffoberfläche treffen zu können wurde der folgende Ansatz verfolgt. Das CDC-Material TiC-CDC-1000 wird bei den optimierten Funktionalisierungsbedingungen mit Schwefelsäure (98%) bei 120 °C für 1 h behandelt und anschließend wird das Material bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt um die identifizierten Oberflächengruppen gezielt vom Material zu entfernen. Dazu wurde zunächst eine entsprechende TG-MS Analyse zur quantitativen Bestimmung der funktionellen Oberflächengruppen durchgeführt. Das Ergebnis zeigt eine hohe Übereinstimmung mit der Charakterisierung von Norit-GL50, so dass ähnliche Konzentrationsbereiche der funktionellen Gruppen erreicht werden (z.B. 0.26 mmol/g Sulfonsäuregruppen). Anschließend wurde die Probe für die elektrochemische Charakterisierung gemahlen und bei Temperaturen 200 °C, 300 °C, 400 °C und 900 °C unter inerter Stickstoffatmosphäre für 1h ausgeheizt. Es folgte die elektrochemische Charakterisierung, die für den organischen Elektrolyten 1.5 M TEA in Acetonitril in

Abbildung 13 zusammengefasst ist. Nach der Funktionalisierung ist die spezifische Kapazität bereits auf ca. 90 F/g erhöht. Das Ausheizen und damit das selektive entfernen von funktionellen Oberflächengruppen (physisorbiertes Wasser, aliphatische Hydroxide, Carbonsäuregruppen, benachbarte Sulfonsäuregruppen) bewirkt bis 300 °C einen weiteren Anstieg der spezifischen Kapazität auf ca. 110 F/g.

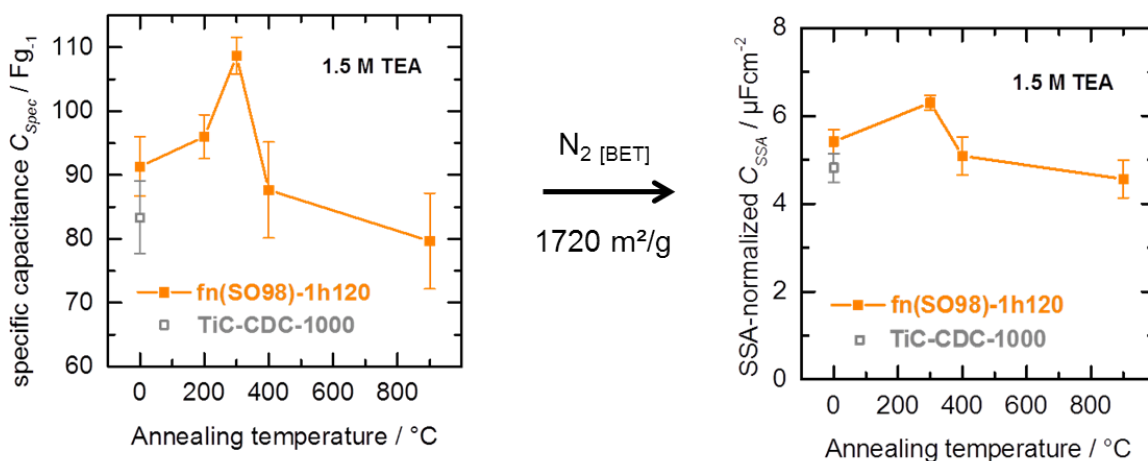
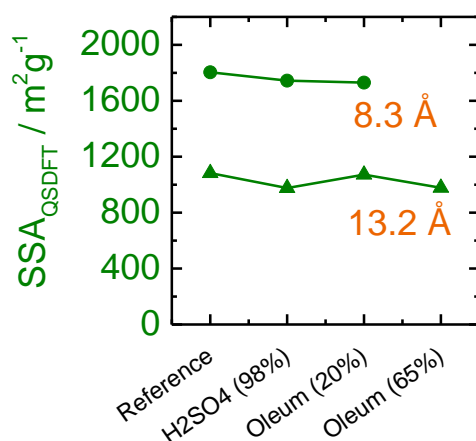


Abbildung 13: Elektrochemische Charakterisierung von TiC-CDC-1000 und entsprechendes Material das mit Schwefelsäure (98%) bei 120 °C für 1 h funktionalisiert wurde und anschließend bei 200 °C, 300 °C, 400 °C oder 900 °C in Stickstoff für 1 h ausgeheizt wurde. Links: Spezifische Kapazität der Materialien im organischen Elektrolyten 1.5 M TEA in Acetonitril bei einer Vorschubrate von 5 mV/s. Fehlerbalken beziehen sich auf drei Messungen. Rechts: Entsprechende Kapazität normiert auf die spezifische Oberfläche des ausgeheizten Materials.

Nach dem Ausheizen bei 400 °C bricht die Kapazität stark ein, um nach dem Ausheizen aller funktionellen Gruppen bei 900 °C auf den Ausgangswert des nicht funktionalisierten Referenzmaterial TiC-CDC-1000 abzufallen. Der gleiche Trend ist für die SSA-normalisierte Kapazität zu beobachten, wodurch der Effekt auf die sich verändernde Wechselwirkung von Kohlenstoffoberfläche und Elektrolyt zurückzuführen ist und nicht in erster Linie durch den gravimetrischen Fehler der Oberflächengruppen erklärt werden kann.

Durch die Parametervariation von Zeit und Temperatur ist es bei der Funktionalisierung mit Schwefelsäure (98%) nicht möglich die Zusammensetzung der funktionellen Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche signifikant zu beeinflussen. Im Anschluss werden die Ergebnisse diskutiert die durch eine Konzentrationsvariation der Schwefelsäure erzielt werden können. Die Konzentration bezieht sich dabei auf die aktive oxidative Spezies in der Schwefelsäure, das Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ). Dieses liegt in reiner Schwefelsäure (98%) innerhalb eines Autolyse-Gleichgewicht vor. Die Menge kann durch zusätzliches Lösen des Gases  $\text{SO}_3$  in reiner Schwefelsäure erhöht werden. Eine Lösung von 20 wt%  $\text{SO}_3$  in reiner Schwefelsäure wird als Oleum (20%) bezeichnet und eine entsprechende Lösung mit 65 wt%, als Oleum (65%). In folgender Abbildung 14 sind die Ergebnisse einer vergleichenden Funktionalisierung von TiC-CDC-1000 und TiC-CDC-1200 zusammengefasst. In den Auftragungen sind die Versuchsreihen jeweils mit dem mittleren Porendurchmesser des Materials gekennzeichnet. So entspricht der Porendurchmesser von 8.3 Å dem Material TiC-CDC-1000 und 13.2 Å dem Material TiC-CDC-1200. Aus Abbildung 14 (a) geht hervor, dass die spezifische Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien selbst bei einer Behandlung mit Oleum (65 %) nicht signifikant verändert wird.

(a)



(b)

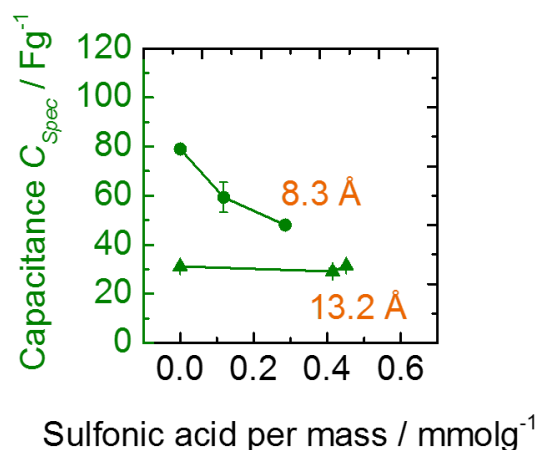


Abbildung 14: Funktionalisierung in der wässrigen Phase von TiC-CDC-1000 (8.3 Å) und TiC-CDC-1200 (13.2 Å) mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%), Oleum (20%) für jeweils 2 h bei 180°C bzw. mit Oleum (65%) für 2 h bei 90 °C. (a) Spezifische Oberfläche der funktionalisierten Materialien. (b) Spezifische Kapazität der entsprechend funktionalisierten Materialien als Funktion der Menge an Sulfonsäure-Gruppen auf der Kohlenstoff Oberfläche, bestimmt durch TG-MS Analyse.

In Abbildung 14 (b) ist die spezifische Kapazität aufgetragen, die für die Materialien nach den unterschiedlichen Funktionalisierungen im elektrochemischen Schnelltest erzielt wurden. Die Kapazität ist gezeigt als Funktion der Menge an Sulfongruppen auf der Kohlenstoffoberfläche. Diese wurde mittels der etablierten Methode TG-MS bestimmt. Die Vorgehensweise wird im entsprechenden Kapitel ausführlich diskutiert. Durch die Behandlung mit Oleum unterschiedlicher Konzentration werden deutlich unterschiedliche Mengen an Sulfongruppen eingeführt. Der Vergleich der beiden CDC Materialien mit unterschiedlich großen Porendurchmessern hinsichtlich ihrer spezifischen Kapazität nach der Funktionalisierung zeigt, dass bei kleinen Poren (8.3 Å) diese mit steigender Menge an Sulfonsäure Gruppen abnimmt. Im Fall von großen Poren (13.2 Å) ist die Kapazität unbeeinflusst von Sulfonsäure Gruppen auf der Oberfläche. Die daraus abzuleitende Struktur-Wirk-Beziehung wird im entsprechenden Kapitel ausführlich diskutiert.

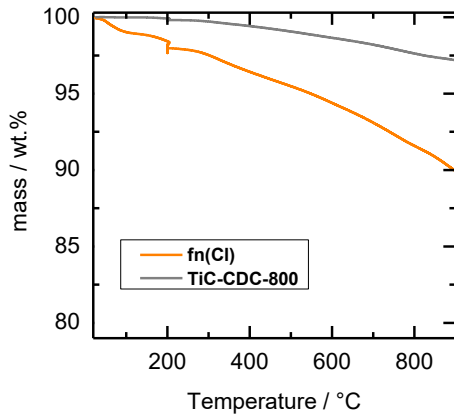
#### 6.1.1.5 Funktionalisierung in der Gasphase

Zur Untersuchung der Funktionalisierung in der Gasphase wurde der Prozess der Aktivextraktion variiert. Das CDC Material wird standardmäßig bei der entsprechenden Extraktionstemperatur mit Wasserstoff nachbehandelt, um Reaktionsprodukte und Chlorgas aus den Mikroporen auszutragen und eine wasserstoffterminierte Oberfläche zu erhalten. Durch gezieltes Auslassen dieses Produktionsschrittes sollte geklärt werden ob und wie stark Chlor während des Herstellungsverfahrens an das Kohlenstoffgerüst gebunden werden kann und wie der Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften zu bewerten ist.

Eine Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoffsorption zeigte, dass das Weglassen der Wasserstoffbehandlung zu einer verringerten spezifischen Oberfläche führt. Die Proben wurden alle vor der Analyse in einer Soxlet-Apparatur mit Wasser über Nacht gewaschen und anschließend bei 80 °C getrocknet. Die BET Oberfläche (Instrument: Micromeritics Gemini) sinkt bei TiC-CDC-500 von 971 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> auf 728 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, bei TiC-CDC-800 von 1390 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> auf 1127 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, und bei TiC-CDC-1000 von 1297 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> auf 1197 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Dabei wird vor allem der Mikroporen Anteil vermindert.

Zur Untersuchung von chemisorbiertem Chlor wurde nach der Aktivextraktion mit Chlor bei 800°C keine Wasserstoffbehandlung durchgeführt und die Probe TiC-CDC-800 zusätzlich unter Chloratmosphäre bis auf 240°C abgekühlt. Zur Entfernung von physisorbierten Reaktionsprodukten wurde die Probe anschließend in Wasser gewaschen. Die entsprechende Behandlung wird als fn(Cl) bezeichnet. Die TGA Analyse in Stickstoff weist deutliche Unterschiede zur Referenzprobe TiC-CDC-800 auf. Beim Ausheizen auf 900°C zeigt sich mit ca. 10% ein erhöhter Masseverlust im Vergleich zu ca. 3,6 % der Referenzprobe. Der erhöhte Verlust deutet auf eine stärkere Funktionalisierung der Oberfläche hin. Die MS-Analyse zeigt mit dem Zersetzungsprodukt CO<sub>2</sub> vor allem oxidische Gruppen an. Eine Funktionalisierung der Oberfläche mit Chlor konnte durch die Zersetzungsprodukte (Cl, HCl) nicht nachgewiesen werden.

(a)



(b)

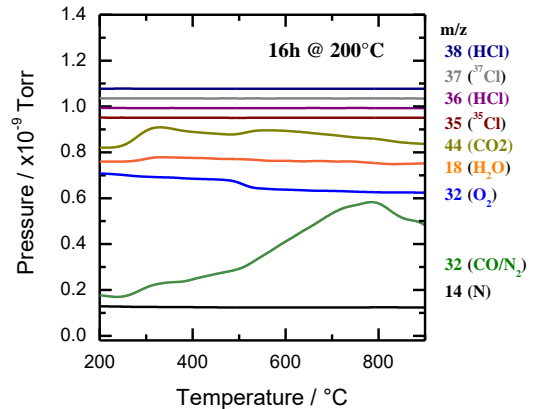


Abbildung 15: Charakterisierung der Funktionalisierung von TiC-CDC-800 in der Gasphase mit Chlor durch Variation des Herstellungsprozesses der Aktivextraktion mittels (a) TGA in Stickstoff zur Desorption der funktionellen Gruppen und (b) nachgeschalteter Analyse des Abgasstroms mittels Massenspektrometer

Als komplementäre Analyse zur Aufklärung von chemisorbiertem Chlor auf der Kohlenstoffoberfläche wurde die Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie (FTIR) eingesetzt. Dazu wurden Pulverpresslinge von TiC-CDC-500 (10 ppm) auf Basis von KBr hergestellt und mittels FTIR vermessen. Das Material CDC-500 wurde ausgewählt, da durch die niedrige Extraktionstemperatur die größte Menge an Oberflächenfunktionalisierung zu erwarten ist. Die Ergebnisse der FTIR Messungen von TiC-CDC-500, das jeweils einmal mit Wasserstoff behandelt wurde und einmal nicht, sind zusammen in Abbildung 16 dargestellt. Die entsprechende Chlor-Kohlenstoff Valenzschwingung ist in der FTIR Messung bei ca. 800  $\text{cm}^{-1}$  zu erwarten.

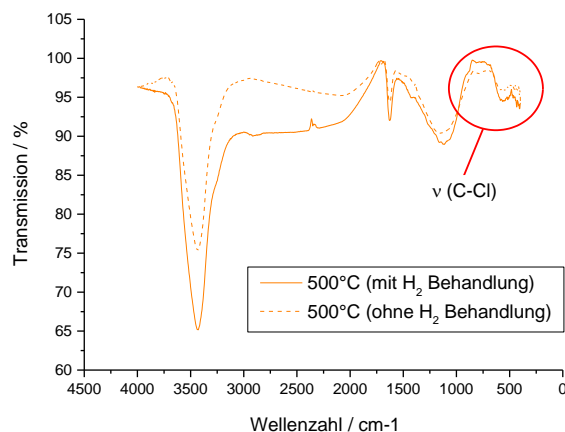


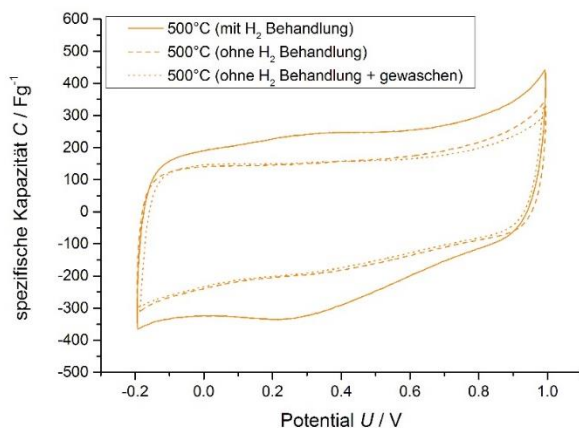
Abbildung 16: FTIR Messung zum Nachweis von chemisorbiertem Chlor von TiC-CDC, das mit oder ohne Wasserstoffnachbehandlung bei jeweils 500°C hergestellt wurde.

Anhand der FTIR konnte kein chemisorbiertes Chlor nachgewiesen werden. Allerdings können auch die Sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen, die beim Auslassen der Wasserstoffbehandlung auf der Kohlenstoffoberfläche zu erwarten sind, nicht nachgewiesen

werden. Daraus lässt sich eine niedrige Empfindlichkeit der Methodik auf funktionelle Gruppen auf Kohlenstoff folgern. Grund hierfür ist die hohe Lichtabsorption von Kohlenstoff im Infrarot Bereich.

Die Ergebnisse des elektrochemischen Schnelltests im wässrigen Elektrolyten sind in Abbildung 17 zusammengefasst. Bei fehlender Wasserstoffnachbehandlung sinkt die spezifische Kapazität im cyclischen Voltammogramm. Der Effekt ist vor allem deutlich bei TiC-CDC-500 (a) und TiC-CDC-800. Bei TiC-CDC-1000 (b) kann über den elektrochemischen Schnelltest kein Unterschied gemessen werden. Auffällig bei TiC-CDC-500 ist die Oxidation beim Standardmaterial (mit H<sub>2</sub> Behandlung) bei ca. 0.3 eV die bei einem Auslassen der Wasserstoffbehandlung nicht zu beobachten ist. Diese Oxidation kann auf Eisenverunreinigungen hinweisen. Diese Thematik wird im Anschluss ausführlich diskutiert. Die geringere Kapazität von TiC-CDC das bei niedrigen Temperaturen von 500 °C und 800 °C hergestellt wurden und keine Wasserstoffbehandlung erfahren hat, ist dadurch zu erklären, dass durch eine entsprechende Behandlung die spezifische Oberfläche der Materialien signifikant ansteigt. Da ein Waschen des Materials TiC-CDC-500 keinen Einfluss zeigt ist anzunehmen, dass die spezifische Oberfläche der entscheidende Einflussfaktor ist und mögliche Verunreinigungen (Cl<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>) nur einen zu vernachlässigenden Einfluss haben. Ein zusätzliches Waschen der Materialien mit Wasser, wodurch z.B physisorbiertes Chlor durch Hydrolyse ausgetragen werden kann, zeigte keinen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften von TiC-CDC-500.

(a)



(b)

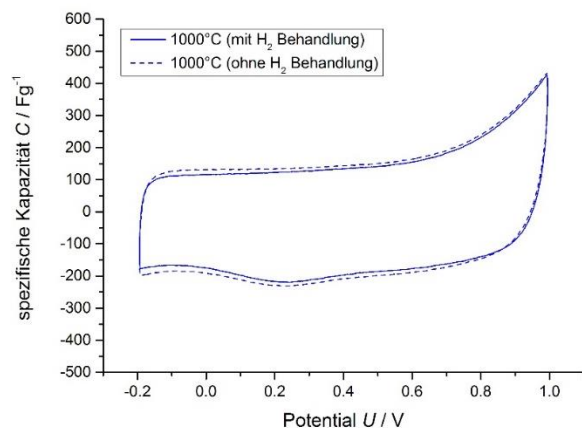


Abbildung 17: Cyclisches Voltammogramm im wässrigen Elektrolyten 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen im elektrochemischen Schnelltest von TiC-CDC hergestellt bei (a) 500°C mit und ohne Wasserstoffnachbehandlung (mit oder ohne zusätzliches Waschen mit Wasser) oder (b) 1000 °C mit und ohne Wasserstoffnachbehandlung.

### 6.1.2 Hydrophobisierung durch Vakuumausheizen

Zur gezielten Variation der Porengrößenverteilung, des Graphitisierungsgrades und zur Hydrophobisierung des Kohlenstoffmaterials wurde das Vakuumausheizen von CDC untersucht. Von einer hydrophoben Kohlenstoffoberfläche verspricht man sich eine bessere Benetzung mit organischem Elektrolyten und dadurch eine Steigerung der Energiedichte. Zur Realisierung des Vakuumausheizens wurde der in Abbildung 18 gezeigte Ofen in Betrieb genommen. Dabei handelt es sich um einen Hochtemperatur-Graphitofen der Firma MUT, der bei einem Vakuum von ca. 24 mbar unter Argon Atmosphäre eine Temperatur von 2000°C erreicht.



Abbildung 18: Graphit-Hochtemperaturofen zur Realisierung des Vakuumausheizens von Kohlenstoff.

Bei entsprechendem Vakuum unter Ar-Atmosphäre wurde zunächst das Material TiC-CDC-800 bei 1300°C, 1400°C und 1500°C ausgeheizt. Die Haltezeit betrug jeweils 2 Stunden. Die bereits bei 1300°C einsetzende Graphitisierung ist in Abbildung 19 gezeigt. Das zunächst röntgenamorphe Kohlenstoffmaterial zeigt nach dem Vakuumausheizen bei 1300°C (HT-1300°C) einen deutlich verstärkten (100)- und (002)-Graphitreflex im XRD (Abbildung 19 (a)). Der scharfe (002)-Reflex nach dem Ausheizen bei 1500°C deutet auf eine starke lokale Graphitisierung hin. Die Strukturveränderung nach dem Ausheizen werden auch in der Temperaturprogrammierten Oxidation (TPO) deutlich. Die Onset-Temperatur, die Temperatur bei der sich das Material in Sauerstoffatmosphäre beginnt zu zersetzen, steigt nach dem Vakuumausheizen von ca. 472 °C auf ca. 630 °C. Dieser Anstieg deutet ebenfalls auf einen höheren Graphitisierungsgrad der Proben hin. Mittels Stickstoffsorption wurde die spezifische Oberfläche (BET) von HT-1500°C zu 485 m<sup>2</sup>/g bestimmt, im Vergleich zu 1390 m<sup>2</sup>/g für das Ausgangsmaterial TiC-CDC-800. Dieser hohe Verlust an spezifischer Oberfläche ist der Restrukturierung im Kohlenstoffgerüst und dem damit einhergehenden Verlust an Mikroporen geschuldet. Dieser Verlust ist im Hinblick auf eine Anwendung als Elektrodenmaterial unerwünscht, da eine deutlich geringe Oberfläche die erreichbare Energiespeicherdichte in jedem Fall verringert.



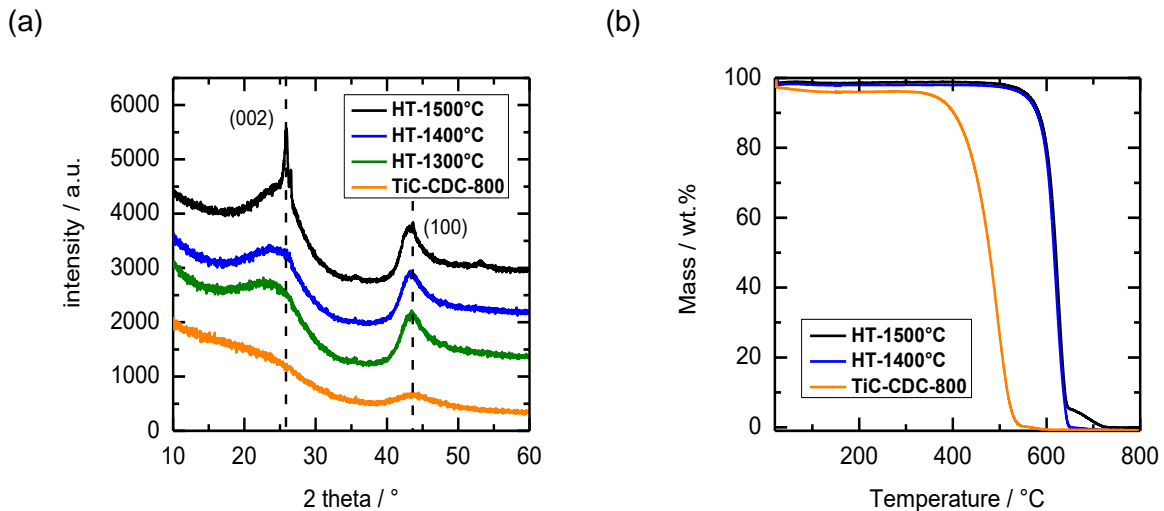


Abbildung 19: (a) XRD-Spektrum von TiC-CDC-800 das bei Temperaturen von 1300°C, 1400°C oder 1500°C im Vakuum für 2h ausgeheizt wurde. Die Proben sind mit der Bezeichnung HT gefolgt von der entsprechenden Ausheiztemperatur in der Abbildung abgekürzt. (b) TPO-Kurven der entsprechenden Proben zeigen die Oxidation der Proben in Luft als Funktion der Temperatur.

Um das unerwartet starke Graphitisieren des CDC Materials aufzuklären wurde in Folge das Graphitisierungsverhalten für die CDC-Materialien TiC-CDC-500, TiC-CDC-800 und TiC-CDC-1000 über einen Temperaturbereich von 1000 °C bis 1800 °C vollständig untersucht. Dazu wurden die Materialien ebenfalls im Vakuumofen bei entsprechenden Temperaturen für jeweils 2 Stunden ausgeheizt und anschließend mittels XRD untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 zusammengefasst.

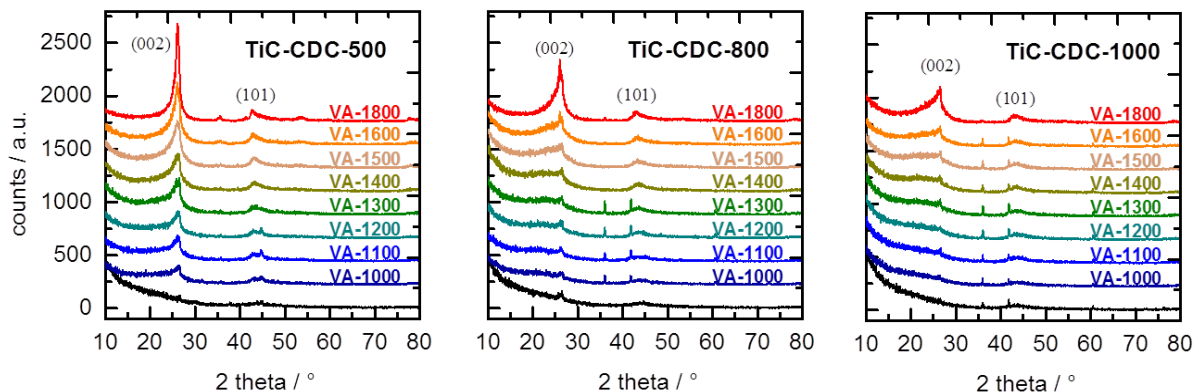


Abbildung 20: XRD Spektren von TiC-CDC-500, TiC-CDC-800 und TiC-CDC-1000 das bei Temperaturen von 1000 °C bis 1800 °C im Vakuum (24 mbar) für 2 Stunden ausgeheizt wurde. In den Auftragungen gekennzeichnet sind die charakteristischen Graphit Reflexe (002) und (101).

Die zunächst röntgenamorphen Materialien zeigen mit ansteigender Vakuumausheiztemperatur von 1000 °C (VA-1000) bis 1800 °C (VA-1800) einen ansteigenden Graphitisierungsgrad. Diese Tatsache ist ersichtlich durch die Ausprägung des repräsentativen (002) Graphit-Reflexes. Daneben wird deutlich, dass die Materialien mit erhöhter Chlorierungstemperatur von TiC-CDC-500 hin zu TiC-CDC-1000, die entsprechend

bei 500 °C bzw. 1000 °C hergestellt wurden, der Graphitisierungsgrad bei gleicher Ausheiztemperatur abnimmt. Der daraus resultierende negative Einfluss auf die spezifische Oberfläche der Materialien geht aus der Stickstoffsorptionsanalyse hervor. Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 zusammengefasst.

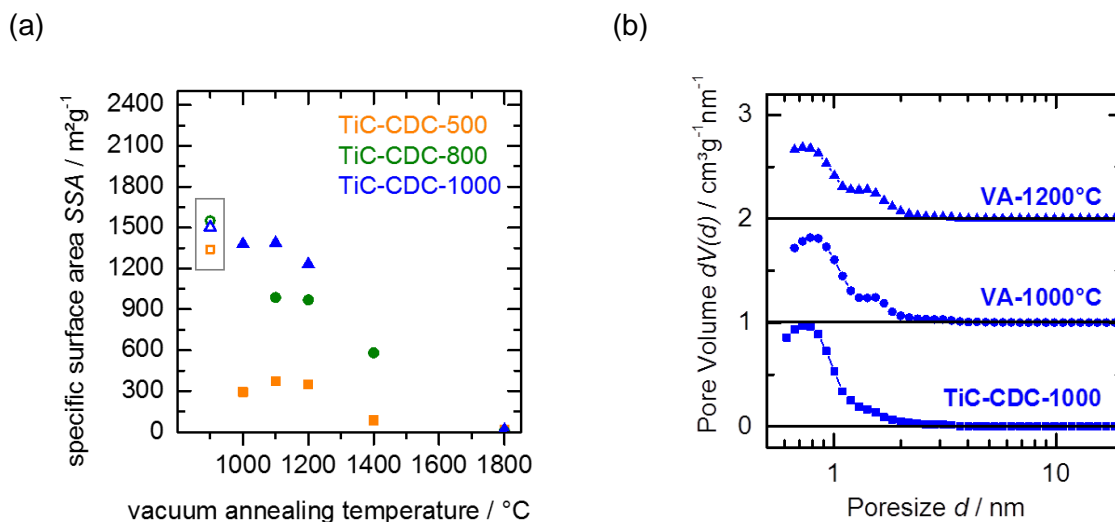


Abbildung 21: (a) Spezifische Oberfläche der im Vakuum ausgeheizten CDC Materialien. (b): Porengrößenverteilung von TiC-CDC-1000 vor und nach dem Ausheizen im Vakuum bei 1000 °C (VA-1000°C) bzw. 1200 °C (VA-1200°C).

Die mittels XRD zu beobachtende Ausprägung der Graphitisierung der CDC-Materialien lässt sich direkt auf den Verlust der spezifischen Oberfläche übertragen, die der Restrukturierung des Kohlenstoffes geschuldet ist. So sinkt die spezifische Oberfläche im stark graphitisierendem TiC-CDC-500 nach einem Vakuumausheizen bei 1200 °C von anfänglich über 1300  $\text{m}^2/\text{g}$  auf unter 400  $\text{m}^2/\text{g}$  (Abbildung 21 (a)). Beim schwach graphitisierendem TiC-CDC-1000 ist bei entsprechendem Vakuumausheizen nur ein geringer Verlust der Oberfläche von ca. 100  $\text{m}^2/\text{g}$  zu verzeichnen. Der zu beobachtende Verlust an spezifischer Oberfläche ist auf den Verlust von Mikroporen ( $< 1 \text{ nm}$ ) zurückzuführen. Diese Tatsache ist in Abbildung 21 (b) dargestellt. Das differentielle Porenvolumen ist repräsentativ für den Anteil an Poren im Material mit einem entsprechenden Porendurchmesser. Nach dem Ausheizen von CDC-1000 bei 1000 °C verringert sich das differentielle Porenvolumen für Mikroporen kleiner als 1 nm und nimmt nach einem Ausheizen bei erhöhter Temperatur (1200 °C) weiter ab. Gleichzeitig steigt der Anteil an größeren Poren.

### 6.1.3 Prozessoptimierung der Reaktivextraktion

Um den starken Verlust an spezifischer Oberfläche beim Vakuumausheizen zu vermeiden wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt und abschließend eine Prozessoptimierung erzielt. Da unterschiedliche Metalle bereits in der Literatur bekannt sind die Graphitisierung von polymerabgeleitetem Kohlenstoff zu katalysieren, wurde mittels ICP Analyse (engl. für induktiv gekoppeltes Plasma) der Metallanteil von Eisen, Kobalt und Nickel in den entsprechenden CDC-Materialien bestimmt. Dabei konnte Eisen in erhöhten

Konzentrationen von bis zu 1 wt% und Kobalt und Nickel nur in Spuren nachgewiesen werden. Der Eisenanteil in TiC-CDC-500 ist mit 0.88 wt% am höchsten und in TiC-CDC-1000 am niedrigsten (< 0.05 wt%). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Eisenverunreinigungen im CDC nach der Reaktivextraktion mit Chlor die Graphitisierung beim Vakuumausheizen katalysieren.

Standardmäßig wird der CDC Kohlenstoff nach der Herstellung bei 500 °C (TiC-CDC-500) bei einer Temperatur von 600 °C über die Gasphase mit Wasserstoff (1 mol/m<sup>3</sup>) behandelt um das verzweigte mikroporöse System von Reaktionsprodukten zu befreien. Der Kohlenstoff TiC-CDC-800 wird standardmäßig bei 800 °C mit Wasserstoff behandelt.

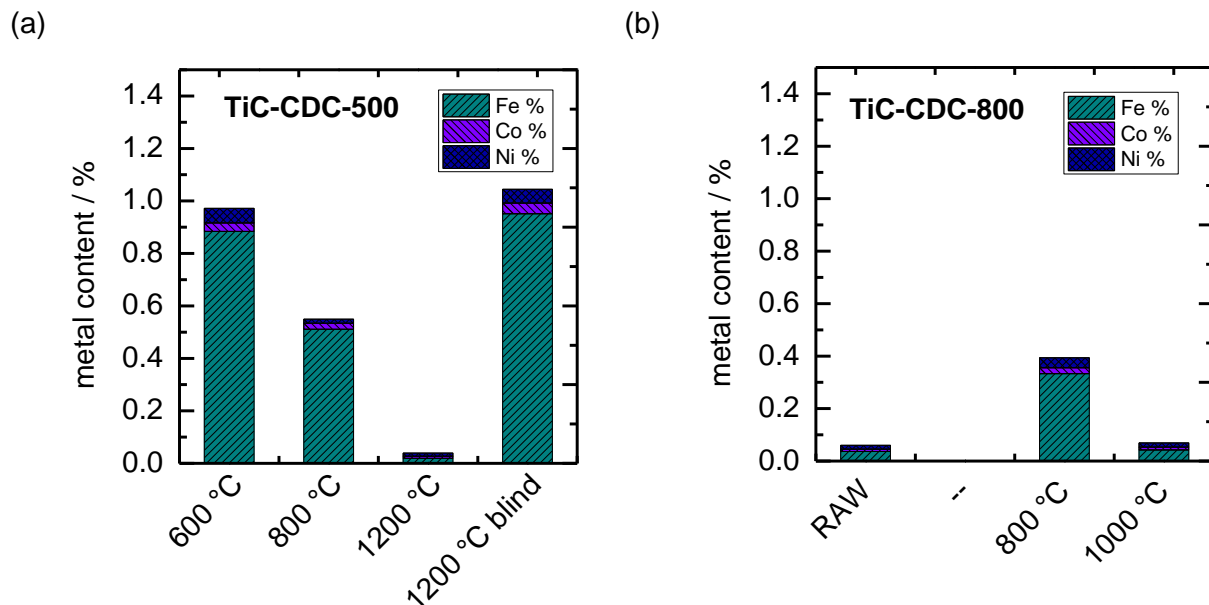


Abbildung 22: (a) Prozentualer Anteil der Metalle Eisen (Fe), Kobalt (Co) und Nickel (Ni) im Kohlenstoff TiC-CDC-500, der bei 600 °C, 800 °C oder 1200°C mit Wasserstoff behandelt wurde bzw. bei 600 °C mit Wasserstoff behandelt und anschließend auf 1200 °C geheizt wurde (1200°C blind). (b) Entsprechende Auftragung für TiC-CDC-800 das bei 800 °C oder 1000 °C mit Wasserstoff behandelt wurde, bzw. auf eine Wasserstoffbehandlung verzichtet wurde (RAW).

In Abbildung 22 sind die Metallanteile in den Materialien TiC-CDC-500 und TiC-CDC-800 in Abhängigkeit der Temperatur der Wasserstoffbehandlung aufgeführt. Es ist zu sehen, dass der Anteil an Eisen in TiC-CDC-500 mit erhöhter Wasserstoffbehandlungstemperatur abnimmt. Die Bezeichnung *1200 °C blind* steht für eine Wasserstoffbehandlung bei 600 °C und anschließendes Aufheizen auf 1200 °C, entsprechend der Wasserstoffbehandlung bei 1200 °C. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Temperatur bei der die Wasserstoffbehandlung erfolgt und nicht die Temperatur allein für die zuvor beschriebene Abhängigkeit des Eisenanteils im Material verantwortlich ist. Der gleiche Zusammenhang findet sich auch für TiC-CDC-800. Beim Vergleich der beiden Materialien zeigt sich ein ähnlich hoher Eisengehalt nach einer Wasserstoffbehandlung bei 800 °C. Die Bedeutung der Bezeichnung *RAW* wird später diskutiert. Zunächst soll die gezielte Beeinflussung des Eisengehalts auf den Graphitisierungsprozess während des Vakuumausheizens gezeigt

werden. Der Effekt wird anhand der in Abbildung 23 zusammengefassten Ergebnisse diskutiert.

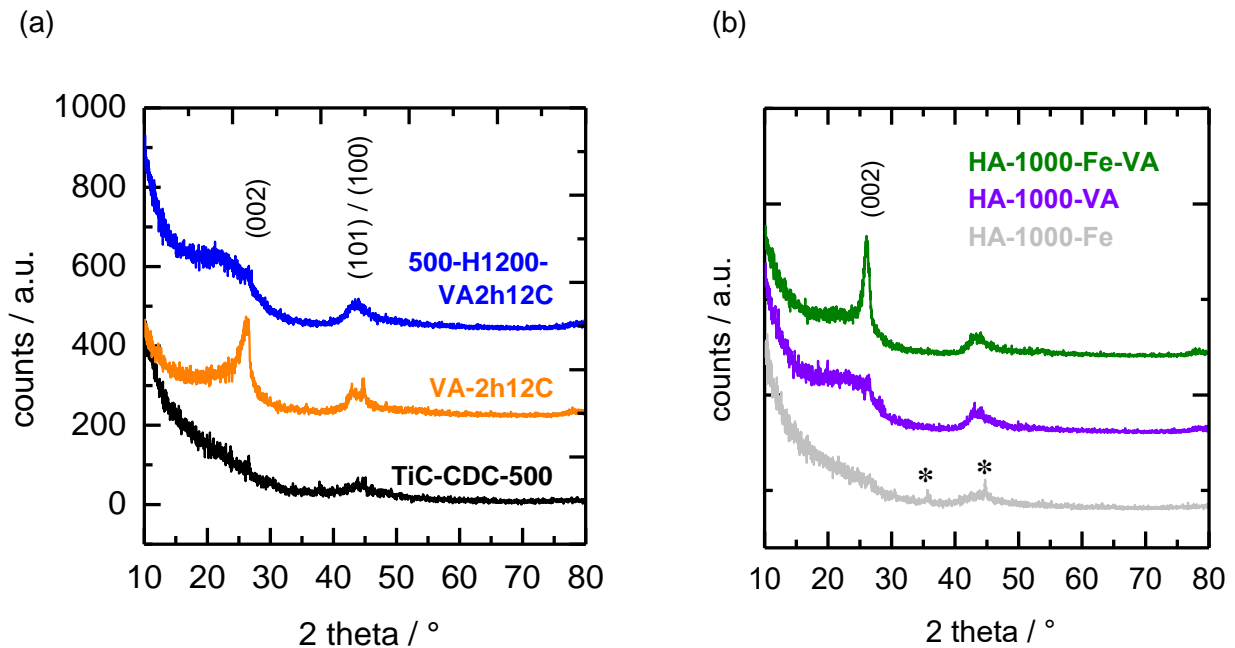


Abbildung 23: (a) XRD Spektrum von TiC-CDC-500 das bei 600 °C mit Wasserstoff behandelt wurde (TiC-CDC-500) und anschließend bei 1200 °C für 2h im Vakuum ausgeheizt wurde (VA-2h12C) bzw. von TiC-CDC-500 Kohlenstoff der bei 1200 °C mit Wasserstoff behandelt wurde und anschließend dieselbe Vakuumbehandlung erfahren hat (500-H1200-VA2h12C). (b) XRD Spektrum von TiC-CDC-1000 Kohlenstoff der bei 1400°C im Vakuum für 2h ausgeheizt wurde (HA-1000-VA) bzw. von entsprechendem CDC-Material das mit 0.87 wt% Eisen beladen wurde und dieselbe Vakuumbehandlung erfahren hat (HA-1000-Fe-VA).

So zeigt TiC-CDC-500 das bei 1200 °C mit Wasserstoff behandelt wurde nach dem Vakuumausheizen bei 1200 °C (500-H1200-VA2h12C) eine deutlich geringere Graphitisierung als das Standardmaterial, das bei 600 °C mit Wasserstoff behandelt wurde (VA-2h12C) und mit 0.88 wt% einen hohen Eisenanteil aufweist. Der Verlust der Oberfläche ist mit einem Abfall von 1140 m<sup>2</sup>/g auf 876 m<sup>2</sup>/g ebenfalls deutlich geringer ausgeprägt als beim Standardmaterial. Der Verlust von Mikroporen konnte allerdings weder bei der Erhöhung der Wasserstoffbehandlungstemperatur auf 1200 °C (1340 m<sup>2</sup>/g -> 1140 m<sup>2</sup>/g) noch beim Vakuumausheizen selbst vollständig vermieden werden.

Der katalytische Einfluss von Eisen auf die Graphitisierung während des Vakuumausheizens konnte durch die gezielte Anreicherung von Eisen im CDC abschließend geklärt werden. Dazu wurde TiC-CDC-1000 mit 0.87 wt% Eisen beladen (HA-1000-Fe), entsprechend dem Gehalt in TiC-CDC-500, und im Vakuum bei 1400 °C ausgeheizt (HA-1000-Fe-VA). Das mit Eisennanopartikel (ca. 40 nm) beladene Material zeigte dabei während des Vakuumausheizens eine ähnlich starke Graphitisierung wie TiC-CDC-500 und auch der Verlust der spezifischen Oberfläche (1501 m<sup>2</sup>/g -> 863 m<sup>2</sup>/g) war stärker ausgeprägt als im Standardmaterial TiC-CDC-1000.

Im Folgenden wird der Effekt des Einflusses der Temperatur der Wasserstoffbehandlung auf den Eisenanteil im CDC erläutert. Im Ausgangsmaterial TiC, das zur Herstellung des CDC, durch Reaktivextraktion des Metallanteils mit Chlor, herangezogen wird findet sich eine Verunreinigung mit Eisen von 0.18 wt%, bzw. 0.19 mol%. Der höchste Anteil an Eisenverunreinigungen nach der Reaktivextraktion findet sich im TiC-CDC-500 Standardmaterial. Mittels ICP wurde ein Eisenanteil von 0.88 wt%, bzw. 0.19 mol% ermittelt. Da bei der Reaktivextraktion von einem vollständigen Erhalt des Kohlenstoffanteils ausgegangen werden kann lässt sich aus dem stöchiometrischen Verhältnis in TiC von 1:1 folgern, dass die Eisenverunreinigungen vollständig erhalten bleiben. Eigentlich zu erwarten ist aufgrund der Tatsache, dass Eisen während der Reaktivextraktion mit Chlor zu Reaktion kommt, dass es in Form von  $\text{FeCl}_3$  ( $T_m = 304 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_b = 319 \text{ }^\circ\text{C}$ ) über die Gasphase abtransportiert wird. Nach Abbildung 22 sind aber tatsächlich wesentlich höhere Temperaturen notwendig um das *in situ* gebildete  $\text{FeCl}_3$  über die Gasphase aus dem mikroporösen Material zu entfernen. So muss eine Wasserstoffbehandlung bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  so verstanden werden, dass das Material zunächst auf  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ausgeheizt und nach Erreichen der Temperatur die Wasserstoffbehandlung durchgeführt wird. Dabei wird während der Aufheizphase das  $\text{FeCl}_3$  mit steigender Zieltemperatur zunehmend ausgeheizt. Durch die anschließende Wasserstoffbehandlung wird das zurückbleibende  $\text{FeCl}_3$  zu elementarem Eisen reduziert und dadurch nachhaltig im Porensystem abgeschieden.

Da sich eine Ausheiztemperatur von  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  bereits negativ auf die spezifische Oberfläche von TiC-CDC-500 auswirkt, wurde ein alternativer Ansatz untersucht bei dem das  $\text{FeCl}_3$  über die Flüssigphase ausgewaschen werden sollte. Dazu wurden die CDC-Materialien nach der Reaktivextraktion nicht mit Wasserstoff nachbehandelt, damit bleibt das Eisen in wasserlöslicher Form von  $\text{FeCl}_3$  gebunden. Anschließend wurden die CDC-Materialien in einer Soxhlet Apparatur für 24 h mit Wasser gewaschen und bei  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Entsprechend präparierte Proben tragen die Bezeichnung RAW. Wie in Abbildung 22 zu erkennen ist, besitzt das Material TiC-CDC-800-RAW einen deutlich reduzierten Eisengehalt im Vergleich zum Standardmaterial. Trotzdem war es im Fall von TiC-CDC-800 nicht möglich auf diese Weise das CDC vollständig von Eisen zu reinigen. Im Fall von TiC-CDC-1000 zeigte eine entsprechende Behandlung die vollständige Entfernung aller messbaren Eisenverunreinigungen. Dieses Ergebnis wird durch das erfolgreiche Vakuumausheizen bei  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  gestützt. In Abbildung 24 sind die entsprechenden Stickstoffsorptionsergebnisse zusammengefasst. So zeigt das RAW-Material nach dem Vakuumausheizen eine leichte Erhöhung der spezifischen Oberfläche von  $1501 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $1512 \text{ m}^2/\text{g}$ , wohingegen das Standardmaterial einen Einbruch auf  $1026 \text{ m}^2/\text{g}$  zu verzeichnen hat. Zum direkten Vergleich ist das nachträglich mit Eisen beladene TiC-CDC-1000 mit in die Darstellung aufgenommen.

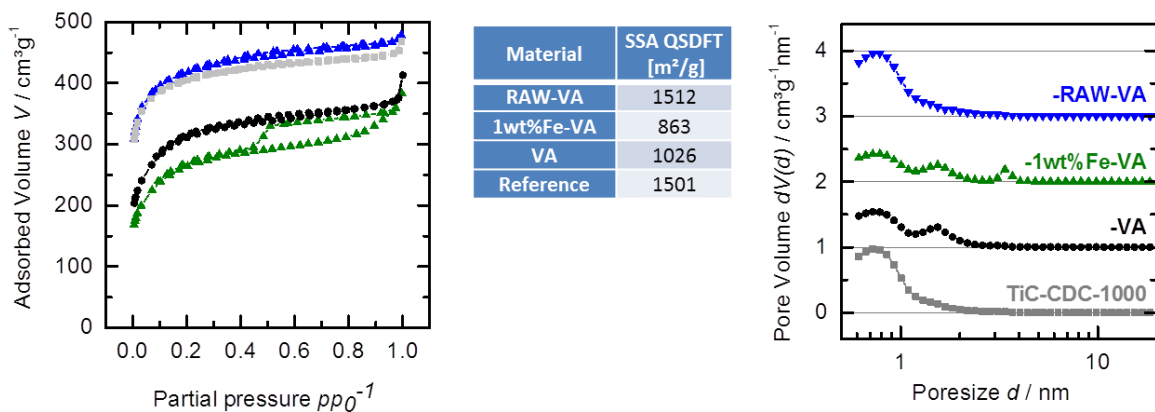
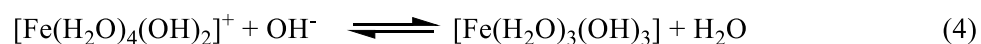
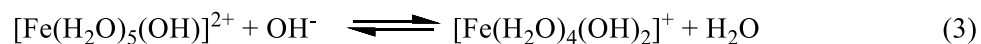
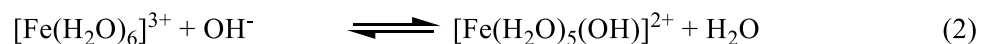
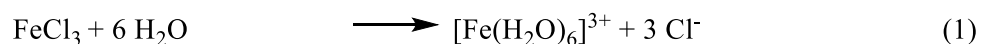


Abbildung 24: Stickstoff Sorptionsanalyse von TiC-CDC-1000 und entsprechendes Material das bei 1400 °C im Vakuum für 2h ausgeheizt wurde (-VA) bzw. das mit 0.87 wt% Eisen beladen (-1wt%Fe-VA) oder keiner Wasserstoffbehandlung ausgesetzt wurde und dieselbe Vakuumbehandlung erfahren hat. Links: Adsorptionsisotherme. Mitte: Spezifische Oberfläche (SSA) nach QSDFT-Methode. Rechts: Porengrößenverteilung.

Damit ist die RAW-Behandlung für das als Elektrodenmaterial relevante TiC-CDC-1000 geeignet um die durch Eisenverunreinigungen verursachte, unerwünscht starke Graphitisierung während des Vakuumausheizens zu vermeiden. Bei den Materialien TiC-CDC-500 und TiC-CDC-800 ist eine entsprechende Behandlung alleine nicht ausreichend um die Eisenverunreinigung vollständig zu entfernen. Diese Tatsache ist darauf zurück zu führen, dass durch das Waschen der Poren mit Wasser nicht beliebig hohe Konzentrationen an  $\text{FeCl}_3$  entfernt werden können. Bei der Reaktion mit Wasser kommt es nach Gleichung (1) zunächst zur Bildung des Hexaaqua-Komplexes. Anschließend kommt es zum sukzessiven Austausch von bis zu 3 Aqua-Liganden durch Hydroxy-Liganden Gleichung (2) – (4) wodurch der neutrale und nicht wasserlösliche Komplex  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  entsteht.



Je höher demnach die Anfangskonzentration an  $\text{FeCl}_3$  desto stärker ist das Gleichgewicht hin zur Bildung des unlöslichen Trihydroxy-Komplexes verschoben welcher im Porensystem ausfällt. Daher sollte zur vollständigen Entfernung der Eisenverunreinigungen in TiC-CDC-800 zunächst eine Temperaturbehandlung bei 1000 °C und anschließend eine RAW-

Behandlung durchgeführt werden. Das Waschen mit verdünnter Säure (z.B. 1M HCl) kann darüber hinaus weitere Eisenverunreinigungen entfernen.

#### 6.1.4 Ableiten von Struktur-Wirkbeziehungen

##### 6.1.4.1 Hydrophobisierung durch Graphitisierung

Eine erhöhte Temperatur bei der Aktivextraktion führt im TiC-CDC zu einer stärkeren Graphitisierung. Dieser Zusammenhang wurde bereits erläutert und ist über XRD-Analyse nachweisbar (Abbildung 2). Die damit einhergehende Hydrophobisierung des Materials konnte mit Dynamischer und den oberflächennormierten Kapazitäten im wässrigen Elektrolyten b) korreliert werden. Ein höherer Graphitisierungsgrad führt demzufolge zu einer verzögerten Wasseraufnahme in der DVS-Analyse und zu einer geringeren Kapazität im wässrigen Elektrolyten. Diese Ergebnisse lassen sich auf eine schlechtere Benetzung der Oberfläche mit Wasser und damit auf eine Hydrophobisierung der Oberfläche zurückführen.

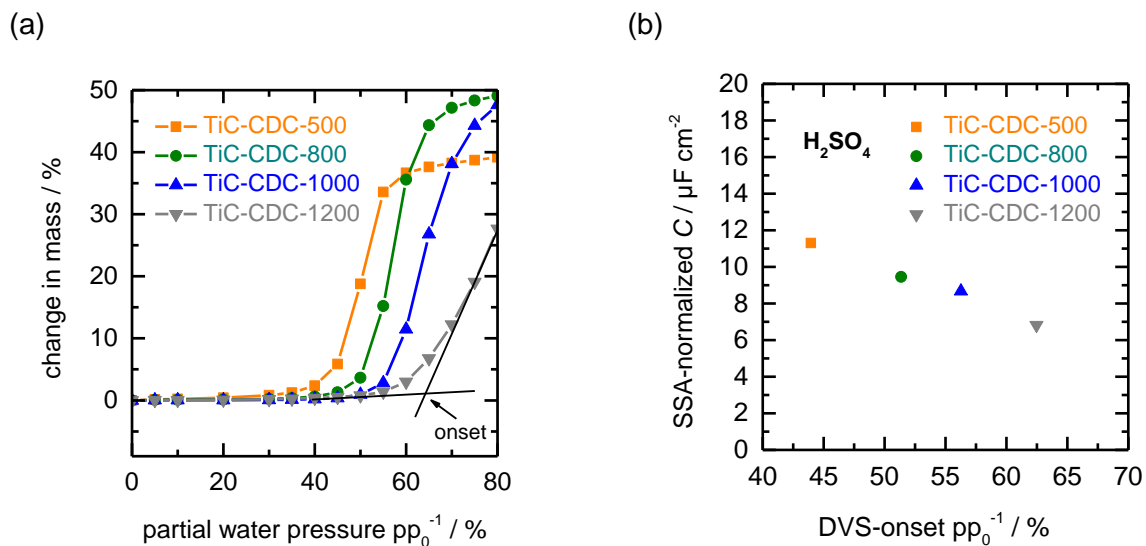


Abbildung 25: (a) DVS-Kurven von TiC-CDC und (b) oberflächennormierte Kapazitäten bei unterschiedlichen Vorschubraten im wässrigen Elektrolyten 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei 50mV/s und 0.2 V vs. Ag/AgCl.

##### 6.1.4.2 Erhöhung der Leistungsdichte durch Graphitisierung

Das Vakuumausheizen erlaubt die gezielte Graphitisierung des Materials. Der Prozess des Vakuumausheizens wird in einem anderen Kapitel ausführlich diskutiert. Der Einfluss der Graphitisierung des Materials TiC-CDC-800 auf die elektrochemischen Eigenschaften zeigt sich deutlich im organischen Elektrolyten wo die Hydrophobisierung der Oberfläche im Gegensatz zum wässrigen Elektrolyten eine untergeordnete Rolle einnimmt. In Abbildung 26 (a) sind die spezifischen Kapazitäten als Funktion der Vorschubrate von TiC-CDC-800 und den entsprechenden vakuumausgeheizten Proben im organischen Elektrolyten zusammengefasst. Es zeigt sich, dass durch den großen Verlust an spezifischer Oberfläche die spezifische Kapazität und damit die potentielle Energiedichte mit zunehmender

Ausheiztemperatur abnimmt. Wird der Verlust der spezifischen Oberfläche jedoch in der oberflächennormierten Auftragung der Kapazität berücksichtigt, gezeigt in Abbildung 26 (b), zeigt das bei 1500°C vakuumausgeheizte Material bei hohen Vorschubraten einen sehr geringen Abfall der Kapazität. Dies verspricht eine potentiell höhere Leistungsdichte im Kondensator. Das Ziel für die weitere Optimierung der Materialien mittels Vakuumausheizen muss daher sein eine entsprechende Erhöhung der potentiellen Leistungsdichte ohne den großen Verlust an spezifischer Oberfläche zu erreichen.

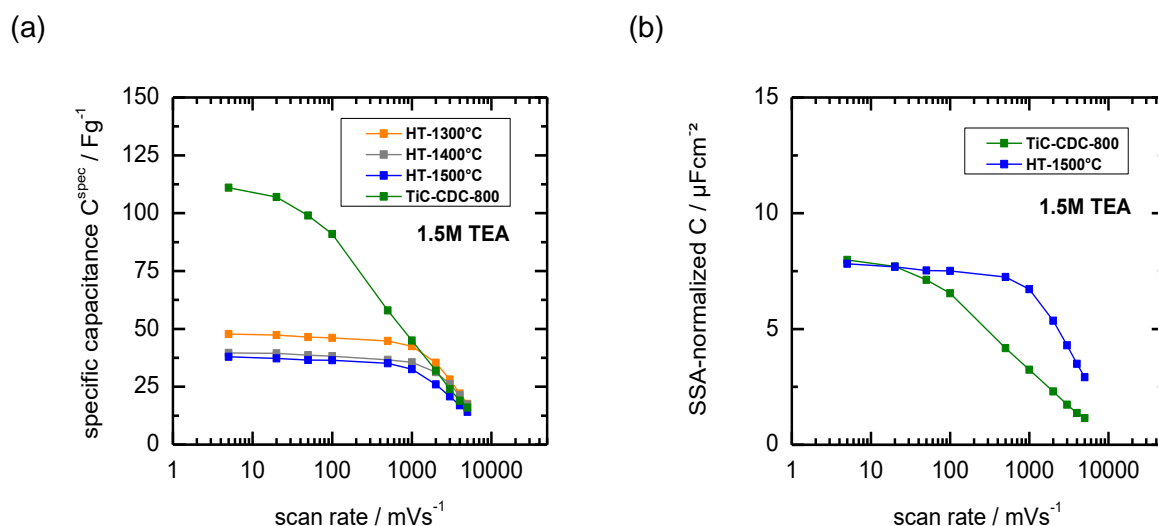


Abbildung 26: (a) Spezifische Kapazitäten bei unterschiedlichen Vorschubraten im organischen Elektrolyten 1.5M TEA in Acetonitril bei -0.2 V vs. Ag/AgNO<sub>3</sub> von TiC-CDC-800 und entsprechend bei 1300°C, 1400°C und 1500°C vakuumausgeheiztes CDC. (b) Oberflächennormierte Kapazität von TiC-CDC-800 und bei 1500°C vakuumausgeheiztes CDC.

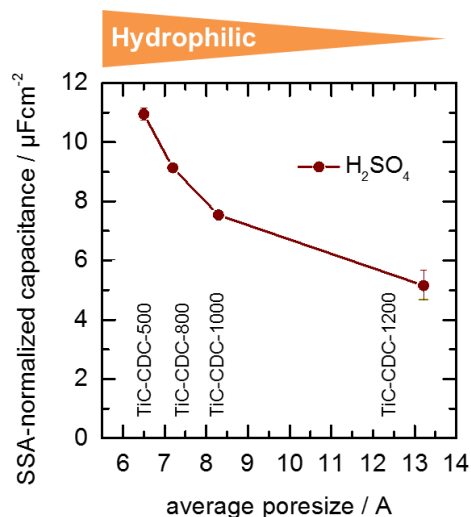
#### 6.1.4.3 Einfluss der Porengröße im CDC

Die Porengröße im CDC ist immer auch mit dem Graphitisierungsgrad verknüpft. Je höher die Synthesetemperatur des CDC ist, desto höher ist der Graphitisierungsgrad und desto größer ist auch der mittlere Porendurchmesser. Da Graphit sehr hydrophob ist, hat ein hoher Graphitisierungsgrad auch immer eine schlechte Benetzung mit einem wässrigen, bzw. einem polaren Elektrolyten zur Folge. Dieser Effekt wurde bereits in einem voran gegangenen Kapitel diskutiert. In Abbildung 27 (a) ist der Effekt der Benetzung mit dem wässrigen Elektrolyten 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Funktion der Porengröße im CDC aufgetragen. Unter Verwendung des organischen Elektrolyten 1.5 M TEA in Acetonitril (Abbildung 27 b) ist die abnehmende Hydrophilie der Kohlenstoffoberfläche mit steigender Porengröße offensichtlich nicht der dominierende Effekt. Die auf die Oberfläche normierte Kapazität nimmt maximale Werte bei einer Porengröße von ca. 0.75 nm an. Obwohl das Material mit steigender Porengröße deutlich hydrophober wird, was eine Benetzung und somit die Kapazität positiv beeinflusst, sinkt die tatsächlich gemessene Kapazität deutlich. Dieser Effekt der optimalen Porengröße ist damit zu erklären, dass es bei einer Porengröße von



0.75 nm zu einer optimalen Wechselwirkung mit dem ca. 0.65 nm großen Kation TEA kommt. Das Sulfat Anion im wässrigen Elektrolyten ist mit ca. 0.3 nm dagegen wesentlich kleiner, wodurch der Effekt der Elektrolyt Benetzung dominiert.

(a)



(b)

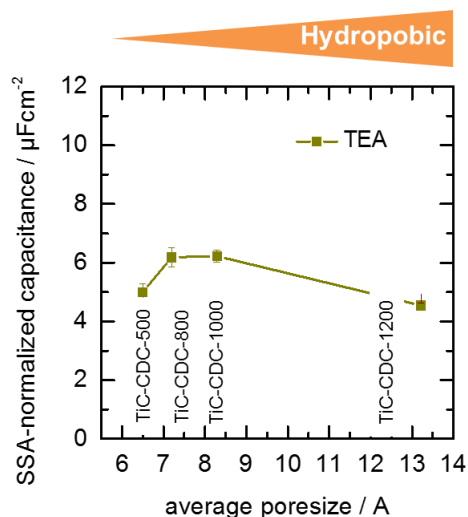


Abbildung 27: Spezifische oberflächen-normierte Kapazität von TiC-CDC als Funktion des mittleren Porendurchmessern gemessen mit dem elektrochemischen Schnelltest in (a) wässrigem Elektrolyten 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und (b) organischem Elektrolyten 1.5 M TEA in Acetonitril.

Bei einer Funktionalisierung der Kohlenstoffoberfläche müssen die beiden beschriebenen Effekte immer getrennt betrachtet werden. Stimmt die Größe eines Elektrolyt Ions mit der Porengröße im Material überein dominiert der Porengrößeneffekt. Diese Tatsache ist auch bei einer Funktionalisierung mit stark polaren Oberflächengruppen, wie der Sulfonsäure Gruppe, zu berücksichtigen. In einem vorangegangenen Kapitel wird die Kapazität als Funktion der Menge an Sulfonsäure diskutiert, die auf der Kohlenstoffoberfläche gebunden ist. Die entsprechende Auftragung ist in Abbildung 14 (b) gezeigt. Es ist davon auszugehen, dass die Sulfonsäure Gruppe das Elektrolyt Kation TEA im organischen Elektrolyten sehr stark koordinieren kann. Im Material TiC-CDC-1000 zeigt das Einbringen von Sulfonsäure Gruppen einen stark negativen Einfluss auf die Kapazität, wohingegen das Material TiC-CDC-1200 durch entsprechende Funktionalisierung nicht beeinflusst wird. Es ist daher davon auszugehen, dass sich stark koordinierende Oberflächengruppen im Regime der optimalen Porengröße negativ auf die Kapazität auswirken. Diese sollten daher durch eine gezielte Funktionalisierung vermieden werden oder im Nachhinein durch eine thermische Behandlung gezielt zersetzt werden (Abbildung 13).

## 7. Nutzung und Verwertbarkeit der Ergebnisse

Im Arbeitspaket AP1 „*Materialien und Prozesse*“ wurden die Ausgangsmaterialien bezüglich des zu verwendenden Ausgangs-Karbid und Partikelgrößen spezifiziert. Erste Pasten-Formulierungen für die Herstellung der Elektroden wurden zwischen den Projektpartnern abgestimmt, um möglichst vergleichbare elektrochemische Testverfahren zu ermöglichen.

Im Arbeitspaket AP2 „*Synthese und Charakterisierung aktivierter Kohlenstoffmaterialien*“ wurden angepasste CDC-Materialien für die Verwendung in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren synthetisiert. Diese Kohlenstoffe wurden durch die TU Darmstadt synthetisch hinsichtlich Porengrößenverteilung sowie zusätzlicher Funktionalisierung variiert. Hier ist insbesondere erwähnenswert, dass die Kohlenstoffmaterialien in für die Analytik bei den Projektpartnern hinreichend großen Mengen bereitgestellt werden konnten. Versuche zur Variation der Porengrößenverteilung und des Graphitisierungsgrads wurden erfolgreich durchgeführt und bilden eine wichtige Voraussetzung für die weiteren Untersuchungen.

Ebenfalls im Rahmen des Arbeitspakets AP2 erfolgten eingehende physikalisch/chemische Charakterisierungen der vom Partner TU Darmstadt synthetisierten CDC-Materialien. Hier zeigte sich, dass die dort vorhandene Analytik sinnvoll durch experimentelle Möglichkeiten am Fraunhofer IFAM ergänzt werden kann. Dies zeigt sich beispielsweise bei den Untersuchungen zur chemischen Funktionalisierung der Kohlenstoffoberflächen mittels oberflächenanalytischer Verfahren (XPS) bzw. mittels IR-Spektroskopie.

Die Charakterisierung war ein notwendiger Ausgangspunkt zur Entwicklung neuer Algorithmen und Software-Module für die Simulation der porösen Systeme im Rahmen des Arbeitspakets AP3 „*Entwicklung von Software-Tools zur Simulation aktivierter Kohlenstoffe*“. Im Projekt wurden neue Erkenntnisse aus aktualisierten Literaturrecherchen in die Detailplanung aufgenommen. Insbesondere konnten die Randbedingungen für die Implementierung des Monte-Carlo Simulationspakets präzisiert und erste Simulationen für amorphe Kohlenstoffe auf Karbid-Basis durchgeführt werden. Dabei zeigte sich, dass Molekulardynamische (MD) Simulationen mit den zur Verfügung stehenden Kraftfeldparametrisierungen sinnvoll durchführbar waren. Erste amorphe Kohlenstoffmodelle wurden vorgestellt.

Ziel des Projektes war es, auf der Basis eines grundlegenden Verständnisses neue Materialien und Materialkombinationen mit höherer Energie- und Speicherdichte synthetisieren zu können. Der Fokus der Entwicklungen lag auf dem porösen Kohlenstoff als elektrochemisch aktivem Material. Im Verlauf des Projektes wurden Simulationswerkzeuge zur Vorhersage von Materialeigenschaften implementiert, fundamentale Mechanismen der Energiespeicherung an elektrochemisch aktiven Phasengrenzen simuliert und neue Kohlenstoffmaterialien mit verbesserten Eigenschaften synthetisiert.

Im Teilprojekt „*Simulationstools*“ konnte die Beta-Version des Monte-Carlo Programms mit den wichtigsten Monte-Carlo Algorithmen fertiggestellt und mit einer ersten grafischen

Benutzerschnittstelle in der Softwareumgebung MAPS versehen werden. Die vorhabenspezifischen Moves werden bis zum Termin der Meilensteine ebenfalls zur Verfügung gestellt. Durch ein Zusatzprogramm konnte eine Option zur funktionellen Modifizierung der porösen Kohlenstoffstrukturen geschaffen werden, was eine Simulation funktionalisierter Systeme ermöglicht und damit deutlich über den aktuellen Stand der Technik hinausgeht.

Im Teilprojekt „*Mechanismen der Energiespeicherung*“ wurden strukturelle Eigenschaften der porösen Kohlenstoffe mit einer Kombination analytischer Verfahren untersucht. Als experimentelle Grundlage bildeten diese Daten eine Voraussetzung für das Erstellen geeigneter Strukturmodelle. Die im Projekt angestrebte Simulation der elementaren Prozesse bei der Adsorption/Desorption am Kohlenstoffmaterial und die darauf aufbauende Aufklärung der Speichermechanismen in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren sind auf Basis dieser Daten möglich. Im Projektverlauf konnten Strukturmodelle mit unterschiedlichen Porengrößenverteilungen erstellt sowie die Elektrolyt-Aufnahmefähigkeit und Kapazität vorhergesagt werden.

Ausgangspunkt der Arbeiten im Teilprojekt „*Entwicklung aktivierter Kohlenstoffe*“ waren poröse karbidabgeleitete Kohlenstoffe (*Carbide Derived Carbons, CDC*), welche durch eine Reaktivextraktion von Karbiden gewonnen und evtl. zusätzlich aktiviert wurden. In der ersten Hälfte des Projekts wurden bereits eine Vielzahl verschiedener Kohlenstoffmaterialien synthetisiert und eingehend sowohl strukturell als auch hinsichtlich ihrer elektrochemischen Leistungsfähigkeit charakterisiert. Erwähnenswert ist, dass die Qualität der Elektroden und insbesondere eine homogene Beladung im zweiten Projektabschnitt verbessert werden konnte. Die anvisierte Speicherfähigkeit von 140 F/g wurde erreicht.

## **8. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen**

Das Konsortium war mit einer Präsentation am Statusseminar der Förderinitiative Energiespeicher (22./23.04.2015) mit dem Titel „*AktivCAPs – Neuartige aktivierte Kohlenstoffe für hocheffiziente Doppelschichtkondensatoren*“ beteiligt.

Teile der Ergebnisse des Projekts wurden zur Publikation eingereicht (The Journal of Physical Chemistry, Part C: Energy Conversion and Storage, Optical and Electronic Devices, Interfaces, Nanomaterials, and Hard Matter):

Schweizer, Sabine; Meissner, Robert; Amkreutz, Marc; Thiel, Karsten; Schiffels, Peter; Landwehr, Johannes; Etzold, Bastian; Hill, Jörg-Rüdiger "*Molecular Modeling of Microporous Structures of Carbide-Derived Carbon Based Supercapacitors*".

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN geplant	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht
3. Titel  Abschlussbericht zum Verbundprojekt AktivCAPs – Neuartige aktivierte Kohlenstoffe für hocheffiziente Doppelschichtkondensatoren - Teilvorhaben	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)]  Prof. Bastian Etzold, M.Sc. Johannes Landwehr	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.08.2016
	6. Veröffentlichungsdatum geplant
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse)  Technische Universität Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Alarich-Weiss-Straße 8 64287 Darmstadt	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 03SF0430E
	11. Seitenzahl 43
12. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)	13. Literaturangaben 0
	14. Tabellen 3
	15. Abbildungen 27
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung  Für die Speicherung elektrischer Energie werden in Zukunft neuartige Hybridtechnologien benötigt, um die komplexen Herausforderungen dezentraler Energieversorgung zu meistern. Eine wichtige Rolle kommt dabei elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLC) zu, die aufgrund ihrer hervorragenden Leistungsdichte bei schnellen Lade- und Entladezyklen eine Brückenfunktion einnehmen. Die Mechanismen der Energiespeicherung sind in diesen Systemen durch komplexe Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen aktiviertem Kohlenstoff und Elektrolyt geprägt. Das übergeordnete Ziel des AktivCaps-Projekts ist es, basierend auf einem grundlegenden Verständnis der Mechanismen der Energiespeicherung, neue Elektrodenmaterialien zu entwickeln zu können. AktivCaps basiert auf einem grundlegenden Verständnis der Mechanismen der Energiespeicherung durch simulationsgestützte Vorhersage der Materialeigenschaften. Im Gegensatz zu rein empirischen Untersuchungen ist es im AktivCaps-Verbund notwendig, den strukturellen Aufbau der Materialien auch auf der Nanoskala hinreichend exakt zu charakterisieren sowie die Simulationsalgorithmen – insbesondere solche auf der Basis von Monte Carlo Verfahren – materialspezifisch anzupassen. Die Optimierung der Syntheseverfahren für Aktivmaterialien erfolgt auf der Basis des gewonnenen Verständnisses der elektrochemisch aktiven Mechanismen. Schwerpunkt der Arbeiten der TU Darmstadt war die Entwicklung von porösen Kohlenstoffmaterialien für hocheffiziente EDLC-Elektroden mit einer um 40% verbesserten spezifischen Kapazität. Die wissenschaftliche Herausforderung besteht unter anderem darin, dass für eine gegebene Anwendung beste Material zu identifizieren und dieses Material mit seiner komplexen Porenverteilung und auch spezifischen Oberflächeneigenschaften gezielt herstellen zu können. Gleichzeitig musste die Oberflächenchemie des Kohlenstoffs durch geeignete Funktionalisierung und Reinigung oder einem Ausheizen im Vakuum an das Lösemittel und Leitsalz angepasst werden.	
19. Schlagwörter Elektrochemische Energiespeicher, Aktivierte Kohlenstoffe, Doppelschicht Kondensatoren, Ultrakondensatoren, Multiskalen Simulation	
20. Verlag	21. Preis

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN planned	2. type of document (e.g. report, publication) report
3. title  Final report for the project: AktivCaps – Novel activated Carbons for highly efficient electrochemical double layer capacitors – Project part	
4. author(s) (family name, first name(s))  Prof. Bastian Etzold, M.Sc. Johannes Landwehr	5. end of project 31.08.2016
	6. publication date
	7. form of publication
8. performing organization(s) (name, address)  Technische Universität Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie Alarich-Weiss-Straße 8 64287 Darmstadt	9. originator's report no.
	10. reference no. 03SF0430E
	11. no. of pages 43
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)	13. no. of references 0
	14. no. of tables 3
	15. no. of figures 27
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date)	
18. abstract The complex challenges of future decentralized energy supply can only be met on the basis of novel hybrid electrical energy storage technologies. In this context, electrochemical double layer capacitors (EDLC) play a major role due to their excellent power density during rapid charge and discharge cycles. Conversely, current EDLC technologies suffer from lower energy densities compared to batteries or redox-flow systems. The molecular mechanisms of energy storage in EDLCs are characterized by complex interactions at the interface between activated carbon material and the electrolyte. The overall objective of the project is the development of advanced electrode materials for use in stationary energy storage devices based on a fundamental understanding of the mechanisms operating at the electrode/electrolyte interface. AktivCaps is based on a fundamental understanding of the mechanisms of energy storage using molecular simulations to predict the properties of the electrochemically active materials. In contrast to purely empirical studies, simulations tools are implemented and validated in the project in order to facilitate the simulations. The algorithms are specifically based on Monte Carlo methods which are adapted to the materials studied. The required optimization of the synthesis protocols for the carbide derived carbons is based on the in-depth understanding of the electrochemical mechanisms leading to energy storage. The work of the University of Erlangen-Nuremberg focusses on the synthesis of porous carbon materials for high-efficiency EDLC electrodes with improved specific capacitance by 40%. The scientific challenge is to identify the best material for a given application and be able to produce the material specifically with a well-defined pore distribution and specific surface properties. Simultaneously, the surface chemistry of the materials is affected by suitable functionalizations as well as cleaning processes depending on the specific combination of solvent and ions within the electrolyte at hand.	
19. keywords Activated Carbons, Double-layer capacitors, ultra capacitors, multiscale simulation	
20. publisher	21. price