

Nanostrukturierte Zellkomponenten für reversible Energiespeicher mit verbesserter Lebensdauer (Alterung von Superkondensatoren)

Prof. Dr. Peter Kurzweil

Technische Hochschule Amberg-Weiden (OTH)

Fakultät MBUT, Labor für Elektrochemie



➤ Aufgabenstellung

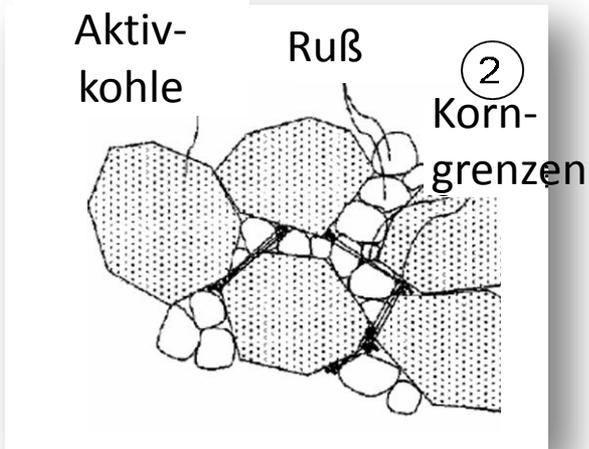
Ursachen der schleichenden Degradation von Doppelschichtkondensatoren und Einblicke in die Alterungsmechanismen

➤ Ergebnisse / Anwendungen

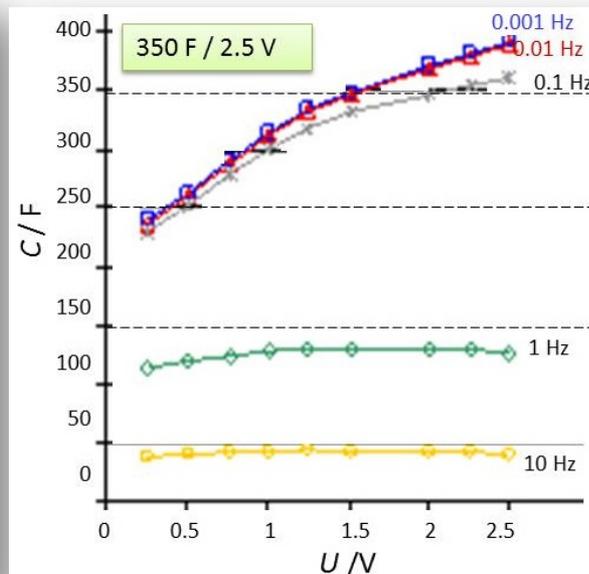
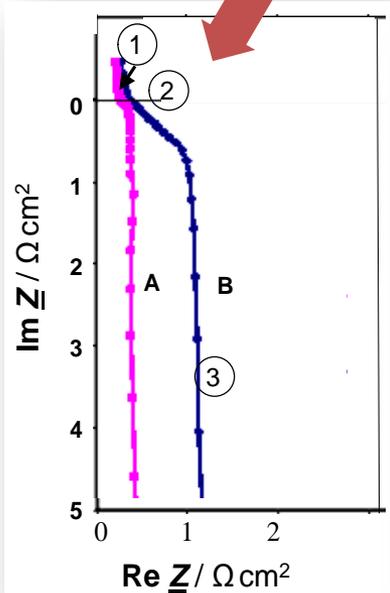
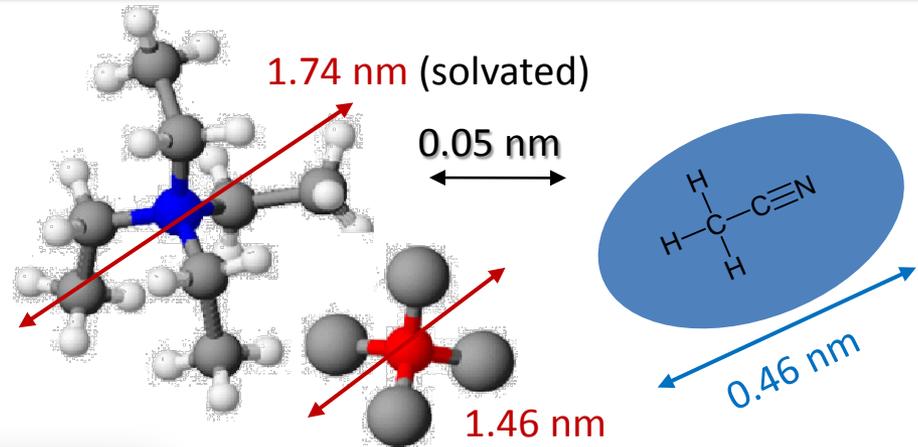
1. Nanomaterialien (Carbide Derived Kohlenstoff, Grafitoxid)
2. Verlässliche Bestimmung der Kapazität und Kriterien für die Fehleranalyse
3. Langzeittest bei hohen Temperaturen und unter Spannungsüberlast
4. Stabilität des Elektrolytsystems
5. Chemische Analytik von Alterungsprodukten



P. Kurzweil, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 555–567.



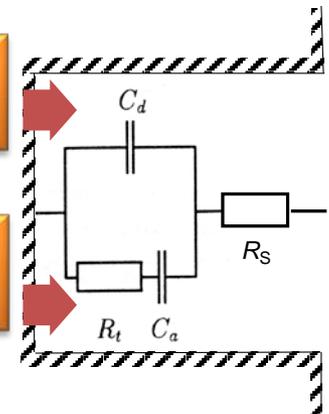
Doppelschichtkapazität: $C \approx 74 / d^2$ ($\mu\text{F cm}^{-2}$)



Pseudokapazität $C(\omega, T, U)$

Kapazitiver Strom
 $I_C = C dU/dt \sim e^{-t/RC}$

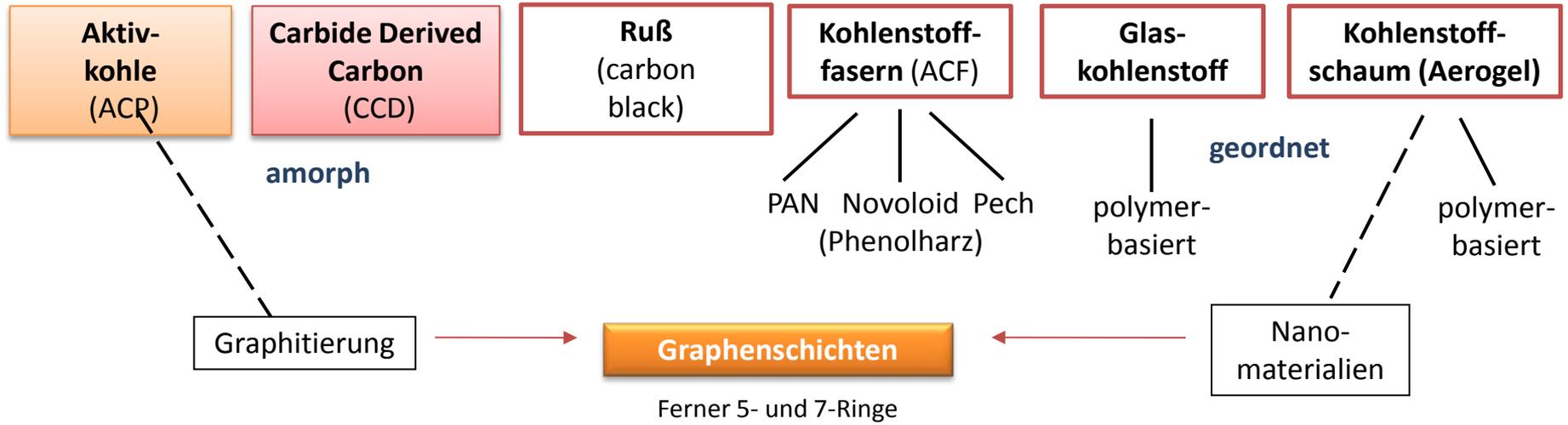
Faraday'scher Strom
 $I_F = zF dn/dt \sim t^{-1/2}$



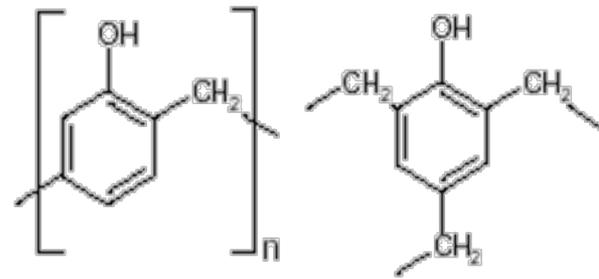
Superkondensatoren

1.1 Elektrodenmaterialien

Kohlenstoffmaterialien



- Mikroporen:** < 2 nm
- Mesoporen:** 2 - 50 nm
- Makroporen:** > 50 nm
- Partikelgröße:** 3...30 µm

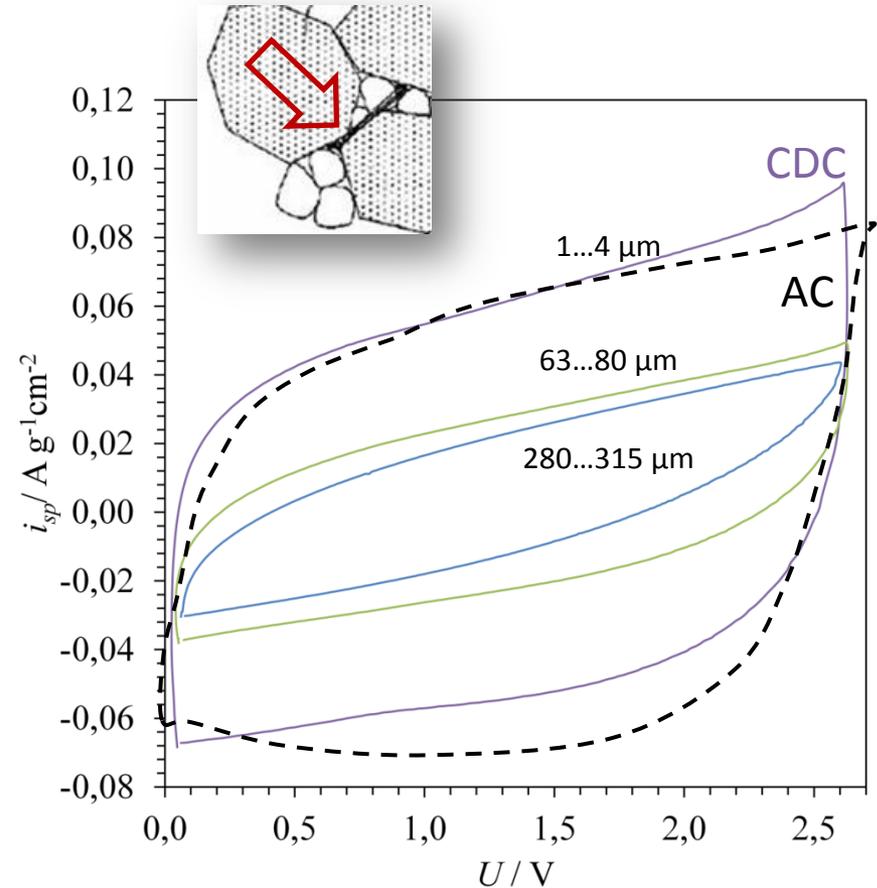
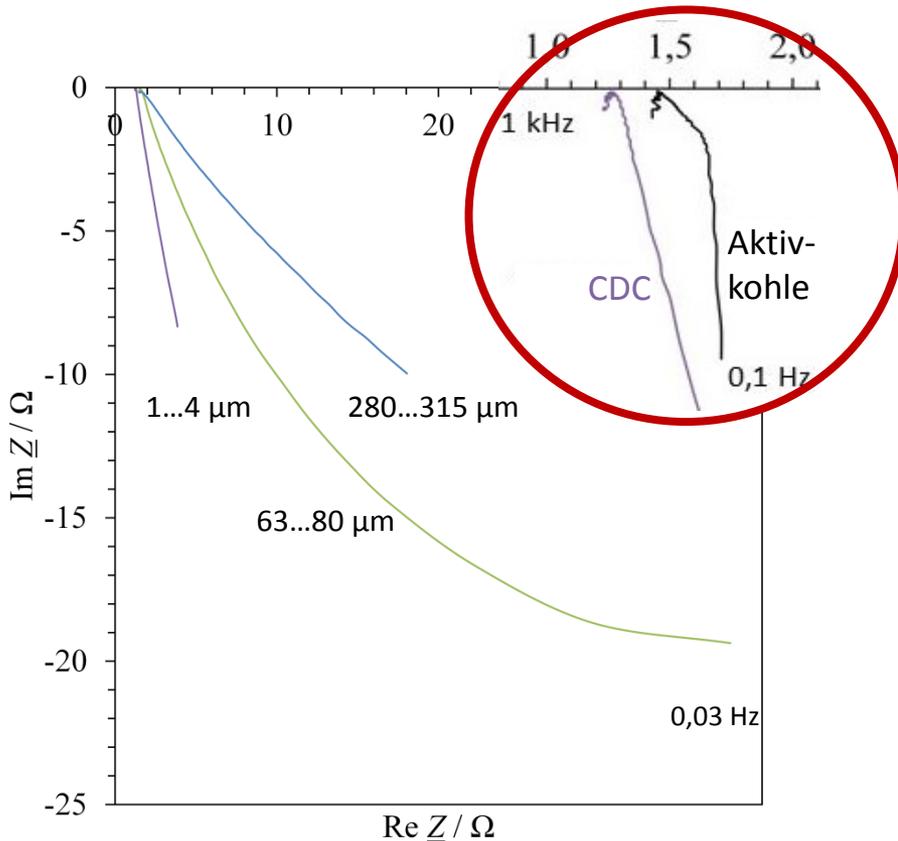


Phenol-Formaldehyd-Harz

Kohlenstoff-Nanoröhrchen

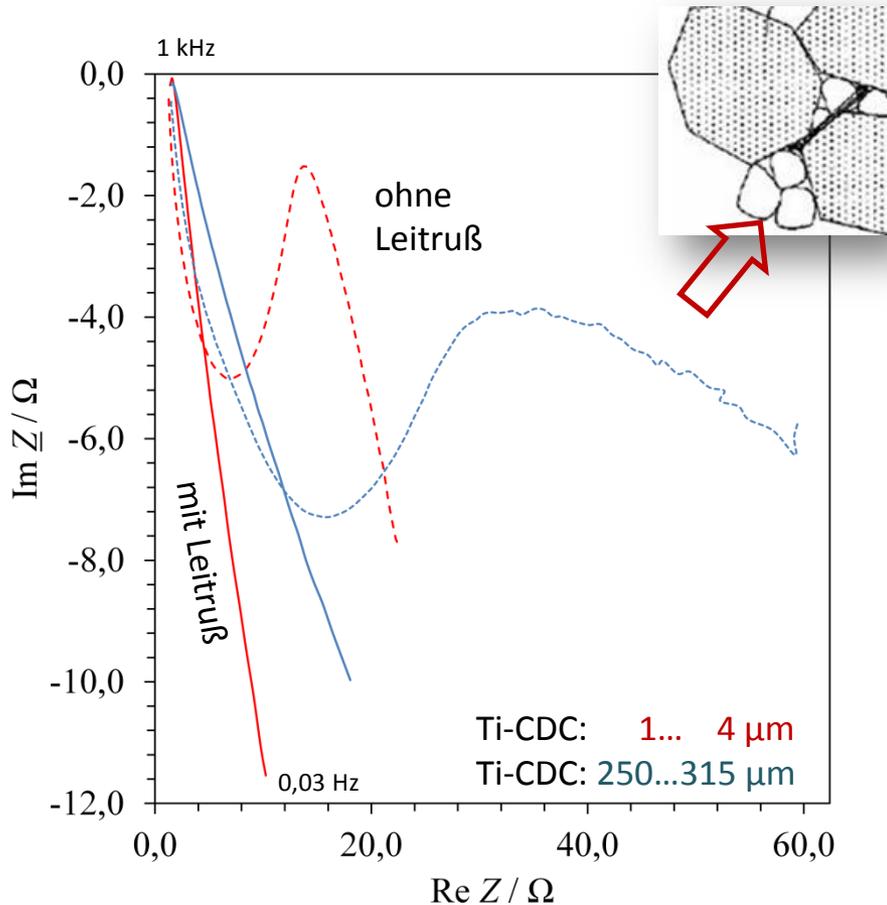
Kein Korngrenzenwiderstand

Hohe Stromtragfähigkeit und Kapazität

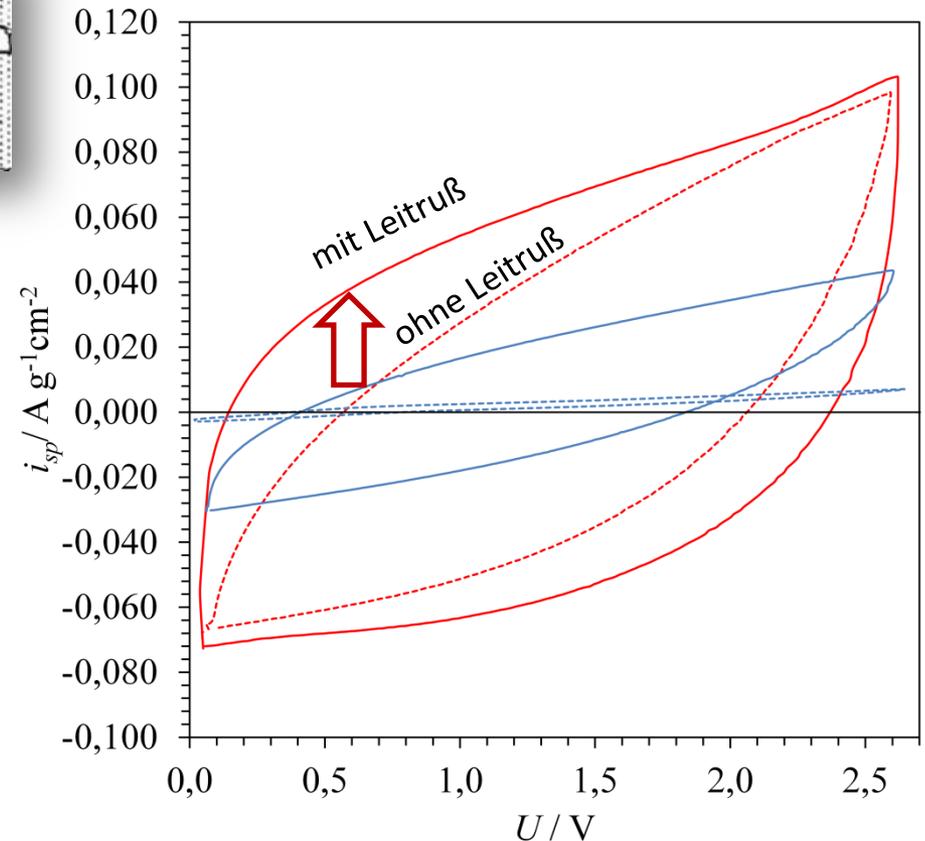


Positiver Einfluss von nanoporösen, kleinen Partikeln.

Korngrenzenwiderstand

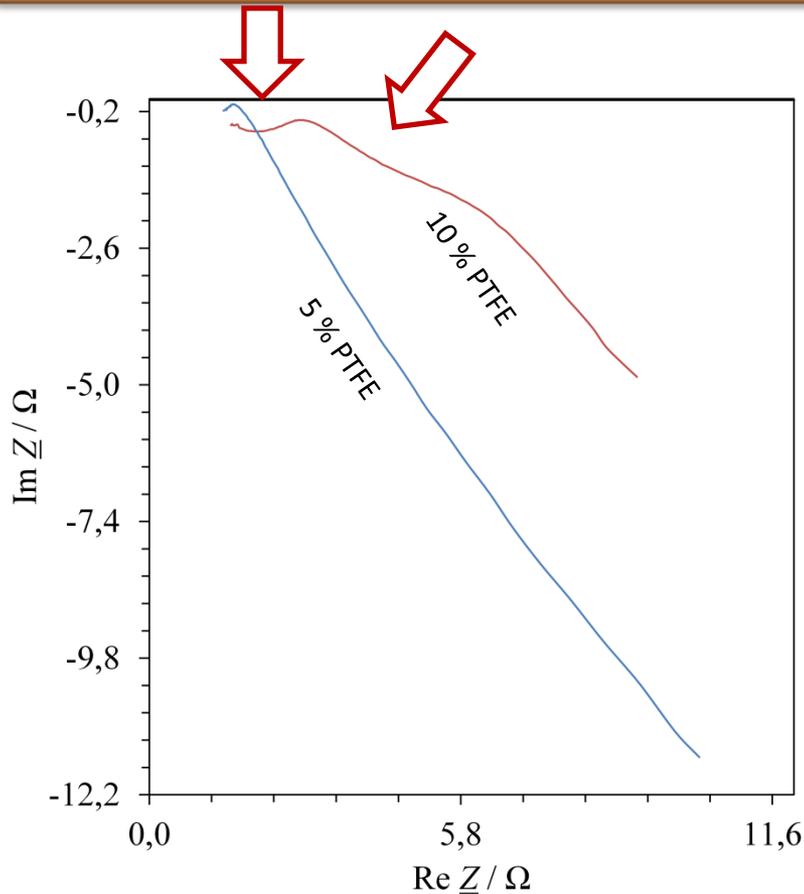


Voltammetrische Kapazität: $C = I/0,05$

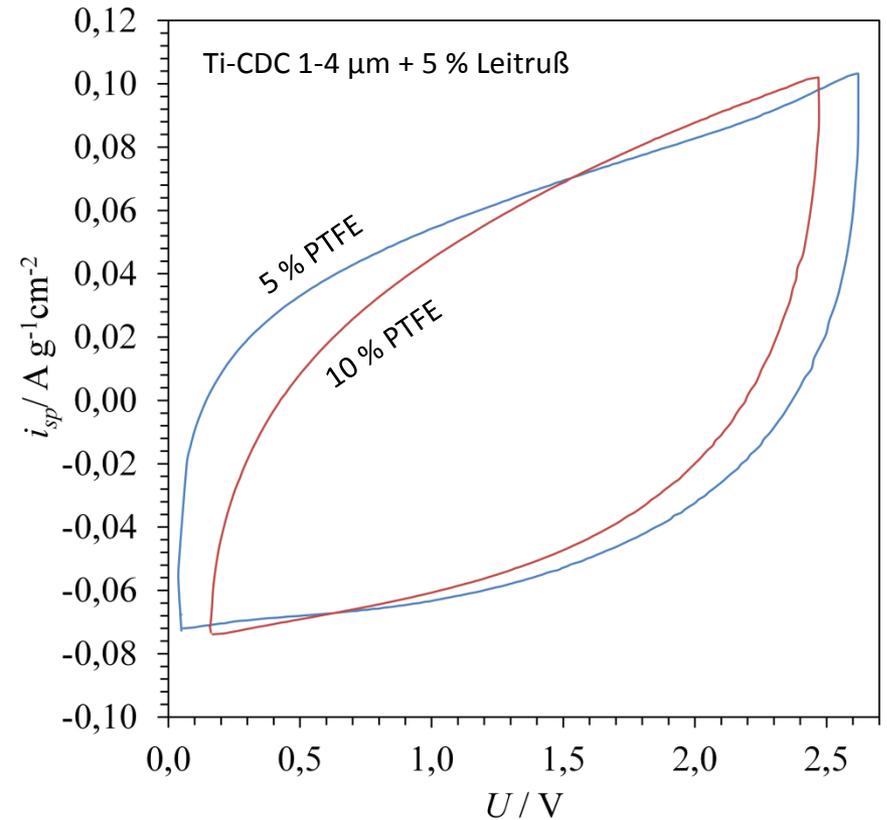


Positiver Einfluss von 5 % Leitruss-Additiv im CDC-Aktivmaterial.

Adhäsionswiderstand & Korngrenzen



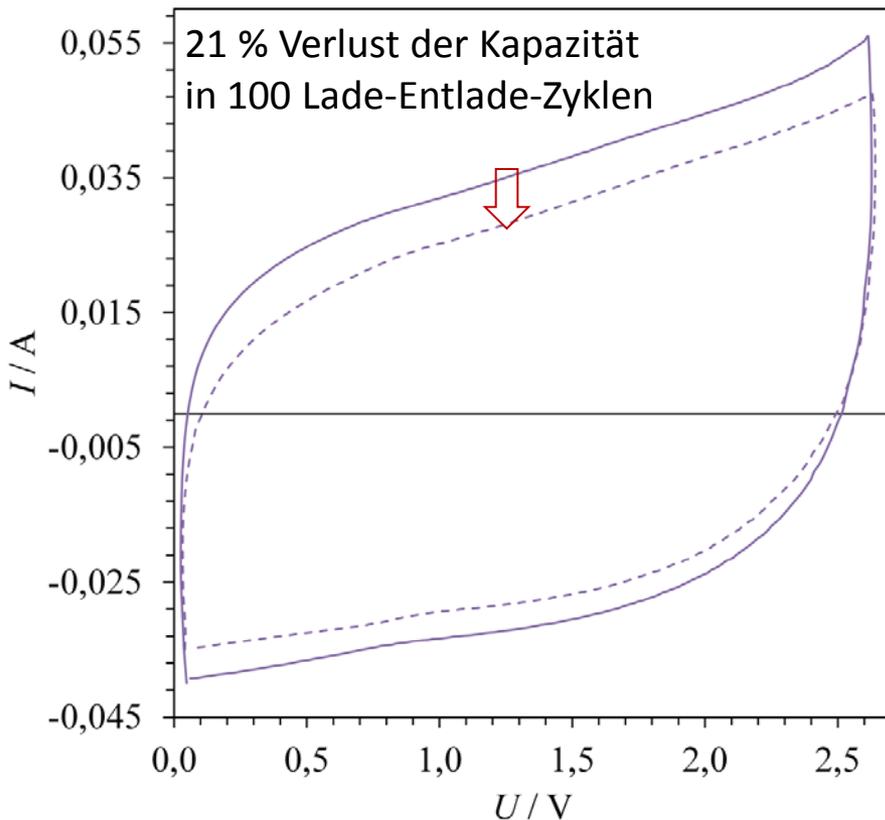
Voltammetrische Kapazität: $C = I/0,05$



Schädlicher Einfluss eines zu großen Binderanteils.

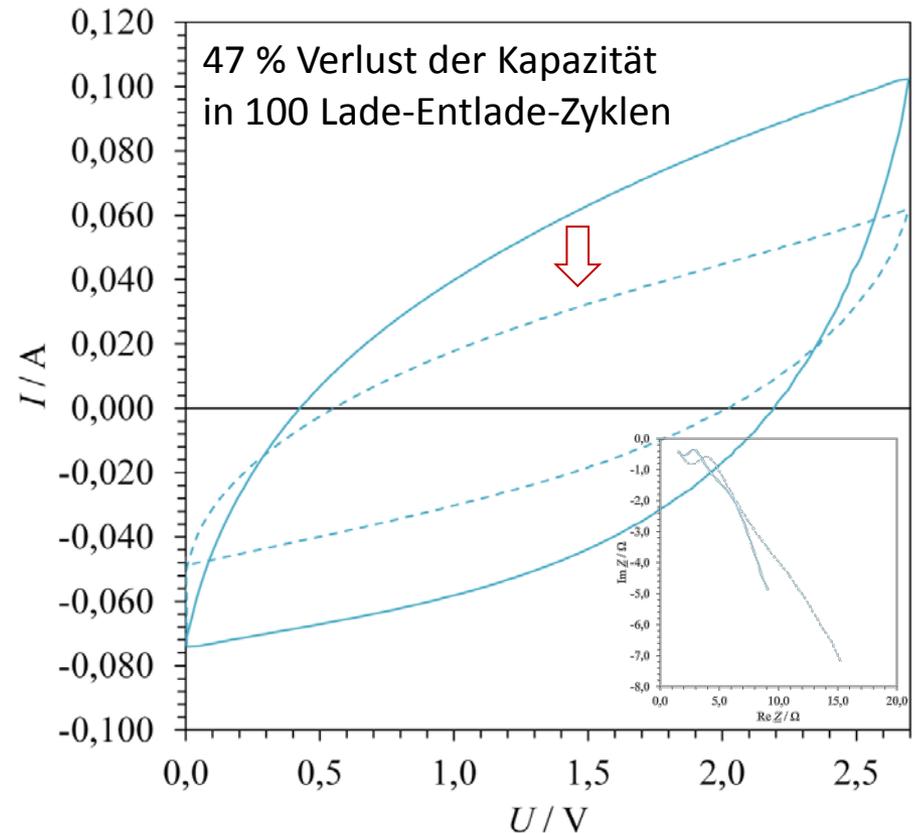
3 % Synthetikautschuk (SBR)

Ti-CDC + 5 % Leitruß + 2 % Na-CMC



10 % Fluorpolymer (PTFE)

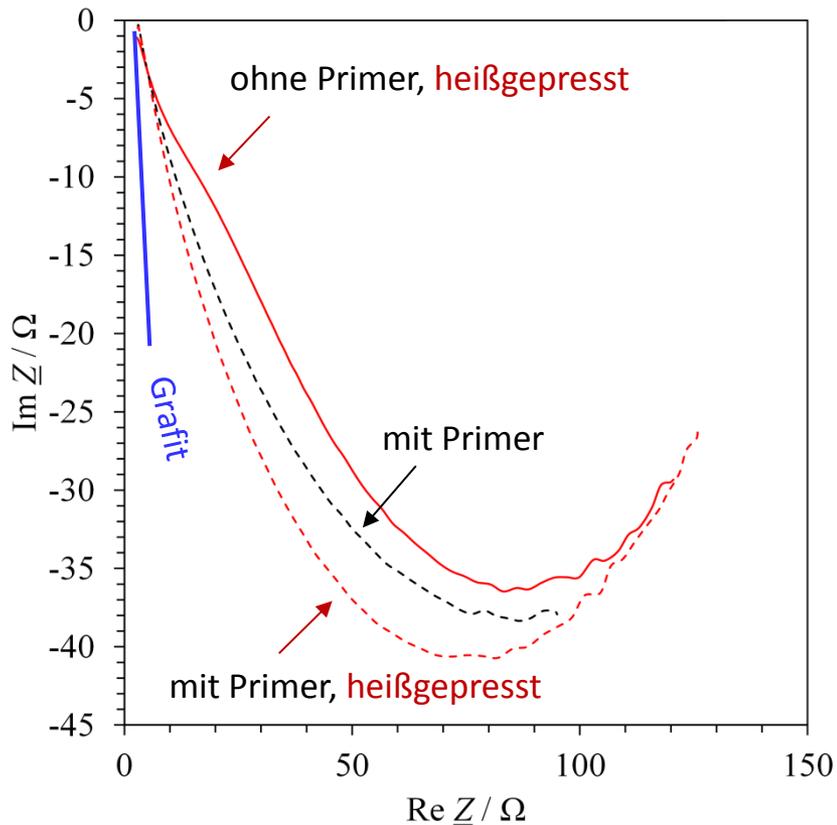
Ti-CDC + 5 % Leitruß



Positiver Einfluss von Bindern auf Basis von Synthetikautschuk.

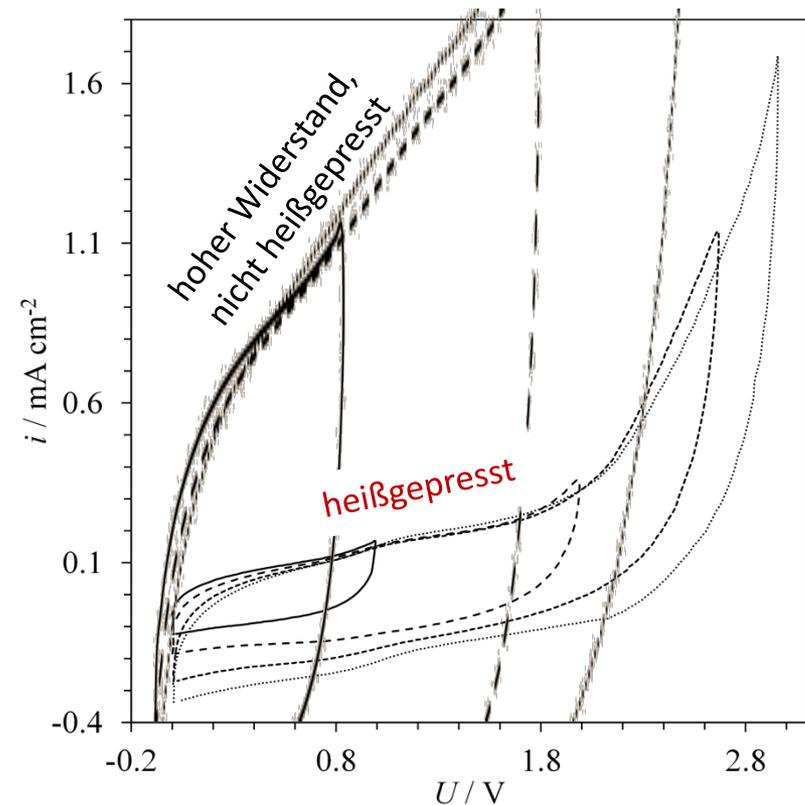
Korngrenzenwiderstand

90% Grafitoxid, 5% Kohlenstoff black, 3% SBR, 2% NaCMC



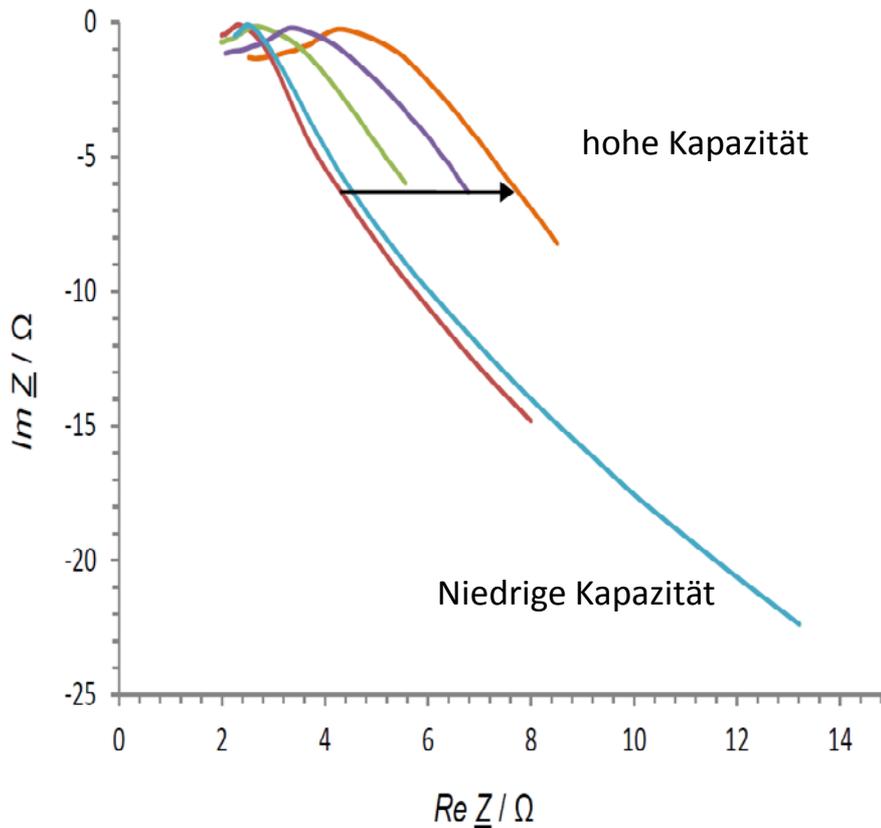
Voltammetrische Kapazität

$C = I / 0,05$



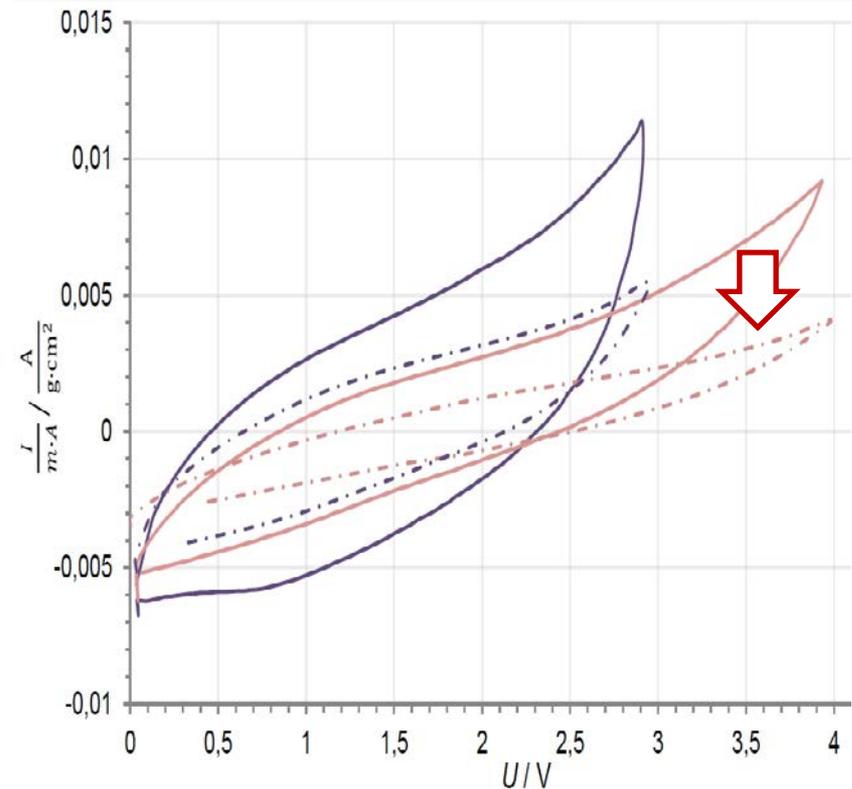
Positive Einfluss des Heißpressens und einer leitfähigen Grundbeschichtung.

**Korngrenzenwiderstand:
steigende Dicke der Aktivschicht**



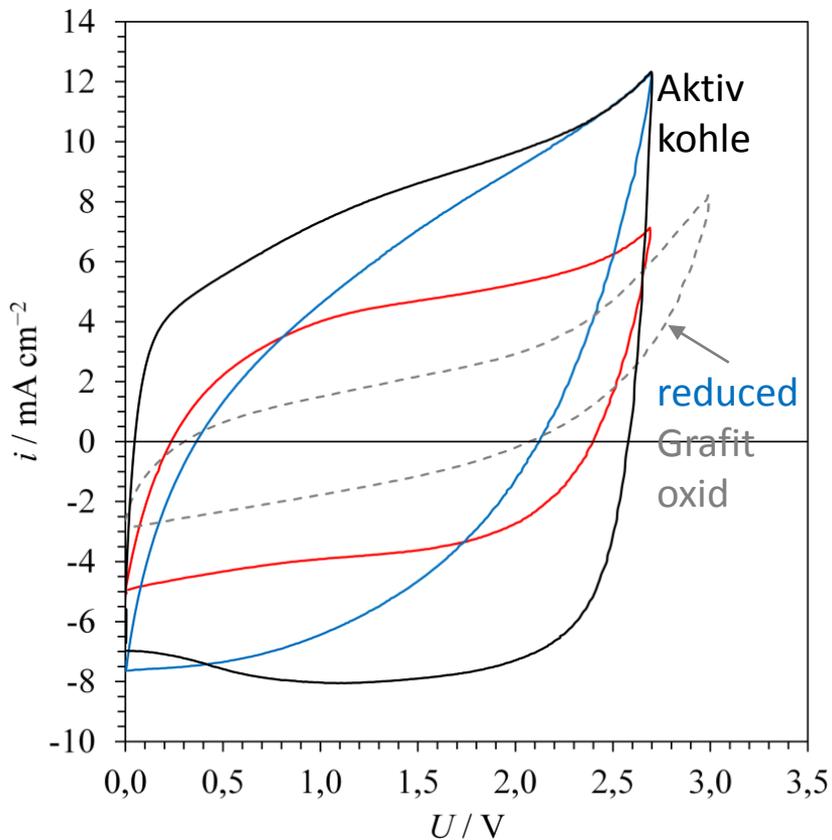
Alterung

80% Grafitoxid + Binder; nach 100 Zyklen

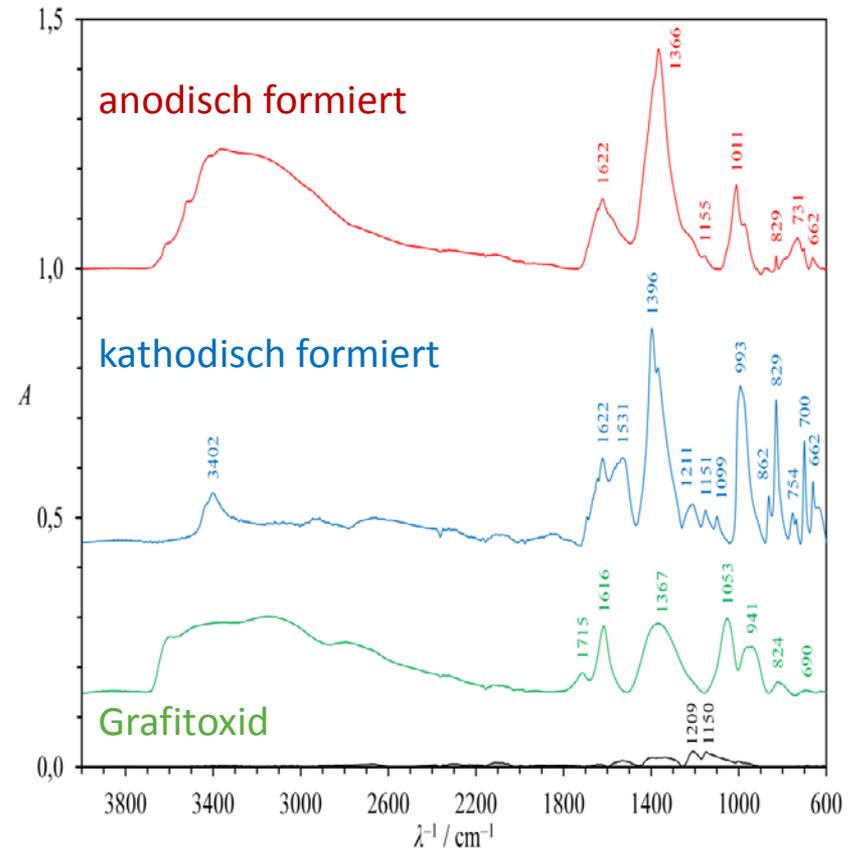


Negativer Einfluss eine oxidierten Kohlenstoffoberfläche

Cyclovoltammetrie



Infrarotspektroskopie

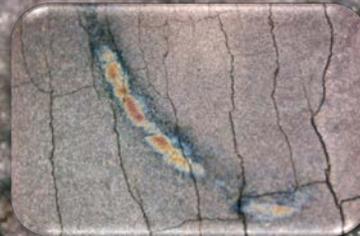


Grafitoxid und die anodische Formierung der Kohlenstoffoberfläche sind schädlich.

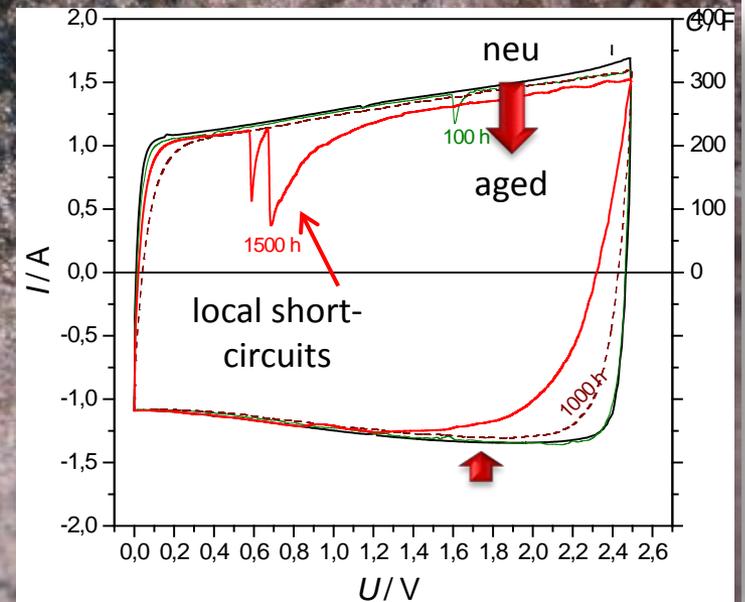
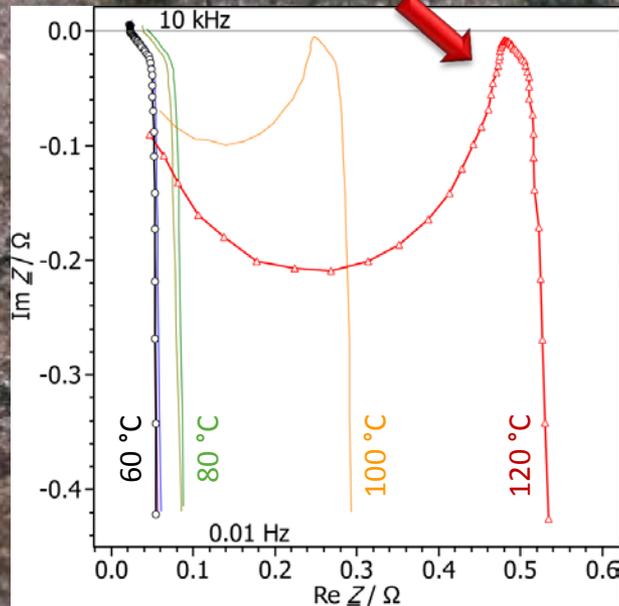
Impedanz- spektroskopie



Mikroskopischer Befund



Cyclo- voltammetrie

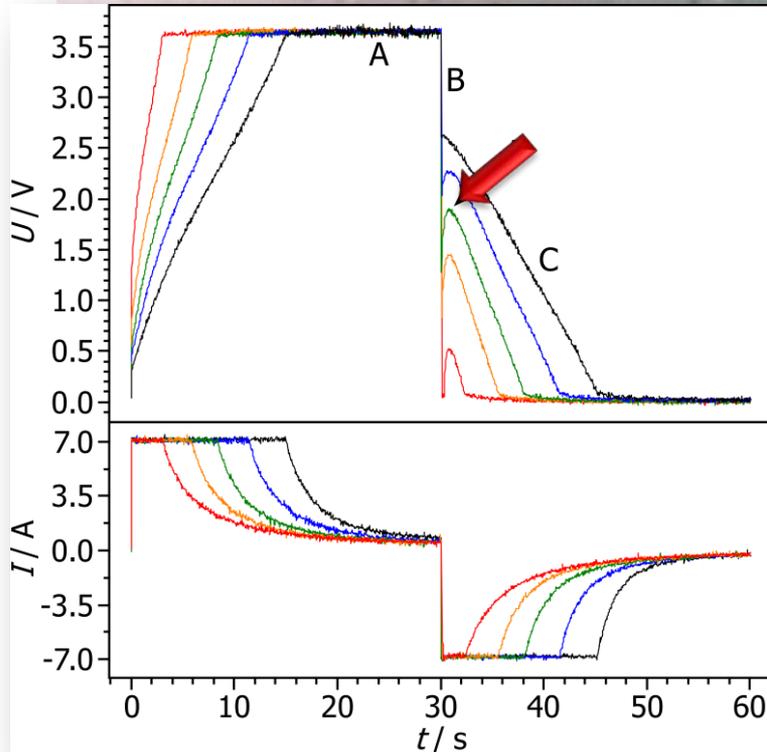


Schleichende Zerstörung der polymergebundenen Kompositelektroden

Superkondensatoren

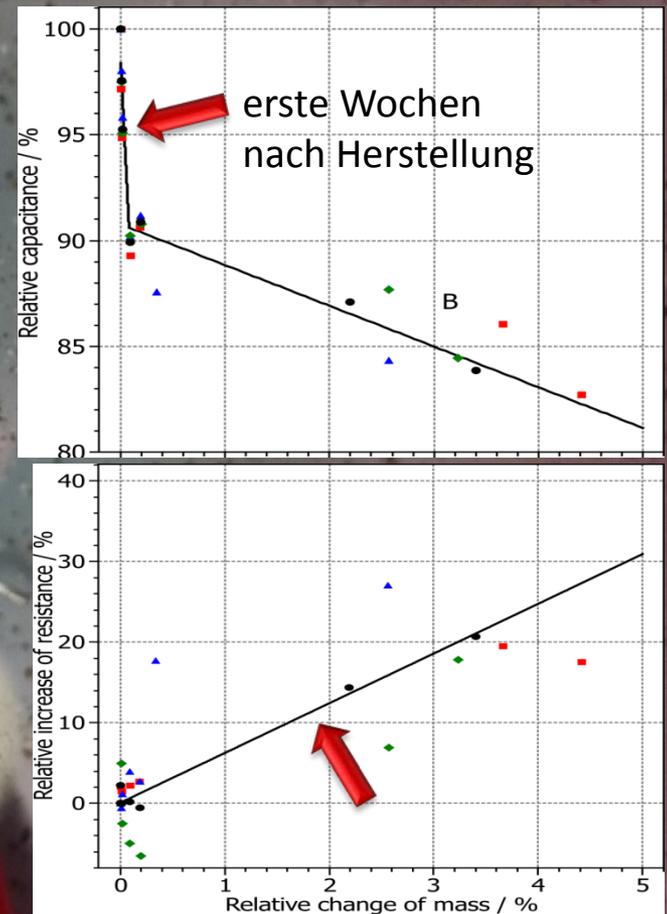
2.1 Langzeittest: Fehlerdiagnose

Parasitäre Effekte: Lade-Entlade-Kurve



Zerstörung der Aktivkohle-Aluminium-Kompositelektrode

Kontinuierliche Massenabnahme



Ausgasung von Elektrolyt

Superkondensatoren

2.1 Langzeittest: Fehlerdiagnose

⊖ Kathode

flexibel, Anhaftung von Separator



Separator

Trocken, brüchig, braun verfärbt, Elektrodenrückstände



2.7 V, 10 F

⊕ Anode

Steif-unelastisch, brüchig



Elektrolyt

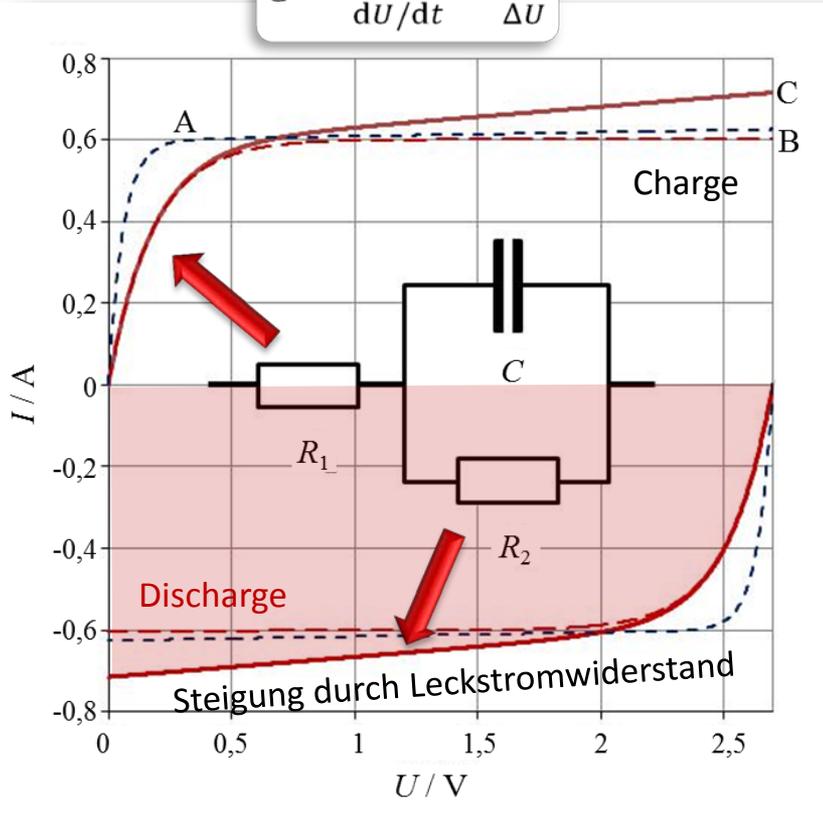
noch feucht, dunkelbraun verfärbt



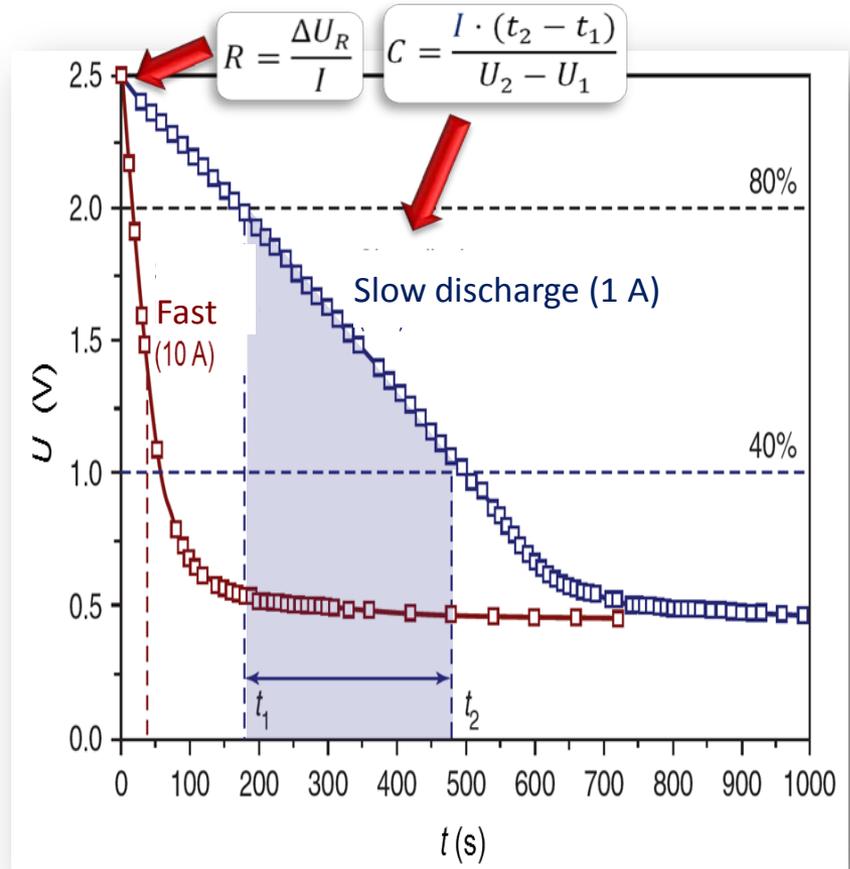
Zersetzung des Elektrolyten und Zerstörung der positiven Elektrode

Voltammetrische Methode

$$C = \frac{\bar{I}}{dU/dt} = \frac{Q}{\Delta U}$$



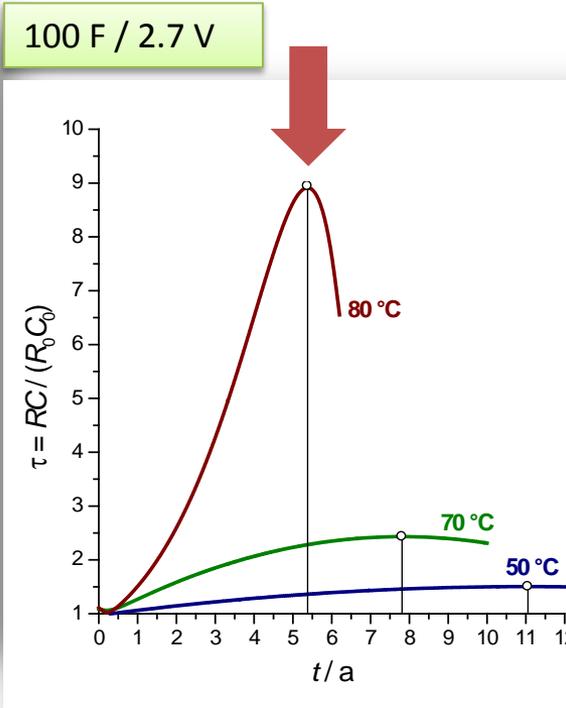
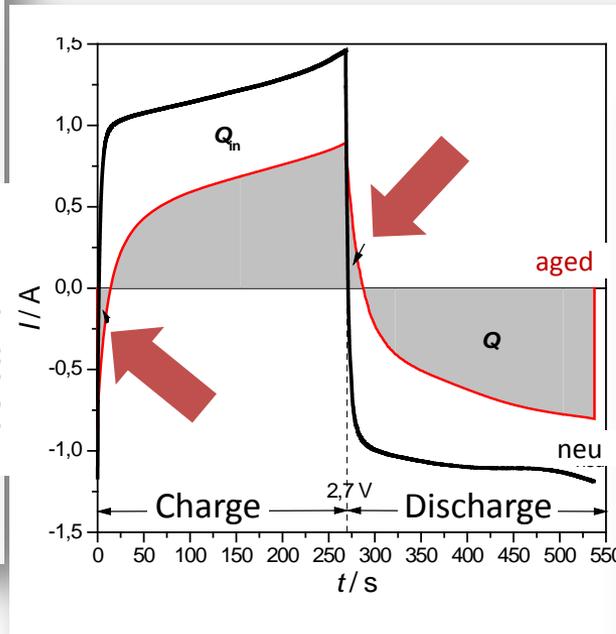
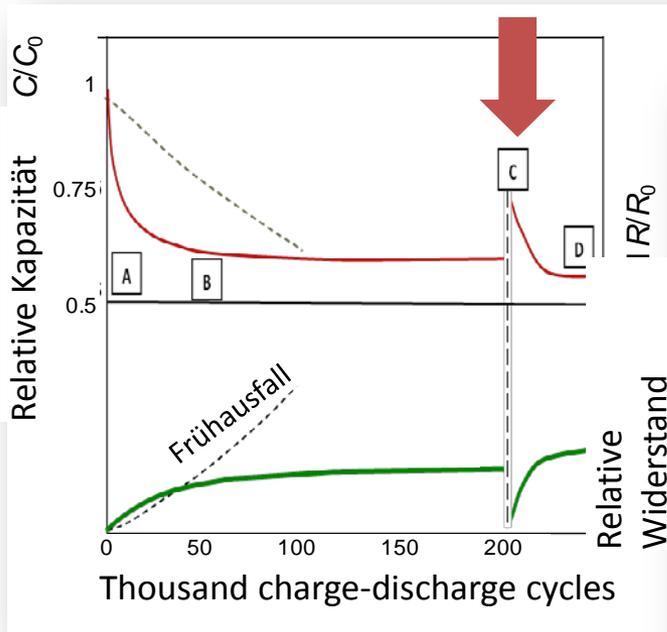
Konstantstrom-Entladung



Die Standard-IEC-Methode versagt bei schadhafte Bauteilen.

Superkondensatoren

2.2 Langzeittest: schleichende Alterung



Erholung der Spannung
nach einer Lastunterbrechung

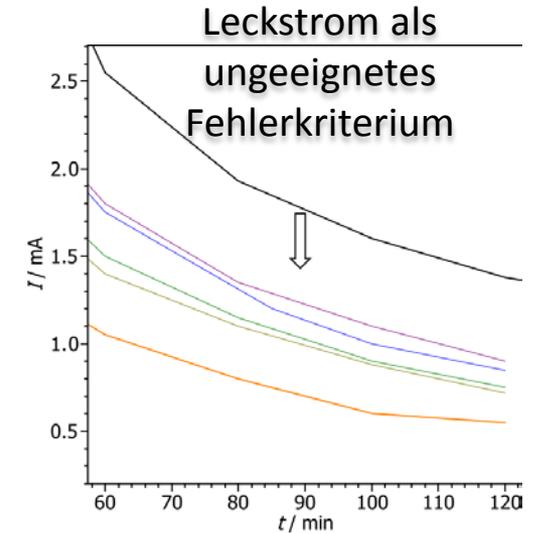
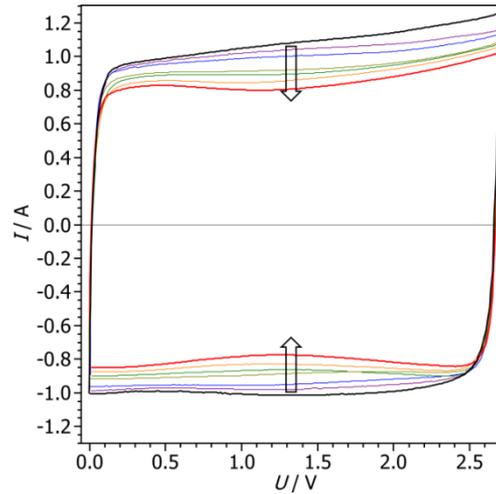
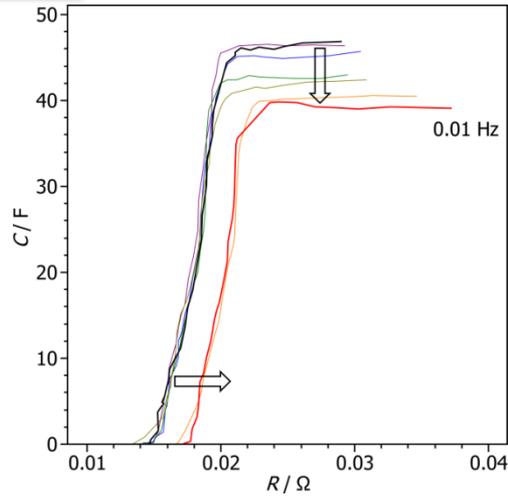
Langsames Ansprechen auf
Laden und Entladen

Lebensdauerschätzung mit
der Größe RC/R_0C_0

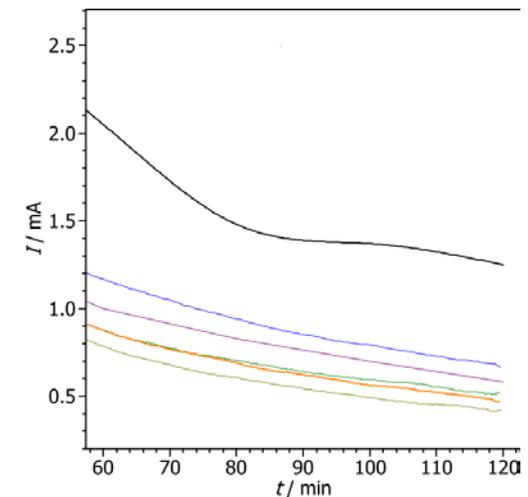
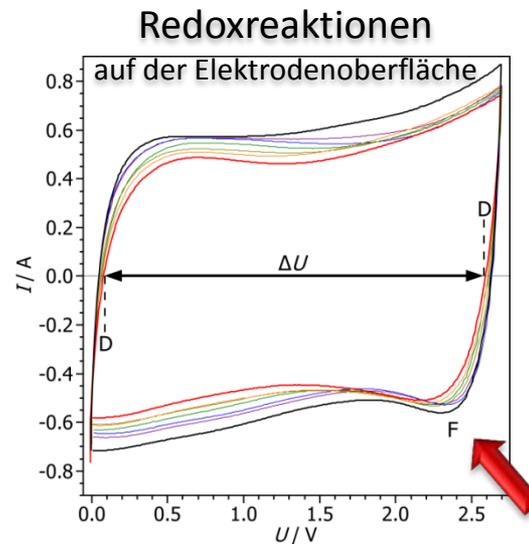
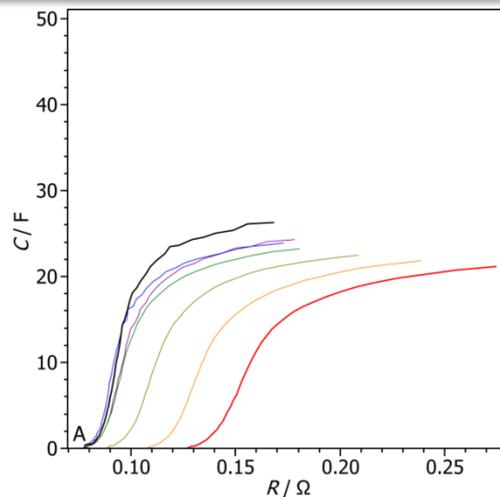
Superkondensatoren

3.1 Langzeittest: thermische Last, 60 → 120 °C, 144 h

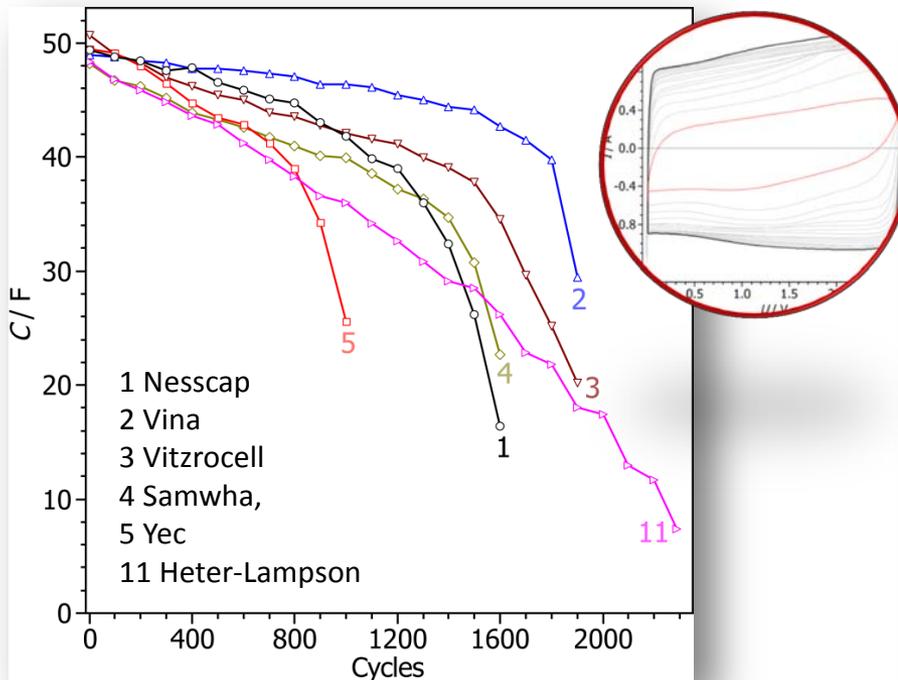
neu 50 F, 2.7 V



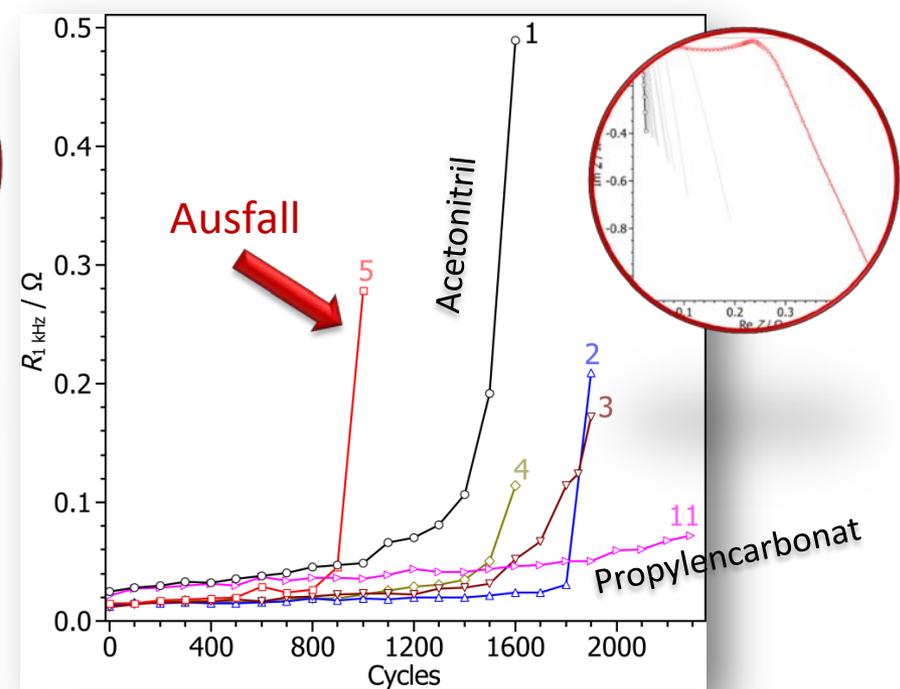
nach mehrjährigem Test



Voltammetrische Kapazität



Ersatzserienwiderstand (ESR)



- **Beschleunigter Lebensdauertest:** Überlast ersetzt mehrjähriges Zyklisieren
- **Frühindikator für Ausfall:** abrupter Anstieg von ESR und Zeitkonstante $R(t) \cdot C(t) / (R_0 C_0)$

- Hohe Temperatur und Überspannung verursachen das gleiche Alterungsbild.
- Degradation des Elektrodenmaterials führt zu falscher Lebensdauerschätzung

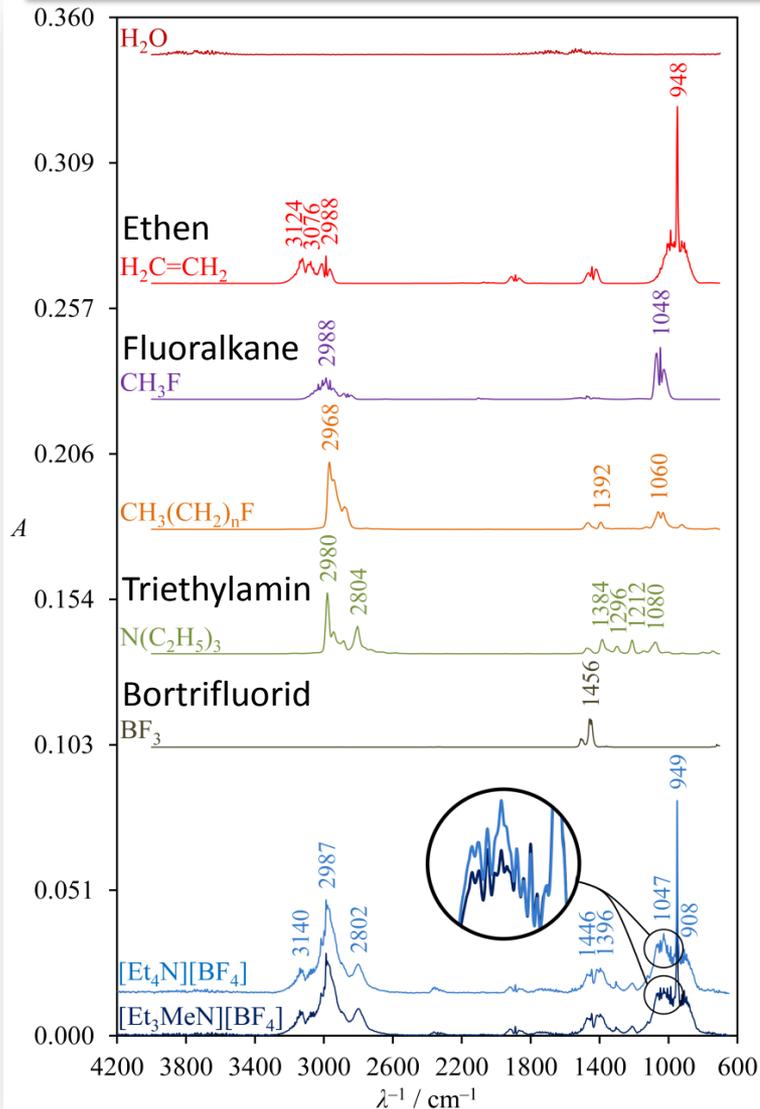
4.1 Elektrolyte

Elektrolyt	Löse- mittel	Leitsalz	ionische Flüssigkeit	Additiv	Kapazität (F g ⁻¹)	Leitfähigkeit (mS cm ⁻¹)	Viskosität (mPa s)	Spannungs- fenster (V)		
wässrig	—	H ₂ SO ₄				826			< 1,5	
		KOH 6 M				540				
organisch	PC	Pyr ₁₄ BF ₄ 1.9 M			85	10	6,3	5,5	3,2	
	PC	Et ₄ NBF ₄ 1.0 M			96	14	2,5	4,9	2,7	
	Acetonitril	Et ₄ NBF ₄ 1.0 M			98	58	0,6	4,0	2,7	
	PC	TEAODFB 1.6 M			21	14	—	—	2,5	
	GBL	Et ₄ NBF ₄ 1.0 M			—	18	—	—	—	
	—	LiPF ₆		Acetamid	87	< 8	—	5,2	—	
	Hexafluoro- propan-2-ol	TEABF				105	15		3	
		TBABF				94	7,4			
		TBAPC					6,8		< 5	
		TBAPF					7,1			
KF						1,6				
	CsF				93	4,0				
ionische Flüssigkeit	PC	—	Me ₃ STFSI 3.8 M	—	95	5,4	31	4,8	2,9	
	PC	—	Pyr ₁₄ TFSI 1.5 M	—	86	10	5,6	5,4	3,5	
	—	—	Pyr ₁₄ TFSI	—	76	2,2	77	5,6	3,7	
	—	—	Et ₃ NHTFSI	—	73	4,0	39	3,8	2,4	
Polymer	PVA 55.2%	LiClO ₄ 36.8-%	—	TiO ₂ 8%	11	0,13	—	4,6		
	PVA 35 %	CH ₃ COO-NH ₄ 15%	BmImCl 50%	—	28	7,3	—	4,0	—	
	PVdF-HFP 1:1	LiPF ₆ 0.5 M	EMImFAP 1 : 4	—	127	2,6		4,0		

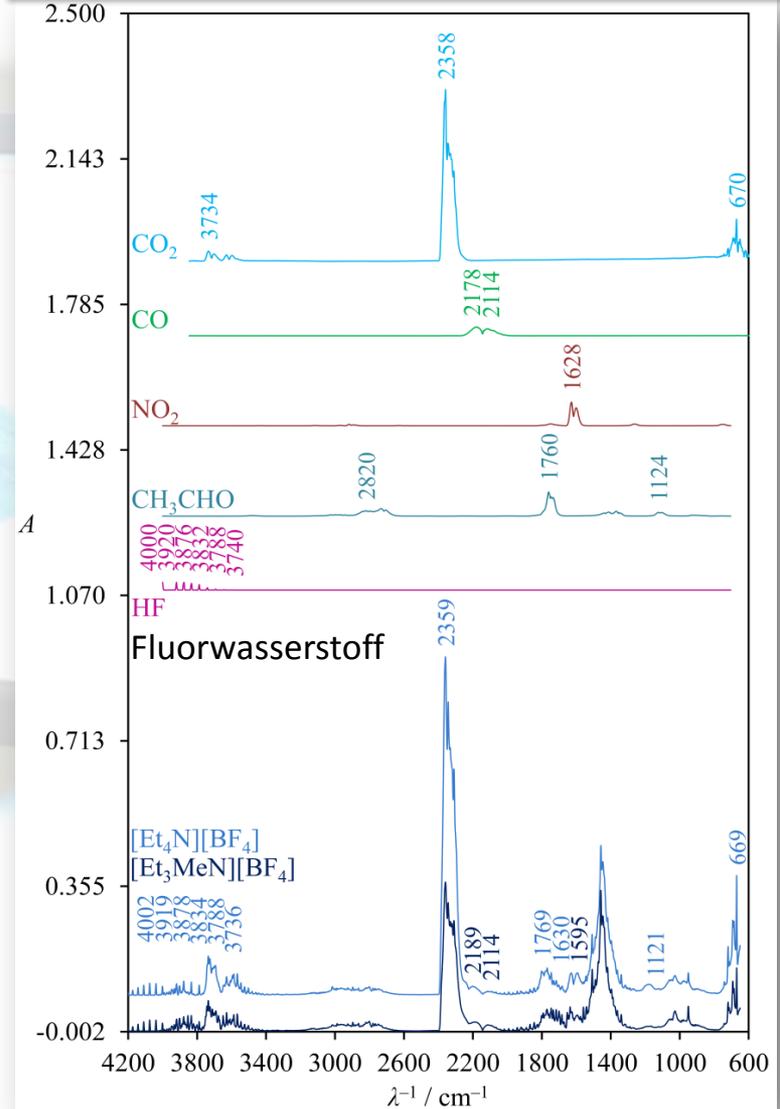
Pyr_n = C_n-pyrrolidinium, T tetra, FSI (fluorosulfonyl)imid

4.2 Elektrolyt: thermische Beständigkeit (TGA-IR)

unter Stickstoff-Atmosphäre

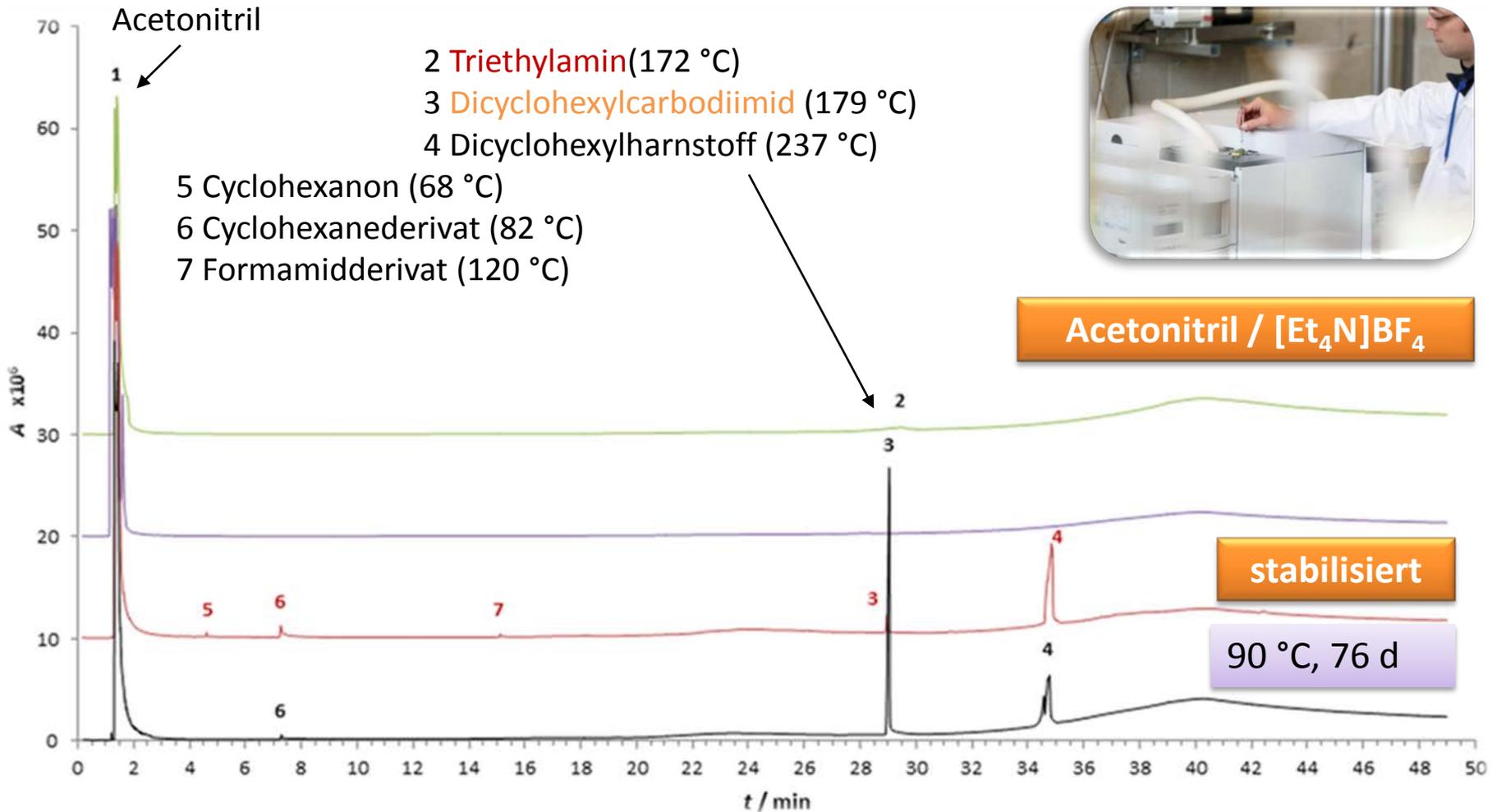


Zersetzung an Luft



Superkondensatoren

4.2 Elektrolyt: Stabilisierte Lösemittel

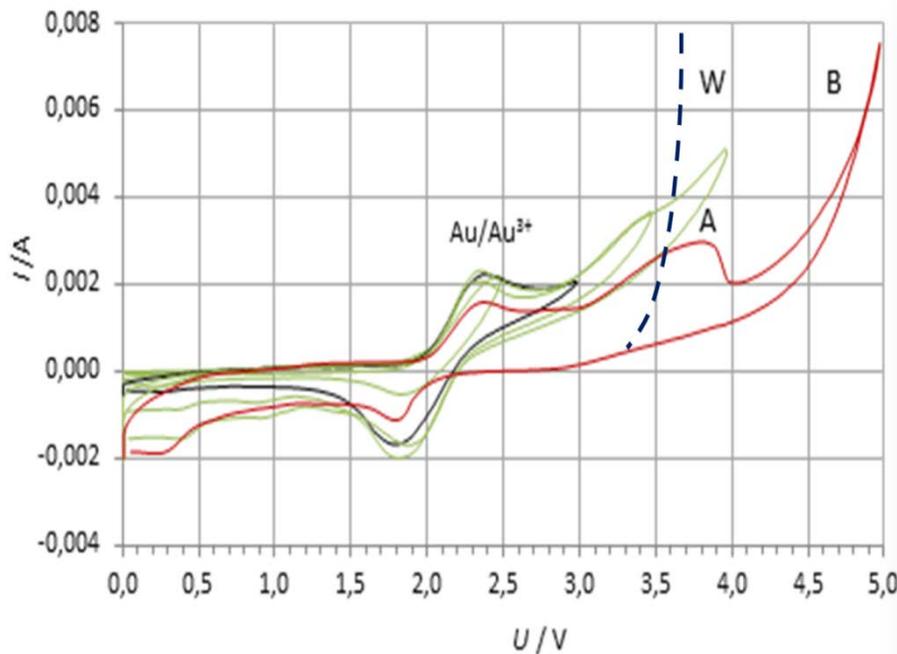


Ketone senken die Viskosität und erhöhen die Leitfähigkeit (Einsparung von Leitsalz)

4.2 Elektrolyt: Schädliche Spuren von Wasser

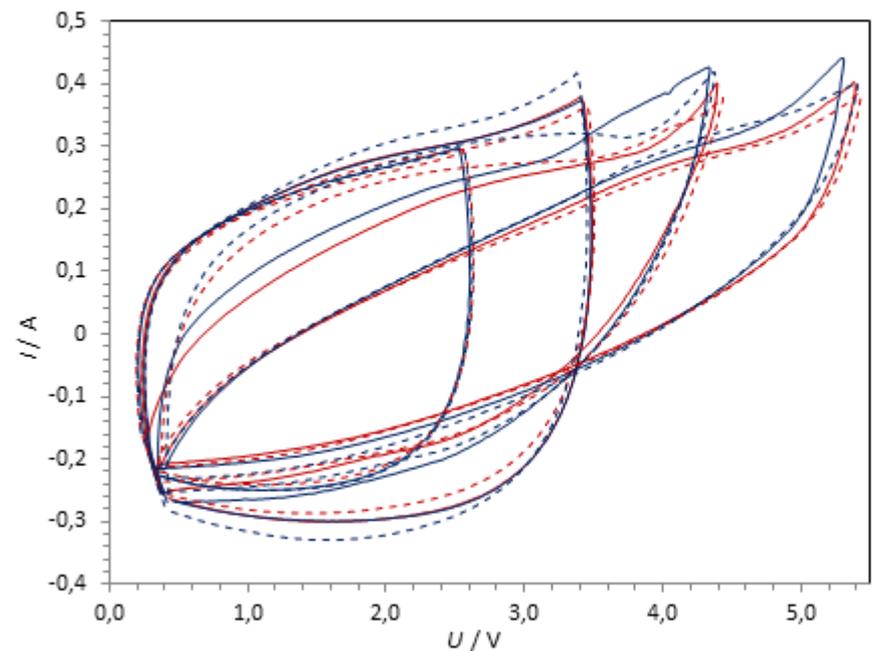
Spannungsfenster an Goldelektroden

- A: Elektrolyt ohne Additive
- B: **stabilisierter Elektrolyt**
- W: 0,02 % Wasserzusatz



Spannungsfenster an Aktivkohle-Elektroden

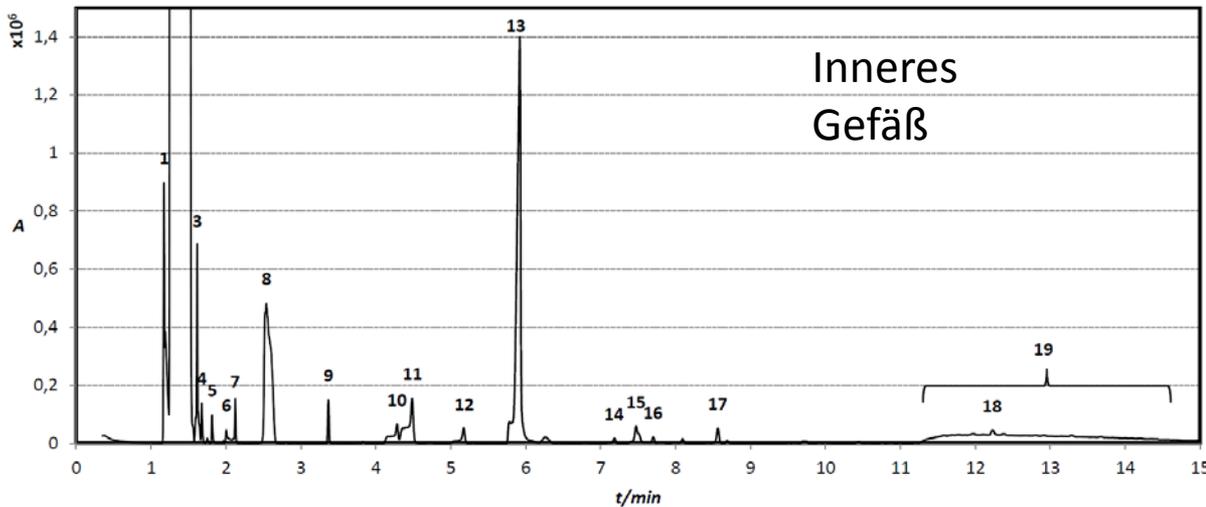
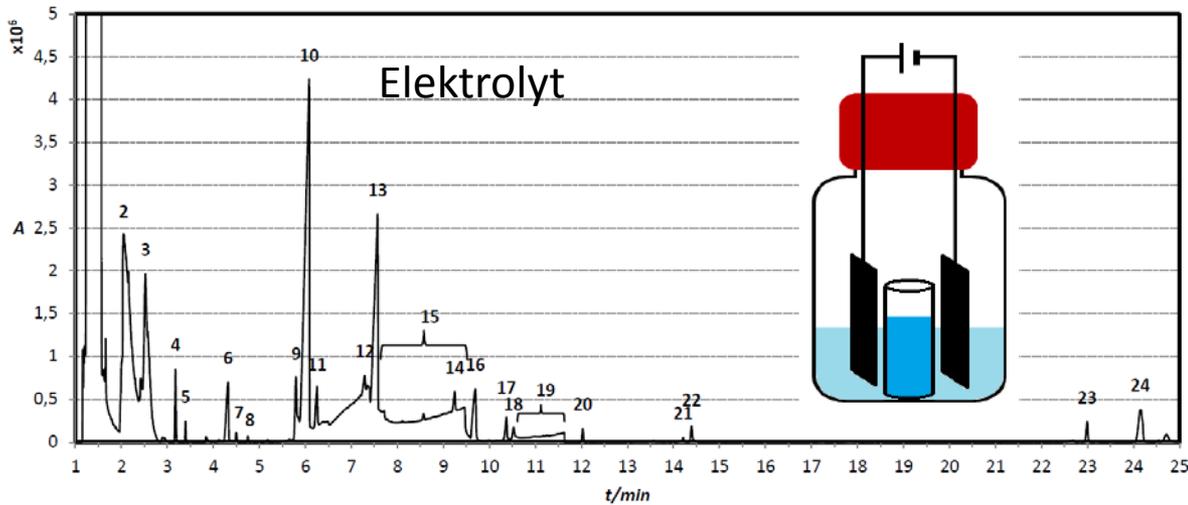
- $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$
- Et_4NBF_4
- wasserfrei



Spuren von Wasser begrenzen das Spannungsfenster dramatisch.

Superkondensatoren

5.1 Alterungsprodukte: GC-MS (12 mA/cm², 13 h, > 5 V)



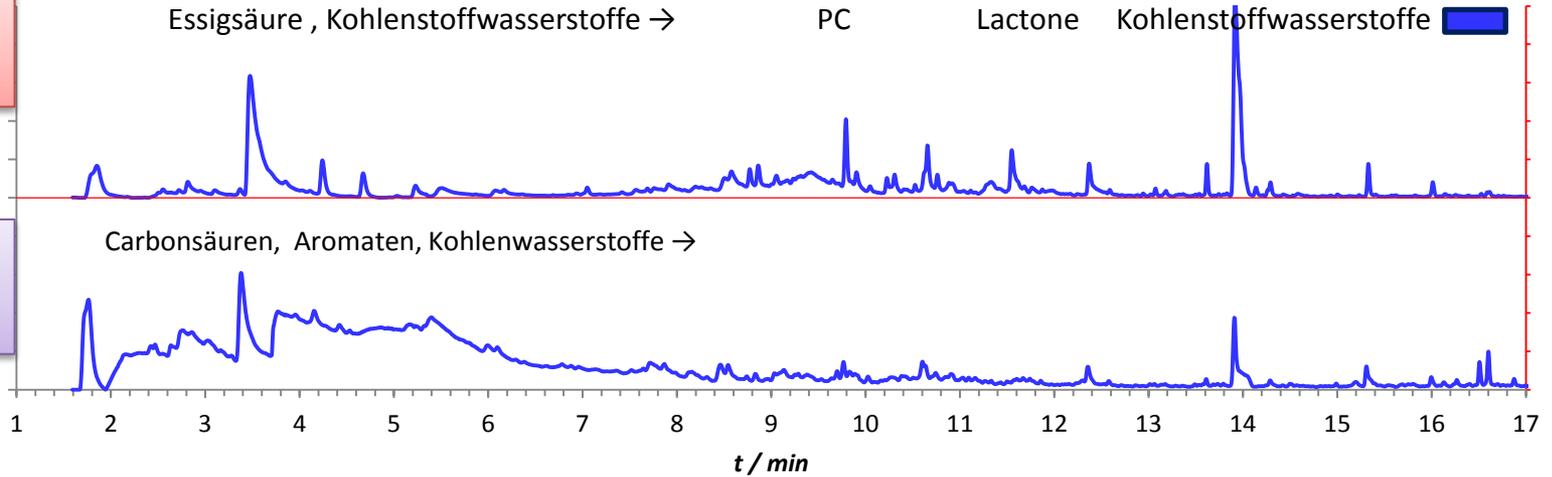
Acetonitril
N-Ethylacetamid
Heterozyklen
Triethylamin
Kohlenstoffwasserstoffe

Nachweis hetrozyklischer Alterungsprodukte aufgrund der Elektrolytzersetzung

Superkondensator auf Basis von Acetonitril: 3 V / 50 F

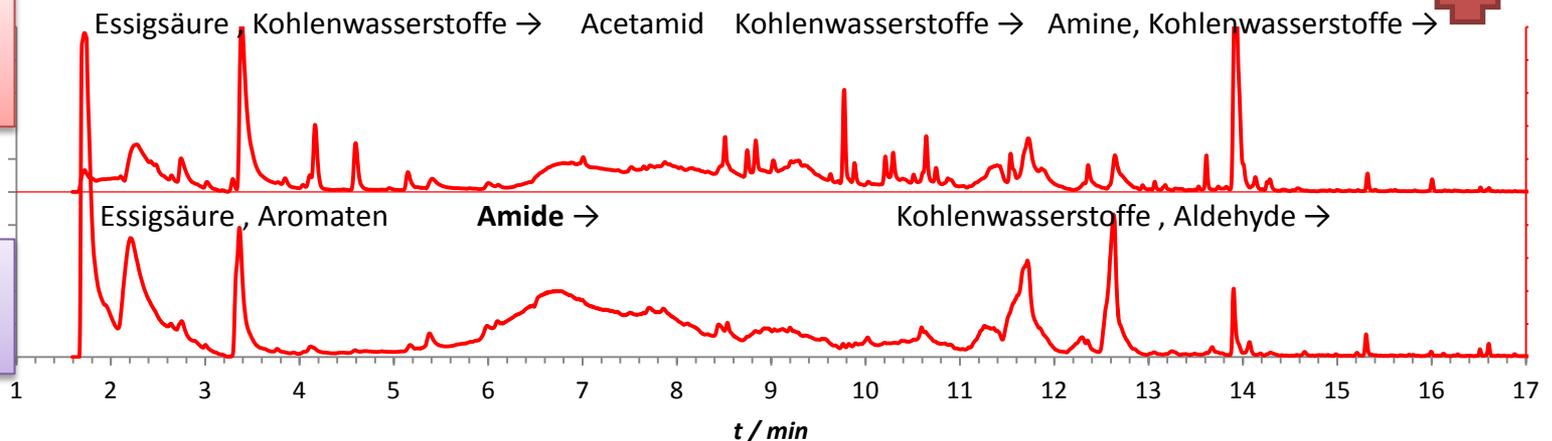
Über-
temperatur

Über-
spannung



Über-
temperatur

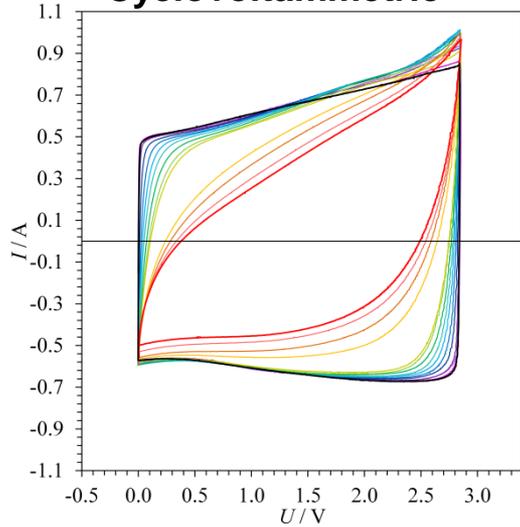
Über-
spannung



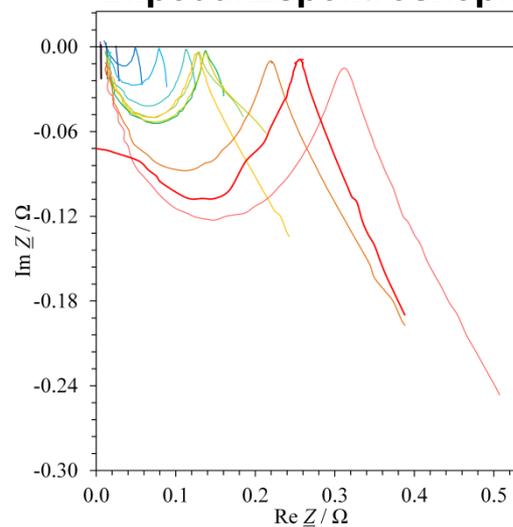
Superkondensatoren

5.3 Langzeittest: thermische Überlast, 60→140 °C

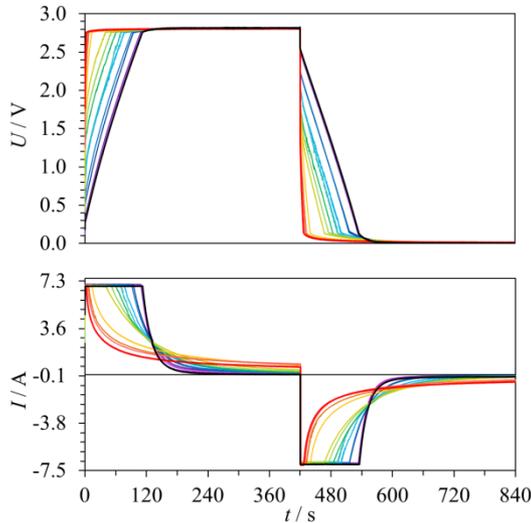
Cyclovoltammetrie



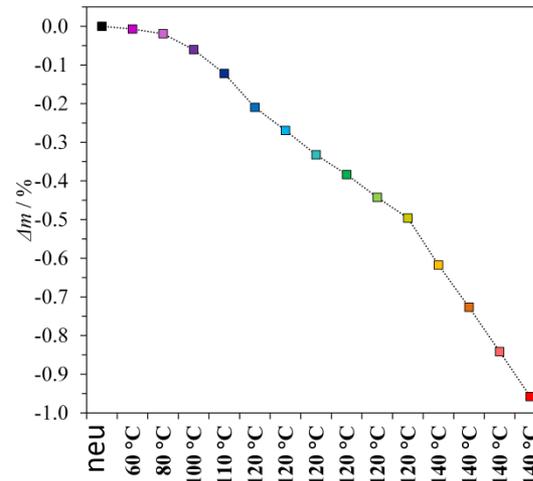
Impedanzspektroskopie



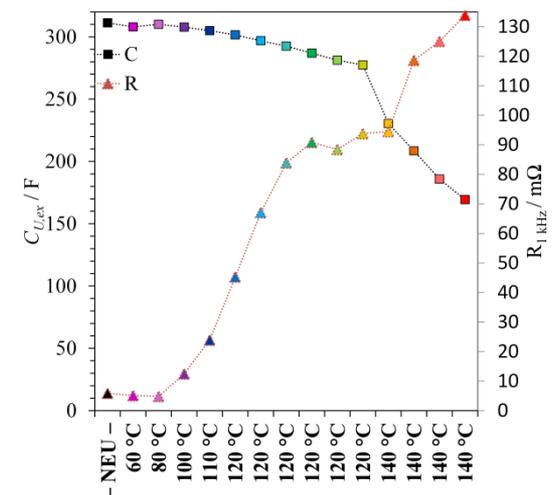
2.85 V, 350 F



Lade-Entlade-Dauertest



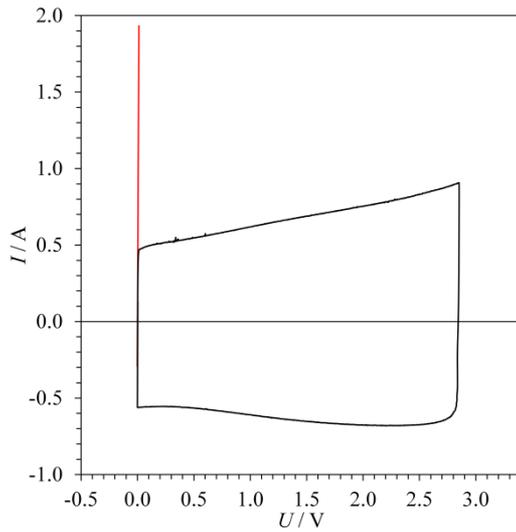
Massenänderung



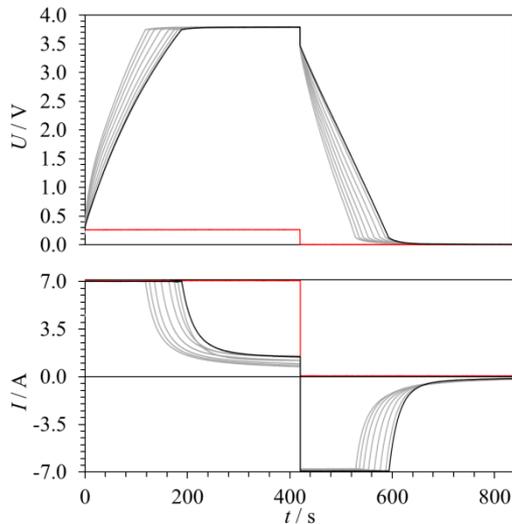
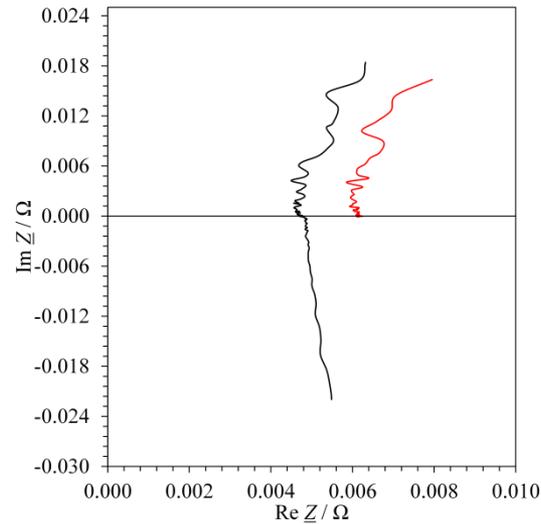
Kapazität vs. Widerstand

5.3 Langzeittest: elektrochemische Alterung bei 3.85 V

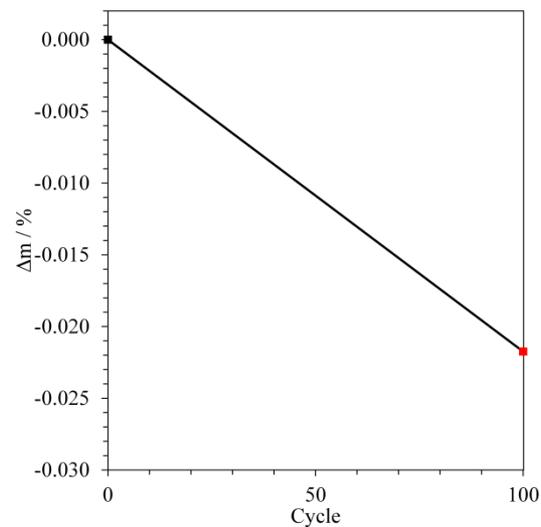
Cyclovoltammetrie



Impedanzspektroskopie



Lade-Entlade-Test: Zyklus 0 – 80

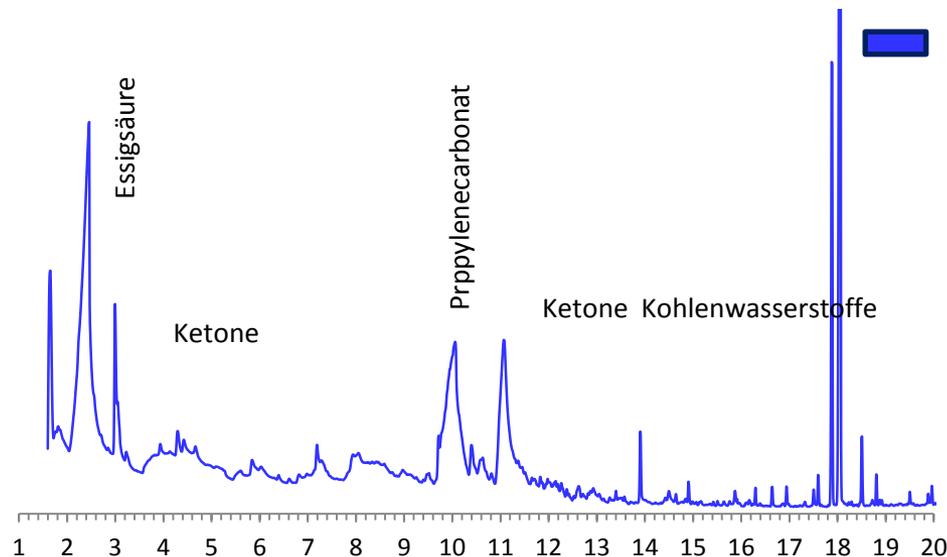
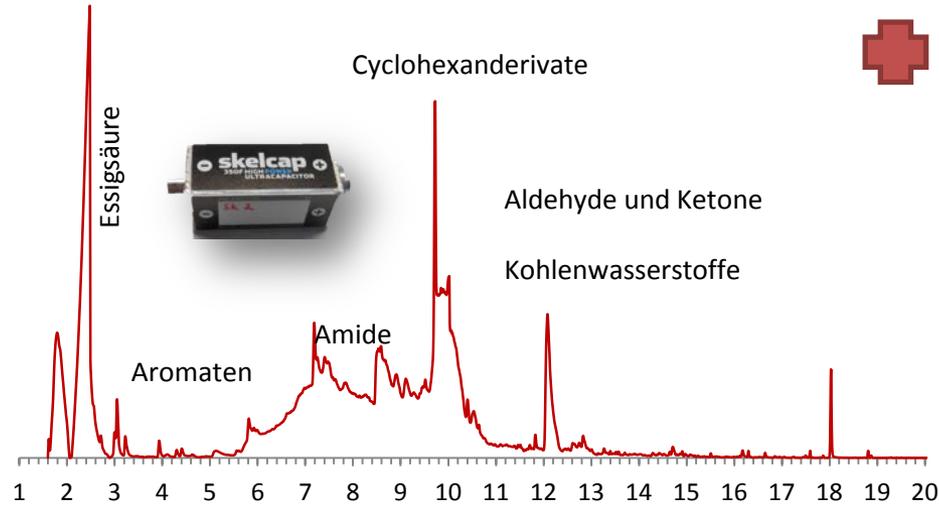


Massenänderung

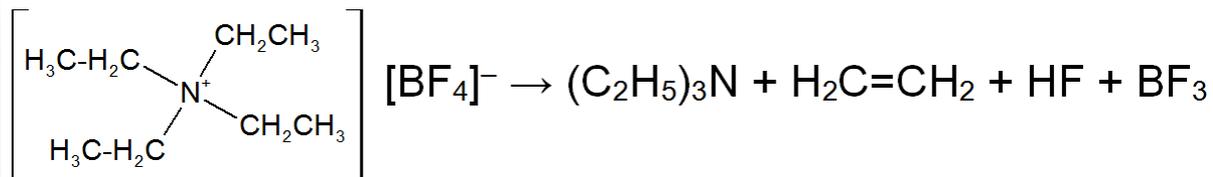


2.85 V, 350 F

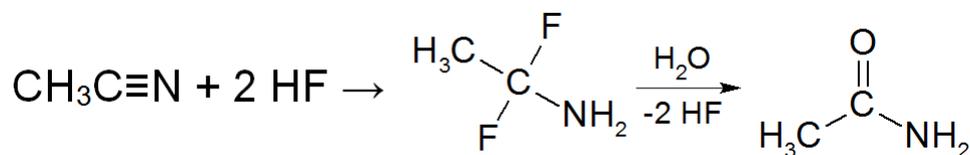
Thermische Alterung



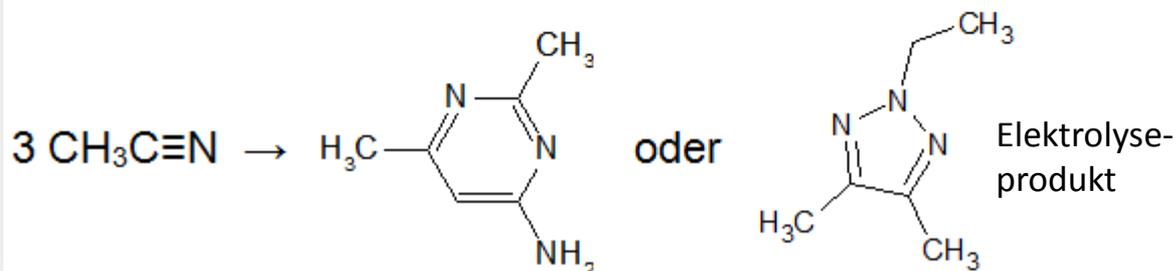
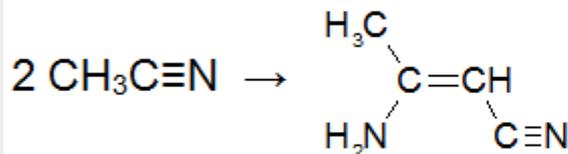
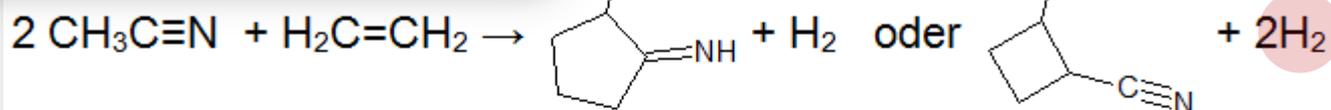
Hofmann-Eliminierung (m/z 101, 86, 73, 58 NMe_3)



Hydrohalogenierung: Dimethylacetamid (m/z 100, 86, 72, 53)



Dimerisation





Vielen Dank