

Abschlussbericht Teilprojekt 4

# Hybridkondensatoren für smart grids und regenerative Energie- technologien

## **Projektverbund**

Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie

## **Auftraggeber**

Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz  
Rosenkavalierplatz 2  
81925 München

## **Projektnehmer**

Universität Würzburg  
Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese  
Prof. Dr. Gerhard Sextl  
Röntgenring 11  
97070 Würzburg  
[www.isc.fraunhofer.de](http://www.isc.fraunhofer.de)

## **Berichtszeitraum:**

1. September 2013 bis 31. August 2016

finanziert durch  
Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>2</b>
<b>1 Einleitung und Motivation .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Übersicht: Energiespeicher und Stand der Technik .....</b>	<b>6</b>
2.1 Einführung – Energiespeicher .....	6
2.2 Stand des Wissens und der Technik .....	8
<b>3 Materialauswahl und Charakterisierungsmethoden .....</b>	<b>10</b>
3.1 Synthese von Aktivmaterialien .....	10
3.2 Herstellung von Elektroden .....	12
3.3 Separator .....	12
3.4 Auswahl passender Elektrolyte .....	12
3.5 Zellbau .....	13
3.6 Materialcharakterisierung .....	14
3.6.1 Allgemeine Methoden .....	14
3.6.2 Elektrochemische Charakterisierung .....	15
<b>4 Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>16</b>
4.1 Der Einfluss des Separators auf die Leistung eines Hybridkondensators.....	16
4.2 Charakterisierung der synthetisierten Aktivmaterialien .....	18
4.2.1 Reproduktion des Ausgangssystems.....	18
4.2.2 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Aktivkohlenstoffe .....	21
4.2.3 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Beschichtungen.....	24
4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Batterieaktivmaterialien .....	30
4.3.1 Ergebnisse der elektrochemischen Messungen – ohne therm. Vorbehandlung.....	30
4.3.2 Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe .....	32
4.3.3 Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe beschichtet mit $\text{LiFePO}_4\text{:C} = 10/90$ .....	33
4.3.4 Elektrochemische Ergebnisse für die thermisch nachbehandelten Kohlenstoffe beschichtet mit $\text{LiFePO}_4\text{:C} = 10/90$ .....	34
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>36</b>
<b>6 Kooperationen .....</b>	<b>39</b>
<b>7 Veröffentlichungen .....</b>	<b>39</b>
<b>8 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>40</b>

## Kurzzusammenfassung

Regenerative Energietechnologien, wie z. B. Windkraft- und Photovoltaikanlagen, sind in ihrer Stromproduktion abhängig von jahreszeitabhängiger Sonnenscheindauer und wechselndem Windertrag. Für die kurzzeitige Überbrückung daraus resultierender Schwankungen in der Produktion ist derzeit noch kein geeignetes und zuverlässiges Energiespeichersystem vorhanden. Neue Speichersysteme sollen Produktions- und Verbrauchsspitzen ausgleichen und somit temporäre Netzbelastungen bzw. Überlastungen vermeiden.

Im Rahmen des Projekts wurden Hybridkondensatoren als hocheffiziente Energiespeicher in Richtung Anwendungstauglichkeit kombiniert mit umweltverträglicher Herstellung weiterentwickelt. Hybridkondensatoren speichern wie elektrochemische Doppelschichtkondensatoren Energie durch die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Zusätzlich können sie, analog zu Lithium-Ionen-Batterien, eine größere Energiemenge durch die Einlagerung von Lithium-Ionen in ein Aktivmaterial aufnehmen. Durch diese Kombination beider Speichermechanismen können Systeme mit hoher und maßgeschneiderter Energie- und Leistungsdichte realisiert werden. Die guten Eigenschaften von Kondensatoren hinsichtlich Lebensdauer, Effizienz und Zuverlässigkeit sollten dabei erhalten bleiben.

Zu Beginn des Projekts wurde das elektrochemische Messsystem festgelegt. Für den Bau elektrochemischer Zellen wurden acht verschiedene kommerzielle Separatoren bezüglich ihrer Eignung in Hybridkondensatoren getestet. Die Unterschiede zwischen den Separatoren stellten sich hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften als relativ gering heraus und lagen im Bereich des Messfehlers der verwendeten Messzellen. Der Messzelltyp selbst hatte einen großen Einfluss auf die Qualität und Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Nach elektrochemischen Untersuchungen wurden Celgard 2325 als der mit 25 µm dünnste Separator und die Messzelle der Firma EI-Cell für den Zellbau als Standard-Elemente ausgewählt. So wurden sehr kurze Diffusionswege für die Ionen realisiert und zusätzlich Zellvolumen eingespart. Dies bietet den Vorteil kompakter und leichter Zellen.

Im nächsten Schritt wurde ein geeigneter Aktivkohlenstoff ausgewählt und mit Batterieaktivmaterial beschichtet. Aktivkohlenstoffe zeichnen sich durch eine hohe Porosität mit nanometergroßen Poren aus. Ein kommerzieller Aktivkohlenstoff (Kuraray YP-50F) wurde mit einem  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und  $\text{LiFePO}_4$ -Sol umgesetzt. Dabei entstanden nanoskalige Partikelmischungen. Die Mikrostruktur der synthetisierten Aktivmaterialien wurde mit Hilfe verschiedener analytischer Methoden (u. a. XRD, REM, BET) charakterisiert. Unabhängig von den Synthesebedingungen bildete sich immer  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  bzw.  $\text{LiFePO}_4$ , dieses lag jedoch in verschiedenen Morphologien (Partikel, Schichtstrukturen) vor. Durch gezielte Änderung der Syntheseparameter konnte eine gleichmäßige Beschichtung erzielt werden. An den synthetisierten Aktivmaterialien wurden elektrochemische Messungen durchgeführt, d. h. sie wurden galvanostatisch zyklisiert. **Für die Anode konnte gezeigt werden, dass die  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Beschichtung die Leistung des Hybridkondensators um den Faktor 2 verbessert.** Bei der  $\text{LiFePO}_4$ -beschichteten Kathode konnte ein vergleichbarer Effekt nicht beobachtet werden. Mit elektrochemischen Messmethoden wurde daher überprüft, in wie weit eine thermische Aktivierung der Oberfläche des Aktivkohlenstoffs vor der Synthese oder die thermische Nachbehandlung des  $\text{LiFePO}_4$ -beschichteten Kohlenstoff die Beschichtungsqualität und somit die elektrochemische Leistung verbessert. Dazu wurden die Kohlenstoffchargen entweder vor der Hydrothermalsynthese bei verschiedenen Temperaturen an Luft thermisch (275, 300, 325°C) vorbehandelt oder der mit  $\text{LiFePO}_4$  beschichtete unbehandelte Kohlenstoff wurde nach der Syn-

these als Pulver in Argon Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (300, 400, 500, 600°C) nachbehandelt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine thermische Nachbehandlung bei höheren Temperaturen die elektrochemische Leistung von LiFePO<sub>4</sub>-beschichtetem Aktivkohlenstoff deutlich verbessert.

# 1 Einleitung und Motivation

Hybridkondensatoren haben im Vergleich zu herkömmlichen Batterien den Vorteil, dass sie sehr schnell geladen und entladen werden können. Zudem zeichnen sie sich durch eine hohe Zyklenfestigkeit und eine höhere Leistungsdichte im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien aus. Die derzeitige Schwäche der Hybridkondensatoren liegt vor allem in ihrer geringen Energiedichte.<sup>[1]</sup>

Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien (LiB) oder elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (EDSK) bestehen typischerweise aus dem Aktivmaterial, Leitadditiven, einem Polymerbinder und dem Stromableiter. Die eigentlichen Vorgänge zur Energiespeicherung finden am Aktivmaterial statt.

Im Fall der Lithium-Ionen-Batterien werden Lithium-Ionen in der Elektrode reversibel in die Gitterstruktur des Aktivmaterials interkaliert bzw. deinterkaliert. Diese Vorgänge laufen sehr langsam und nicht immer vollständig reversibel ab. Auch die damit verbundenen volumetrischen Expansionen und Kontraktionen des Aktivmaterials führen dazu, dass die Anzahl der möglichen Lade- und Entladevorgänge sowie die Lebensdauer begrenzt ist. Während Lithium-Ionen-Batterien über längere Zeit hohe Energiedichten zur Verfügung stellen, ist ihre Leistungsdichte deutlich niedriger als bei elektrochemischen Doppelschicht-Kondensatoren.

Bei den elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren findet die Ladungsspeicherung elektrostatisch an der Oberfläche des Aktivmaterials statt. Diese Speichervorgänge laufen im Vergleich zur Lithium-Ionen-Batterie deutlich schneller ab. Die Oberfläche des Aktivmaterials sollte hierfür möglichst hoch sein ( $> 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Außerdem muss das Aktivmaterial eine geeignete Porenstruktur aufweisen, die für die jeweiligen Kationen und Anionen des Elektrolyten zugänglich ist. Um die notwendigen mechanischen, chemischen und elektrochemischen Stabilitäten zu erreichen, werden heute überwiegend Aktivkohlenstoffe als Aktivmaterialien eingesetzt. Da die Ladung elektrostatisch an der Oberfläche gespeichert wird und damit keine volumetrischen Expansionen und Kontraktionen des Aktivmaterials verbunden sind, ist die Anzahl der möglichen Lade- und Entladevorgänge und damit auch die Lebensdauer deutlich höher als im Fall der Lithium-Ionen-Batterien. Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren stellen deshalb als Kurzzeitzwischenpeicher hohe Leistungsdichten zur Verfügung, während sie im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien nur geringe Energiedichten aufweisen.

Zur Kombination hoher Energie- und Leistungsdichte bietet sich das in diesem Projekt verfolgte hybride Konzept aus Lithium-Ionen-Batterie und elektrochemischem Doppelschicht-Kondensatoren an, welches die Vorteile der Lithiumionenbatterie (hohe Energiedichte) und dem elektrochemischen Doppelschichtkondensator (schnelle Lade- und Entladevorgänge, hohe Zyklenfestigkeit, hohe Leistungsdichte) in sich vereinigt.

## 2 Übersicht: Energiespeicher und Stand der Technik

### 2.1 Einführung – Energiespeicher

Den neuen Anforderungen an ein Energiespeichersystem können Batterien und Doppelschichtkondensatoren alleine nicht mehr gerecht werden. Sowohl Batterien als auch Kondensatoren besitzen einen bestimmten Mechanismus zur Ladungsspeicherung. Jeder dieser Mechanismen hat seine Vor- und Nachteile.

In Lithium-Ionen-Batterien wird die Energie gespeichert, indem Lithium-Ionen in der Elektrode reversibel in die Gitterstruktur des Aktivmaterials interkalieren bzw. deinterkalieren. Diese Vorgänge laufen sehr langsam und nicht immer vollständig reversibel ab. Das führt dazu, dass die Anzahl der möglichen Lade- und Entladevorgänge begrenzt ist. Während Lithium-Ionen-Batterien über längere Zeit hohe Energiedichten zur Verfügung stellen, ist ihre Leistungsdichte deutlich niedriger als im Fall der elektrochemischen Doppelschicht-Kondensatoren.

In Doppelschicht-Kondensatoren laufen die Speichervorgänge – Ladungsspeicherung erfolgt elektrostatisch an der Oberfläche des Aktivmaterials – im Vergleich zur Lithiumionenbatterie deutlich schneller ab. Dabei sind die Größe der Oberfläche und die Porenstruktur entscheidende Einflussgrößen des Aktivmaterials. Da die Ladung elektrostatisch an der Oberfläche gespeichert wird und damit keine volumetrischen Expansionen und Kontraktionen des Aktivmaterials verbunden sind, ist die Anzahl der möglichen Lade- und Entladevorgänge und damit auch die Lebensdauer deutlich höher als im Fall der Lithiumionenbatterien. Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren bieten deshalb als Kurzzeitzwischenpeicher hohe Leistungsdichten, haben jedoch nur geringe Energiedichten.

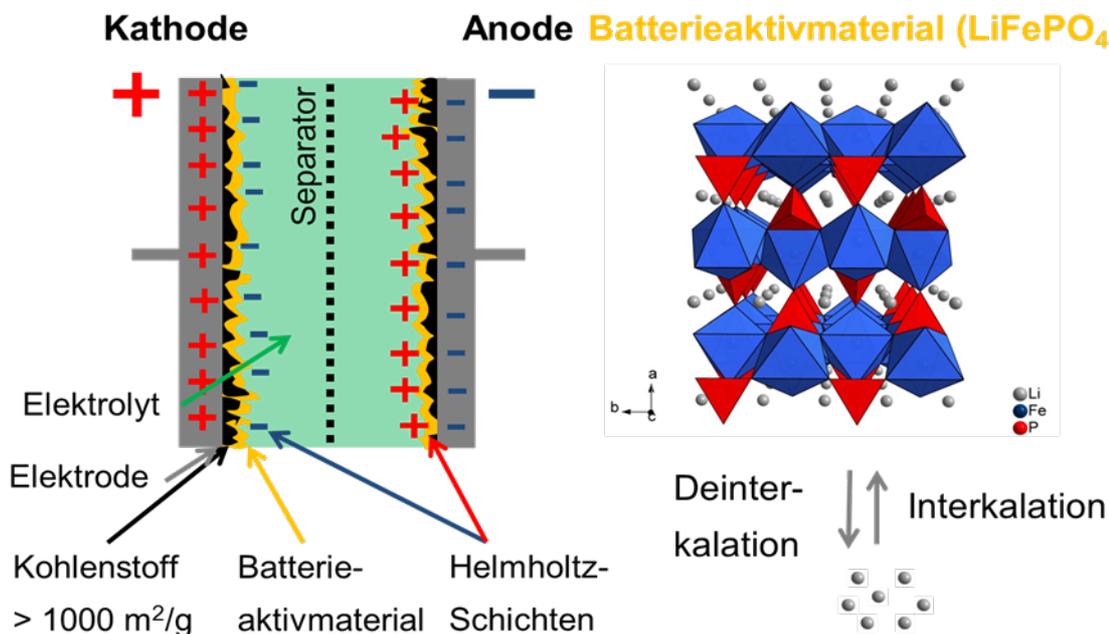
In einem Hybridkondensator werden die beiden Mechanismen zur Energiespeicherung kombiniert. Dadurch lassen sich neue Energiespeicher realisieren, in denen schnelle Lade- und Entladefähigkeit (Doppelschichtkondensator) mit einer vergleichsweise hohen Energiedichte (Batterie) gekoppelt werden.

Um einen Hybridkondensator zu konstruieren, ist es notwendig das Aktivmaterial aus Doppelschichtkondensatoren mit dem Aktivmaterial aus Batterien zu kombinieren. In Doppelschichtkondensatoren werden dazu hauptsächlich Aktivkohlenstoffe mit großen spezifischen Oberflächen ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) als Aktivmaterialien eingesetzt. In Batterien kommen Aktivmaterialien zum Einsatz, in die Lithium-Ionen interkalieren bzw. deinterkalieren können, z. B.  $\text{LiFePO}_4$  / Graphit.

Um Aktivmaterialien zu kombinieren, gibt es verschiedene Möglichkeiten: Realisiert wurde in diesem Projekt eine Beschichtung des Aktivkohlenstoffs mit  $\text{LiFePO}_4$ , was durch die höhere aktive Oberfläche Vorteile gegenüber einer reinen Partikelmischungen aus Aktivkohlenstoff und  $\text{LiFePO}_4$  bietet. Wichtig ist dabei vor allem, dass das "langsame" Batterieaktivmaterial nanostrukturiert vorliegt. Dadurch entstehen eine große Oberfläche und kurze Diffusionswege, die das Material dann doch zur schnellen Energiespeicherung befähigen.

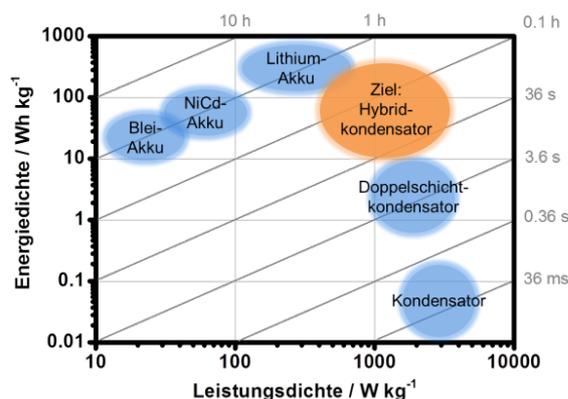
In Abbildung 1 ist ein schematischer Aufbau eines Hybridkondensators dargestellt. Er besteht aus zwei metallischen Elektroden (Anode und Kathode), die mit dem jeweiligen Aktivmaterial beschichtet sind. Das Aktivmaterial, welches auf Kathode und Anode unterschiedlich beschaffen sein kann, besteht hier aus einem Aktivkohlenstoff, der mit Batterieaktivmaterial überzogen ist. Der Bereich zwischen den Elektroden ist mit einem organischen Elektrolyten gefüllt, in dem ein Lithium-Ionen-haltiges Leitsalz gelöst ist. Die Ionen im Leitsalz sorgen für eine gute Leitfähigkeit und ermöglichen zum einen die Ausbildung von Helmholtz-Doppelschichten auf den Elektroden (Doppelschichtkondensator). Zum zweiten können die Lithium-Ionen in das Batterieaktivmaterial interkalieren (Li-Ionen-Batterie), wie es rechts in der Abbildung dargestellt ist, und so über chemische Reaktionen große Energiemengen speichern.

Der Separator befindet sich als letztes wichtiges Element zwischen den Elektroden und muss verhindern, dass diese in Kontakt zueinander kommen. Ansonsten würde ein Kurzschluss entstehen und die gespeicherte Energie innerhalb der Zelle als Wärme freisetzt. Während der Separator eine effektive Trennung der Elektroden gewährleisten muss, darf er aber den Ionen, die zwischen den Elektroden wandern müssen, keinen größeren Widerstand bieten. Außerdem muss der Separator temperaturstabil, möglichst dünn und leicht sein.



**Abbildung 1:** Schematischer Aufbau eines Hybridkondensators (links).  $\text{LiFePO}_4$  als Beispiel für ein Batterieaktivmaterial, in das Li-Ionen interkalieren bzw. deinterkalieren (rechts).<sup>[2]</sup>

In Abbildung 2 sind verschiedene Energiespeichersysteme zu sehen. Batteriesysteme, wie Blei-Batterie, NiCd-Batterie oder Lithium-Ionen-Batterie besitzen große Energiedichten, während Kondensatoren und Doppelschichtkondensatoren hingegen hohe Leistungsdichten aufweisen.



**Abbildung 2:** Ragone-Diagramm. Bekannte Energiespeicher sind blau, das mit dem Hybridkondensator angestrebte Ziel ist in orange gekennzeichnet.

Ziel dieses Projekts war es, durch die Entwicklung von Hybridkondensatoren die Lücke zwischen Akkumulatoren (hohe Energiedichte; niedrige Leistungsdichte) und Kondensatoren (niedrige Energiedichte; hohe Leistungsdichte) zu schließen. Darüber hinaus sollte ein neuer Hybridkondensator idealerweise für eine entsprechende Anwendung maßgeschneidert sein und eine angepasste Energie- und Leistungsdichte besitzen.

## 2.2 Stand des Wissens und der Technik

Maßgeschneiderte und in ihren Eigenschaften optimierte Aktivmaterialien sind der Schlüssel für die Entwicklung von hocheffizienten Energiespeichern mit verbesserten Energie- und Leistungsdichten sowie größerer Stabilität. Dabei werden im Aktivmaterial Batteriematerialien und Aktivkohlenstoffe miteinander kombiniert. Im Idealfall kann die durch die Poren bedingte hohe Oberfläche des Aktivkohlenstoffs vollständig zur Ladungsspeicherung ausgenutzt werden, so dass insgesamt bei gleichzeitig hoher Energiedichte auch eine höhere Leistungsdichte realisiert wird.

In Kombination mit nanoskaligen LiB-Aktivmaterialien, die kürzere Diffusionswege für Lithium-Kationen und ein damit schnelleres Ladeverhalten aufweisen, können durch die Kombination mit EDSK-Aktivmaterialien die Ladezeiten noch weiter verkürzt werden. Dies soll durch Materialien wie  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  und  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Co, Mn, V, Cr}$ ) erreicht werden, die als nanometerdicke Beschichtungen auf den hochporösen Aktivkohlenstoffen zur Anwendung kommen. Olivine wie  $\text{LiFePO}_4$  sind vielversprechende Kathodenmaterialien. Sie sind kostengünstig, relativ stabil, sicher, umweltfreundlich und haben relativ hohe Ladungsdichten von ca. 170 mAh/g (theoretische Kapazität). Durch Dotierungen, z. B. mit Alkali- und Erdalkalimetallen, kann die elektrochemische Leistung zusätzlich verbessert werden.<sup>[3]</sup> Ouyang et al.<sup>[4]</sup> haben Kalkulationen an reinem und Na dotierten  $\text{LiFePO}_4$  durchgeführt. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass nicht nur die elektronische Leitfähigkeit durch die Na-Dotierung verbessert wird, sondern auch die Ionentransporteigenschaften innerhalb des Aktivmaterials verbessert werden.<sup>[5]</sup> Durch Dotierung von  $\text{LiMnPO}_4$  mit Cu,  $\text{Li}_{0,98}\text{Cu}_{0,01}\text{MnPO}_4/\text{C}$  wird die elektrochemische Leistung und auch die Zyklenfestigkeit gegenüber dem undotierten  $\text{LiMnPO}_4$  weiter verbessert.<sup>[6]</sup>

Durch den Einsatz von Aktivkohlenstoffen mit dotierten Batteriematerialien sollen neue Hybridspeichersysteme mit deutlich höheren Leitungsdichten und gleichzeitig höherer Energiedichte realisiert werden können.

Bei der wirtschaftlichen Umsetzung dieser Lösung muss der Herstellungsprozess heutiger EDSK nicht umgestellt werden, da hier durch den Einsatz der Nanotechnologie nur die Aktivkohle modifiziert wird.

## 3 Materialauswahl und Charakterisierungsmethoden

### 3.1 Synthese von Aktivmaterialien

In dieser Arbeit wurden kommerziell verfügbare Aktivkohlenstoffe bezüglich ihrer Eignung für die Beschichtung mit LiB-Materialien und dem Einsatz in Hybridkondensatoren untersucht. Ein gebräuchlicher Aktivkohlenstoff für EDSK ist Kuraray YP-50F, der von Kuraray Chemical Co. Ltd. vertrieben wird und laut Herstellerangaben ([www.kuraraychemical.com](http://www.kuraraychemical.com)) Partikelgrößen von 5 bis 20  $\mu\text{m}$  und eine spezifische Oberfläche von 1500 bis 1800  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweist. Die Porengröße liegt im Bereich von 10 Å (1nm). Für die Beschichtung mit Li-Interkalationsmaterialien sind in diesem Arbeitspaket geeignete Aktivkohlenstoffe ausgewählt worden. Die Auswahlkriterien waren hierfür zum einen die Poren: sie müssen auffüllbar/zugänglich sein, so dass sie für das Beschichtungssol des Li-Interkalationsmaterials, den Elektrolyten und die Li-Kationen zugänglich sind. Dies wird durch Verteilung der Poren, Porenform, -größe und -öffnung beeinflusst.

Zum Zweiten muss die Temperaturstabilität an Luft/Schutzgas gewährleistet sein: In Abhängigkeit von der Syntheserezeptur für das jeweilige Li-Interkalationsmaterial müssen die metallorganischen Vorstufen für Li-Interkalationsmaterialien an Luft oder Schutzgas thermisch behandelt werden. Der Aktivkohlenstoff (vor allem die Poren) müssen diese Prozedur überstehen.

Für die Beschichtung der Aktivkohlenstoffe kamen anorganische LiB-Materialien wie  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{LiMO}_2$  (M = Co, Ni, Mn),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMPO}_4$  (M = Fe, Co, Mn, V, Cr),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , in Form einer dünnen Beschichtungen zum Einsatz. Diese Li-Interkalationsmaterialien müssen eine hohe Kapazität, Energie- und Leistungsdichte ermöglichen. Es musste sichergestellt werden, dass unter den Bedingungen der Hydrothermalsynthese keine chemischen Reaktionen mit den porösen Kohlenstoffmaterialien und später auch nicht mit dem Elektrolyten oder Separator stattfinden.

Im ersten Projektabschnitt wurden die Chemikalien in allen Reaktionen so eingesetzt, wie sie vom Hersteller geliefert wurden. Die Reaktionen wurden in Hochdruckreaktoren der Firma Berghof oder für große Probenmengen von bis zu L/ kg in der Mikrowelle Mars 6 der Firma CEM durchgeführt. Die Mikrowelle Mars 6 (Abbildung 3) der Firma CEM wurde aus Projektmitteln beschafft.



**Abbildung 3:** Mikrowelle *Mars 6* der Firma *CEM*.<sup>[7]</sup>

In den zweiten und dritten Projektabschnitten wurde die Kohlenstoffcharge Kuraray YP-50F vor der Beschichtung mit Batteriematerialien thermisch vorbehandelt und alle Reaktionen wurden in Hochdruckreaktoren der Firma Berghof durchgeführt.

Die Synthesemischung aus Kohlenstoffen und Batterieaktivmaterialien werden in Autoklaven bei 200 °C für 5 Stunden im Ofen erhitzt. Die Beschichtung der Aktivkohlenstoffe findet durch Hydrothermalsynthese statt. Obwohl die Übertragung der Synthese in die Mikrowelle eine bedeutende Verkürzung der Reaktionszeit liefert (15 Minuten anstatt 5 Stunden), wurde in den Vorarbeiten beobachtet, dass dadurch nur wenige, dafür aber sehr viel größere Partikel als bei der herkömmlichen Synthese entstehen. Ziel des Projekts ist jedoch die Beschichtungen zu homogenisieren und diese in die poröse Kohlenstoffstruktur einzulagern. Daher stellte es sich als sinnvoller heraus, die Beschichtungsbedingungen zuerst in den Autoklaven zu optimieren und danach diese auf die Mikrowelle zu übertragen.



**Abbildung 4:** Autoklaven<sup>[8]</sup>

Nach der Hydrothermalsynthese werden die Rohprodukte über Druckfiltration mit Wasser gewaschen und anschließend im Ofen für 1 h bei 110 °C getrocknet.

So wurden aus den ausgewählten Li-Interkalationsmaterialien geeignete chemische Vorstufen synthetisiert und daraus wiederum Beschichtungssole entwickelt. Bei diesen Rezepturen wurde darauf geachtet, später eine kostengünstige technologische Umsetzung zu ermöglichen.

### 3.2 Herstellung von Elektroden

Um Elektroden herzustellen, werden aus dem synthetisierten Aktivmaterial wasserbasierte Elektrodenpasten hergestellt. Die Elektrodenpasten werden mit Hilfe eines Siebdruckers auf einen Stromableiter aus Aluminium gedruckt. Der Stromableiter wird zuvor einer Korona-Behandlung unterzogen, um die Anhaftung des Aktivmaterials zu verbessern. Je nach Paste müssen die Druckparameter optimiert werden, um eine vollständige Bedeckung und gleichmäßige Schichten zu erzeugen.

Direkt nach dem Druck werden die Elektroden im Trockenschrank für 1 Stunde bei 110 °C vorgetrocknet.

### 3.3 Separator

Auf Zellebene sind Lithium-Ionen-Batterien und elektrochemische Doppelschichtkondensatoren ähnlich aufgebaut. Sie bestehen aus einer positiven und einer negativen Elektrode, die über eine elektrolytgetränkte Separatorfolie räumlich voneinander getrennt werden. Für den Hybridkondensator ist der optimale Umsetzungsweg für die Separatorfolie noch nicht eindeutig geklärt, da das Anforderungsprofil insbesondere hinsichtlich chemischer / elektrochemischer Eigenschaften und der maximal zulässigen Porengröße noch nicht hinreichend bekannt ist.

Hier wurden verschiedene kommerzielle Separatoren, z. B. von der Firma Freudenberg und Celgard, bezüglich ihrer Eignung für die Anwendung in einem Hybridkondensator untersucht und getestet wie weiter unten im Detail beschrieben.

### 3.4 Auswahl passender Elektrolyte

Im Rahmen des Projektes wurden geeignete Elektrolytkomponenten für die hergestellten Hybridelektroden identifiziert. Anders als im EDSK mit Kohlenstoffelektroden sollten hier nicht nur Ionen zu einer elektrochemischen Doppelschicht angelagert, sondern es mussten zusätzlich passende Ionen für die redox-chemischen Ein- und Auslagerungsreaktionen zur Verfügung gestellt werden. Hierzu wurden verschiedene Elektrolyte getestet und schließlich einer ausgewählt, der sich so aus den erforderlichen Komponenten, wie z. B. Lösemitteln und Leitsalzen zusammensetzt, dass er optimal den entsprechenden Anforderungen genügt.

Wichtige Kriterien bei der Auswahl der Elektrolytkomponenten waren zunächst physikalische Eigenschaften, wie passende Schmelz- und Siedepunkte, geringer Dampfdruck/geringe Flüchtigkeit, aus Sicherheitsgründen hohe Flammpunkte oder sogar Nichtbrennbarkeit, thermische Stabilität sowie für die Herstellung als auch den Fall der Elektrolytfreisetzung bei ungewünschten Fehlbehandlungen des EDSKs eine möglichst geringe Toxizität.

Zu den (elektro-)chemischen Anforderungen gehörte eine auch für hohe Lade- und Entlade-ströme ausreichende Leitfähigkeit der Ionen, und zwar in einem möglichst hohen Temperaturbereich. Die elektrochemische Stabilität aller Komponenten jeweils auf anodischer und kathodischer Seite ist ein unabdingbares Kriterium für den Einsatz im EDSK.

### 3.5 Zellbau

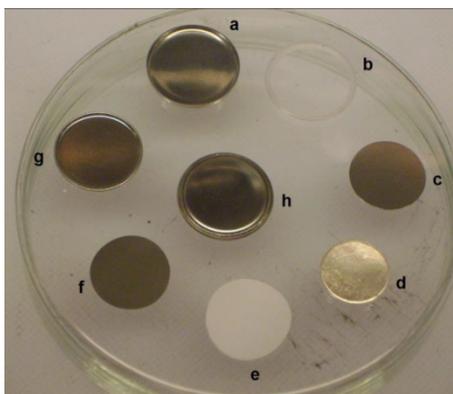
Alle elektrochemischen Untersuchungen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Im ersten Projektabschnitt wurden die Elektroden für 24 Stunden bei 180 °C und vermindertem Druck (ca.  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) ausgeheizt und die temperaturempfindlicheren Separatoren analog für 6 h bei 80 °C getrocknet. Diese Trocknungsbedingungen konnten durch die im Rahmen des Projektes beschafften Pumpen in den Hoch-Vakuumbereich ( $1 \times 10^{-6}$  mbar) erweitert werden. Die weiteren Arbeiten und der Zusammenbau der Messzellen werden unter Argon (Glove-Box) durchgeführt.

Ganz zu Beginn des Projektes wurden Messzellen des Typ Swagelok verwendet. Dieser Zelltyp wurde jedoch wegen mangelhafter Reproduzierbarkeit verworfen. In den ersten und zweiten Projektabschnitten wurden für die elektrochemischen Messungen kommerzielle Messzellen des Typs *ECC Ref* der Firma *EI-Cell* eingesetzt, die aus Projektmitteln finanziert wurden. Eine solche Messzelle ist in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Messzelle *ECC-Ref* der Firma *EI-Cell*.<sup>[9]</sup>

Im dritten Projektabschnitt wurden zusätzlich zu den Messzellen der Firma *EI-Cell*, Knopfzellen verwendet. Die Bestandteile einer Knopfzelle sind in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6:** Bestandteile einer Knopfzelle (a: Boden der Knopfzelle, b: Dichtung, c: Plättchen, d: ausgestanzte Lithium als Gegenelektrode, e: Separator, f: Arbeitselektrode, g: Abstandshalter, h: Deckel der Knopfzelle)

Nach dem ersten Trocknungsschritt werden die Elektroden gewogen, um die Materialmenge auf dem Stromableiter nach dem Siebdrucken zu bestimmen. Danach wird die Schichtdicke aller hergestellten Elektroden gemessen, um die Werte miteinander zu vergleichen. Anschließend werden aus den fertigen Elektroden für den Zellbau mit EI-Cell 18 und mit Knopfzelle 16 mm Kreise ausgestanzt.

In den zweiten und letzten Projektabschnitten wurden die ausgestanzten Elektroden beim Einschleusen in die Glove-Box unter Argon-Atmosphäre für 1 Stunde bei 180 °C und vermindertem Druck (ca.  $5 \times 10^{-2}$  mbar) ausgeheizt. Durch gravimetrische Messungen konnte die Trocknungszeit von 6 Stunden auf 1 Stunde verkürzt werden.

Die hergestellten Elektroden und das Multikomponentensystems Elektrolyt wurde im Zusammenspiel mit diesen Hybridelektroden iterativ optimiert. Da der Elektrolyt in Kontakt mit allen Komponenten steht, ist die Kompatibilität mit den Anoden und Kathodenmaterialien, den Stromableitern und dem Separator sicherzustellen. Dazu wurden Lade- und Entladezyklisierungen an elektrochemischen Messzellen mit Referenzelektroden durchgeführt, die auch Aufschluss über Interaktionen zwischen den Komponenten geben können.

## 3.6 Materialcharakterisierung

Alle eingesetzten Aktivkohlenstoffe, hergestellte Vorstufen, Beschichtungssole, Schichten und Elektroden wurden jeweils mit verschiedenen, unten beschriebenen Methoden charakterisiert.

Die physikalischen und chemischen Analysen der Vorstufen, Beschichtungssole und Schichten wurden – in Bezug auf Stöchiometrie, Phasenzusammensetzung, Viskosität, thermische Analyse, Morphologie der Schicht – wie unten beschrieben mit verschiedenen Methoden durchgeführt. Die elektrochemische Charakterisierung der Elektroden wurde mittels des von Projektmitteln beschafften Potentiostaten/Galvanostaten durchgeführt.

### 3.6.1 Allgemeine Methoden

#### 3.6.1.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Phasenzusammensetzung bzw. Phasenreinheit der synthetisierten Batteriematerialien und der mit diesen Batteriematerialien beschichteten Kohlenstoffen wird integral im gesamten Probenvolumen mittels Pulverdiffraktometrie an einem Gerät Stadi P der Firma Stoe am Lehrstuhl für die chemische Technologie der Materialsynthese untersucht.

#### 3.6.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Da in diesem Projekt aktivierte Kohlenstoffe mit anorganischen Festkörpern hydrothermalsynthetisch beschichtet werden sollen, dient die Aufnahme von Bildern im Rasterelektronenmikroskop der ersten Produktkontrolle der lokalen Verteilung des Aktivmaterials in der Schicht. Außerdem können Partikelgrößen der eingesetzten Aktivkohlenstoffe und der aus der Reaktion stammenden Festkörperpartikel abgeschätzt werden. Die REM Aufnahmen wurden an dem Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde Universitätsklinikum Würzburg mit dem Crossbeam Elektronenmikroskop Zeiss XB 340 gemacht.

### 3.6.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

EDX ist eine Messmethode, in der die Atome in einer Probe durch einen Elektronenstrahl angeregt werden. Diese emittieren dann charakteristische Röntgenstrahlung für das jeweilige Element. Somit können Informationen über die Elementzusammensetzung gesammelt werden. Durch die Kombination der EDX-Detektoren mit einem Rasterelektronenmikroskop können Elementverteilungsbilder aufgenommen werden.<sup>[10]</sup> Die Aufnahmen wurden an dem Lehrstuhl für Funktionswerkstoffe der Medizin und der Zahnheilkunde Universitätsklinikum Würzburg mit dem Crossbeam Elektronenmikroskop Zeiss XB 340 gemacht.

### 3.6.1.4 Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie dient dazu, die thermische Stabilität des jeweiligen Kohlenstoffmaterials zu untersuchen bzw. um in den beschichteten Aktivkohlenstoffen den Anteil an Batteriematerial zu ermitteln.

Die Messungen fanden in dem Gerät „STA 449 C“ der Firma *Netzsch* statt. Standardmessbedingungen sind eine Heizrate von 10K/min über einen Temperaturbereich von 30 °C – 900 °C. Die Probe wird einem Luftstrom aus synthetischer Luft von 20 mL/min ausgesetzt. Ein Argonstrom von 20 mL/min dient zur Gegenkühlung. Die Messung erfolgt in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel mit Deckel.

### 3.6.1.5 Stickstoffsorption

Mit Hilfe der Stickstoffsorption werden die spezifische Oberfläche sowie die Porenverteilung bestimmt. Die Oberfläche hat auf die kapazitive Ladungsspeicherung einen großen Einfluss.<sup>[11]</sup> Weil außerdem Beschichtungen auf Aktivkohlenstoffen verwirklicht werden sollen, ist die Stickstoffsorption sehr hilfreich. Werden am Kohlenstoff vor und nach der Reaktion Stickstoffsorptionsmessungen durchgeführt, können Änderungen in der spezifischen Oberfläche ein Indiz für eine gelungene Beschichtung sein. Gegebenenfalls lassen sich auch Aussagen über die Qualität der Beschichtung treffen. Die Messungen wurden an dem Gerät Autosorb 1 von der Firma Quantachrome durchgeführt.

## 3.6.2 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem aus Projektmitteln beschafften Galvanostaten der Firma *Maccor durchgeführt*, während das Fraunhofer ISC die weitere Infrastruktur zur Verfügung stellte. Die Messungen dienen zur Erstellung von *Ragone-Plots* (Energie gegen Leistungsdichte). So kann z. B. relativ schnell festgestellt werden, wo sich die Zelle im Vergleich zu kommerziellen Energiespeichersystemen befindet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

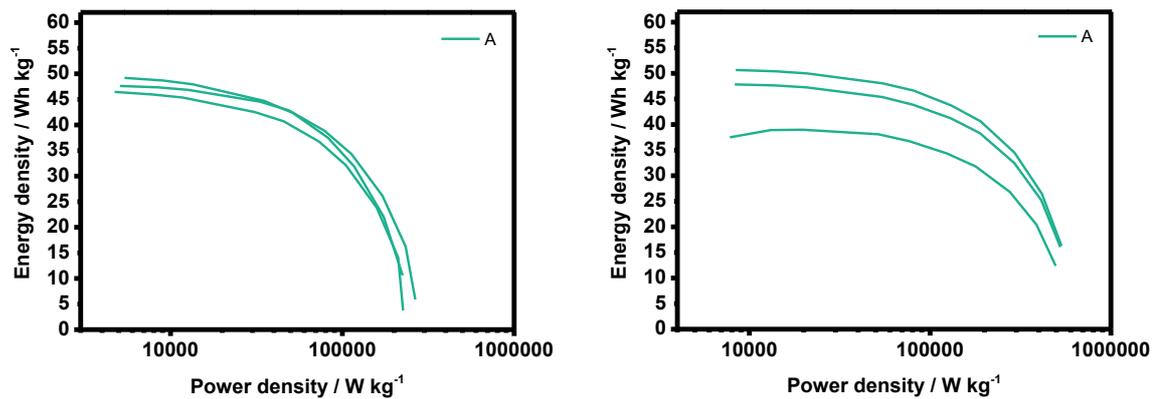
### 4.1 Der Einfluss des Separators auf die Leistung eines Hybridkondensators

Der Separator (vgl. Abbildung 7) trennt die beiden Elektroden elektrisch voneinander. Die Eigenschaft des Separators wird durch seine Dicke, Porosität, Porenverteilung, seine spezifische Oberfläche und seine Benetzbarkeit mit dem jeweiligen Elektrolyten sowie die molare Ionenleitfähigkeit bestimmt.<sup>[12]</sup>

Da in Vorarbeiten<sup>[13]</sup> noch keine systematischen Untersuchungen an kommerziellen Separatoren durchgeführt wurden, war es eine Aufgabe dieses Projekts herauszufinden, ob es Separatoren gibt, die besser geeignet sind als der bisher verwendete Separator FS2190 der Firma Freudenberg. Für den Einsatz in Hybridkondensatoren hat der Separator die Aufgabe, die beiden Elektroden elektrisch voneinander zu isolieren. Gleichzeitig muss er so dünn wie möglich sein, damit der Innenwiderstand möglichst gering ist und eine hohe Packungsdichte erzielt werden kann. Er muss für die solvatisierten Elektrolytionen durchlässig sein und den Ladungstransport bei der Auf- und Entladung des Hybridkondensators ermöglichen.

Um den Einfluss des Separators zu untersuchen wurde folgender Zellaufbau verwendet:

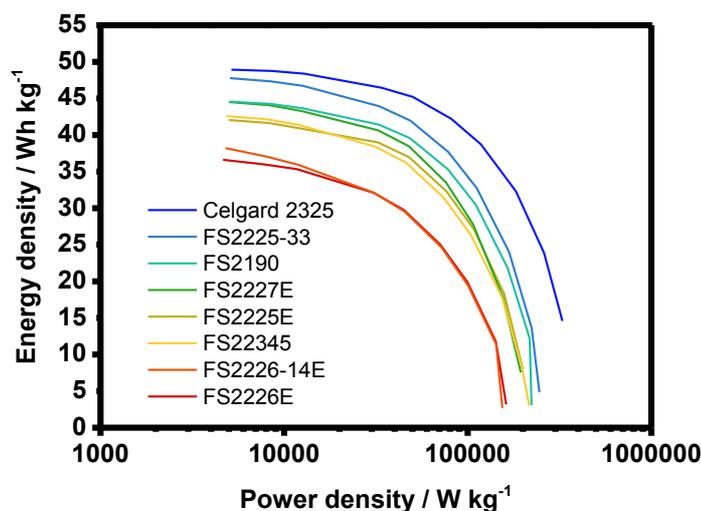
Anode:	Aktivkohlenstoff/Leitruß/Binder
Elektrolyt:	CB10 (1M Tetraethylammonium Tetrafluoroborat in Acetonitril)
Separator:	variierend
Kathode:	Aktivkohlenstoff/Leitruß/Binder
Messzelle:	EI-Cell / (Swagelok)



**Abbildung 7:** Exemplarisch ist der *Ragone-Plot* einer Messzelle mit dem Separator **A** dargestellt. Die gleiche Messung wurde links in einer EI-Cell und rechts in einer Swagelok-Zelle durchgeführt.

In Abbildung 7 ist exemplarisch ein Ragone-Plot von einer Messzelle mit dem Separator A dargestellt. Der Separator wurde dreimal vermessen. Der linke Ragone-Plot zeigt die Messung in einer EI-Cell der rechte Plot zeigt das Ergebnis der Messungen mit einer Swagelok-Zelle. Die Ergebnisse der Einzelmessungen liegen im Falle der EI-Cell deutlich näher zusammen. Das heißt, der Fehler der Messung ist kleiner als bei der Messung mit der Swagelok-Zelle. Dies liegt vermutlich an den Zellen und der Präparation der Zellen, die im Falle der EI-Cell deutlich einfacher ist. So können die Elektroden und Separatoren in den EI-Cells leichter positioniert werden, Kurzschlüsse werden vermieden. Außerdem sind die EI-Cells besser abgedichtet und ein Verdampfen des Elektrolyten tritt nur selten auf. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Messungen in diesem Projekt nur noch in EI-Cells durchgeführt.

In Abbildung 8 sind die Ragone-Plots von acht verschiedenen Separatoren dargestellt. Bei der Interpretation der Ergebnisse muss darauf geachtet werden, dass es sich jeweils um drei Einzelmessungen handelt, d. h. es wurden je drei Zellen gebaut und vermessen. So konnte festgestellt werden, dass der Mittelwert einen Fehler in der Energiedichte von ca.  $\pm 5 \text{ Wh kg}^{-1}$  und in der Leistungsdichte von ca.  $\pm 30000 \text{ W kg}^{-1}$  haben muss. Das bedeutet nun, dass die Reihenfolge in Abbildung 8 nicht unbedingt richtig ist. Der Fehler ist somit größer als der gemessene Unterschied zwischen den Separatoren. Dennoch ist es relativ wahrscheinlich, dass der Celgard 2325 bessere Eigenschaften für das Testsystem hat als z. B. der FS2226E. Bezüglich der Materialeigenschaften (siehe Tabelle 1) ist er der dünnste Separator und sollte somit auch eine hohe Packungsdichte ermöglichen. Aus diesem Grund werden alle weiteren Untersuchungen mit dem Celgard 2325 durchgeführt.



**Abbildung 8:** Ragone-Plots von verschiedenen Separatoren der Firmen Freudenberg (FS) und der Firma Celgard (Celgard). Aufgetragen ist jeweils der Mittelwert aus 3 Einzelmessungen.

**Tabelle 1:** Eigenschaften der untersuchten Separatoren. Die Werte wurden aus dem jeweiligen Produktdatenblatt entnommen.

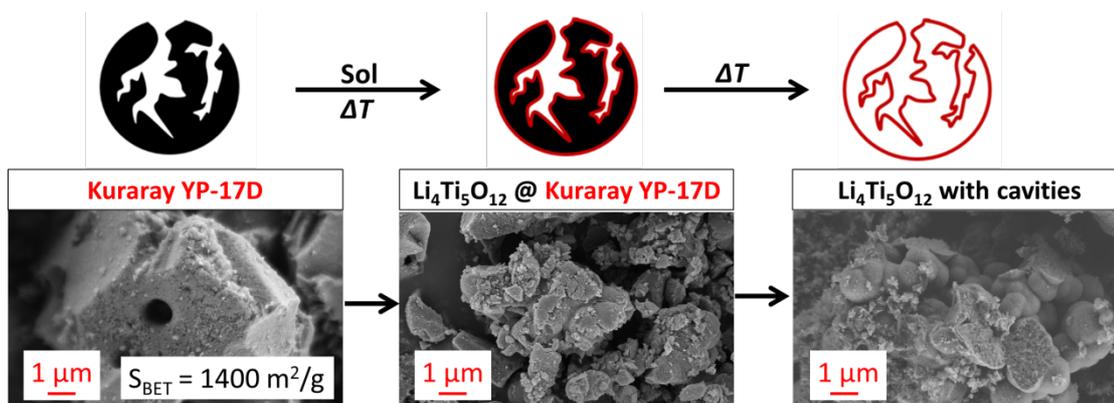
Separator	Celgard 2325	FS2225-33	FS2190	FS2227E	FS2225E	FS22345	FS2226-14E	FS2226E
<b>Eigenschaft</b>								
<b>Material</b>	PP/PE/PP	PO	PP	PO / F <sub>2</sub>	PO / F <sub>2</sub>	Polyester	PO / F <sub>2</sub>	PO / F <sub>2</sub>
<b>Gewicht / g m<sup>-1</sup></b>	10	50	43	67	50	45	60	60
<b>Dicke / μm</b>	25	330	230	215	150	390	140	180
<b>Porenvolumen / %</b>	39	84	88	66	65	92	55	65

## 4.2 Charakterisierung der synthetisierten Aktivmaterialien

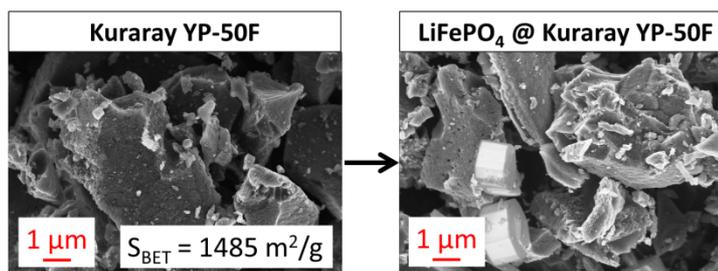
### 4.2.1 Reproduktion des Ausgangssystems

In den Vorarbeiten zu diesem Projekt wurde ein Aktivkohlenstoff der Firma *Kuraray* der Charge *YP-17D* beschichtet. Diese Charge war jedoch zu Projektbeginn nicht mehr verfügbar. Für die hier durchgeführten Beschichtungen wurde deswegen eine neue Charge mit der Bezeichnung *YP-50F bezogen*, die laut Hersteller identische Eigenschaften, wie die Charge *YP 17D* aufweisen soll.<sup>[14]</sup> Ob sich die Ergebnisse aus der Charge *YP-17D* auf die neue Charge *YP-50F* direkt übertragen lässt, wurde in dem ersten Projektabschnitt untersucht.

In Abbildung 9 sind REM-Aufnahmen der Charge *Kuraray YP-17D* dargestellt (links). Diese wurde mit  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  beschichtet, Verhältnis von Kohlenstoff :  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  = 90 : 10 (Mitte). Eine erfolgreiche Beschichtung wurde nachgewiesen, indem der Kohlenstoff langsam unter Luftzufuhr ausgebrannt wurde (rechts). Dabei bleibt ein poröses Gerüst aus  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  zurück.



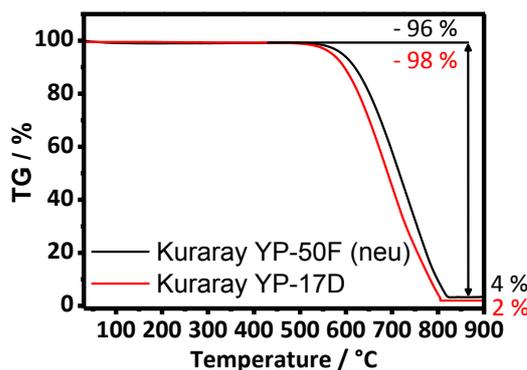
**Abbildung 9:** Beschichtung des Aktivkohlenstoffs *YP-17D* der Firma *Kuraray* mit  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  und Nachweis der Beschichtung durch Verbrennung des Kohlenstoffs. Schematisches Vorgehen (oben), REM-Bilder (unten).



**Abbildung 10:** Beschichtungsversuch des Aktivkohlenstoffs *Kuraray YP-50F* mit  $\text{LiFePO}_4$ . Links der Kohlenstoff vor, rechts nach der Reaktion.

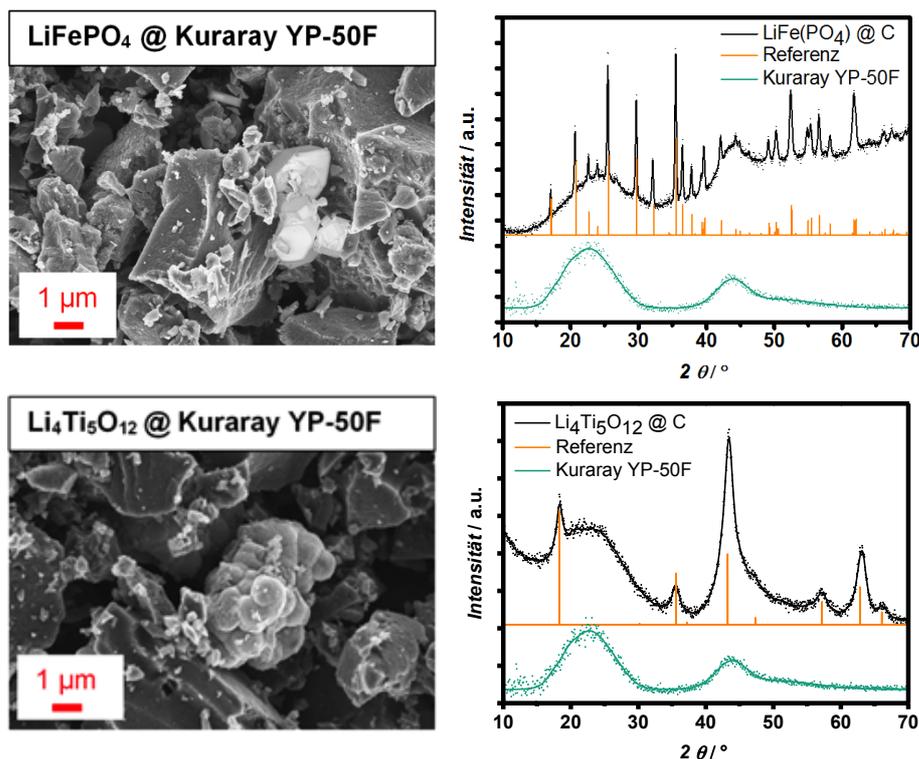
In Abbildung 10 sind zwei REM-Aufnahmen zu sehen. Links ist der unbeschichtete Kohlenstoff, rechts ist der *Kuraray YP-50F* nach der Beschichtung mit  $\text{LiFePO}_4$ -Sol abgebildet. Im rechten REM-Bild sind die helleren  $\text{LiFePO}_4$ -Kristalle zu erkennen. Dass zusätzlich eine Beschichtung auf dem Kohlenstoff ist, kann durch die REM-Aufnahmen nicht nachgewiesen werden. Hierzu müssten weitere Untersuchungen angestellt werden, z. B. mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Der Nachweis über Ausbrennversuche funktioniert hier nicht, da bereits  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel vorliegen.

An den beiden Kohlenstoff-Chargen wurde eine thermogravimetrische Messung (TG) durchgeführt. Das Messergebnis ist in Abbildung 11 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der *Kuraray YP-50F* 4 statt 2 % Verbrennungsrückstände aufweist und erst bei ca. 17 °C höherer Temperatur verbrennt als der *Kuraray YP-17D*. Daraus lässt sich schließen, dass die neue Charge mehr Verunreinigungen und vermutlich weniger funktionelle Oberflächengruppen aufweist. Ein weiterer Unterschied der beiden Chargen liegt in der BET-Oberfläche (Vergleich von Abbildungen 9 und 10). Diese ist für die neue Charge leicht erhöht, was für unsere Anwendung jedoch prinzipiell vorteilhaft sein sollte.



**Abbildung 11:** Abbaukurven (TG) von *Kuraray YP-50F* und *Kuraray YP-17D* im Vergleich.

In einem weiteren Schritt wurde der neue *Kuraray YP-50F* mit  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  hydrothermalsynthetisch, im Verhältnis Kohlenstoff : Batterieaktivmaterial = 90 : 10, umgesetzt. Diese beiden Produkte dienen als Aktivmaterialien für das Ausgangssystem. In Abbildung 12 sind je eine REM-Aufnahme und ein XRD vom *Kuraray YP-50F* nach der Reaktion mit  $\text{LiFePO}_4$  und  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  dargestellt. Die XRDs (schwarz) und die entsprechenden Referenzdaten (orange) zeigen, dass sich tatsächlich während der Reaktion phasenreines  $\text{LiFePO}_4$  bzw.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  gebildet haben. Die Röntgendiffraktogramme sind von denen des amorphen Kohlenstoffs überlagert, wie beim Vergleich mit dem Röntgendiffraktogramm des reinen *Kurarays YP-50F* (grün) ersichtlich wird. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass sowohl  $\text{LiFePO}_4$  als auch  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in großen Partikeln (2-4  $\mu\text{m}$ ) vorliegen.

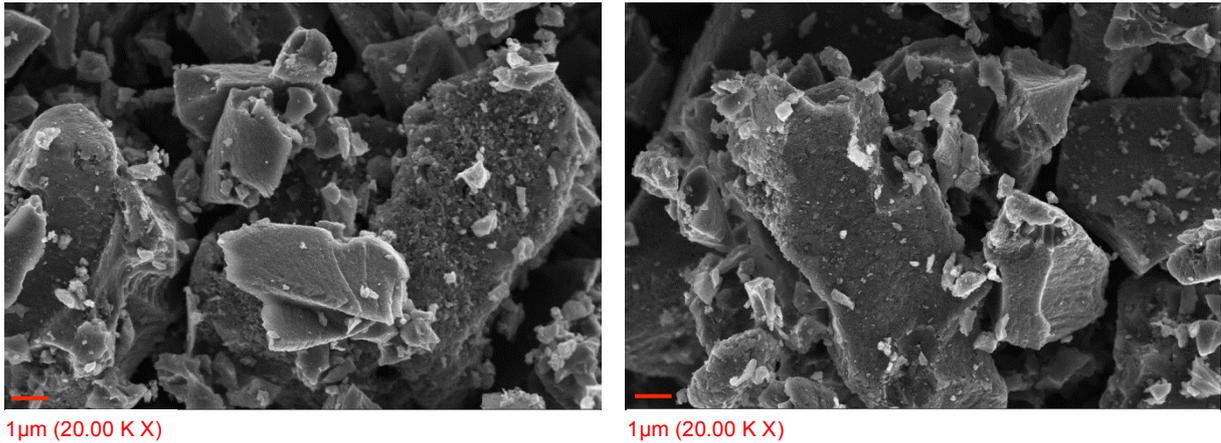


**Abbildung 12:** REM-Aufnahmen (links) und XRD (rechts) von  $\text{LiFePO}_4$  auf Kuraray YP-50F (oben) und von  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  auf Kuraray YP-50F (unten). Die Referenzen sind in orange und das reine Kuraray ist in grün dargestellt.

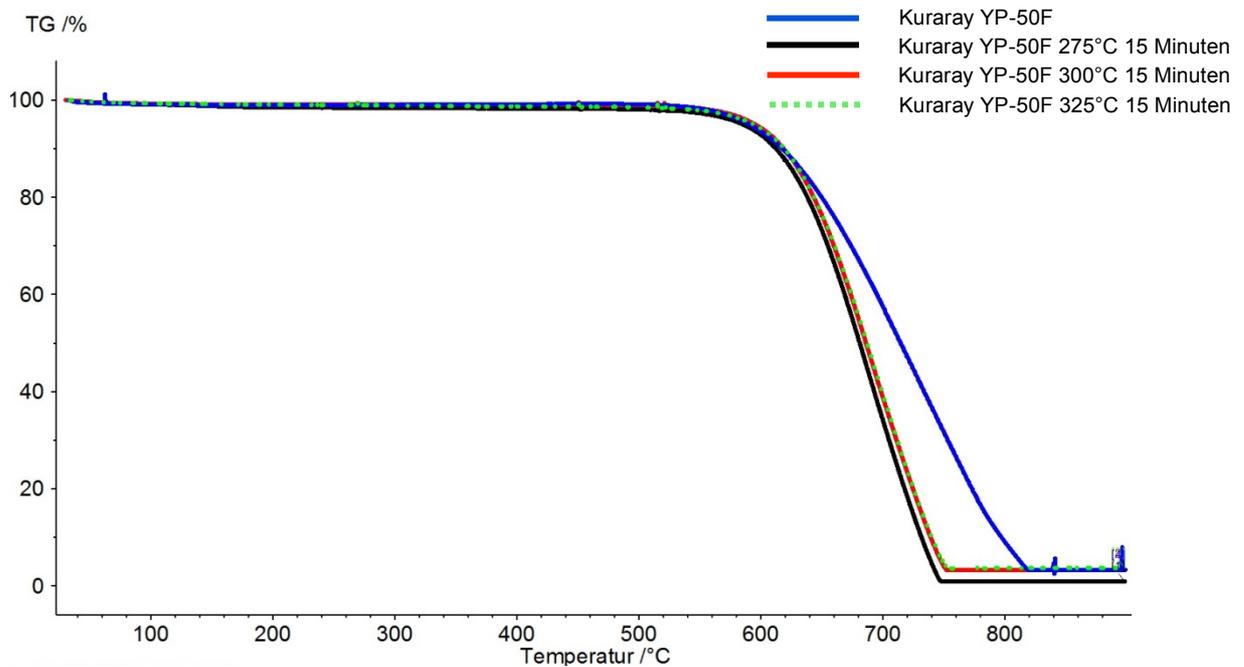
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es einige Unterschiede in Temperaturstabilität, Reinheitsgrad und BET-Oberfläche zwischen den beiden Kohlenstoff-Chargen gibt. Diese reichen aus, um weniger eine Beschichtung auf dem Kohlenstoff als lose Feststoffpartikel aus Batterieaktivmaterial (z. B.  $\text{LiFePO}_4$ ) entstehen zu lassen. Ob die Aktivmaterialien  $\text{LiFePO}_4 @ \text{Kuraray YP-50F}$  und  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} @ \text{Kuraray YP-50F}$  die gleichen elektrochemischen Kenndaten bzw. Trends zeigen, wie mit der alten Charge YP-17D wird in Kap. 4.3 dargestellt.

#### 4.2.2 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Aktivkohlenstoffe

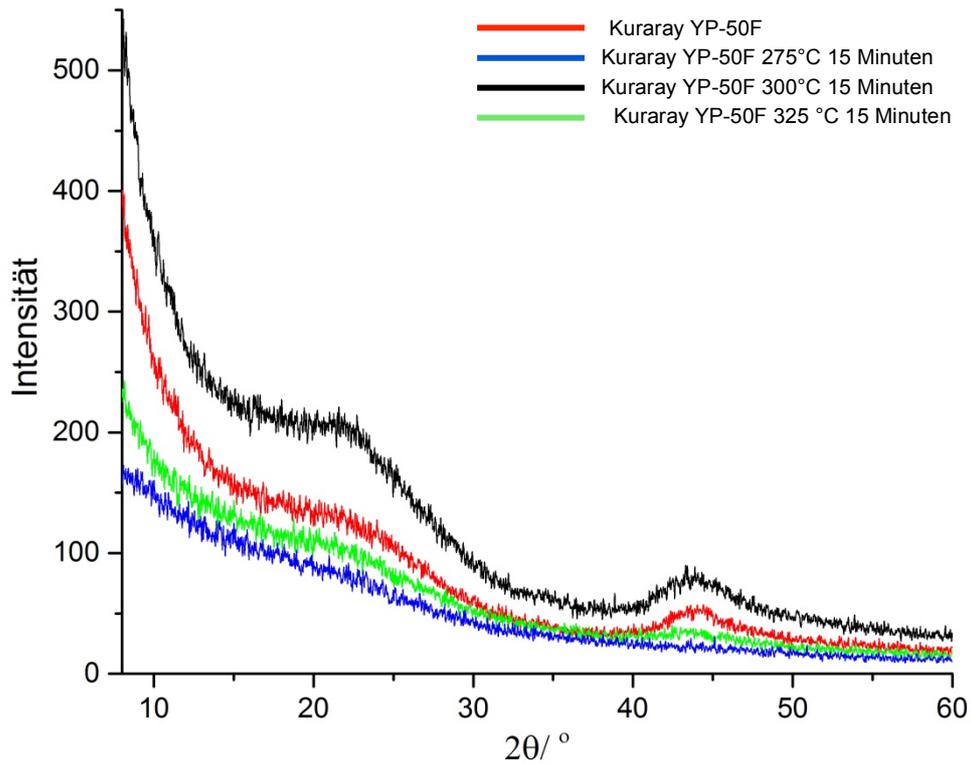
Abbildung 13 zeigt REM Aufnahmen von unbehandelten (links) und an Luft thermisch vorbehandelten (rechts) Aktivkohlenstoffen. Es liegen keine erkennbaren Unterschiede in der Morphologie vor. Ein ähnliches Ergebnis wird auch im Diffraktogramm beobachtet. So sehen die Diffraktogramme in Abbildung 15 sehr ähnlich aus, obwohl die Aktivkohlenstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen vorbehandelt wurden. Es ist bekannt, dass Kuraray YP-50F bis 500 °C stabil ist, was auch durch unsere TG Messungen bestätigt wurde. Diese Messungen zeigen, dass der Kohlenstoff sich durch unterschiedliche Temperaturbehandlungen strukturell (thermisch und morphologisch) nur sehr wenig ändert. (vgl. Abbildung 14)



**Abbildung 13:** REM Aufnahmen von unbehandeltem Kohlenstoff Kuraray YP-50F (links) und thermisch vorbehandeltem Kohlenstoff: 15 Minuten an Luft bei 300°C (rechts).

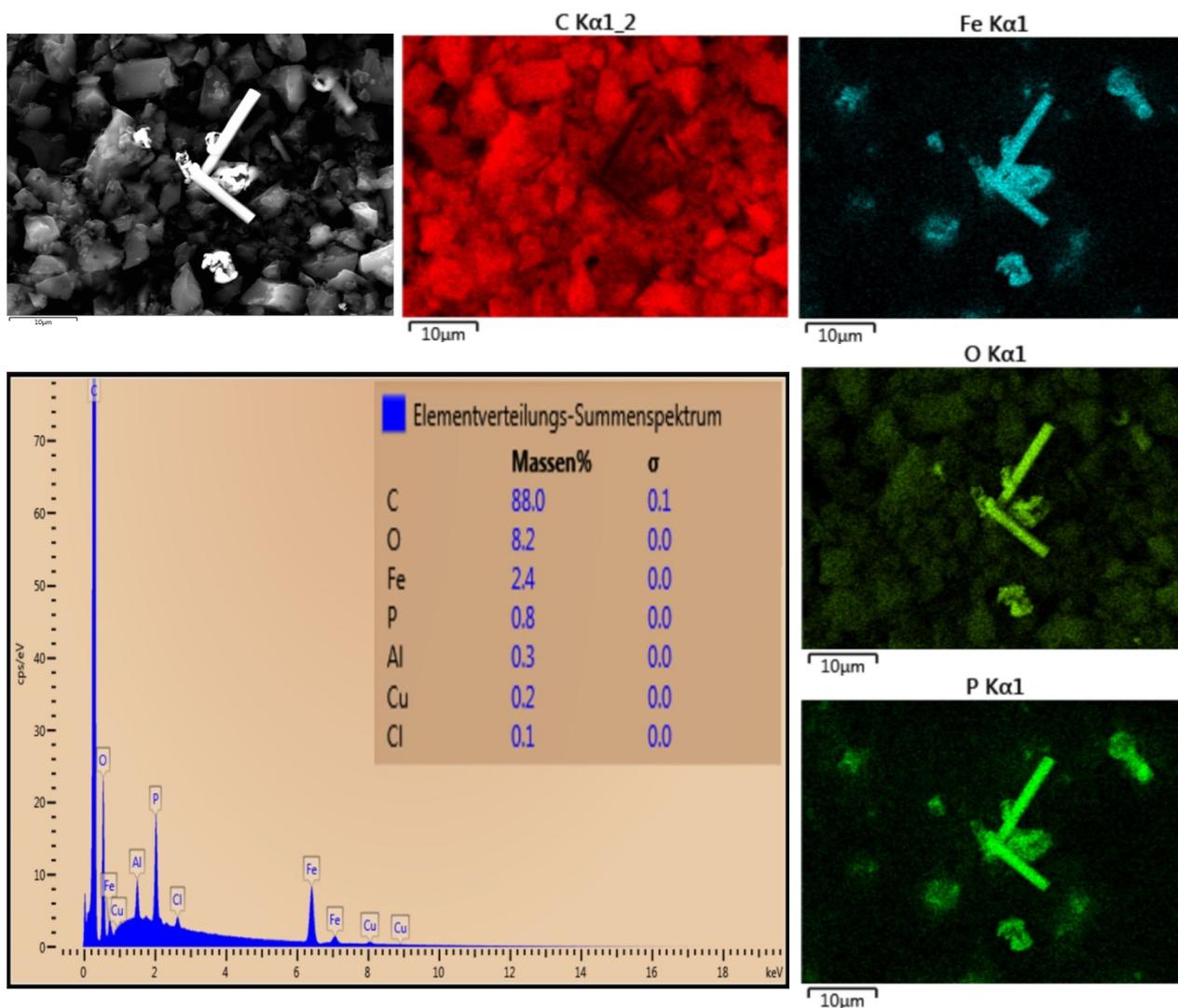


**Abbildung 14:** TG Messungen von Kuraray YP-50F: unbehandelt und thermisch vorbehandelt (jeweils 15 Minuten an Luft bei 275, 300 und 325°C).



**Abbildung 15:** Diffraktogramme von Kuraray YP-50F: unbehandelt und thermisch vorbehandelt (jeweils 15 Minuten an Luft bei 275, 300 und 325°C).

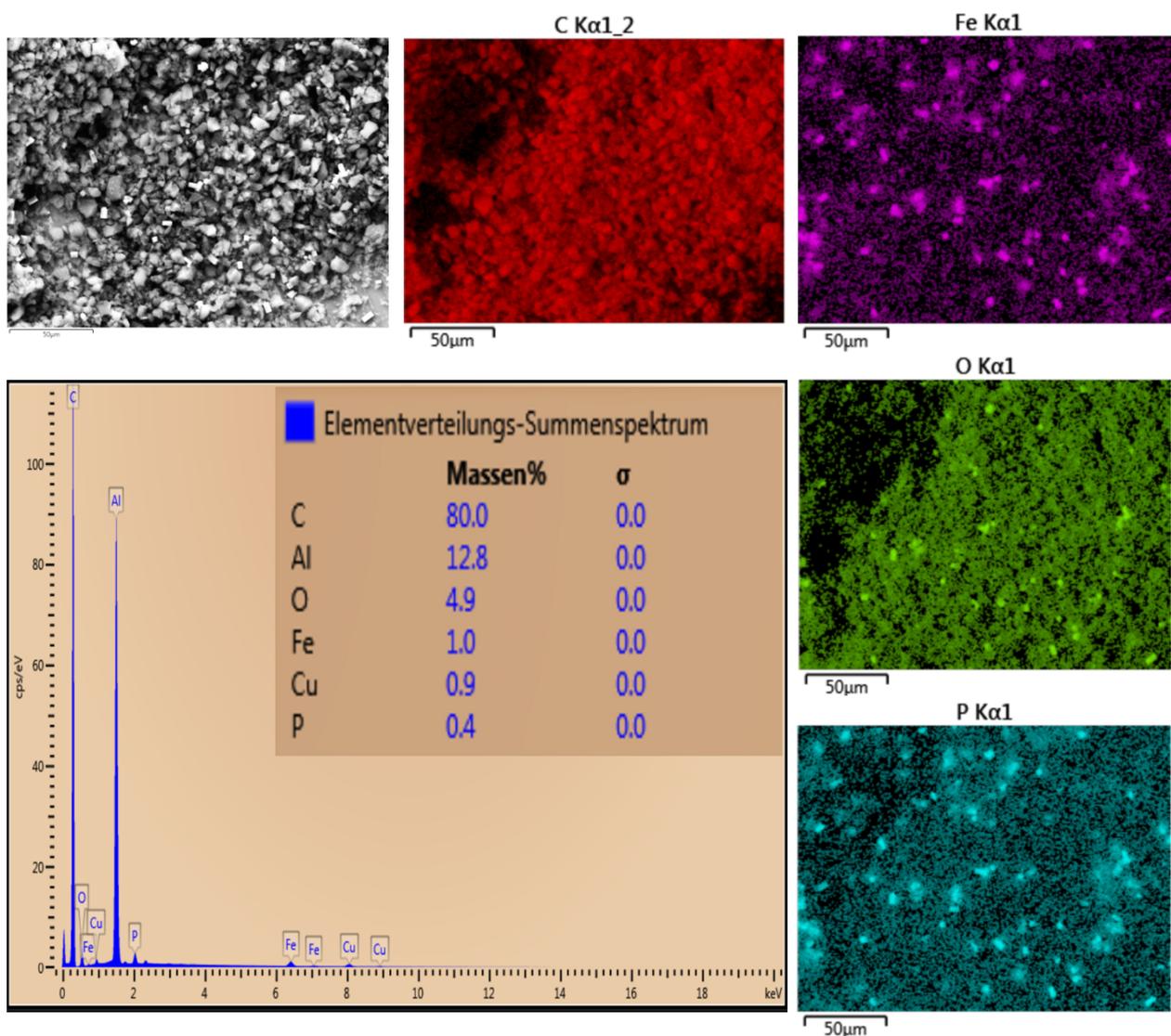
## 4.2.3 Einfluss der thermischen Vorbehandlung auf Beschichtungen



**Abbildung 16:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Messung von  $\text{LiFePO}_4$  @ Kuraray YP-50F (10/90) synthetisiert mit unbehandeltem Kohlenstoff.

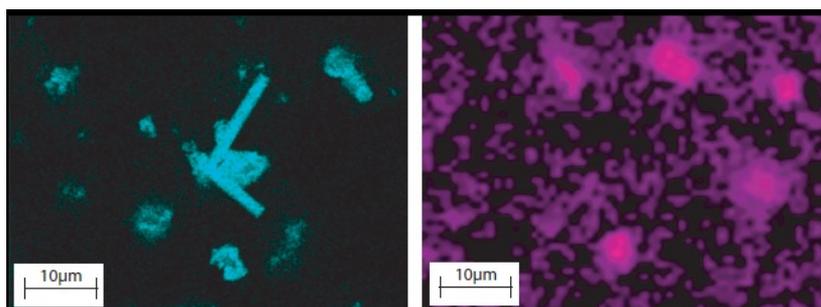
In Abbildung 16 erkennt man einzelne  $\text{LiFePO}_4$  Kristalle durch ihre charakteristische Fluoreszenzstrahlung (Falschfarben bezeichnen einzelne Elemente: Fe, O, P). Man sieht wie  $\text{LiFePO}_4$  Kristalle sich durch die Hydrothermalsynthese auf der Kohlenstoffoberfläche gebildet haben.

Die Zusammensetzung aus Fe, O, P zeigt sich eindeutig mit der EDX-Analyse, wo Lithium (Li) aufgrund seiner niedrigen Kernladungszahl leider unsichtbar bleibt.



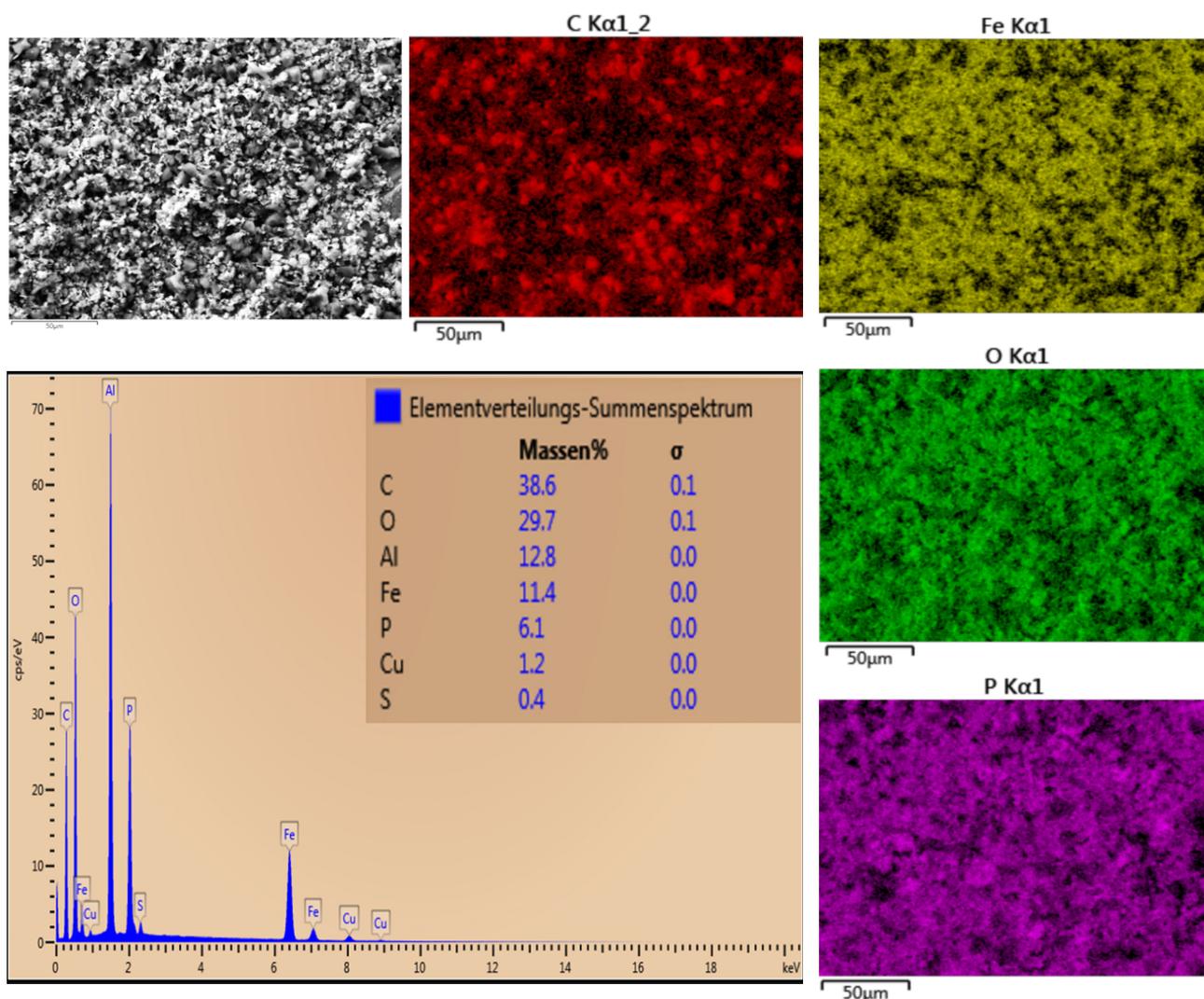
**Abbildung 17:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Messung von  $\text{LiFePO}_4$ @Kuraray YP-50F (10/90) synthetisiert mit vorbehandeltem Kohlenstoff (15 Minuten an Luft bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Abbildung 17 zeigt die Morphologie der Beschichtung (REM), während die EDX-Bilder die  $\text{LiFePO}_4$  Kristalle auf der Oberfläche zeigen. Diese sind bei thermisch vorbehandeltem Kohlenstoff deutlich kleiner als bei unbehandeltem (siehe Abbildung 16). Der Unterschied in der Kristallitgröße ist offensichtlich ein Ergebnis der Temperaturvorbehandlung.



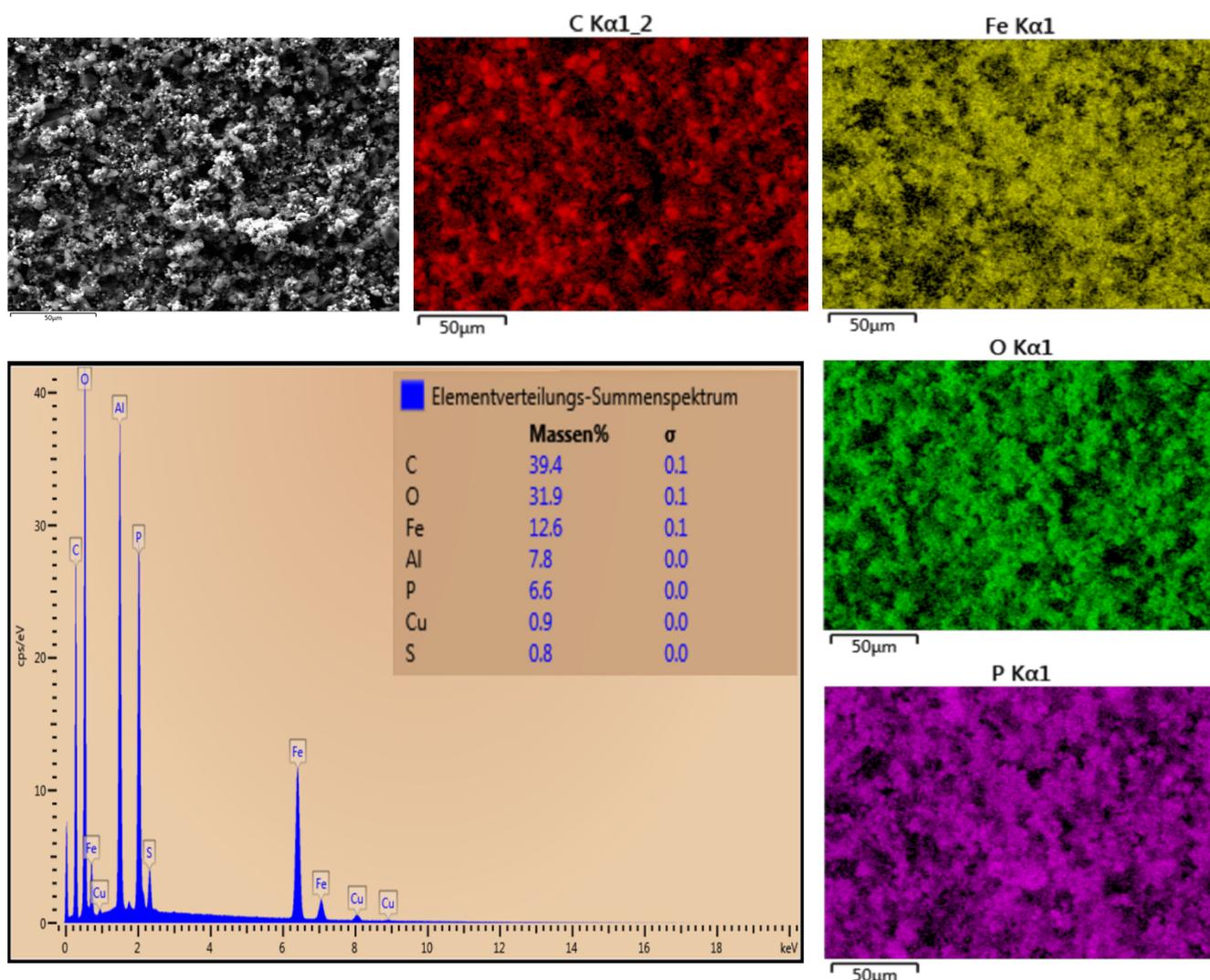
**Abbildung 18:**  $\text{LiFePO}_4$ -Partikel aus der unbehandelten Probe (links) und aus der vorbehandelten Probe (rechts)

Das EDX Spektrum in Abbildung 18 zeigt die Verteilung der Elemente und dient somit als Nachweis der erfolgreichen Beschichtung. Die Verteilung der Elemente Sauerstoff, Phosphor und Eisen ist korreliert und zeigt die Bildung von  $\text{LiFePO}_4$ . Da mittels EDX nur Elemente nachgewiesen werden können, die schwerer als Bor sind, ist Lithium nicht sichtbar.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 19:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Messung von  $\text{LiFePO}_4$  @ Kuraray YP-50F 50/50 synthetisiert mit unbehandeltem Kohlenstoff.

Abbildung 18 und 19 zeigen, dass die Beschichtungen mit einem 50/50 Kohlenstoff-/ Aktivmaterialverhältnis sowohl bei unbehandelten als auch bei thermisch vorbehandelten Kohlenstoffen erfolgreich sind. Man erkennt eine gleichmäßige Bedeckung. Auffällig ist, dass sich neben  $\text{LiFePO}_4$  Kristallen zusätzliche Strukturen gebildet haben. Diese könnten Modifikationen von  $\text{LiFePO}_4$  Kristallstrukturen sein, was durch Temperaturvorbehandlung oder eine Änderung im Kohlenstoffverhältnis beeinflusst werden kann.

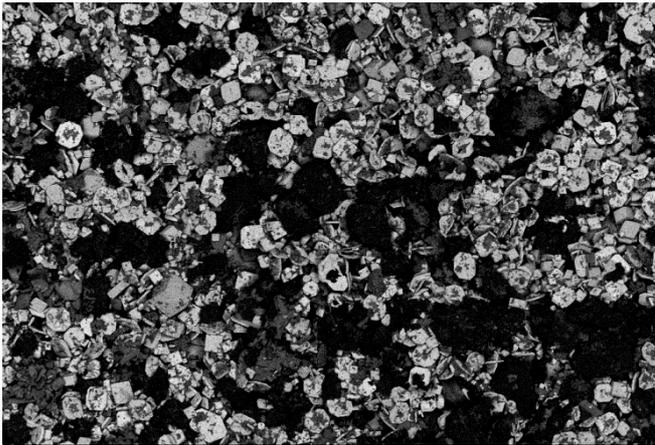


**Abbildung 20:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen und EDX-Messung von  $\text{LiFePO}_4$ @ Kuraray YP-50F 50/50 synthetisiert mit vorbehandeltem Kohlenstoff (15 Minuten an Luft bei  $300^\circ\text{C}$ ).

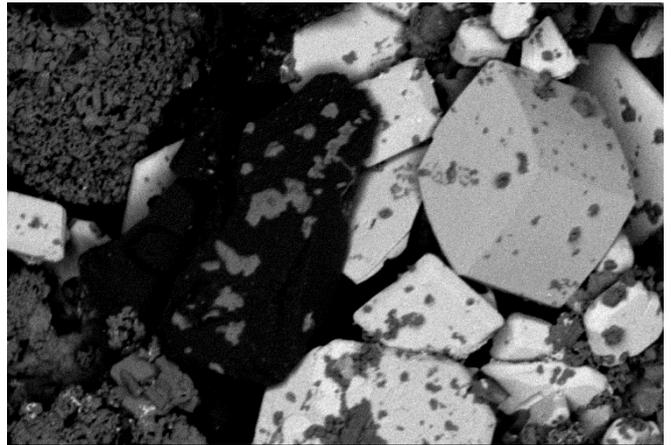
Abbildung 21 und 22 stellen jeweils eine Übersichts- und eine Nahaufnahme der Proben aus Abbildung 19 und 20 dar. Die Strukturänderung kann hier deutlicher beobachtet werden. Bei einem Kohlenstoff-/Aktivmaterialverhältnis von 50/50 sind die Kristalle im Vergleich zu einem Verhältnis von 10/90 nicht mehr nur stäbchenförmig, sondern auch plattenförmig. Es ist aus der Literatur bekannt, dass  $\text{LiFePO}_4$  auch in dieser Form kristallisieren kann.

Die Aufnahmen in Abbildung 21 und 22 wurden mittels eines Rückstreudetektors gemacht<sup>1</sup>. Deshalb sind Bereiche mit einer höheren mittleren Kernladungszahl (hier: Eisen, Phosphor) in den Rückstreubildern heller als Bereiche mit leichteren Elementen (hier: Kohlenstoff).<sup>[16]</sup>

<sup>1</sup> Da die Rückstreuintensität mit der Kernladungszahl korreliert ist, ist die Wahrscheinlichkeit für eine elastische Rückstreuung der Elektronen des Primärstrahls für schwere Elemente mit größeren Atomkernen höher.

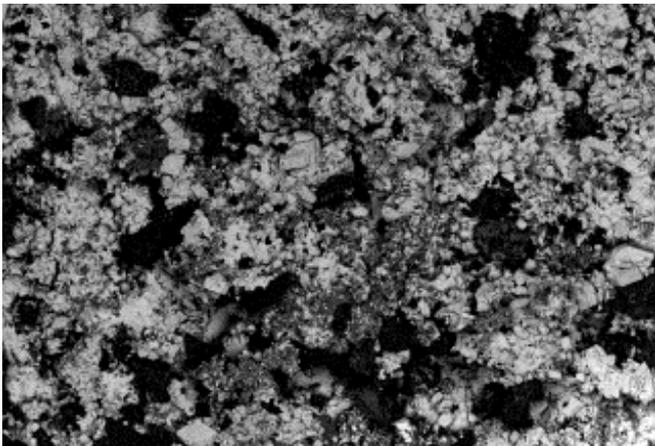


10 μm (1.00 K X)

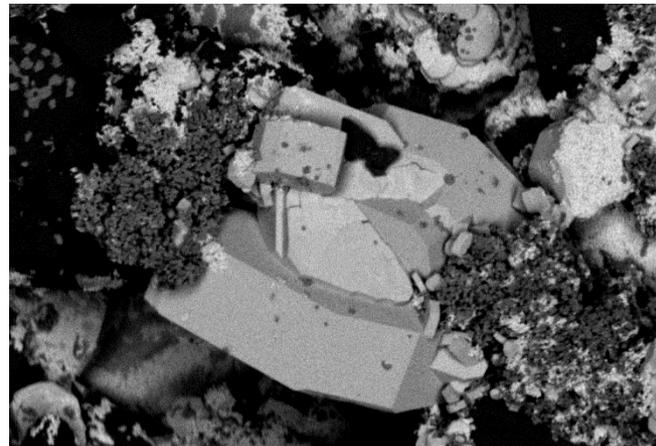


1 μm (10.00 K X)

**Abbildung 21:** Vergrößerte REM Aufnahmen der Oberfläche von  $\text{LiFePO}_4$  @ Kuraray YP-50F 50/50 synthetisiert mit unbehandeltem Kohlenstoff in Rückstreumodus.

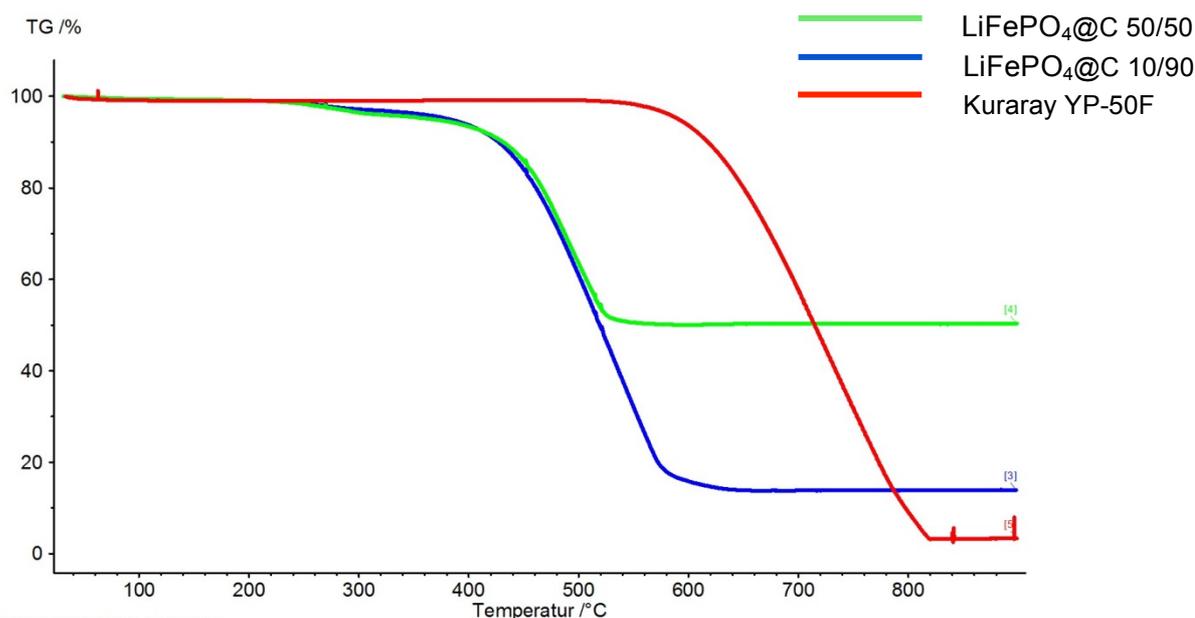


10 μm (1.00 K X)



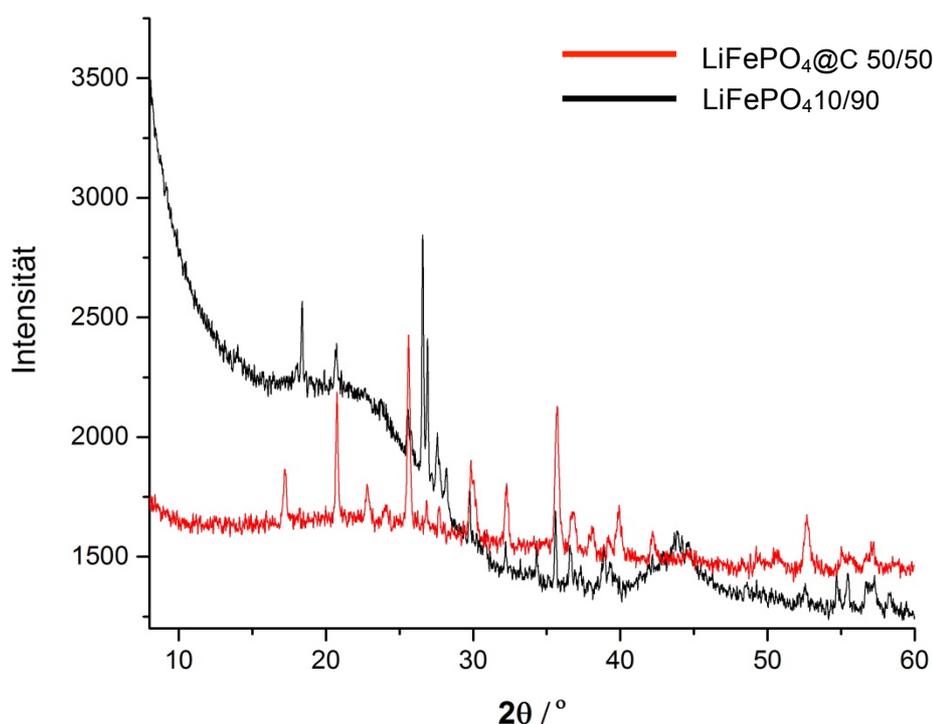
1 μm (10.00 K X)

**Abbildung 22:** Vergrößerte REM Aufnahmen der Oberfläche von  $\text{LiFePO}_4$  @ Kuraray YP-50F 50/50 synthetisiert mit vorbehandeltem Kohlenstoff (15 Minuten an Luft bei 300 °C) in Rückstreumodus.



**Abbildung 23:** TG Ergebnisse von LiFePO<sub>4</sub>@ Kuraray YP-50F 10/90, 50/50 und dem un-behandelten Kohlenstoff

Die TG-Messungen in Abbildung 23 zeigen einen weiteren Nachweis dafür, dass die Synthese erfolgreich war: der Anteil des Batteriematerials ist mit den Mischverhältnissen sehr gut korreliert. Der Unterschied in der thermischen Stabilität von Kohlenstoff und beschichteten Kohlenstoff ist noch ungeklärt. Abbildung 24 zeigt die Diffraktogramme von LiFePO<sub>4</sub> mit verschiedenen Mischverhältnissen. Der hohe Hintergrund in LiFePO<sub>4</sub>@C 10/90 kommt durch Fluoreszenzstrahlung des Eisens zustande.

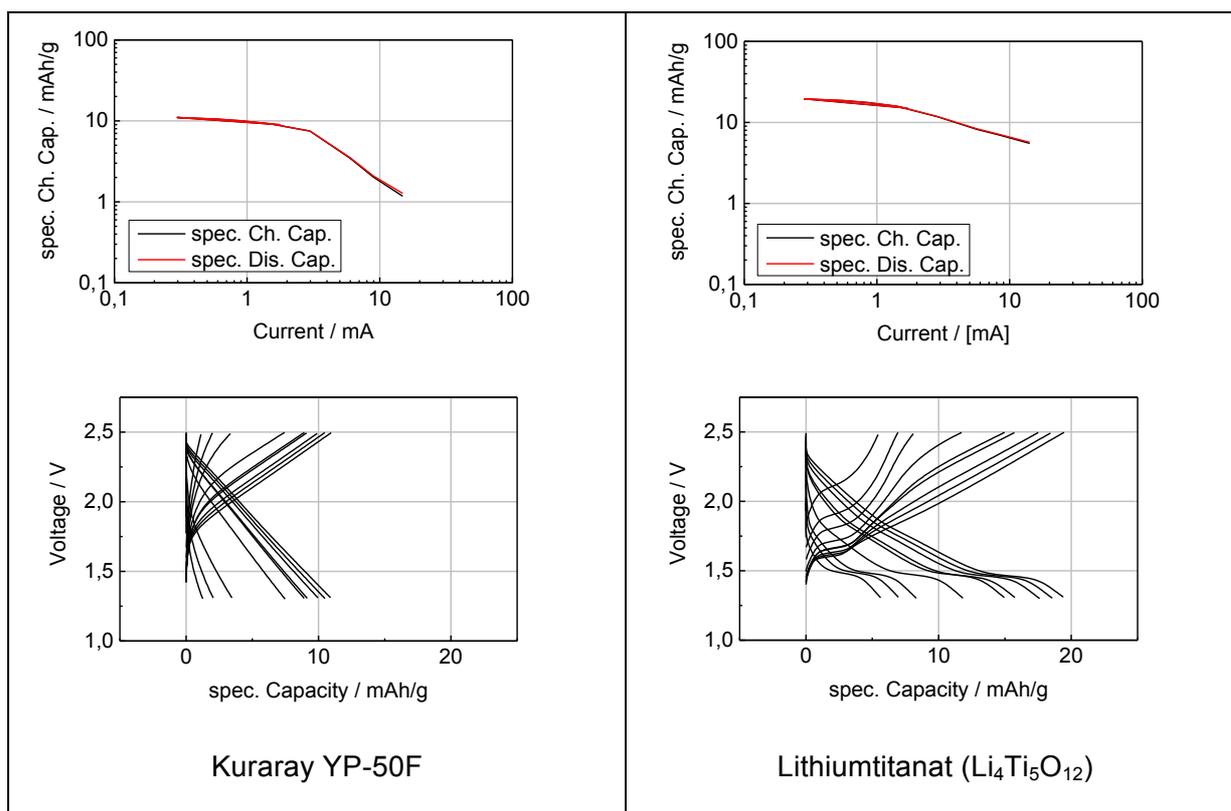


**Abbildung 24:** Diffraktogramme von LiFePO<sub>4</sub>@ Kuraray YP-50F 10/90 und 50/50 synthetisiert mit unbehandeltem Kohlenstoff.

### 4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Batterieaktivmaterialien

Bisher wurde in den Messungen LP30 (1 M LiPF<sub>6</sub>, 1:1 DMC/EC, Merck) als Elektrolyt festgelegt, weil CB10 (1M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat in Acetonitril) mit lithiumhaltigen Gegenelektroden aus Sicherheitsgründen nicht verwendet werden kann. Alle bisherigen Messreihen sind mit diesem Elektrolyt durchgeführt und optimiert worden.

#### 4.3.1 Ergebnisse der elektrochemischen Messungen – ohne therm. Vorbehandlung

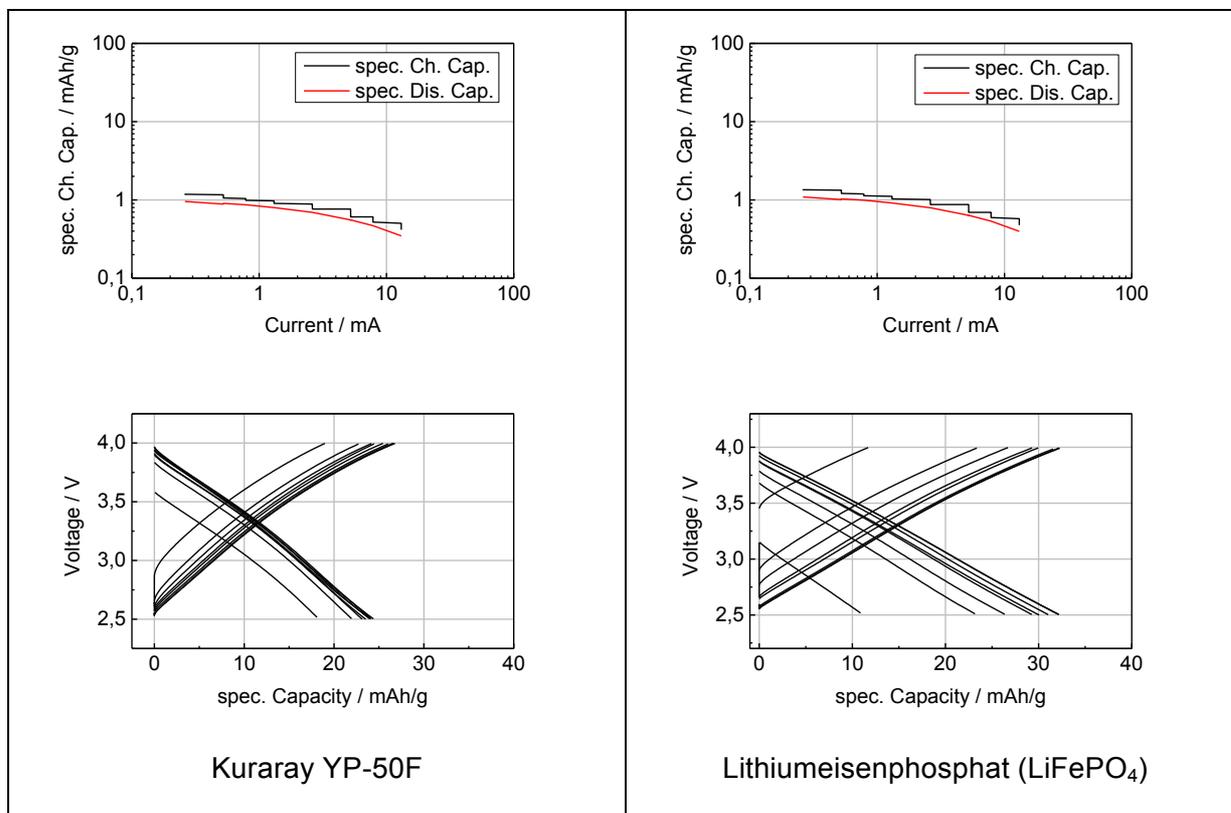


**Abbildung 25:** Vergleich der elektrochemischen Leistung von zwei Zellen: Die Zelle links wurde aus unbeschichtetem Aktivkohlenstoff (Referenz: Kuraray YP-50F, ohne thermische Vorbehandlung) gefertigt, während für die Zelle rechts Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> beschichteter-Aktivkohlenstoff – ebenfalls Kuraray YP-50F – verwendet wurde.

Abbildungen 25 und 26 zeigen Ergebnisse des galvanostatischen Zyklisierens. Für die Messungen, die in Abbildung 25 dargestellt sind, wurde der Spannungsbereich für Lithiumtitanat (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) von 1,3 bis 2,5 V bezogen auf Li/Li<sup>+</sup> gewählt. Es wird gezeigt, dass die Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-Beschichtung die spezifische Kapazität des Hybridkondensators gegenüber der unbeschichteten Referenz um einen Faktor 2 verbessert: von ca. 10 auf ca. 20 mAh/g.

Für die Messungen, die in Abbildung 26 dargestellt sind, wurde ein Spannungsbereich von 2,5 bis 4,0 V (Bereich des Lithiumeisenphosphats [LiFePO<sub>4</sub>] bezogen auf Li/Li<sup>+</sup>) gewählt. Ein ähnlicher Verbesserungseffekt ist für die LiFePO<sub>4</sub>-Beschichtung hier noch nicht eindeutig zu

beobachten und die Leistung des Hybridkondensators unterscheidet sich kaum von der des reinen Aktivkohlenstoffs (Referenz).



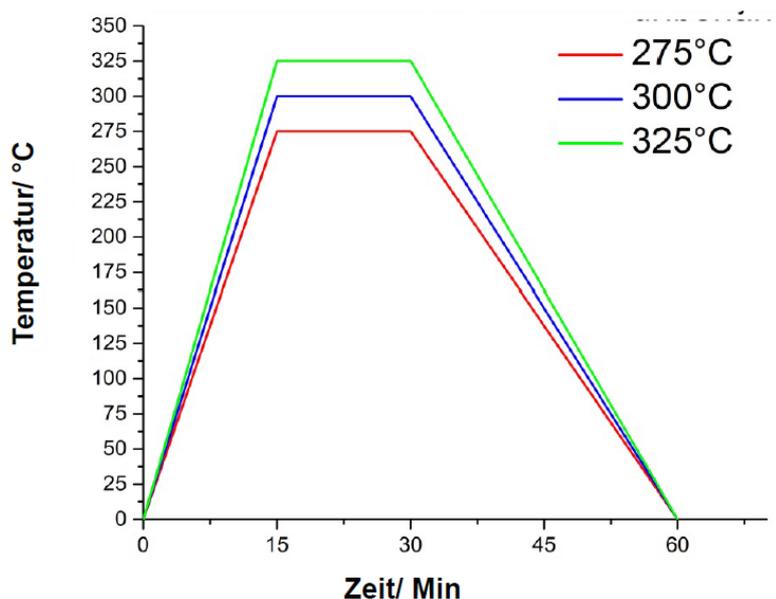
**Abbildung 26:** Vergleich der elektrochemischen Leistung von zwei Zellen. Die Zelle links wurde aus unbeschichtetem Aktivkohlenstoff (Referenz: Kuraray YP-50F, ohne thermische Vorbehandlung) gefertigt, während für die Zelle rechts LiFePO<sub>4</sub> beschichteter-Aktivkohlenstoff – ebenfalls Kuraray YP-50F – verwendet wurde.

Die ersten galvanostatischen Messungen wurden mit beschichtetem Originalaktivkohlenstoff durchgeführt. Um die Ergebnisse des galvanostatischen Zyklisierens zu verbessern, wurde der Zellbau weiter optimiert. Dazu wird der Elektrolyt variiert bzw. der mit LiFePO<sub>4</sub> beschichtete Kohlenstoff vor dem Zellbau bis zu 600 °C unter Schutzgas (Ar 5N) getempert. Anschließend fand eine Kontrolluntersuchung des Materials mit XRD vor dem Zellbau statt. Hatte das eine positive Wirkung auf die Ergebnisse, wurde mit den gleichen Zellen Zyklovoltammetrie- und Impedanz-Spektroskopie-Messungen durchgeführt.

Weitere Untersuchungen betreffen die durch thermische Vorbehandlung modifizierten Kohlenstoffe. Die Charakterisierung von thermisch vorbehandelten Kohlenstoffsystemen ist in Kap. 4.3.2 dargestellt.

#### 4.3.2 Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe

Aktivkohlenstoff wurde vor der Hydrothermalsynthese bei verschiedenen Temperaturen, jeweils 15 Minuten lang an Luft modifiziert. Der Ausgangspunkt war die Vermutung, dass dieser Prozess die Beschichtungsqualität und somit die elektrochemische Leistung verbessert. Die Proben wurden am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese (LCTM) in einem Ofen von der Firma Nabertherm getempert. Das Aufheizprogramm ist in Abbildung 27 zu sehen.

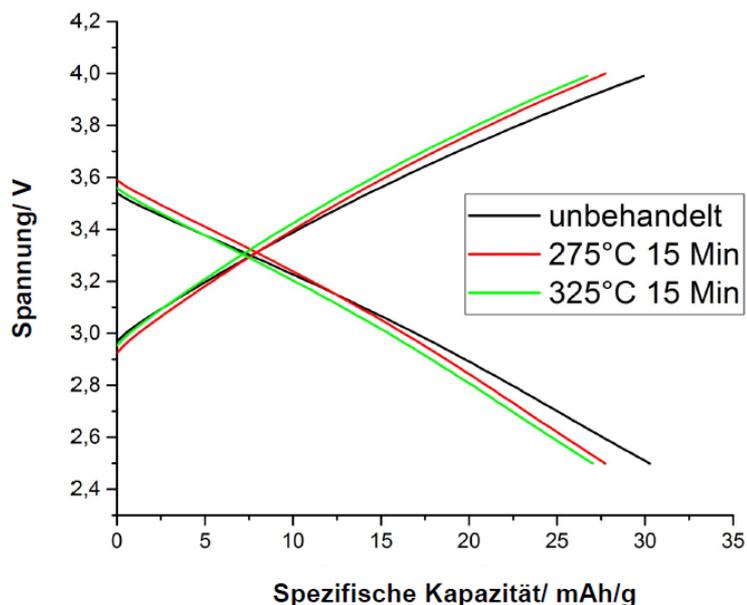


**Abbildung 27:** Thermische Modifikation der Kohlenstoffe an Luft vor der Synthese

Nach diesem Schritt wurden wie üblich unter Ar-Atmosphäre in einer Glove-Box elektrochemische Messzellen gebaut und galvanostatisch zyklisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 zu sehen.

Die auftretenden Unterschiede in den Absolutwerten weisen unter Umständen auf individuelle Einflüsse im Zellbau (z. B. Substrate, Elektrodendicke, Kalandrierung), weshalb hier nur Werte innerhalb einer Messreihe verglichen werden können.

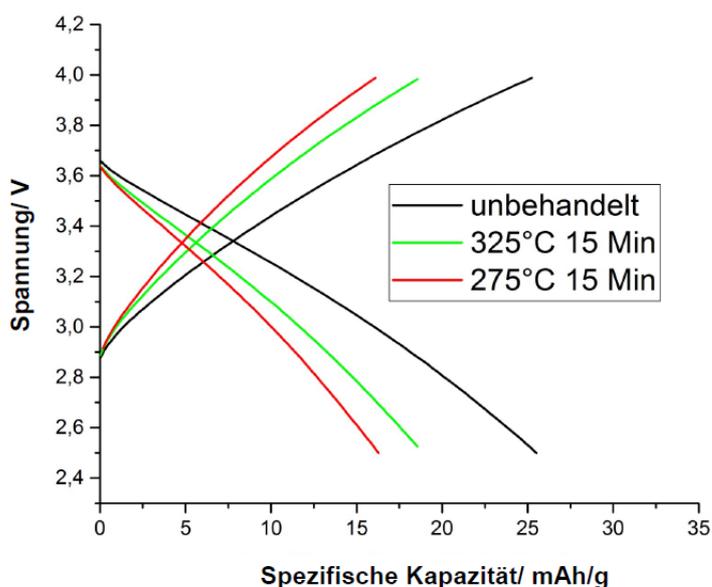
Die Leistung der vorbehandelten Kohlenstoffproben wurde mit der von unbehandeltem Kohlenstoff verglichen. Die drei Ergebnisse liegen nah bei einander und es sind keine großen Unterschiede zu erkennen.



**Abbildung 28:** Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und an Luft thermisch vorbehandelten Kohlenstoffe, jeweils ohne Beschichtung

#### 4.3.3 Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe beschichtet mit $\text{LiFePO}_4:\text{C} = 10/90$

Nachdem die Aktivkohlenstoffe wie in 4.3.2 beschrieben thermisch modifiziert worden waren, fand die Hydrothermalsynthese statt. Die Aktivkohlenstoffe wurden in verschiedenen Massenverhältnissen mit Lithiumeisenphosphat ( $\text{LiFePO}_4$ ) beschichtet. Anschließend wurden aus diesen Materialien elektrochemische Messzellen gefertigt und galvanostatisch zyklisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 29 dargestellt.

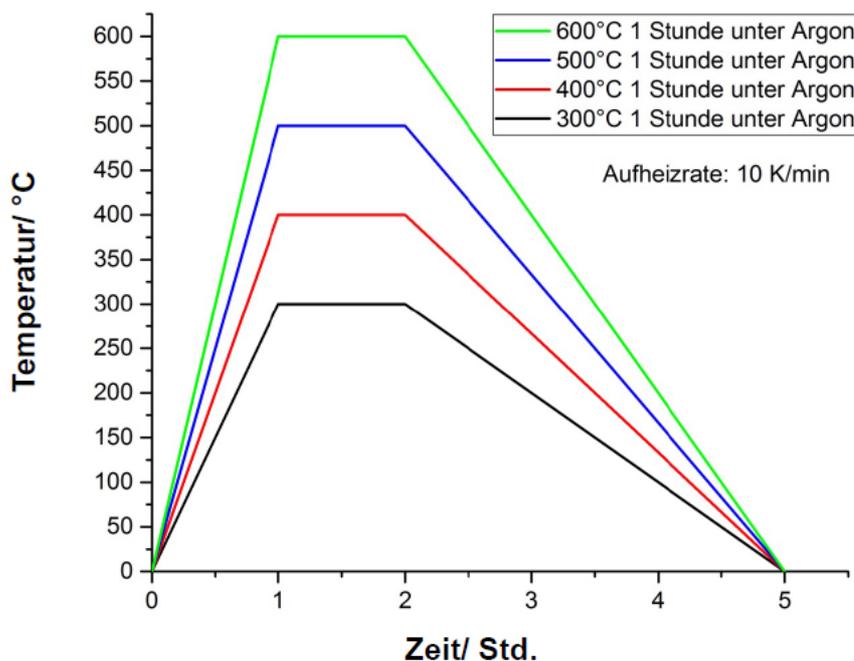


**Abbildung 29:** Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe: jeweils beschichtet mit  $\text{LiFePO}_4:\text{C} = 10/90$

Hier gilt die unbehandelte Probe als Referenz und die elektrochemische Performance von den zwei vorbehandelten Proben ist schlechter als die Referenzprobe; d. h. es konnte keine Verbesserung beobachtet werden.

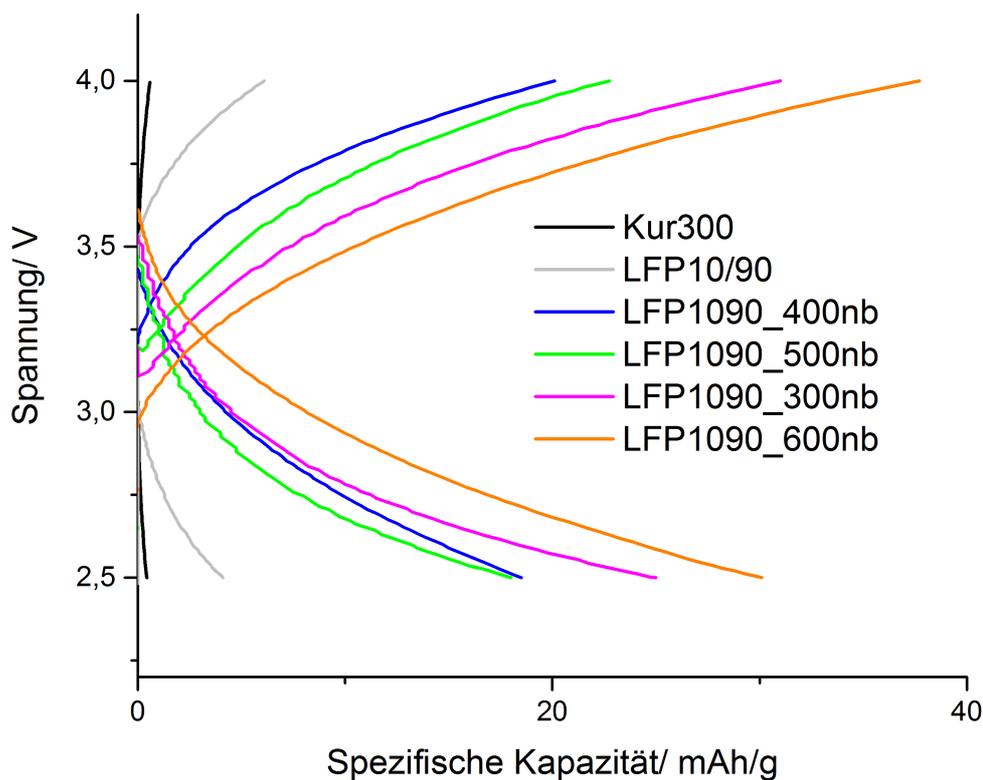
#### 4.3.4 Elektrochemische Ergebnisse für die thermisch nachbehandelten Kohlenstoffe beschichtet mit $\text{LiFePO}_4$ :C = 10/90

Nachdem die chemische und elektrochemische Charakterisierung von den in 4.3.2 und 4.3.3 beschriebenen Proben abgeschlossen war, wurden für die weiteren Arbeiten thermische Nachbehandlungen durchgeführt. Nachdem Aktivkohlenstoff mit  $\text{LiFePO}_4$  beschichtet worden war, wurden in diesem Abschnitt die synthetisierten Materialien bei verschiedenen Temperaturen, wie in Abbildung 30 dargestellt, 1 Stunde unter Schutzgasatmosphäre (Ar 5N) getempert. Diese Arbeiten wurden am LCTM in einem vakuumgeeigneten Rohrofen der Firma Reetz unter Schutzgas (Ar 5N) im Gasdurchfluss (50 l/h) durchgeführt.



**Abbildung 30:** Thermische Nachbehandlung von Lithiumeisenphosphat-beschichteten Kohlenstoffen unter Schutzgasatmosphäre (Ar 5N).

Nachdem die Pulverproben erfolgreich vorbereitet waren, wurden die Elektroden und elektrochemischen Messzellen vorbereitet. Diese wurden zuerst galvanostatisch zyklisiert, um zu untersuchen, ob die thermische Nachbehandlung die elektrochemische Leistung beeinflusst hat. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.



**Abbildung 31:** Elektrochemische Ergebnisse für den Kohlenstoff ohne Beschichtung, die unbehandelten und nachbehandelten Kohlenstoffe beschichtet mit  $\text{LiFePO}_4:\text{C} = 10/90$

Es ist deutlich zu erkennen, dass die thermische Nachbehandlung die Ergebnisse verbessert hat. Die nachbehandelten Proben haben höhere Kapazitätswerte im Vergleich zu unbeschichtetem Kohlenstoff und unbehandeltem Kohlenstoff mit Beschichtung. Jedoch muss hier beachtet werden, dass die Ergebnisse in Abbildung 31 nicht direkt mit den Ergebnissen von Abbildung 28 und 29 verglichen werden können. Für die Auswertung in Abbildung 31 wurden die Proben normiert.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Der bevorstehende Klimawandel und die daraus abgeleiteten klimapolitischen Ziele erfordern eine weitaus effizientere Nutzung fossiler Ressourcen, so dass der Speicherung von elektrischer Energie eine zentrale Rolle zugesprochen wird. Die Energieeffizienz betrifft alle Formen der Energieumwandlung – von der wirkungsvollen Stromerzeugung, über den Transport und die Verteilung der elektrischen Energie und der Wärme bis hin zur sparsamen Nutzung im Verkehr in Gebäuden und Industrie. Ohne eine entsprechende Energiespeichertechnologie wäre die Werthaltigkeit erneuerbarer Elektrizität nicht realisierbar. Mit Energiespeichern, die kurzfristige Stromschwankungen im Bereich von mehreren Sekunden ausgleichen können, kann so ein breiter Anwendungsbereich erschlossen werden.

Die universellen Einsatzmöglichkeiten von Hybridkondensatoren als hocheffiziente Energiespeicher werden erschlossen durch Anhebung des spezifischen effektiven Speicherinhalts auf das Niveau von heutigen Lithiumionenbatterien und der Erweiterung des Temperaturbereichs unter Beibehaltung der guten Eigenschaften von Doppelschichtkondensatoren hinsichtlich Effizienz, Qualität, Kosten, Zuverlässigkeit und Lebensdauer. Die Lösung sind hocheffiziente hybride Energiespeicher. In einem Hybridkondensator lassen sich zwei Mechanismen zur Energiespeicherung (Lithium-Ionen-Batterien:  $\text{Li}^+$  Inter-/Deinterkalation und elektrochemische Doppelschichtkondensatoren: Ausbildung einer Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche) kombinieren. Dadurch lassen sich neue Energiespeicher realisieren, in denen schnelle Lade- und Entladefähigkeit (elektrochemische Doppelschichtkondensator) mit einer vergleichsweise hohen Energiedichte (Batterie) gekoppelt werden kann.

Im ersten Projektabschnitt (01.09.2013 – 31.08.2014) wurde das **elektrochemische Messsystem festgelegt**. So wurden kommerzielle Separatoren bezüglich ihrer Eignung für den Einsatz in Hybridkondensatoren getestet und ausgewählt. Um den Einfluss des Separators auf ein Hybridkondensatorsystem zu untersuchen, wurden elektrochemische Messungen zur Erstellung von *Ragone*-Plots durchgeführt. Es zeigte sich, dass der verwendete Messzelltyp einen großen Einfluss auf die Qualität und die Reproduzierbarkeit des Messergebnisses hat. Messzellen der Firma EI-Cell bieten eine bessere Performance und Reproduzierbarkeit als selbstkonfigurierte Zellen des Typs Swagelok. **Nach elektrochemischen Untersuchungen wurden Celgard 2325 als Separator und die Messzelle der Firma EI-Cell für den Zellbau als Standard-Elemente ausgewählt**, weil dieser Separator eine sehr geringe Dicke von nur 25  $\mu\text{m}$  aufweist und die beste Performance zeigte. So werden sehr kurze Diffusionswege für die Ionen realisiert und zusätzlich Zellvolumen eingespart.

Im nächsten Schritt wurde ein **geeigneter Aktivkohlenstoff ausgewählt**. In kommerziellen Doppelschichtkondensatoren werden Aktivkohlenstoffe der Firma Kuraray Chemical Co., Ltd. in Japan verwendet. Die Firma Kuraray ist einer der weltweit größten Anbieter von Aktivkohlenstoffen für elektrochemische Doppelschicht-Kondensatoren und ein Aktivkohlenstoff der Charge Kuraray YP-17D zeigte bereits in den Vorarbeiten sehr gute Leistungsdaten für den Einsatz Kathode bzw. Anode. Zu Projektbeginn musste jedoch die Charge Kuraray YP-17D durch die neue Charge Kuraray YP-50F ersetzt werden. Dementsprechend wurden die Eigenschaften und Einflüsse dieser neuen Charge auf die Hybridkondensatoren im Projekt näher untersucht. **Um einen Hybridkondensator zu konstruieren, ist es notwendig, das**

**Aktivmaterial aus elektrochemischen Doppelschicht-Kondensatoren (Aktivkohlenstoff) mit dem Aktivmaterial aus Batterien (z. B.  $\text{LiFePO}_4$ ) zu kombinieren.** Zur Kombination ist eine Beschichtung des Aktivkohlenstoffs mit  $\text{LiFePO}_4$  eine effektive Methode. Hier muss das Batterieaktivmaterial nanostrukturiert vorliegen. Durch eine dünne Beschichtung (10 wt% Batteriematerial auf 90 wt% Aktivkohlenstoff) bleibt die hohe Oberfläche des Aktivkohlenstoffs ( $> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) nahezu vollständig erhalten. Kurze Diffusionswege befähigen das Material zur schnellen Lade- und Entladefähigkeit gekoppelt mit einer sehr hohen Ladungsdichte.

Damit wurden die ersten Batterieaktivmaterialien Lithiumeisenphosphat  $\text{LiFePO}_4$  und Lithiumtitanat  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  via Hydrothermalsynthese hergestellt. Es konnte mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) gezeigt werden, dass die Synthese erfolgreich war: die Bildung von  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - und  $\text{LiFePO}_4$ -Partikeln wurde nachgewiesen.

Im zweiten Projektabschnitt (01.09.2014 – 31.08.2015) wurden weitere Synthesen durchgeführt. Mittels REM wurde untersucht, ob die synthetisierten Aktivmaterialien als einzelne Kristalle oder als gleichmäßige Beschichtung auf der Kohlenstoffoberfläche vorliegen. Um das Beschichtungsverfahren zu verbessern, wurde die Kohlenstoffcharge (Kuraray YP-50F) vor der Hydrothermalsynthese bei verschiedenen Temperaturen an Luft thermisch vorbehandelt und der Einfluss auf die Beschichtungen untersucht. Eine chemische Vorbehandlung ist verfahrenstechnisch komplizierter und damit weniger anwendungsbezogen und industrietauglich.

Mit Hilfe von verschiedenen analytischen Methoden wurde beobachtet, dass sich unter wechselnden Synthesebedingungen im REM sichtbar verschiedene Strukturen bilden. Das Ziel des Projekts war jedoch, die als einzelne Kristalle nachgewiesenen  $\text{LiFePO}_4$ - und  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Partikel als homogene Beschichtungen auf die Kohlenstoffstruktur aufzubringen, um so die Leistung der Hybridkondensatoren zu verbessern. Zur genaueren Charakterisierung wurden die Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) untersucht. Die Synthesebedingungen konnten so verändert werden, dass eine gleichmäßige Beschichtung erzielt wurde. An den synthetisierten Aktivmaterialien wurden elektrochemische Messungen durchgeführt, indem sie galvanostatisch zyklisiert wurden. **Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Beschichtung die Leistung des Hybridkondensators um den Faktor zwei deutlich verbessert.** Ein vergleichbarer Effekt bei der  $\text{LiFePO}_4$ -Beschichtung wurde noch nicht in ähnlich ausgeprägter Weise beobachtet.

Im letzten Projektabschnitt (01.09.2015 – 31.08.2016) wurden deshalb für die  $\text{LiFePO}_4$ -Beschichtung weitere Synthesen und Charakterisierungen durchgeführt und die Parameter von Synthese und Herstellung der Zellen optimiert, um eine ähnliche Verbesserung zu erzielen, wie sie bereits für die  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Beschichtung nachgewiesen wurde. Um eine höhere Kristallinität und eine bessere elektrochemische Performance zu erreichen, wurde  $\text{LiFePO}_4$  thermisch nachbehandelt. Es wurde überprüft, wie diese Änderung die elektrochemische Leistung beeinflusst. Neben dem galvanostatischen Zyklisieren, wurden zusätzliche elektrochemische Messmethoden verwendet. Außerdem wurden verschiedene Elektrolyte getestet und Hybridkondensatoren mit verschiedenen Aktivmaterial Verhältnissen zu Kohlenstoff her-

gestellt. Die Kohlenstoffchargen wurden dazu entweder vor der Hydrothermalsynthese bei verschiedenen Temperaturen an Luft thermisch (275, 300, 325°C) vorbehandelt oder der mit LiFePO<sub>4</sub> beschichtete unbehandelte Kohlenstoff wurde nach der Synthese als Pulver in Argon Atmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (300, 400, 500, 600°C) nachbehandelt. **Die Ergebnisse zeigen, dass eine thermische Nachbehandlung bei höheren Temperaturen die elektrochemische Leistung von LiFePO<sub>4</sub>-beschichtetem Aktivkohlenstoff deutlich verbessert.**

## 6 Kooperationen

Die unter 2.3 beschriebenen Arbeiten wurden mit Unterstützung des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC durchgeführt. Das Fraunhofer ISC stellte hierfür die am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese nicht vorhandene Infrastruktur zur Verfügung.

Im Rahmen des Projektverbunds „Umweltverträgliche Anwendungen der Nanotechnologie“ haben wir uns mit anderen im Verbund beteiligten Arbeitsgruppen vernetzt und Ergebnisse ausgetauscht. So haben wir uns u. a. mit dem Projektpartner P9 – (Ultraschnelle elektrische Speicher auf Basis von Nanodiamantkompositen) und mit ZAE Bayern mehrmals getroffen und uns über Herangehensweise und Messmethoden ausgetauscht.

## 7 Veröffentlichungen

- [1] <http://battery-power.eu/presse/batterietagung-2014-batterietag-nrw-und-kraftwerk-batterie-muenster/>: Wagener, R., Guntow, U., Trapp, V., Staab, T. E. M., „Influence of separator and activated carbon material choice on a hybrid capacitor system“, Fachtagung „Kraftwerk Batterie“, Münster 24.-26. März 2014
- [2] <http://vhost.whu.edu.cn/icpa17/>: Antalyali, G., Staab, T. E. M, Guntow, U., „Hybrid Capacitors for Smart Grids – Improved Energy Storage“, 17<sup>th</sup> International Conference on Positron Annihilation ICPA-17, Wuhan 20.-25. September 2015
- [3] [www.uect.de](http://www.uect.de): Antalyali, G., Staab, T. E. M., „Hybrid Capacitors on Smart Grids and Regenerative Energy Technologies“, Fachtagung 16<sup>th</sup> Ulm Electrochemical Talks, Ulm 19.-21. Juli 2016

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] W. Wang, S. Guo, I. Lee, K. Ahmed, J. Zhang, Z. Facors, F. Zaera, M. Ozkan, C. S. Ozkan, *Scientific Reports*. **2014**, 4, 4452. DOI: 10.1038/srep04452
- [2] Janina Molenda and Marcin Molenda (**2011**). Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO<sub>4</sub> System., *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, Dr. John Cuppoletti (Ed.), ISBN: 978-953-307-353-8
- [3] X. Yin et al., *Journal of Power Sources* 195 (**2010**) 4308–4312
- [4] C.Y. Ouyang, D.Y. Wang, S.Q. Shi, Z.X. Wang, H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, *Chin. Phys. Lett.* 23 (**2006**) 61
- [5] HOU XianHua, HU SheJun, *Chinese Sci. Bull.* 55 (**2010**) 3223
- [6] Yurong Zhang, Yanyan Zhao, Lijuan Deng, *Ionics* 18 (**2012**) 573–578)
- [7] CEM, *Mikrowellenaufschluss mit iPhone Bedienung*, can be found under <http://de.cem.com/mars6.html>, **2014**.
- [8] <http://www.berghof.com/produkte/laborgeraete/reaktoren/hochdruckreaktoren/uebersicht/> (Seite besucht am 06.07.2015)
- [9] El-Cell®, „ECC-Ref“, can be found under <http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-ref>, **2014**.
- [10] F. Eggert, *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse*. **2005**, ISBN 3-8334-2599-7.
- [11] L. B. Kong, P. Zhang, M. C. Liu, H. Liu, Y. C. Luo, L. Kang, *Electrochimica Acta*. **2012**, 70, 19-24.
- [12] K. Tönurist, T. Thomberg, A. Jänes, T. Romann, V. Sammelselg, E. Lust, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. **2013**, 689, 8-20. DOI: 10.1016/j.jelechem.2012.11.024
- [13] U. Guntow, *Schlussbericht zum Teilprojekt „Entwicklung und Charakterisierung nanoskaliger Hybridelektroden und dafür abgestimmte Elektrolytsysteme für EnergyCap“*. **2013**.
- [14] Kuraray, *Aktivkohle von Kuraray - zum Wohle der Menschen und der Umwelt*, can be found under <http://www.kuraray.eu/produkte/sortiment/aktivkohle/>, **2014**.
- [15] C. Scherr, *Dissertation, Elektrochemisches Verhalten von Lithium-Schwefel-Zellen mit unterschiedlicher Kathodenstruktur*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Fakultät für Maschinenbau, **2014**
- [16] G. D. Danilatos, *Journal of Microscopy*. **1986**, Volume 142, Issue 3, 317-325. DOI: 10.1111/j.1365-2818.1986.tb