

**Projektverbund  
Umweltverträgliche Anwendungen der  
Nanotechnologie**

Abschlusspräsentation, *Next Generation Solar Energy Meets  
Nanotechnology*, 23 - 25 November 2016, Erlangen

**Hybridkondensatoren für  
smart grids und regenerative  
Energietechnologien**

**G. Antalyali, T. Staab, U. Guntow, G. Sextl**

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Fakultät für Chemie und Pharmazie

Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese

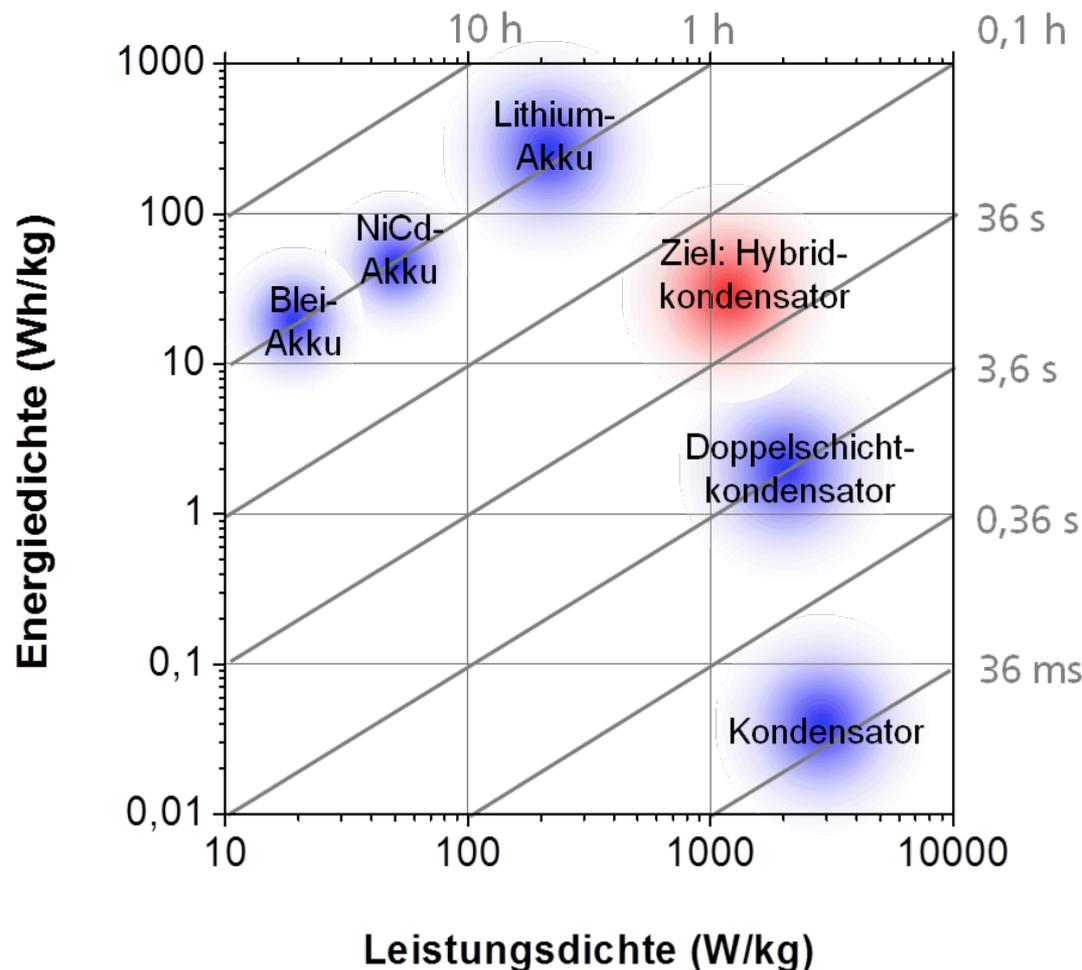




- **Zielsetzung**
- **Geräte und Messbedingungen**
- **Ergebnisse und Diskussion**
- **Zusammenfassung und Ausblick**

## Ragone Diagramm

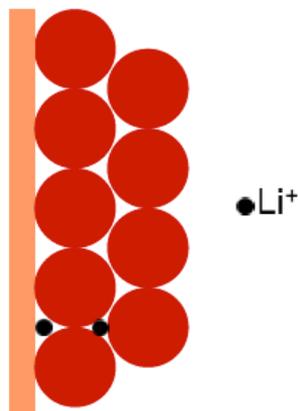
- Vergleich verschiedener Energiespeichersysteme
- Eigenschaften für die gewünschte Anwendung einstellbar



## Vor- und Nachteile von Batterien und Doppelschichtkondensatoren

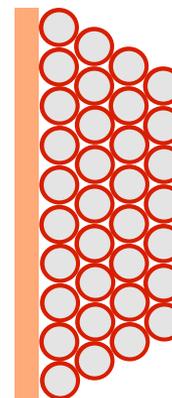
### Batterie

- Energiespeicherung über Redoxreaktionen/ elektrochemische Reaktionen
- **hohe Energiedichte**
- begrenzte Leistungsdichte
- Zyklenstabilität ? (eingeschränkte Zyklenzahl)



### Doppelschichtkondensator

- Energiespeicherung in der elektrochemischen Doppelschicht
- niedrige Energiedichte
- **hohe Leistungsdichte**
- **exzellente Zyklenstabilität**



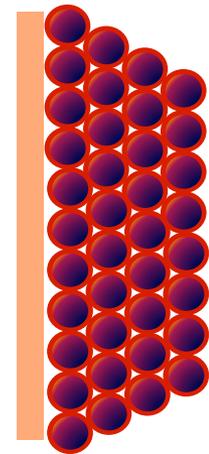
## Lösung: Energiespeicher mit maßgeschneiderter Energie- und Leistungsdichte

### Hybridkondensator

- Kombination der Vorteile einer Lithium-Ionen-Batterie und eines Doppelschichtkondensators
- Energiespeicherung via elektrochemische Reaktionen und in der elektrochemischen Doppelschicht

### Vorteile

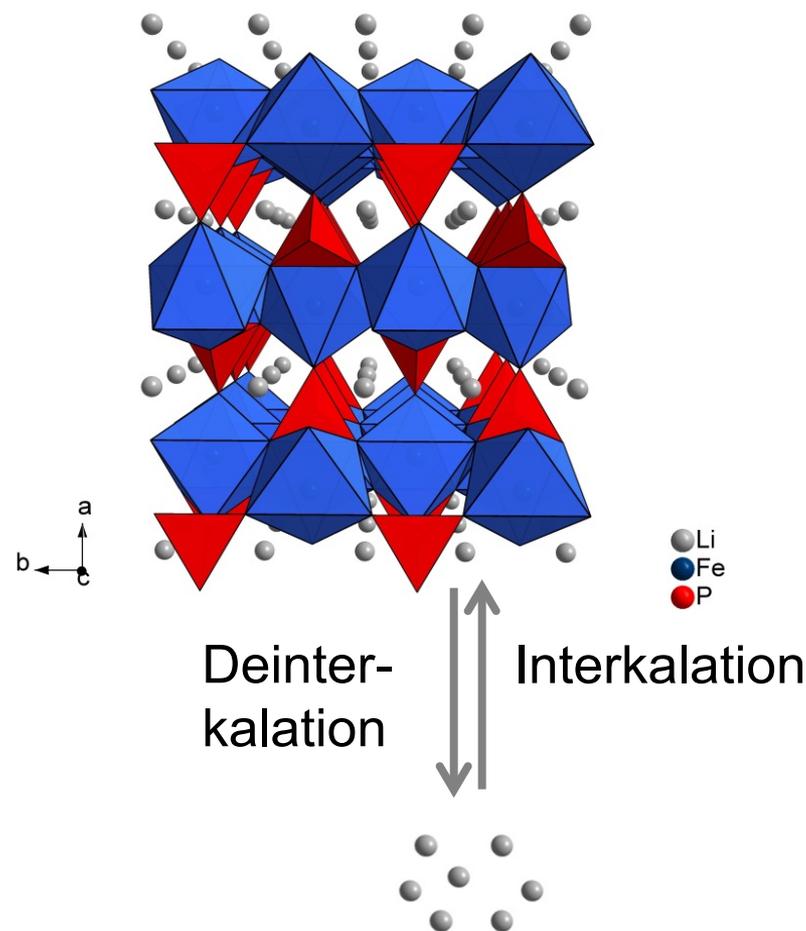
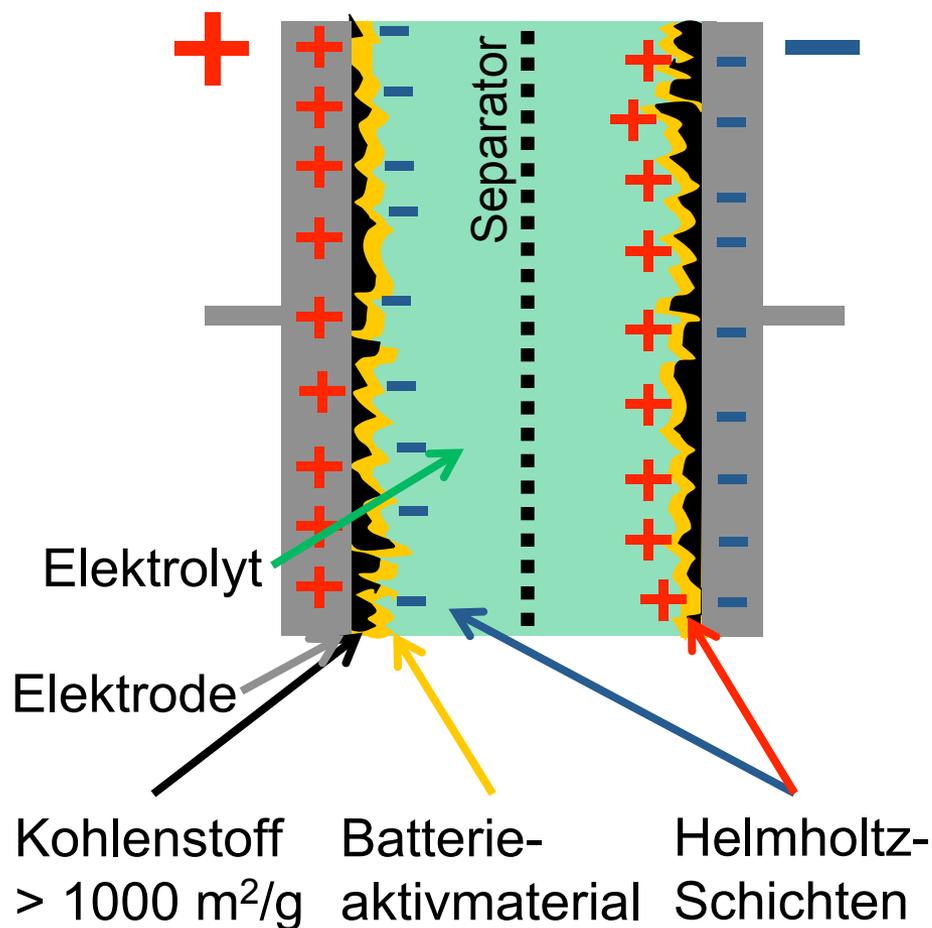
- höhere Leistungsdichte als die Batterie
  - grössere Zahl der Ladezyklen
- höhere Energiedichte als der Doppelschichtkondensator



Kathode

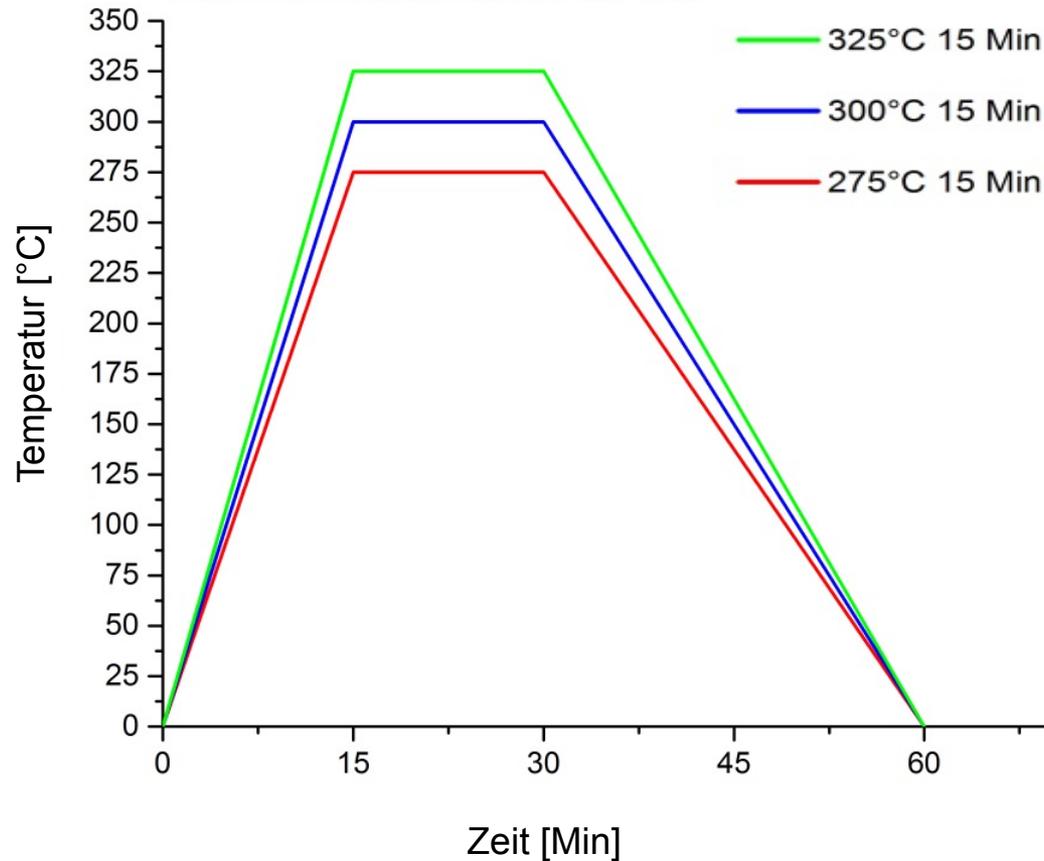
Anode

Batterieaktivmaterial ( $\text{LiFePO}_4$ ):



## Thermische Vorbehandlung

Thermische Modifikation der Kohlenstoffe an Luft vor der Synthese



➤ Ausgangspunkt: Verbesserung der Beschichtungsqualität

# Geräte und Messbedingungen

## Hydrothermalsynthese



Vorbereitung im Abzug



Konventionelle  
Hydrothermalsynthese  
in den Autoklaven (Firma  
Berghof),  
5 Stunden bei 200°C



Druckfiltration



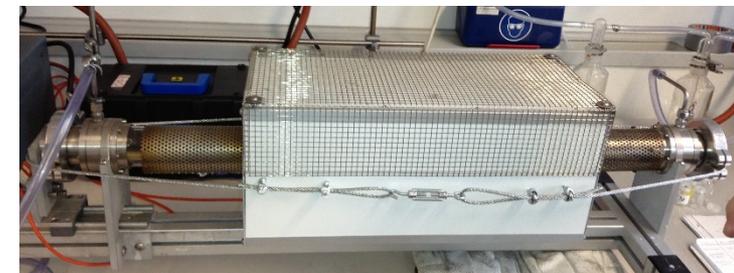
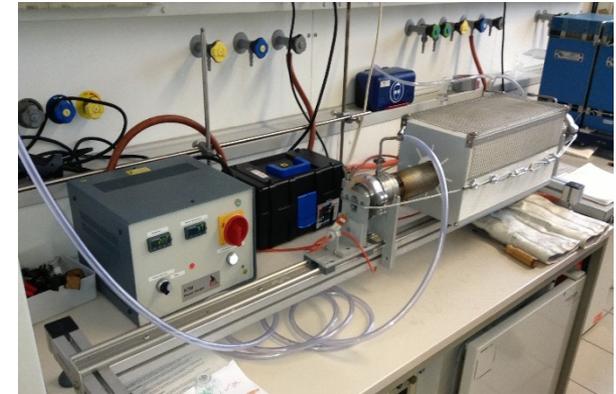
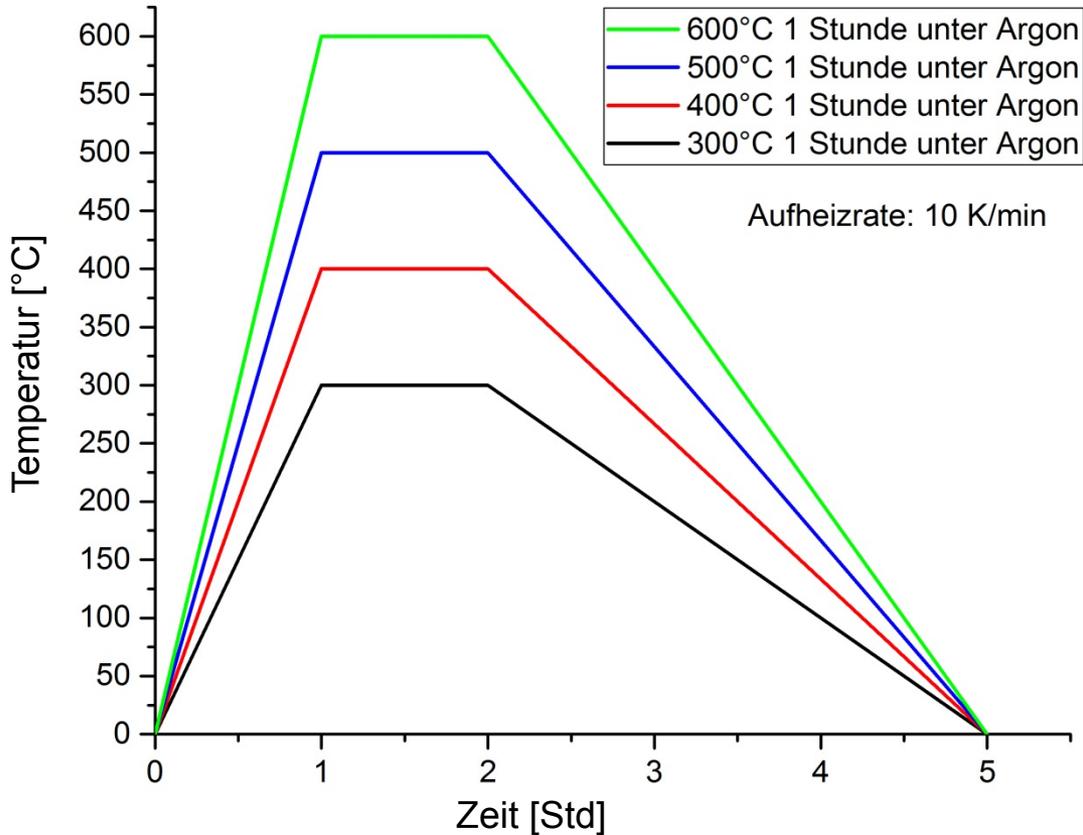
Trocknen  
bei 110°C, 1  
Stunde



Mikrowellenunterstützte  
Hydrothermalsynthese (Firma  
Mars): verkürzte Synthesezeit,  
Synthese bis 300°C möglich

## Thermische Nachbehandlung

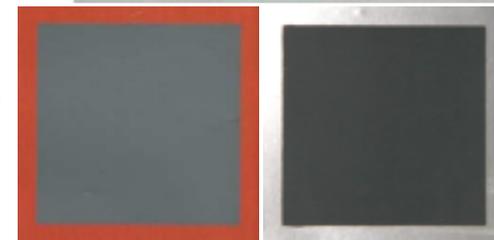
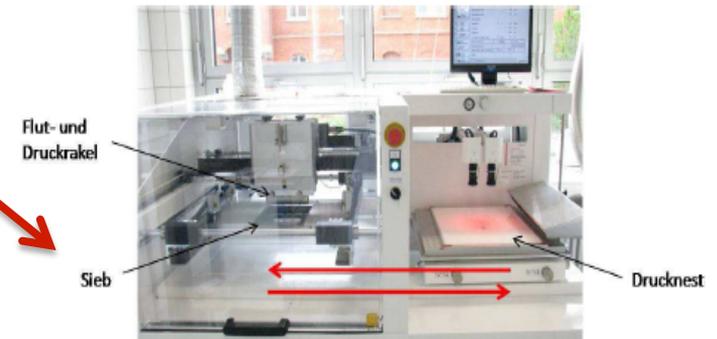
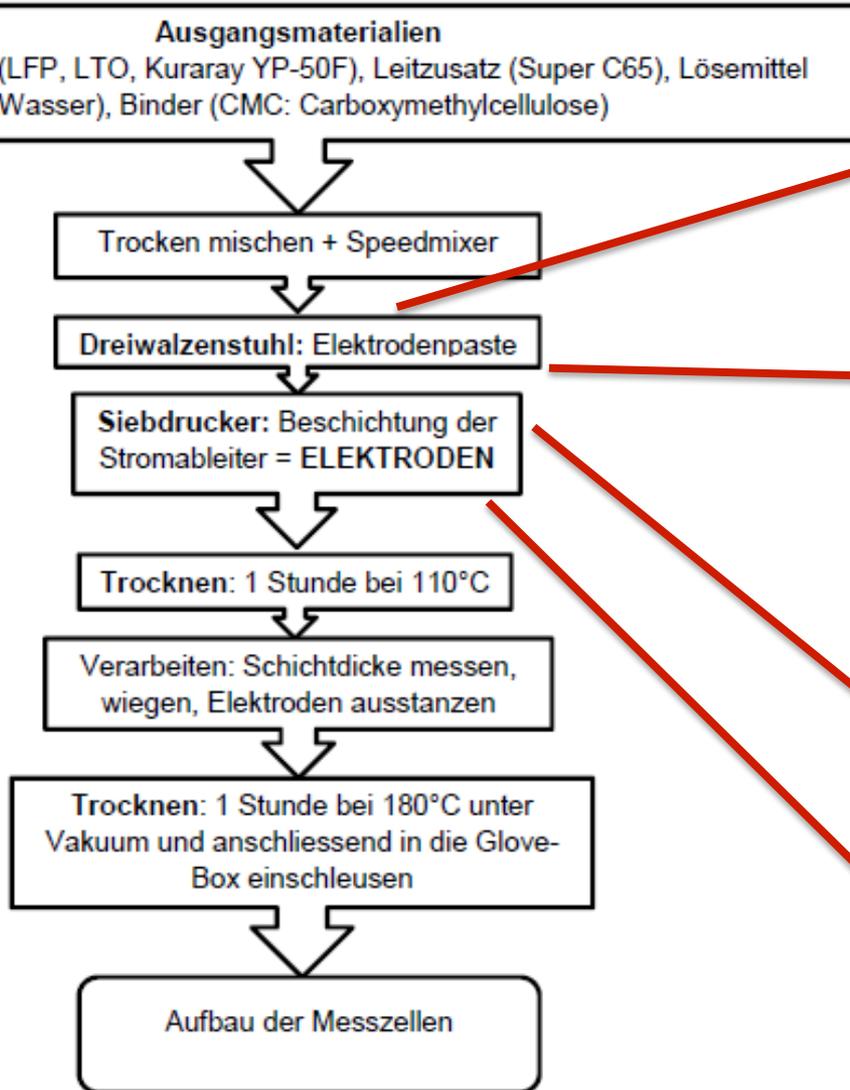
Thermische Nachbehandlung von Lithiumeisenphosphat  
Nach der Synthese



- Ausgangspunkt: Verbesserung der elektrochemischen Leistung

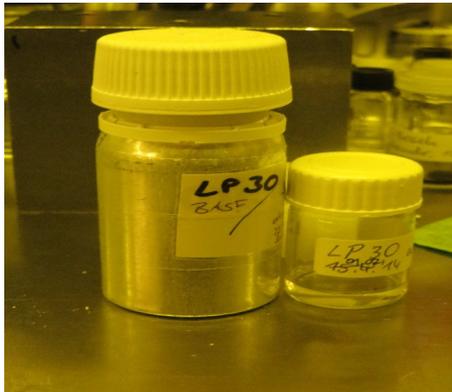
## Elektrodenherstellung

➤ Wässrige Route = **Umweltfreundlich!**

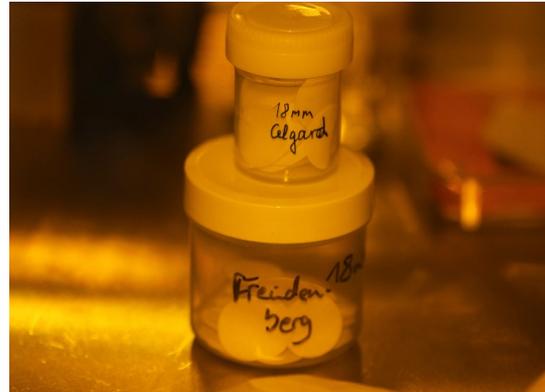


## Zellbau für die elektrochemischen Messungen

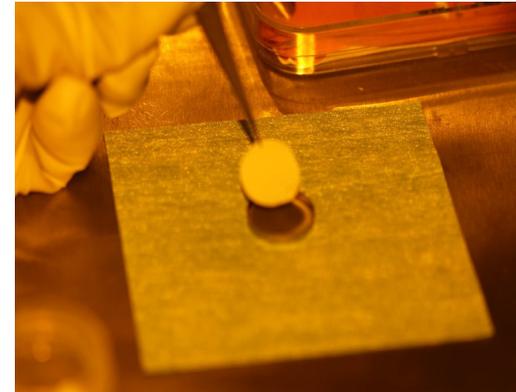
- Vorbereitung in der Glove-Box (Argon-Atmosphäre)
- Messzellen der Firma EI-Cell oder Knopfzelle (hier Beispiel Knopfzelle)



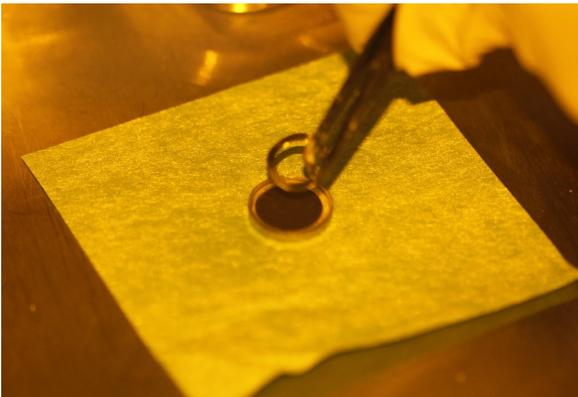
Elektrolyt LP30 (1 M  $\text{LiPF}_6$   
in DMC/EC (1:1))



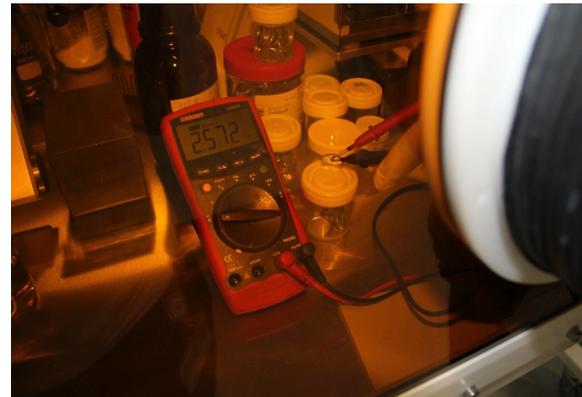
Separatoren der Firma Celgard  
und Freudenberg



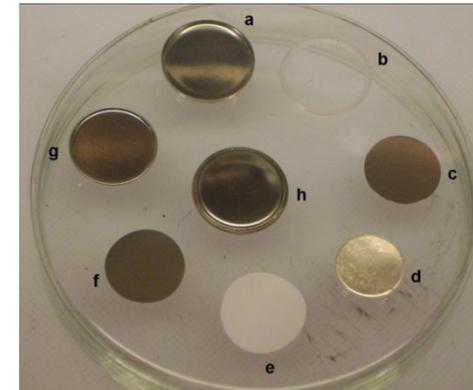
Tränken des Separators mit  
Elektrolyt



Zellbau



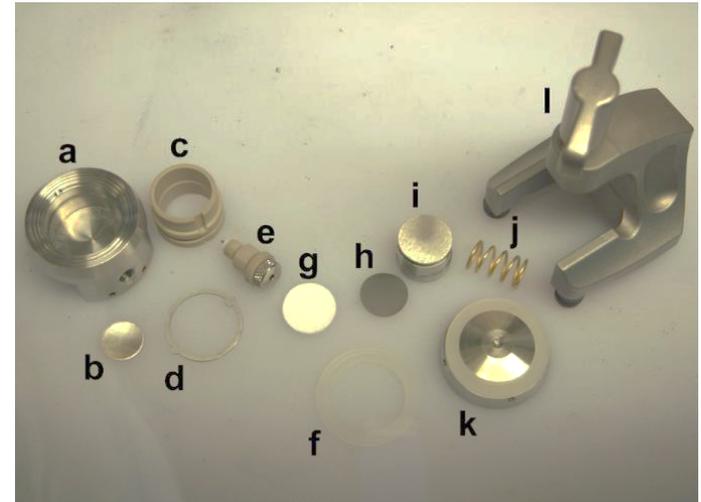
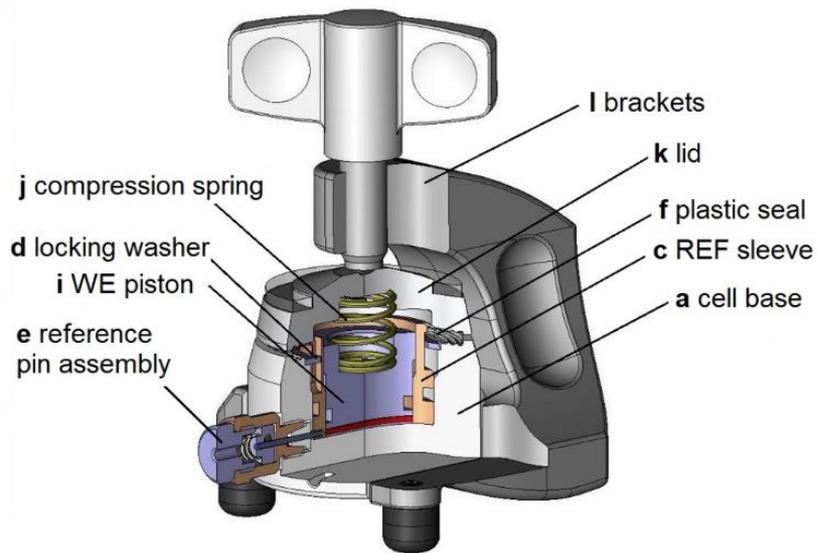
Kontrolle mit Voltmeter



Knopfzelle

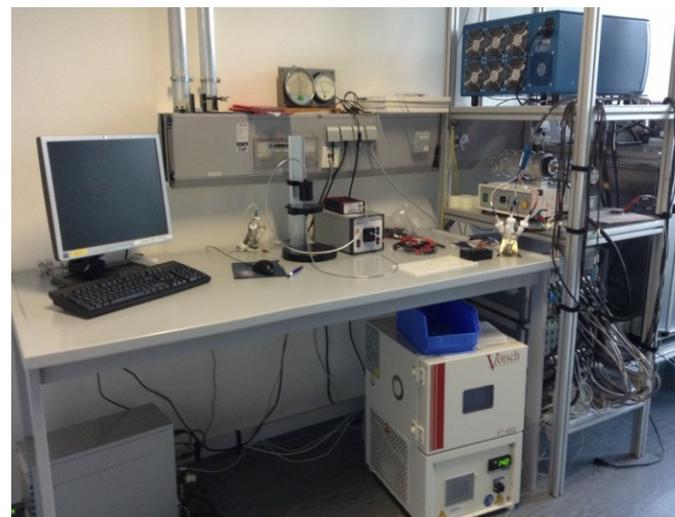
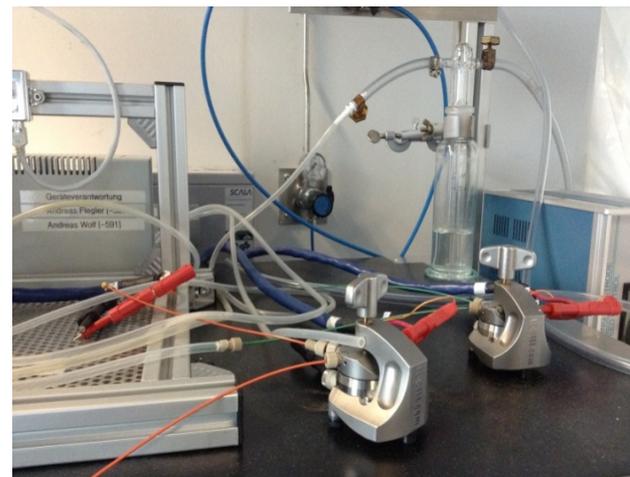
# Geräte und Messbedingungen

## Zellbau für die elektrochemischen Messungen

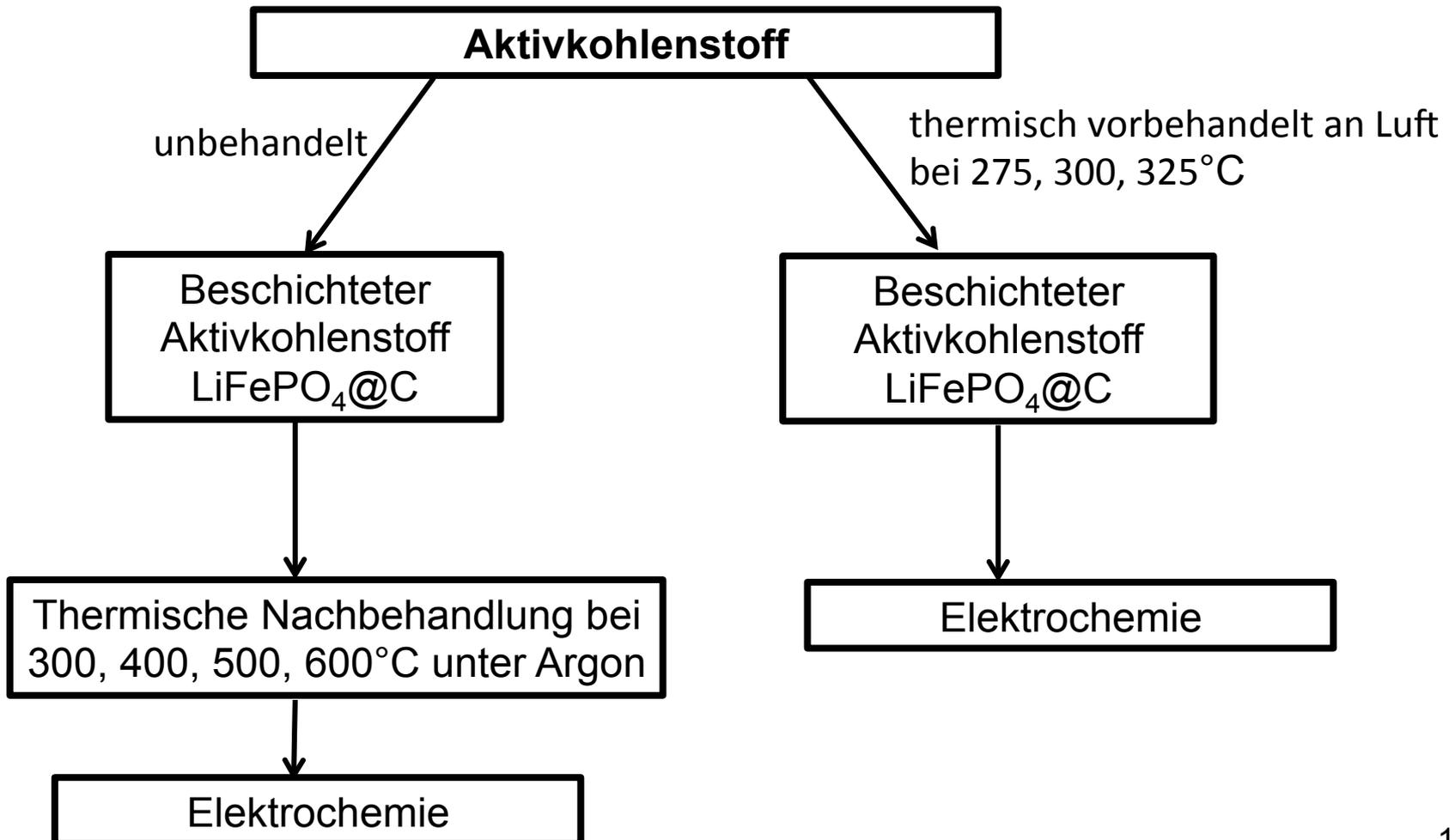


Messzelle der Firma EI-Cell

- Elektrochemische Messungen finden im Messlabor TKIII 220 statt.



- Thermische Behandlung von Aktivkohlenstoff



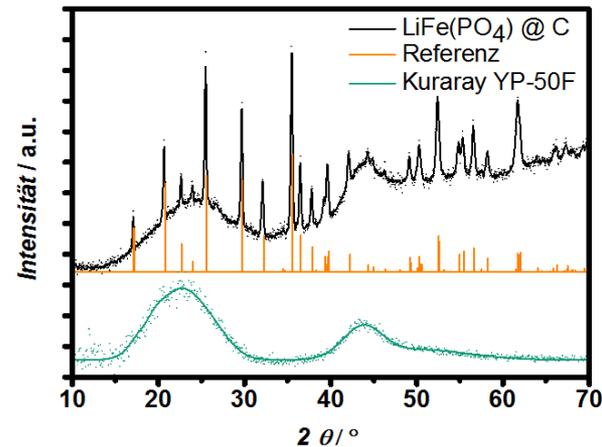
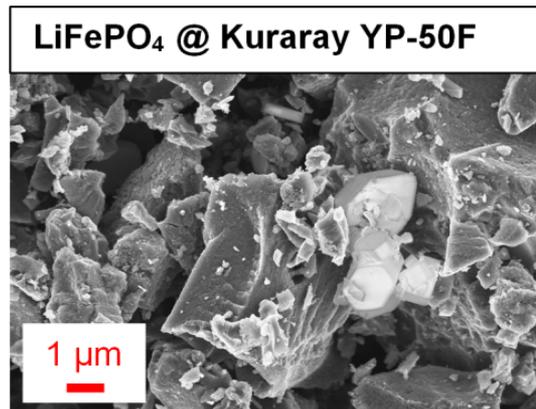
# Ergebnisse und Diskussion

## Synthese von Aktivmaterialien

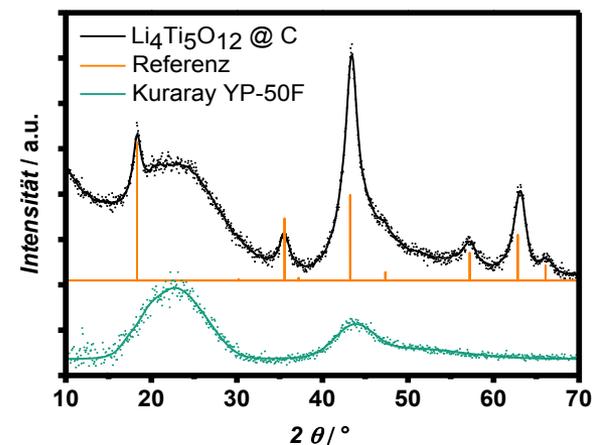
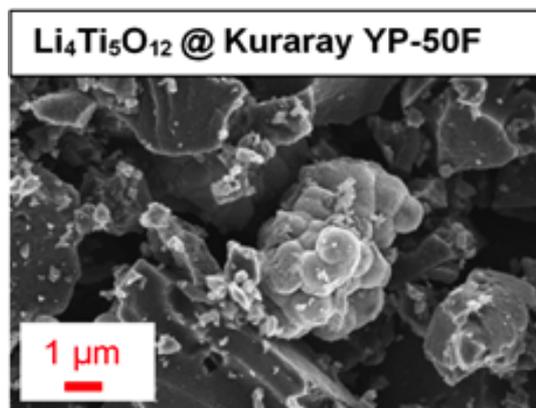
- Synthesen von  $\text{LiFePO}_4$  (oben) und  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (unten) mit Kohlenstoff

*Kuraray YP-50F*

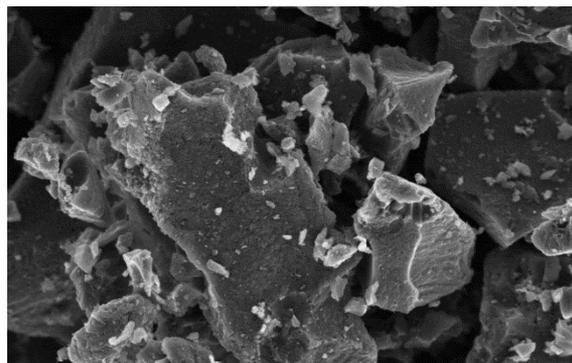
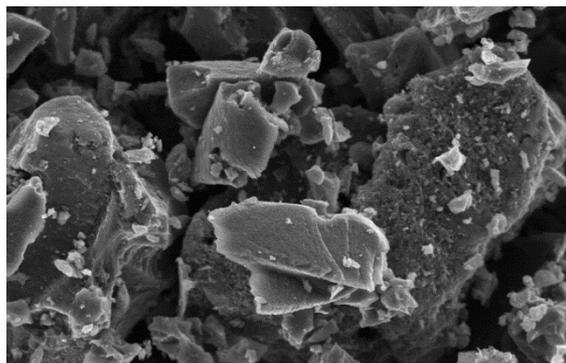
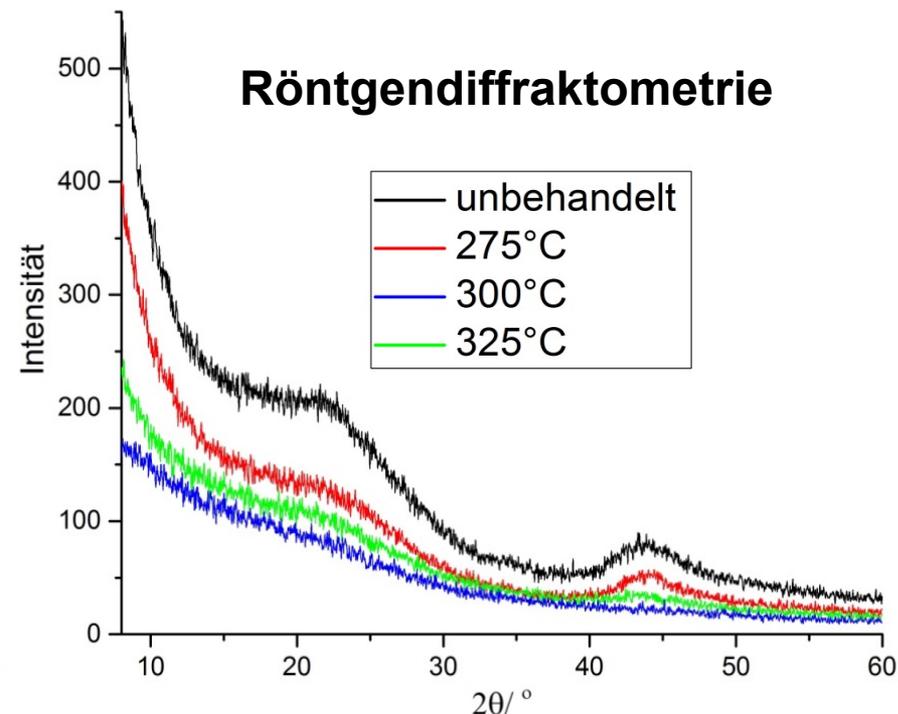
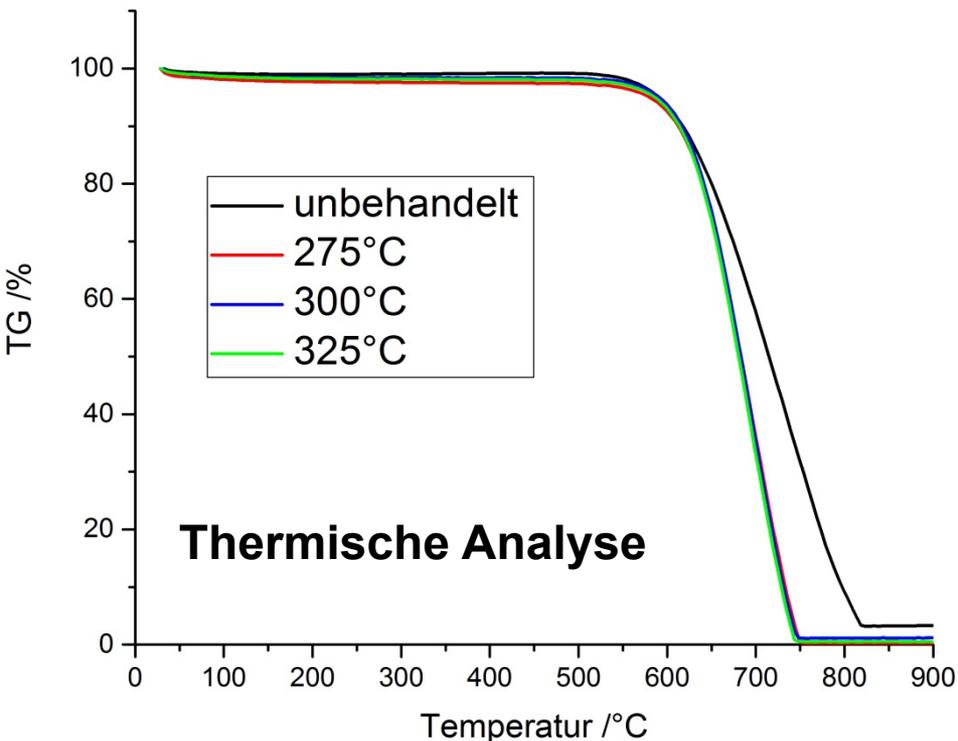
Kathode



Anode

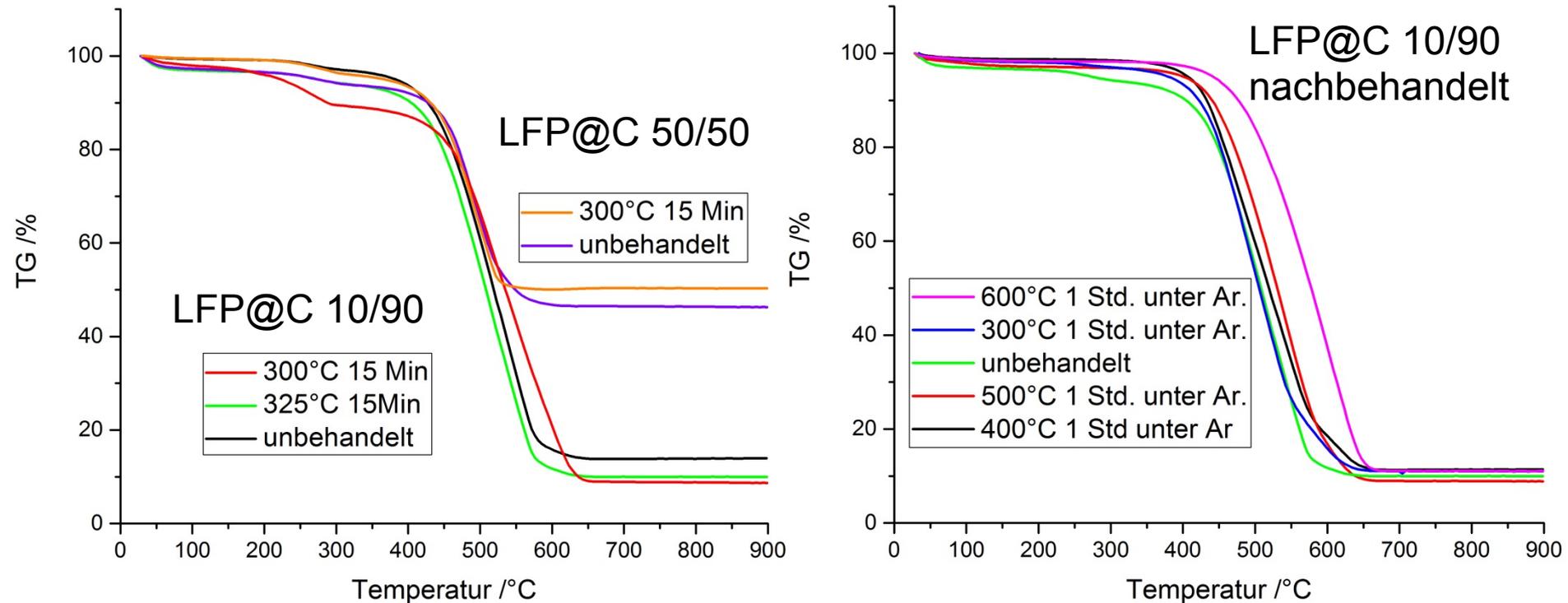


## Thermische Analyse und Diffraktogramme von dem unbehandelten und thermisch vorbehandeltem Kohlenstoff (an Luft/15 Min)



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

## Thermische Analyse des LFP beschichteten Kohlenstoffs (Verhältnisse LFP:C = 10/90 und 50/50) (LFP: $\text{LiFePO}_4$ )



### Synthese funktioniert und Nachweis des LFP-Anteils

- LFP@C 10/90 → 10% Restmasse → 10% LFP
- LFP@C 50/50 → 50% Restmasse → 50% LFP
- Die thermische Nachbehandlung hat offensichtlich keinen Einfluss an LFP@C.

- 8 verschiedene kommerzielle Separatoren wurden in Labormesszellen getestet:

Aktivkohlenstoff // Separator / CB10 // Aktivkohlenstoff

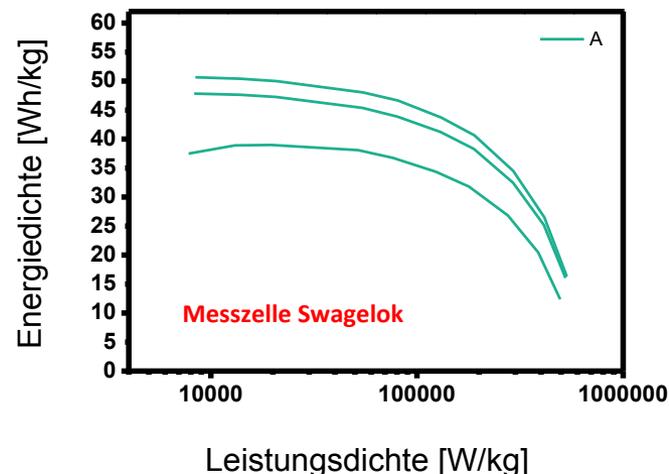
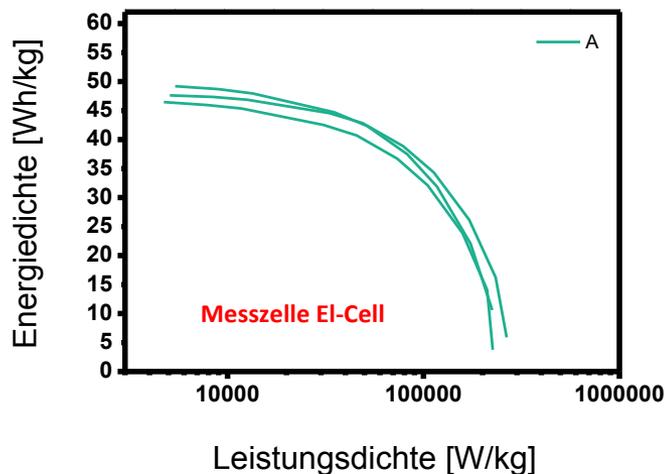
- Um den Einfluss des Separators zu untersuchen, wurde folgender Zellaufbau verwendet:

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

# Ergebnisse und Diskussion

## Messaufbau und Mittelverwendung

- Messaufbau optimiert
- 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.
- Die Ergebnisse der Einzelmessungen liegen im Falle der EI-Cell deutlich näher zusammen. (Der Messfehler ist kleiner.)
- Swagelok Zelle: mangelnde Reproduzierbarkeit der Ergebnisse

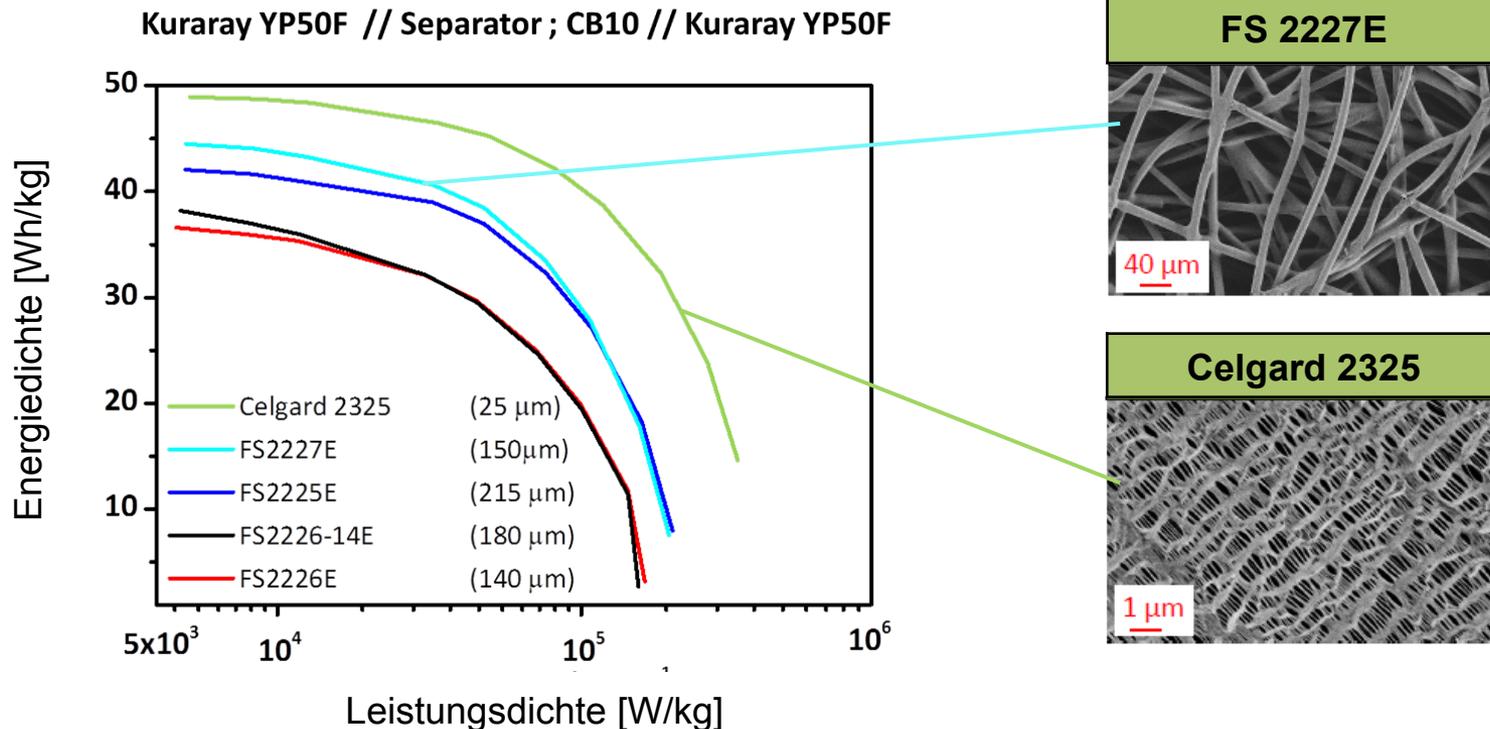


Messzelle ECC-Ref der Firma EI-Cell

# Ergebnisse und Diskussion

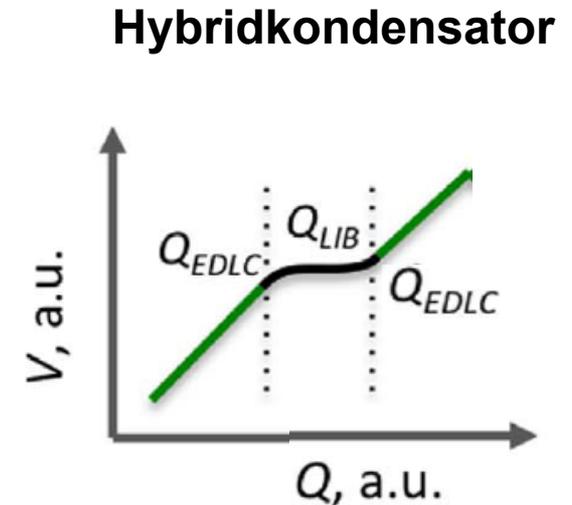
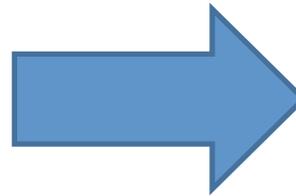
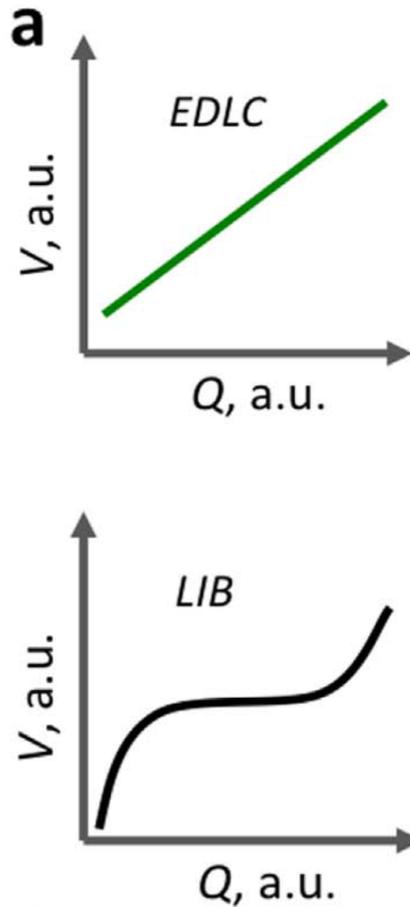
## Untersuchung des Separatoreinflusses auf ein Hybridkondensatorsystem

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



- Die Unterschiede zwischen den Separatoren sind hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften relativ gering und liegen im Bereich des Messfehlers der verwendeten Messzellen.
- Celgard 2325 wurde wegen seiner geringen Dicke (25  $\mu\text{m}$ ) als Separator für die weiteren elektrochemischen Untersuchungen festgelegt.

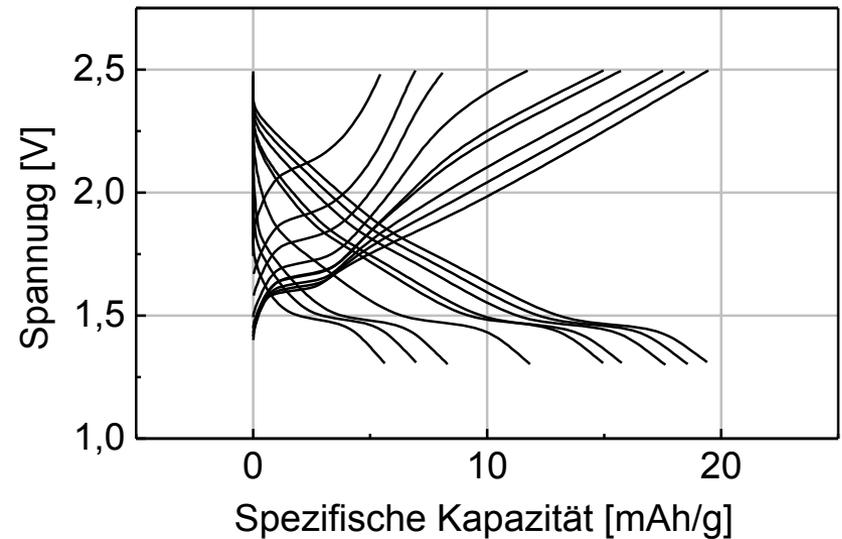
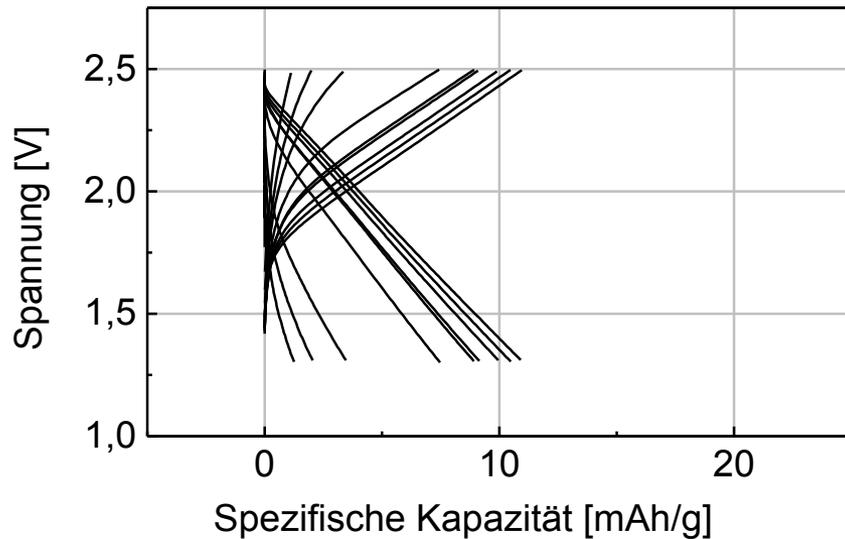
Eigenschaft	Celgard 2325	FS 2227 E	FS 2225 E	FS 2226 14 E	FS 2226 E
Separator	PP   PE   PP	PO / F <sub>2</sub>			
Basis Weight (g/m <sup>2</sup> )	10	67	50	60	60
Thickness ( $\mu\text{m}$ )	25	215	150	140	180
Pore Volume (%)	39	66	65	55	65



- **Auftragung Spannung vs. Kapazität für:**  
elektrochemische Doppelschichtkondensatoren  
(EDLC), Lithiumionenbatterien (LIB) und  
**Hybridkondensatoren**

## Elektrochemische Ergebnisse für $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) als Hybridelektrode

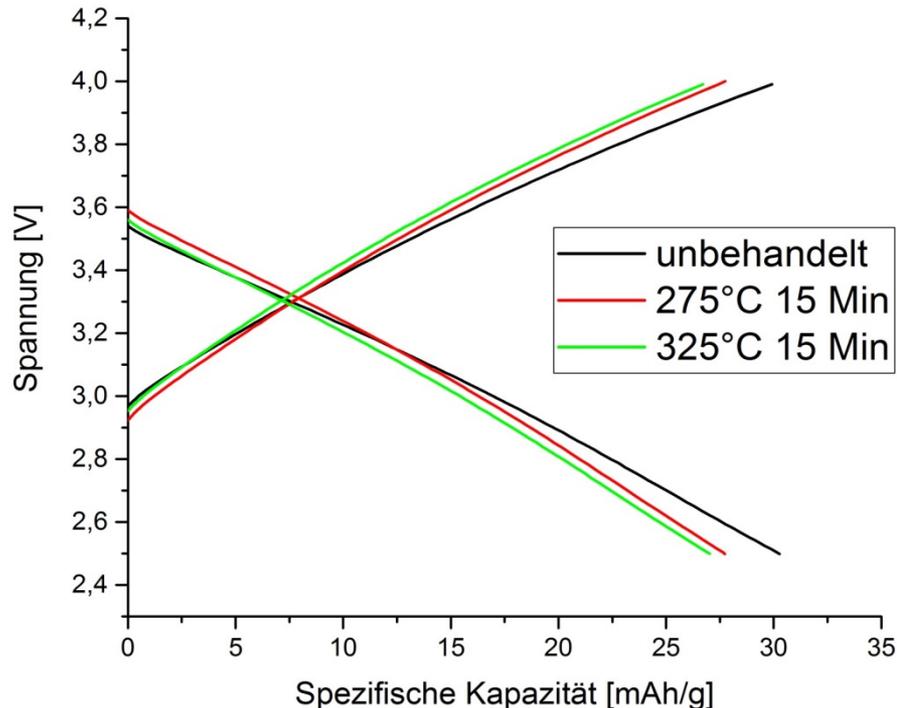
Messbedingungen: Knopfzelle, Anode: Li, Elektrolytsalz:  $\text{LiPF}_6$ , Kathode: C (links) and  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ @C (rechts),  
Potentialbereich: 1,3 V – 2,5 V Li/Li<sup>+</sup>



- Vergleich der elektrochemischen Leistung: links unbeschichteter Kohlenstoff (Referenz) und rechts LTO-beschichteter Aktivkohlenstoff
- **Hybridelektrode: Verdopplung der Spezifischen Kapazität gegenüber dem unbeschichteten Kohlenstoff!!**

## Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe

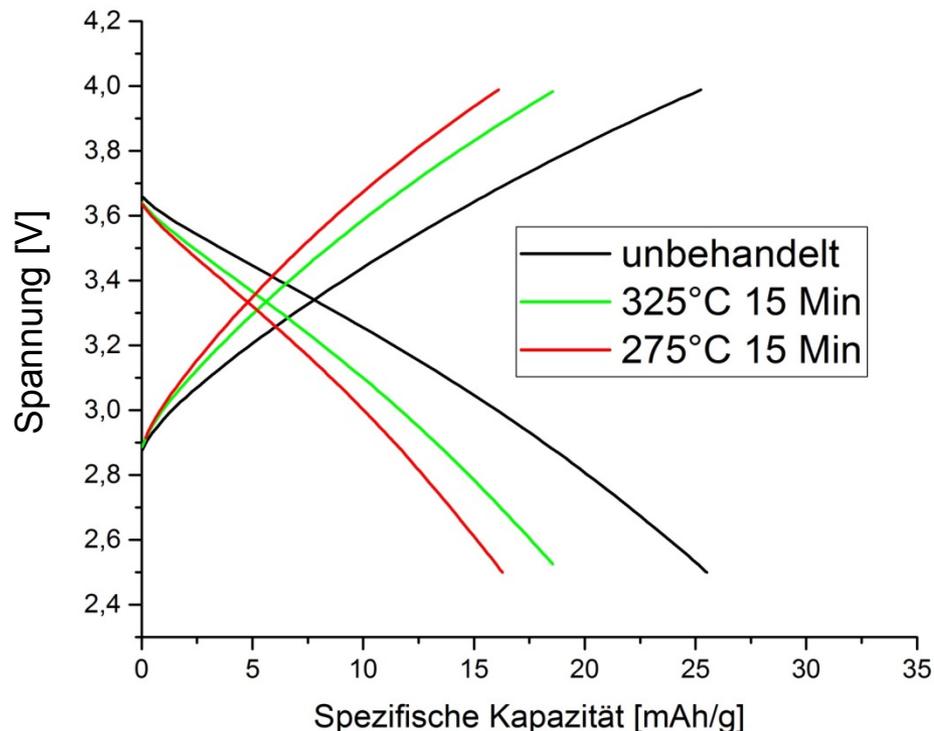
Messbedingungen: Knopfzelle, Anode: Li, Elektrolytsalz:  $\text{LiPF}_6$ , Kathode: C, Potentialbereich: 2,5 V – 4,0 V  $\text{Li/Li}^+$



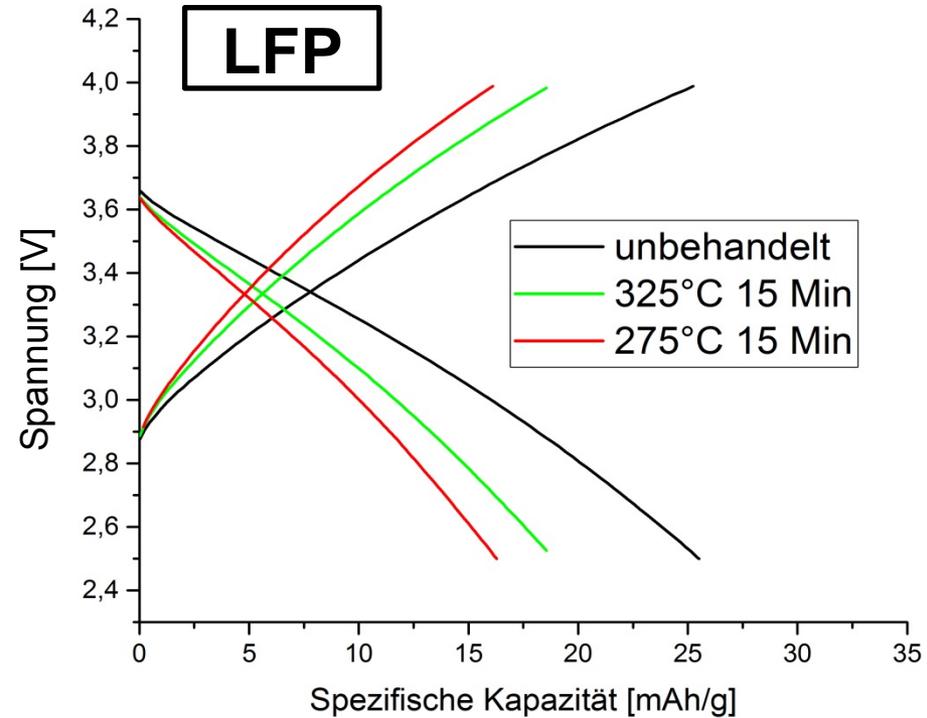
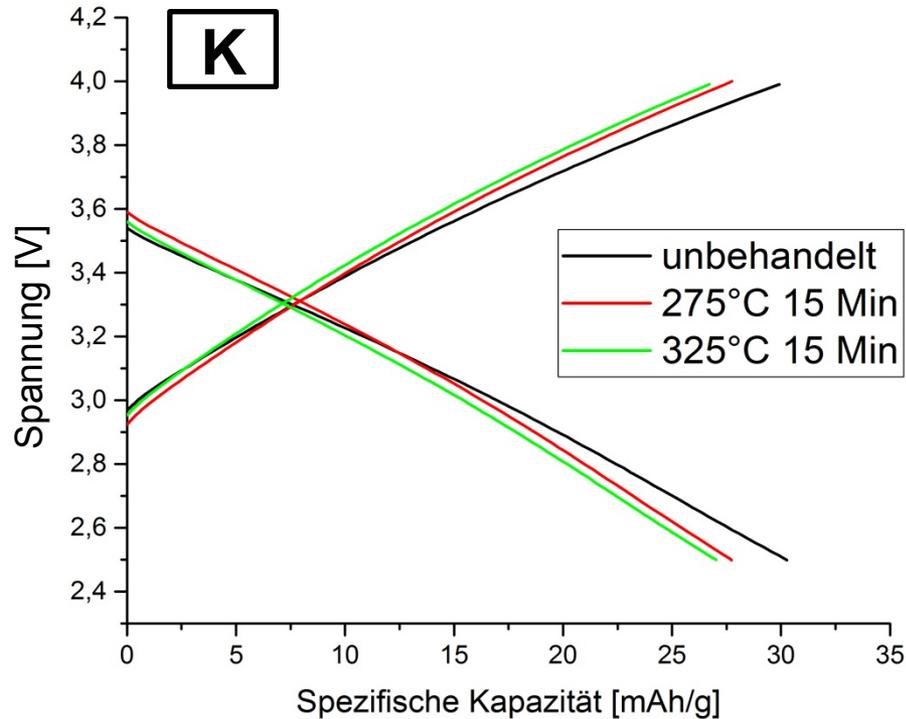
- Vergleich der elektrochemischen Leistung: unbehandelter Kohlenstoff (Referenz) und bei 275°C und 325°C an Luft thermisch vorbehandelte Kohlenstoffe
- Ergebnisse liegen nah an einander und es sind keine großen Unterschiede in der spezifischen Kapazität gegenüber dem unbeschichteten Kohlenstoff zu erkennen.

## Elektrochemische Ergebnisse für die unbehandelten und vorbehandelten Kohlenstoffe beschichtet mit LFP:C = 10/90

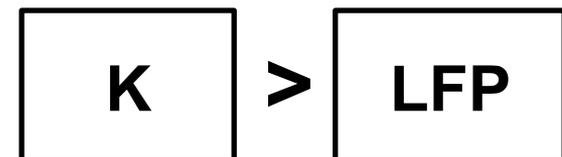
Messbedingungen: Knopfzelle, Anode: Li, Elektrolytsalz:  $\text{LiPF}_6$ , Kathode: C beschichtet mit LFP, , Potentialbereich: 2,5 V – 4,0 V  $\text{Li/Li}^+$



- Vergleich der elektrochemischen Leistung: unbehandelter Kohlenstoff beschichtet mit LFP:C 10/90 (Referenz) und bei 275°C und 325°C an Luft thermisch vorbehandelte Proben, ebenso mit LFP:C 10/90 beschichtet
- die elektrochemische Performance von den zwei vorbehandelten Proben ist schlechter als die Referenz Probe; d.h. es konnte keine Verbesserung beobachtet werden

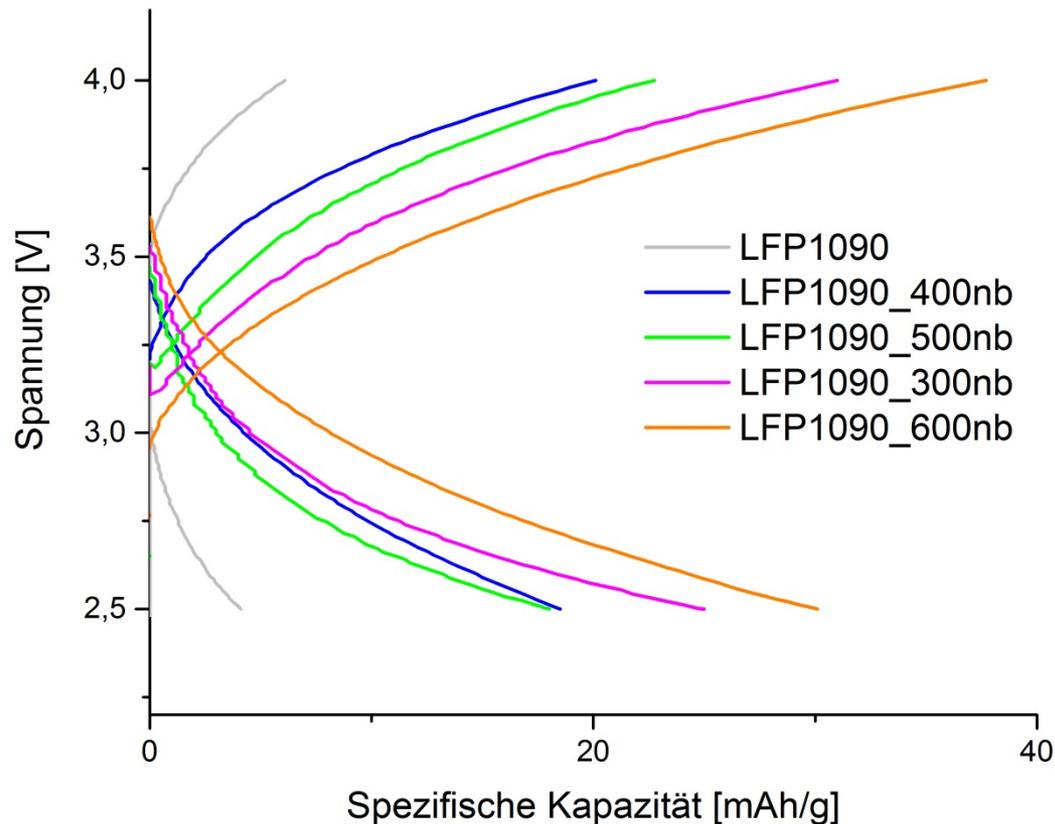


- Vergleich der Folien 26 und 27
- noch kein Hybrideffekt bei LFP



## Elektrochemische Ergebnisse für die nachbehandelten, mit LFP:C = 10/90 beschichtete Kohlenstoffe

Messbedingungen: Knopfzelle, Anode: Li, Elektrolytsalz:  $\text{LiPF}_6$ , Kathode: C beschichtet mit LFP, Potentialbereich: 2,5 V – 4,0 V  $\text{Li/Li}^+$



- Vergleich der elektrochemischen Leistung: unbehandelte und thermisch nachbehandelte Kohlenstoffe beschichtet mit LFP:C 10/90
- Die nachbehandelten Proben haben höhere Kapazitätswerte im Vergleich zu unbehandeltem Kohlenstoff mit Beschichtung
- Bei der Auswertung wurde der Bezugspunkt in den Aktivmassen geändert, um den Effekt durch die Temperaturnachbehandlung stärker herauszuarbeiten<sub>28</sub>

- Hybrideffekt für LTO: Spezifische Kapazität verdoppelt gegenüber dem Kuraray
- Noch kein Hybrideffekt für vorbehandelte LFP Proben jedoch erhöhte Kapazitätswerte bei den nachbehandelten LFP Proben erreicht
- Die auftretenden Unterschiede in den Absolutwerten weisen unter Umständen auf individuelle Einflüsse im Zellbau (z.B. Substrate, Elektrodendicke, Kalandrierung), deshalb können Werte nur innerhalb einer Messreihe verglichen werden.

# Herzlichen Dank

---

**UMWELT**nanoTECH

Projektverbund · Umweltverträgliche  
Anwendungen der Nanotechnologie

---

- Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz

finanziert durch  
Bayerisches Staatsministerium für  
Umwelt und Verbraucherschutz



- Fraunhofer-Institut für  
Silicatforschung, Zentrum für  
Angewandte Elektrochemie



- Frau Dr. Gabriele Ried
- Herr Dr. Reinhard Zeitler
- Herr Dipl.-Ing. Wolfgang  
Krätschmer