

**Projektverbund
Umweltverträgliche Anwendungen der
Nanotechnologie**

**Abschlussbilanz und Fachtagung, November 2016
Nürnberg**

**Ultraschnelle elektrische
Speicher auf Basis von
Nanodiamantkompositen**

Prof. Dr. Anke Krueger

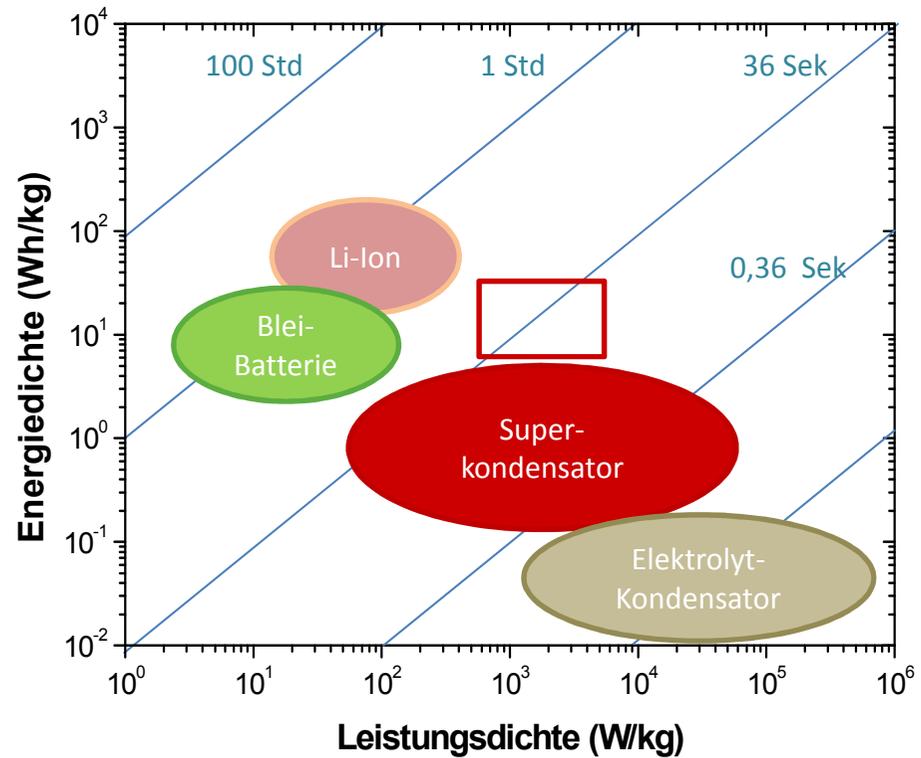
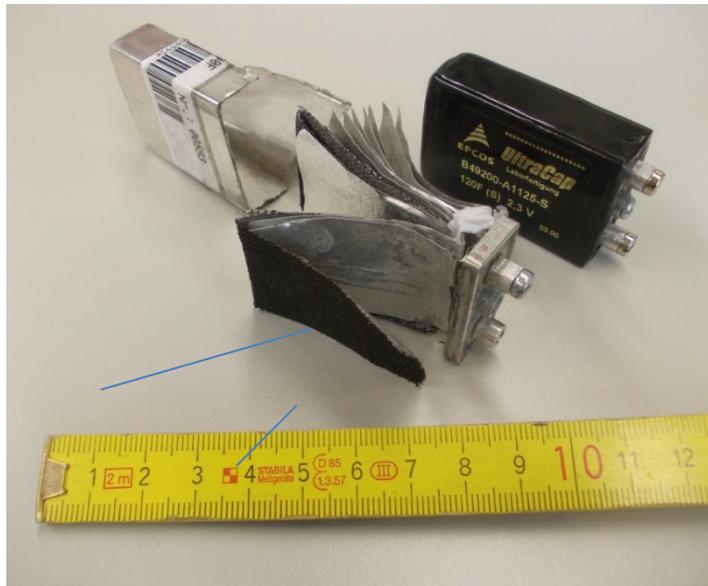
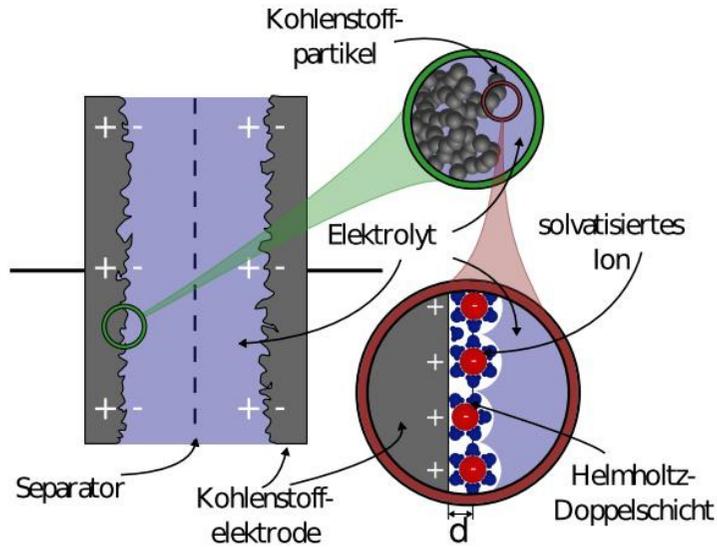
**Universität Würzburg, Institut für Organische Chemie,
in Kooperation mit ZAE Bayern, Würzburg, Projektleitung:
Dr. Gudrun Reichenauer**



- **Einführung und Motivation**
- **Lösungsansätze**
- **Ergebnisse**
- **Ausblick**

Einführung und Motivation

Kohlenstoff-basierte Komposite als elektrische Energiespeicher



Anwendungen schneller Energiespeicher



Anwendungen schneller Energiespeicher mit hoher Ladungsdichte

Speicherung von Bremsenergie (z.B. im Nahverkehr)

Nutzung der Windkraft (Schlupfregelung, Regelung
der Rotorblattausrichtung)

Sicherheitstechnik (z.B. Tür-Notsystem im A380)

Nanodiamant bzw. Nanoonions in Supercaps

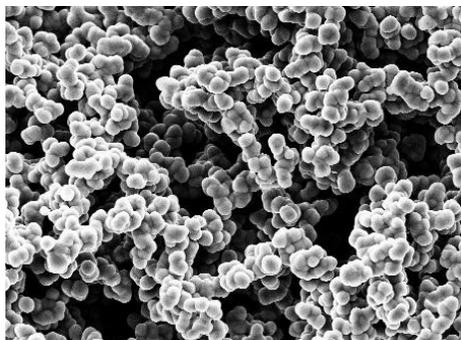
- Nanodiamant als Vorstufe für Kohlenstoff-Allotrope (Nanoonions) in
Superkondensator-Komposit-Elektroden

- Beitrag zur Entwicklung hoch effizienter Energiespeicher
mit um eine Größenordnung erhöhter Leistungsdichte und
um Faktor 4 erhöhter volumetrischer Energiedichte

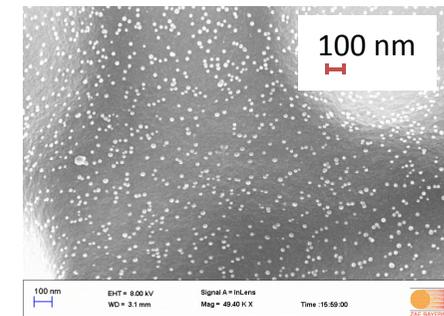
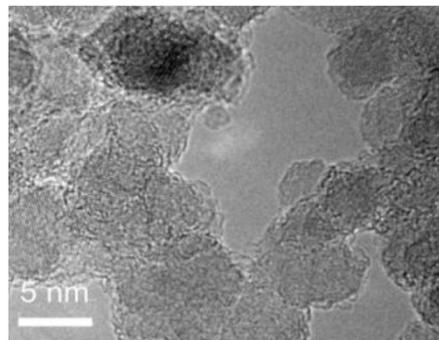
Einführung und Motivation

Kohlenstoff-basierte Komposite als elektrische Energiespeicher

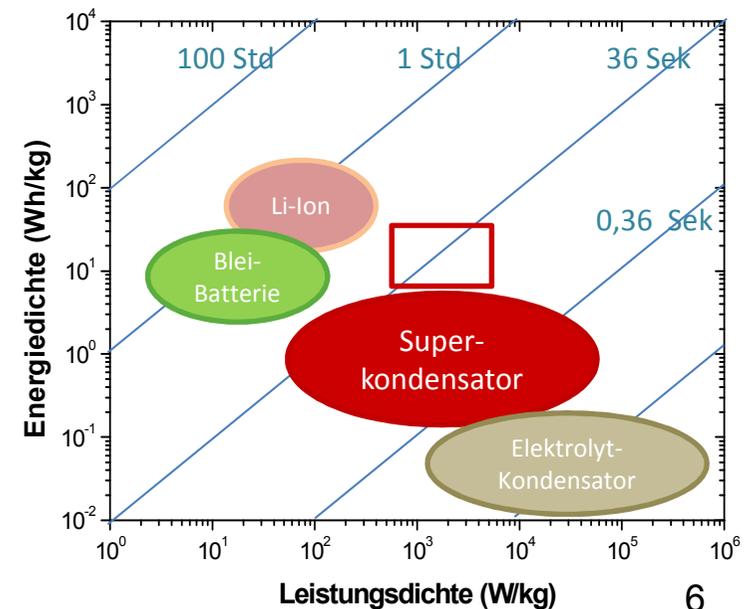
Synthetische Aktivkohle + Nanodiamanten (ND) bzw. Carbon Nanoonions (CNO)
(Kohlenstoff-Aerogel)



+



Superkondensator mit
deutlich erhöhter Energie/Leistungsdichte?



Lösungsansatz

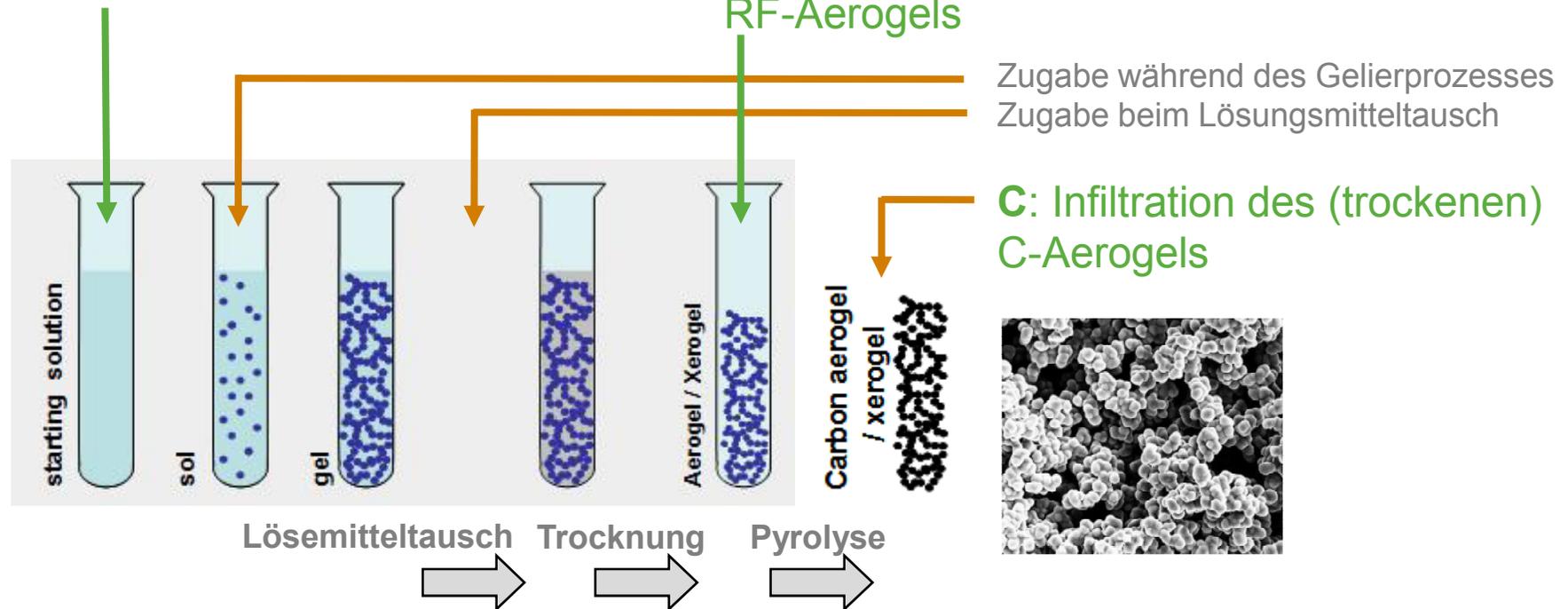
Kohlenstoff-basierte Komposite

Zeitpunkte der Integration der Nanodiamanten (ND) bzw. Nanoonions (NO)

Ansätze:

A: Wasser bei Synthese ganz/teilweise durch ND/NO-Suspension ersetzen

B: Infiltration des getrockneten RF-Aerogels



Achtung:

Homogene Verteilung zur definierten Charakterisierung der Komposite nötig!

Lösungsansatz

Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz A (Einbringung in Gel-Lösung)

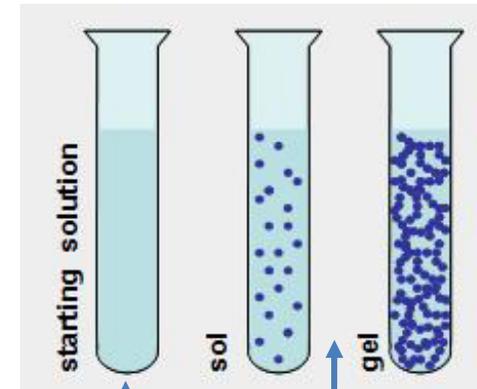
Problematik:

Mischen von RF-Sol mit ND/NO-Suspension

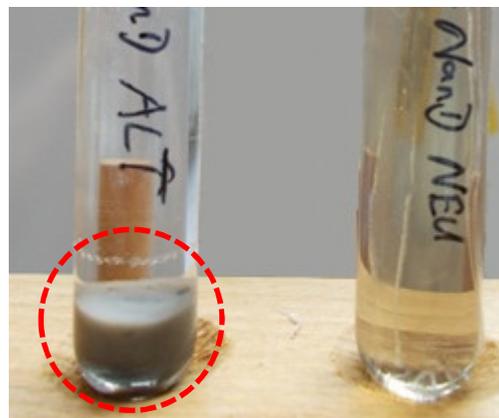
⇒ Ausfall der ND bei Katalysator-Zugabe (Na_2CO_3)

Lösungsansätze:

- Ultraschalldispersierung (unterschiedl. Parameter)
- Variation des Zugabezeitpunktes
- saure statt basische Katalyse des Sol-Gel Prozesses mit Essigsäure
- basische Katalyse + bis pH 8 stabile, luftoxidierte Nanodiamant-Suspension



statt Entmischung ⇒
im Sol



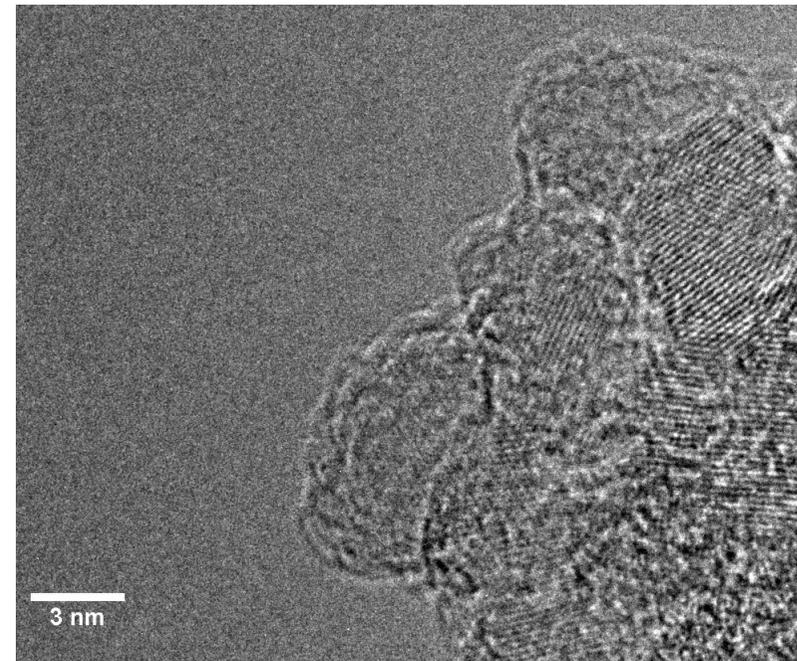
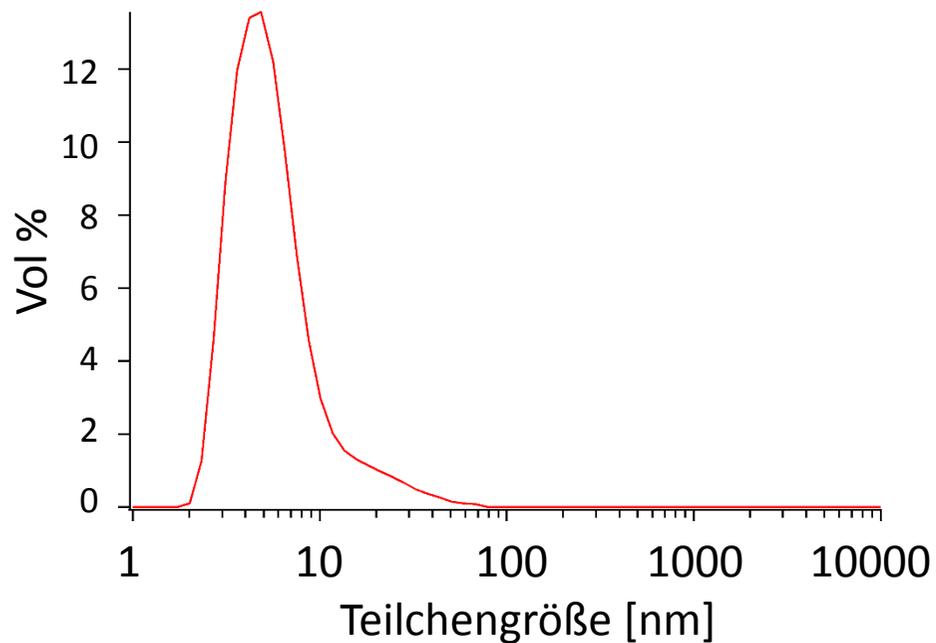
visuell homogene
Proben

Lösungsansatz

Kohlenstoff-basierte Komposite

- Luftoxidation bei 425°C für 2h
- pH-Wert-Anpassung auf pH 8.5
- Vermahlung
- Konzentration 25.9 g/l

D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
4.1	5.9	12.0

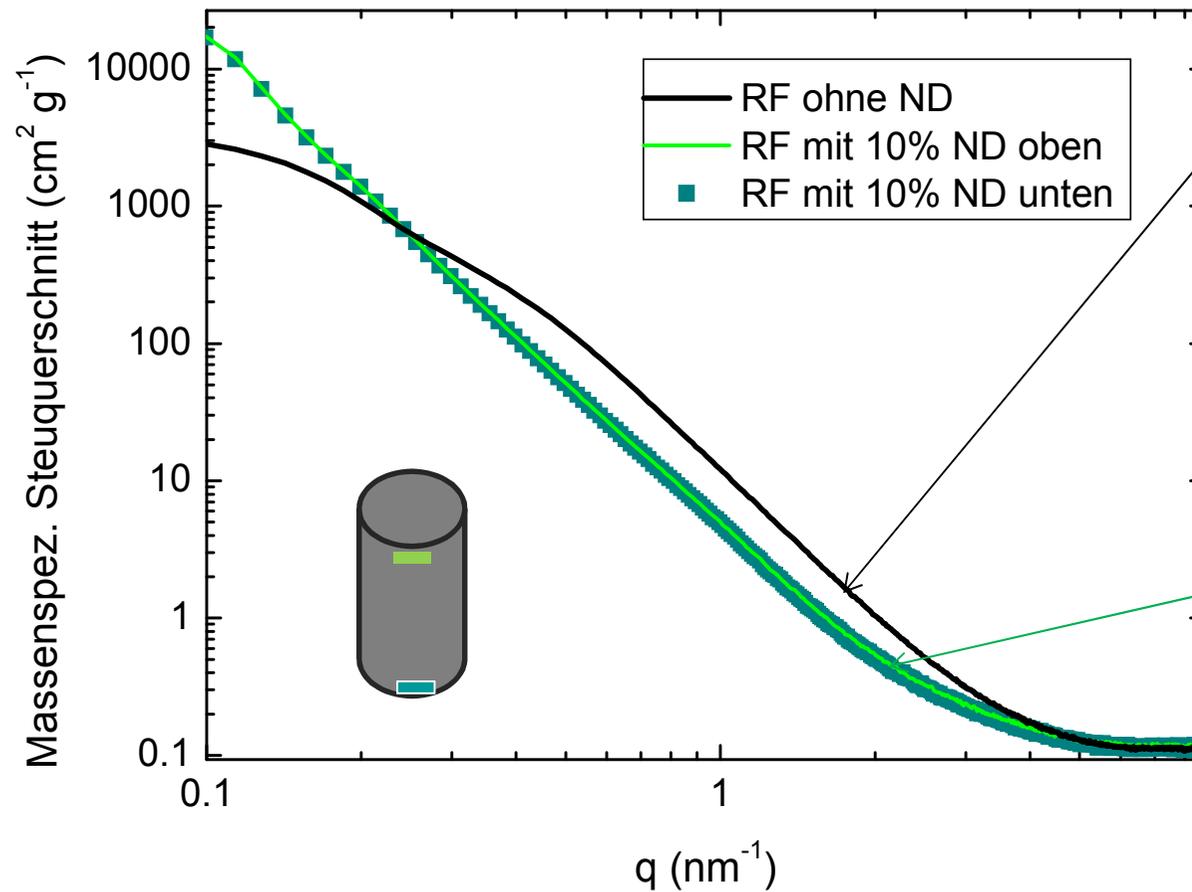


Lösungsansatz

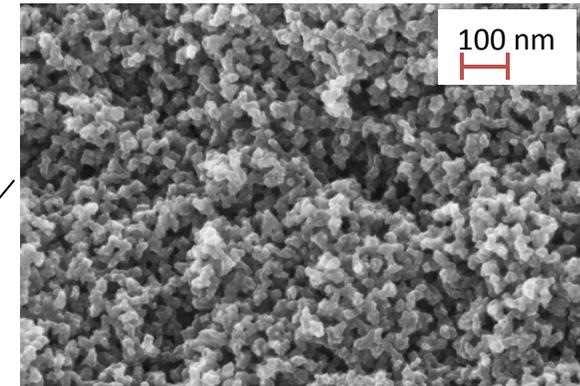
Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz A

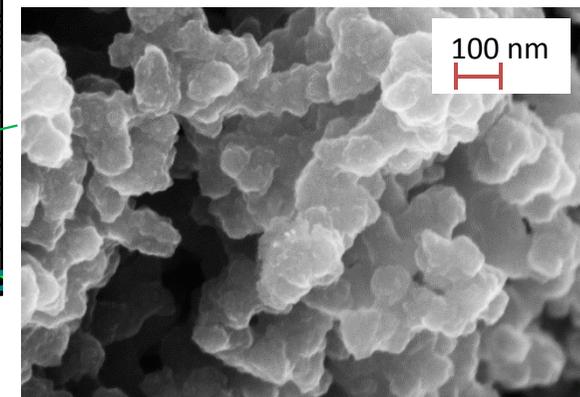
Untersuchung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung



RF ohne ND



RF 10% ND



Lösungsansatz

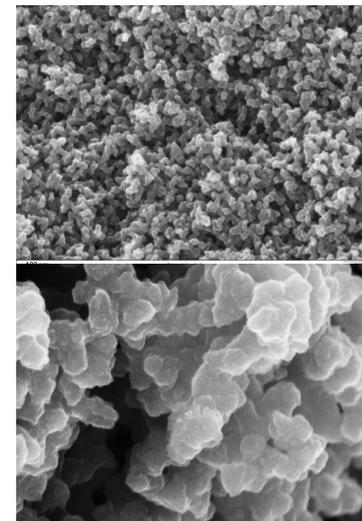
Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz A

Problematik:

Proben durch ND-Behandlung jetzt homogen, aber...
Zugabe von ND beeinflusst den Sol-Gel-Prozess
(starke Zunahme der Partikelgröße)

Vermutung: ND-Oberflächengruppen neutralisieren
den Katalysator (Na_2CO_3)



RF ohne ND

RF 10% ND

Lösungsansatz:

Stabilisierung der ND in Na_2CO_3 -Lösung

Lösungsansatz

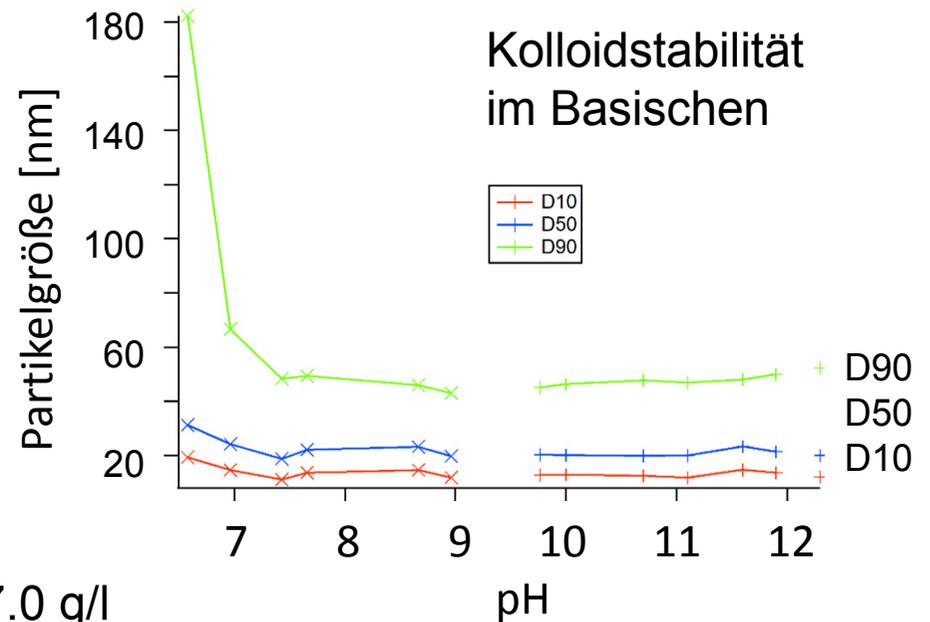
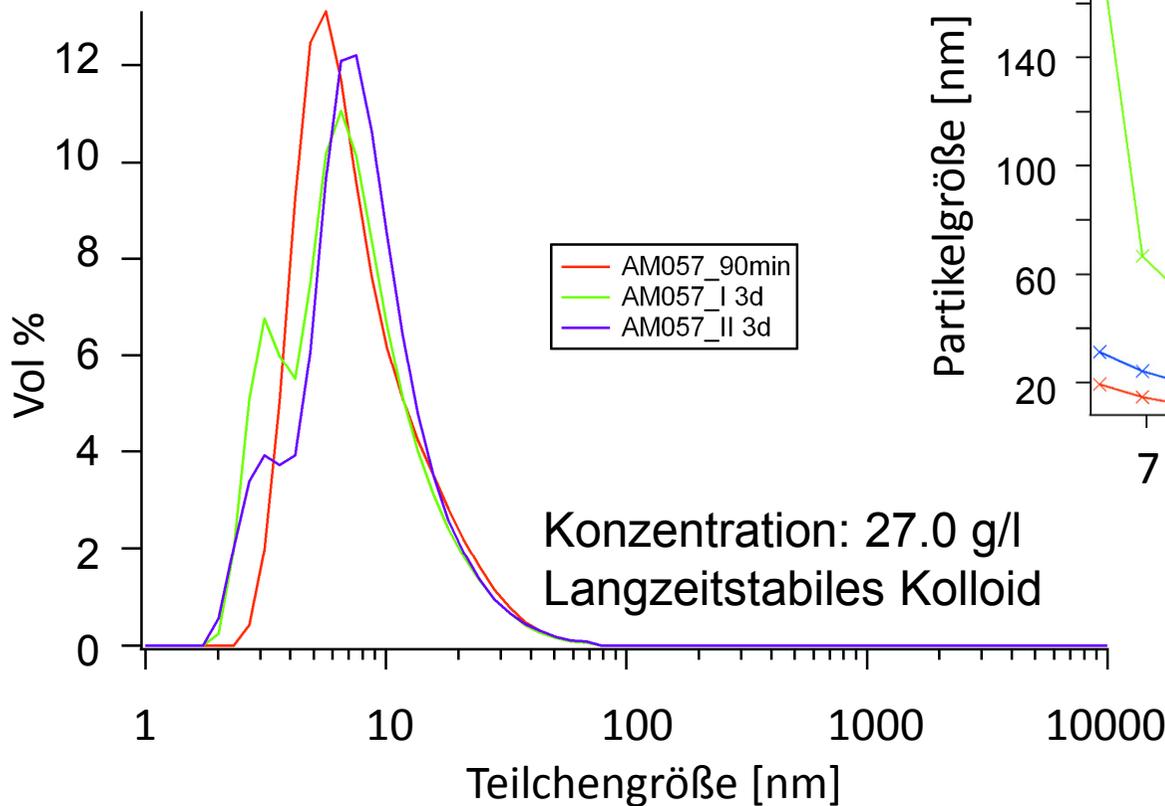
Kohlenstoff-basierte Komposite

pH-Wert-Anpassung der ND-Lösung mit Katalysator

Theorie: für pH 9 5×10^{-4} mmol/l

Experiment: für pH 8 14.42 mmol/l

D10 [nm]	D50 [nm]	D90 [nm]
4.3	6.6	15.6



Lösungsansatz

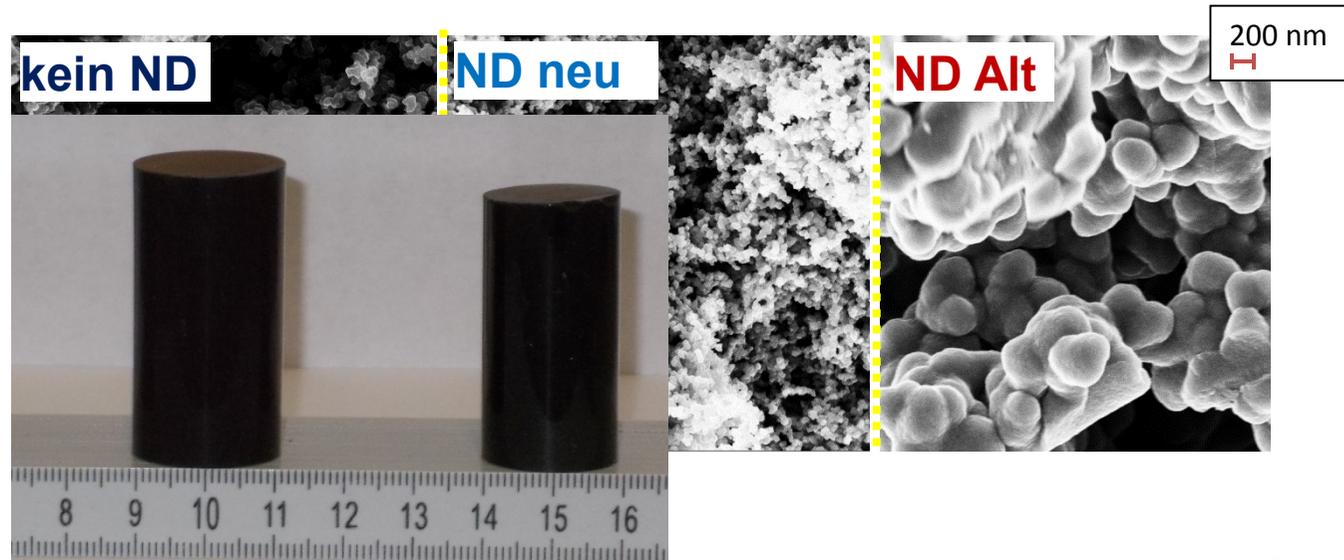
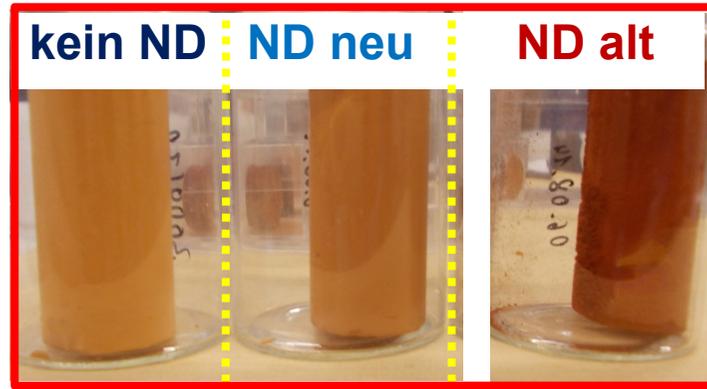
Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz A

Einfluss von verschiedenen ND-Lösungen auf die Aerogel-Struktur

Ergebnis:

durch Anpassen der
Katalysatorkonzentration
kann Zielmatrixstruktur
definiert eingestellt werden

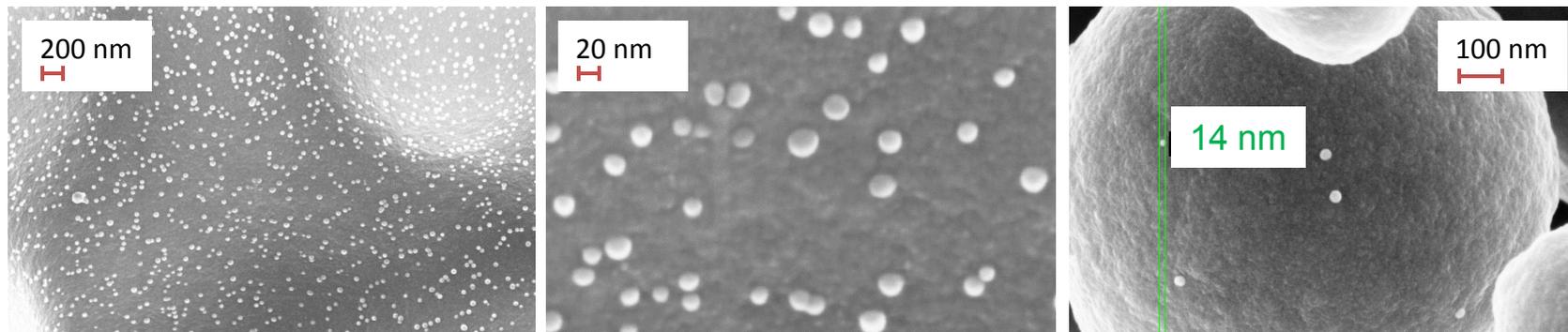


Lösungsansatz

Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz A

ND-Nanopartikel im C-Aerogel unter dem REM



Fazit Ansatz A:

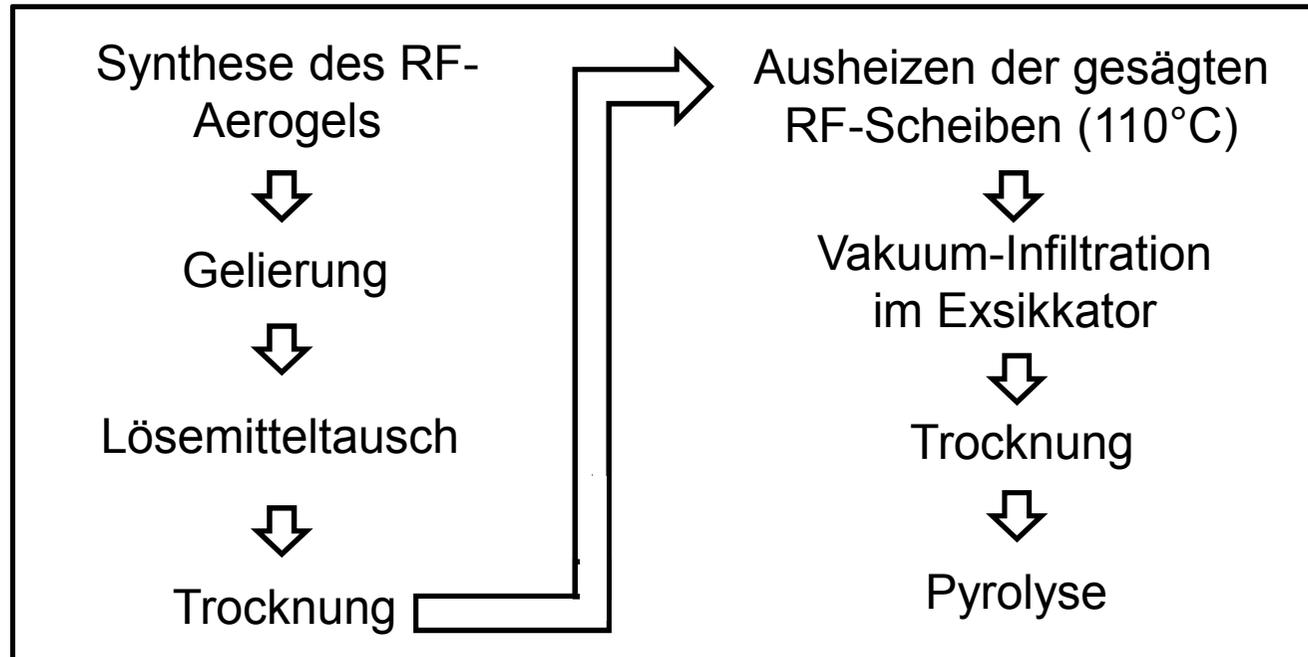
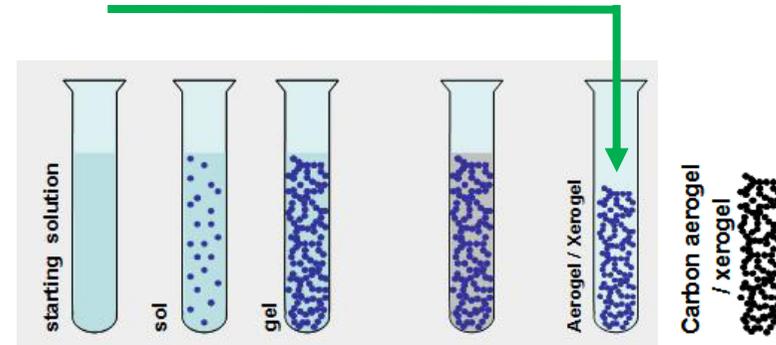
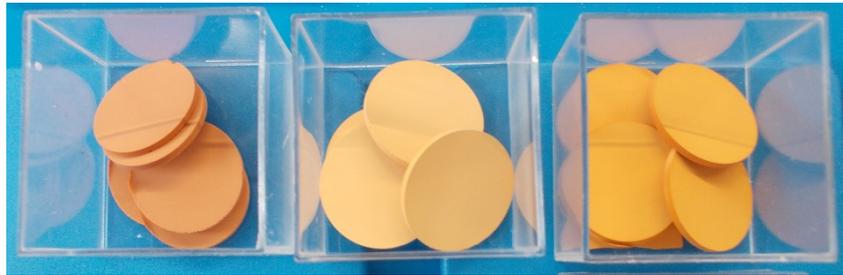
- makroskopisch homogene ND-Komposite und CNO-Komposite synthetisierbar
- mikroskopisch sind ND dispergiert auf Matrixoberfläche verteilt
- max. ND Konzentration / Gesamtmasse: 10 %

Lösungsansatz

Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz B (Infiltration des RF-Aerogels)

Infiltration einer RF-Scheibe mit ND-Lösung

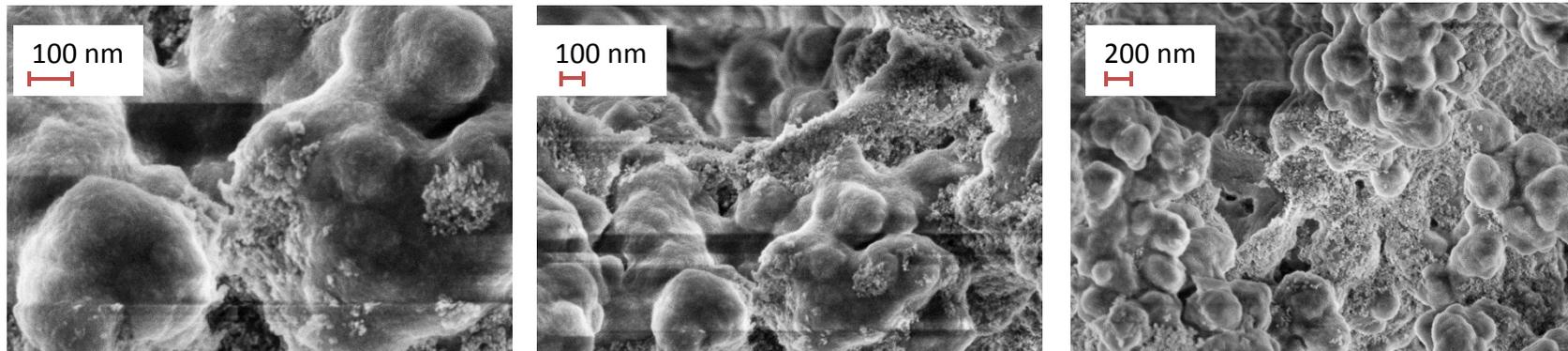


Lösungsansatz

Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz B

ND-Nanopartikel im RF-Aerogel unter dem REM



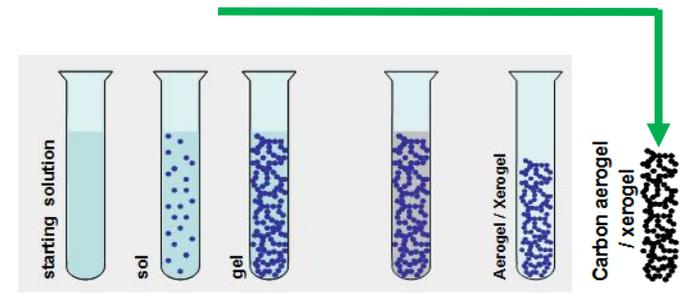
Fazit Ansatz B:

- makroskopisch homogene ND-Komposite synthetisierbar
- keine Beeinflussung der Matrixstruktur aufgrund der Prozessierung
- mikroskopisch liegen ND als Cluster in Matrixporen vor
- ND Konzentration / Gesamtmasse: flexibel durch Mehrfachinfiltration bis einige 10 Gew.% einstellbar

Lösungsansatz

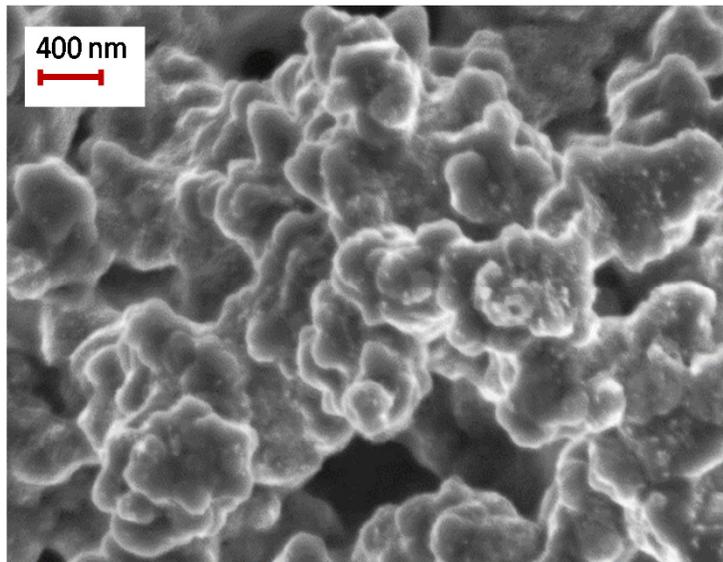
Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz C (Infiltration des C-Aerogels)

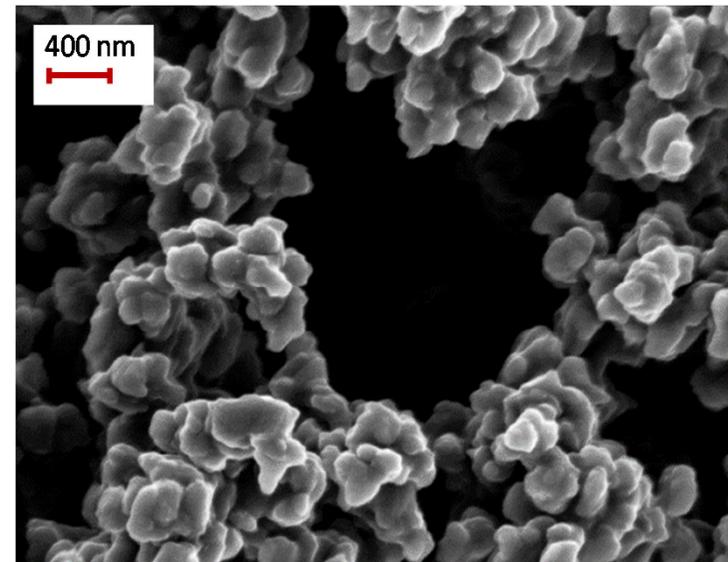


ND-Nanopartikel im C-Aerogel mit 250 nm Poren

Aerogel mit ND



reines Aerogel

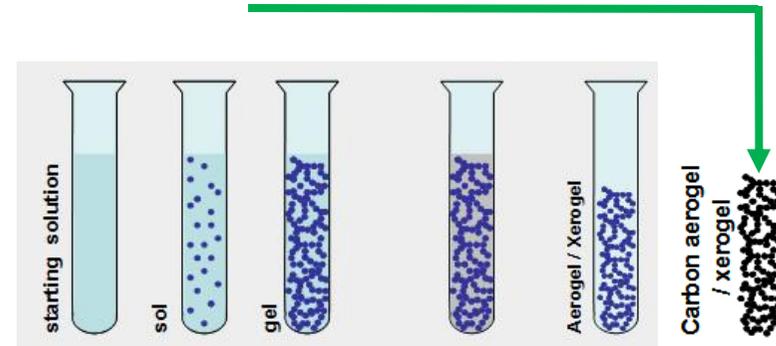


Beschichtung erkennbar

Lösungsansatz

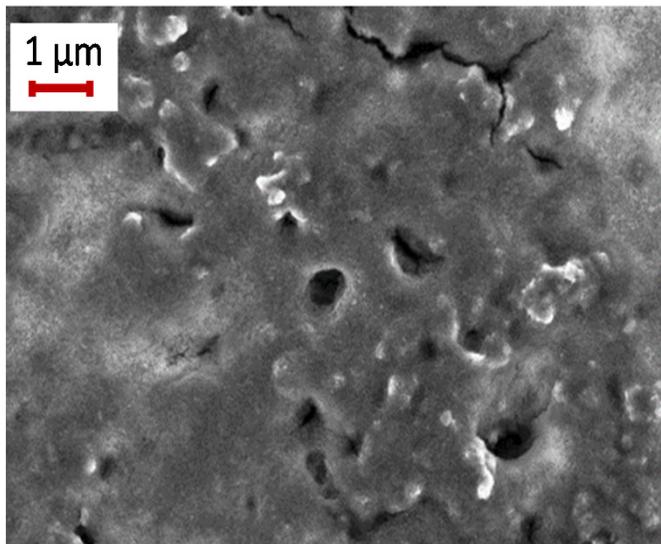
Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz C

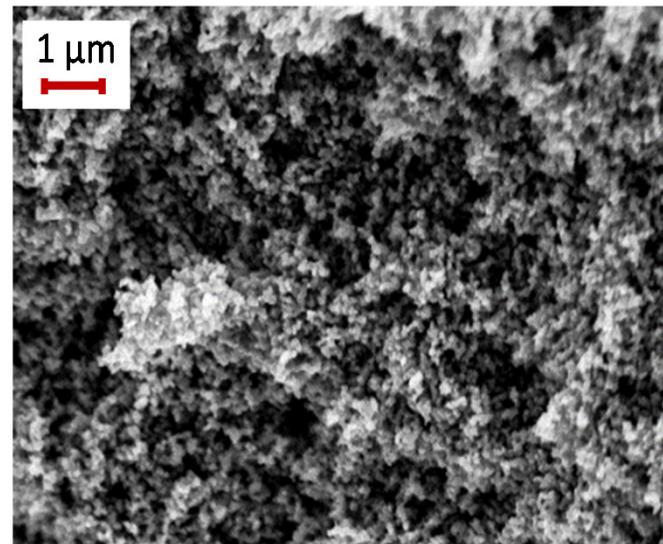


Nanopartikel im C-Aerogel mit 140 nm Poren

Aerogel mit ND



reines Aerogel



Ausfüllen der Poren erkennbar

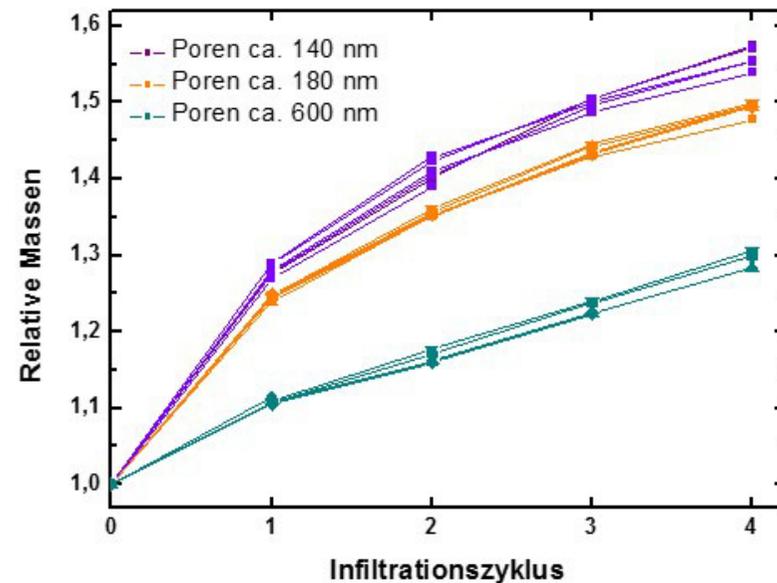
Lösungsansatz

Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz C

Fazit Ansatz C:

- wie Ansatz B (Infiltration in RF-Matrix):
 - homogene ND/NO-Komposite mit ND/NO mikroskopisch als Cluster in Poren;
 - keine Beeinflussung der Matrixstruktur aufgrund der Prozessierung
- Separate Pyrolyse / Temperaturbehandlung von Matrix und ND/NO
- ND Konzentration / Gesamtmasse flexibel einstellbar:
 - große Matrix-Poren führen zu
 - geringeren ND/NO Konzentrationen bei
 - gleicher Anzahl von Infiltrationszyklen

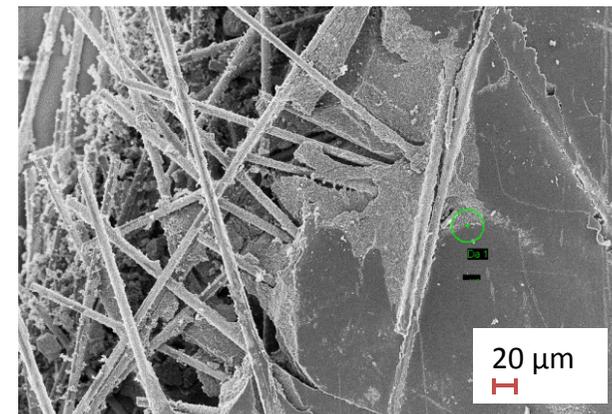
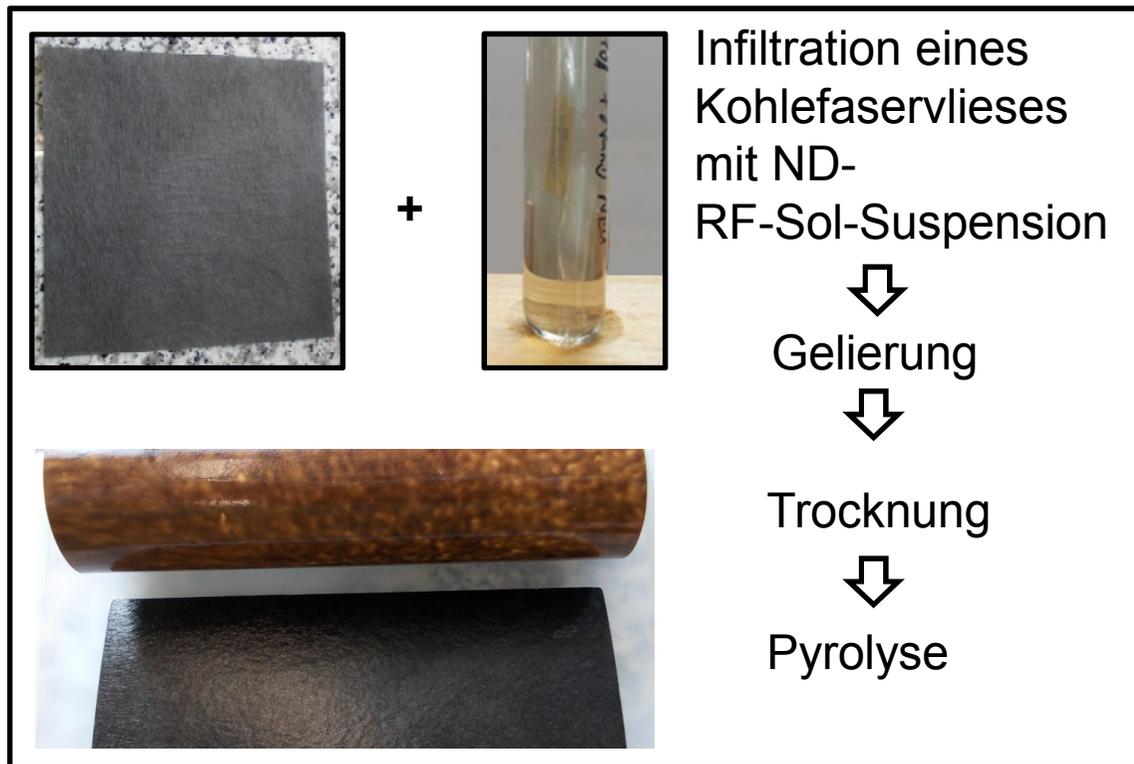
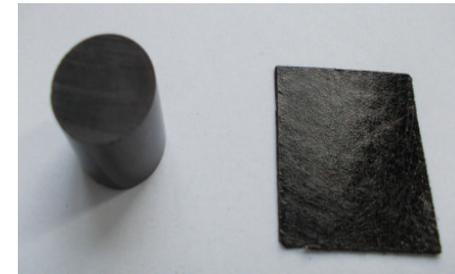


Elektrochemische Charakterisierung

Kohlenstoff-basierte Komposite

Elektrodenformen: **Ansatz A**

- Monolithische Elektroden (mechanisch instabil)
- Vliesverstärkte Elektroden:

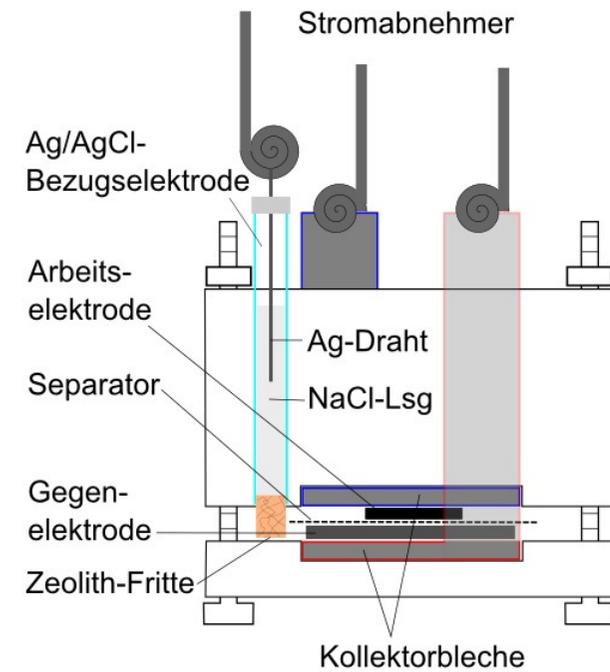
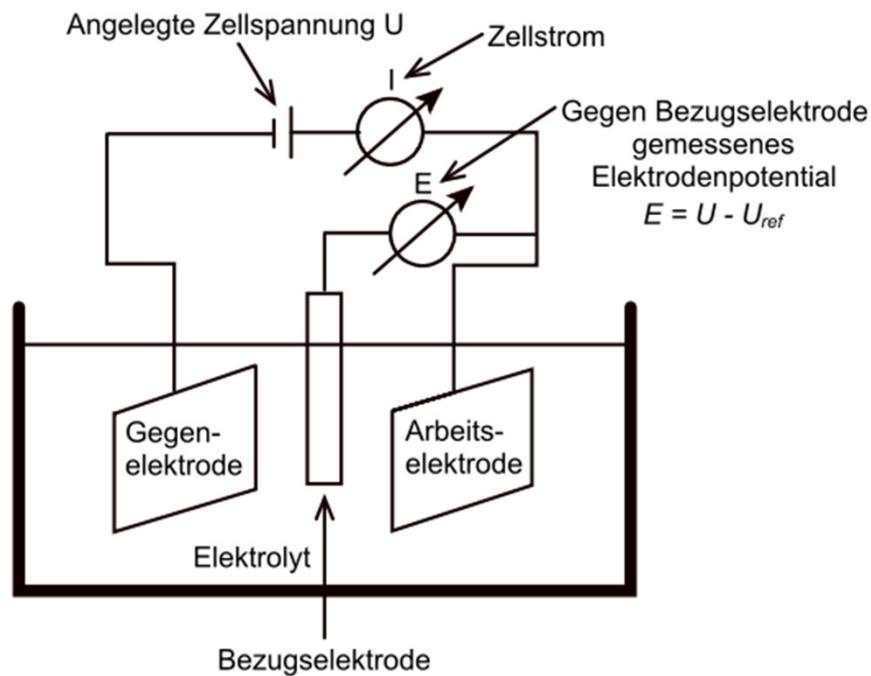


Homogene und mechanisch stabile Elektroden

Elektrochemische Charakterisierung

Kohlenstoff-basierte Komposite

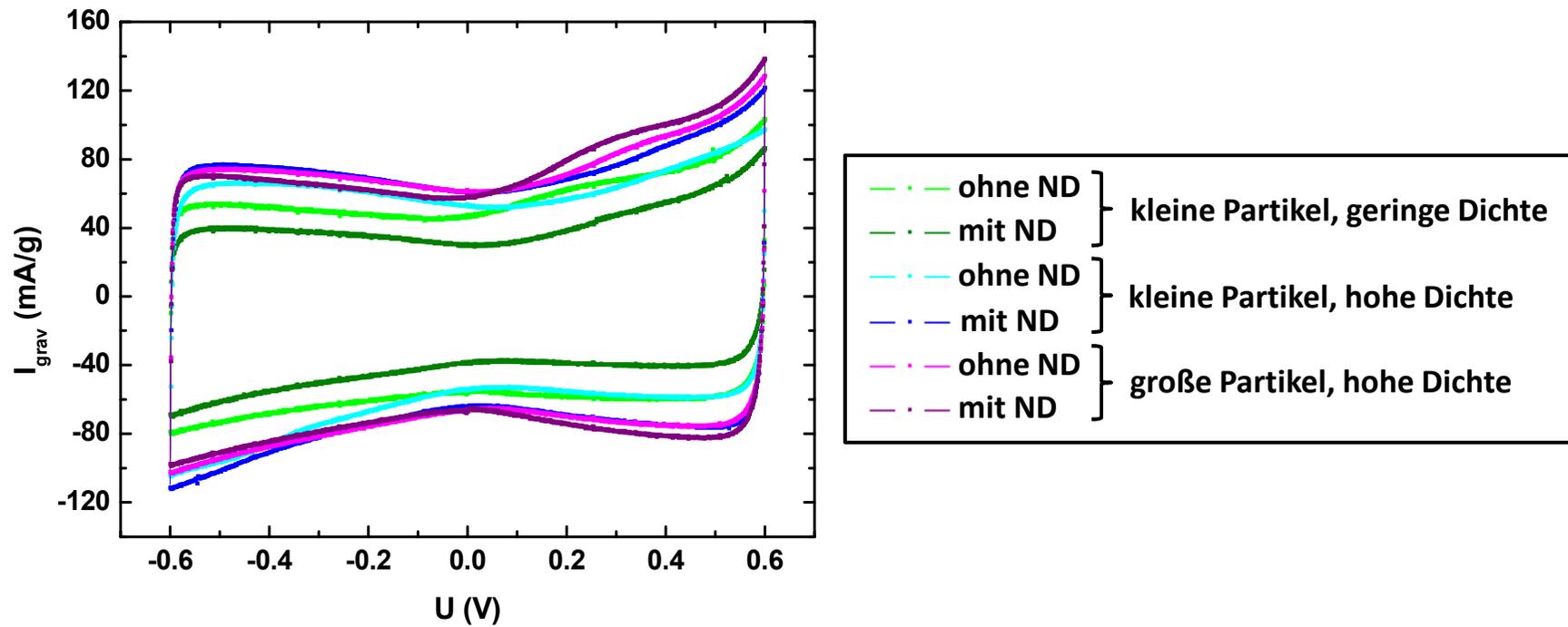
EC-Aufbau schematisch



Elektrochemische Charakterisierung

Kohlenstoff-basierte Komposite

Lade-Entlade- und CV-Kurven

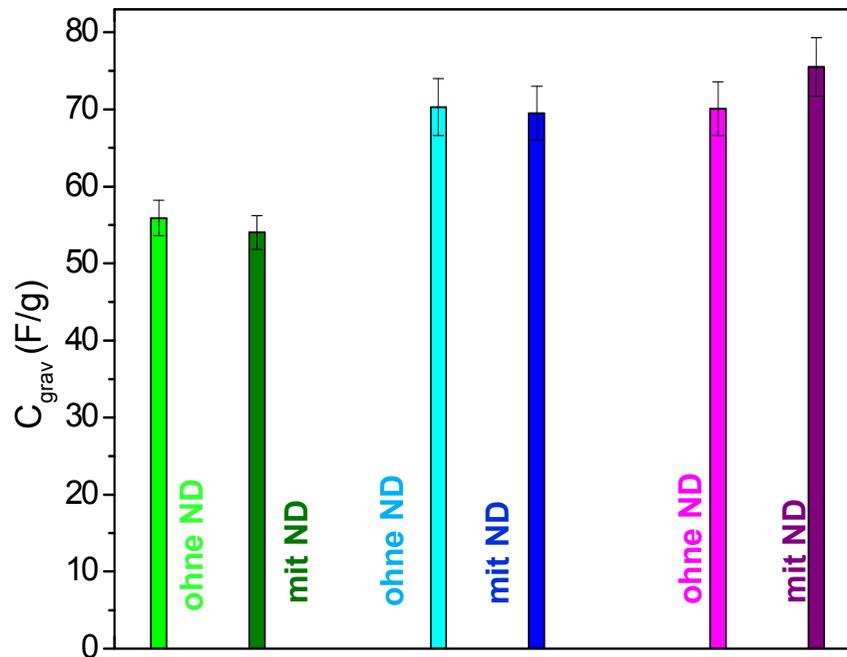


Elektrochemische Charakterisierung

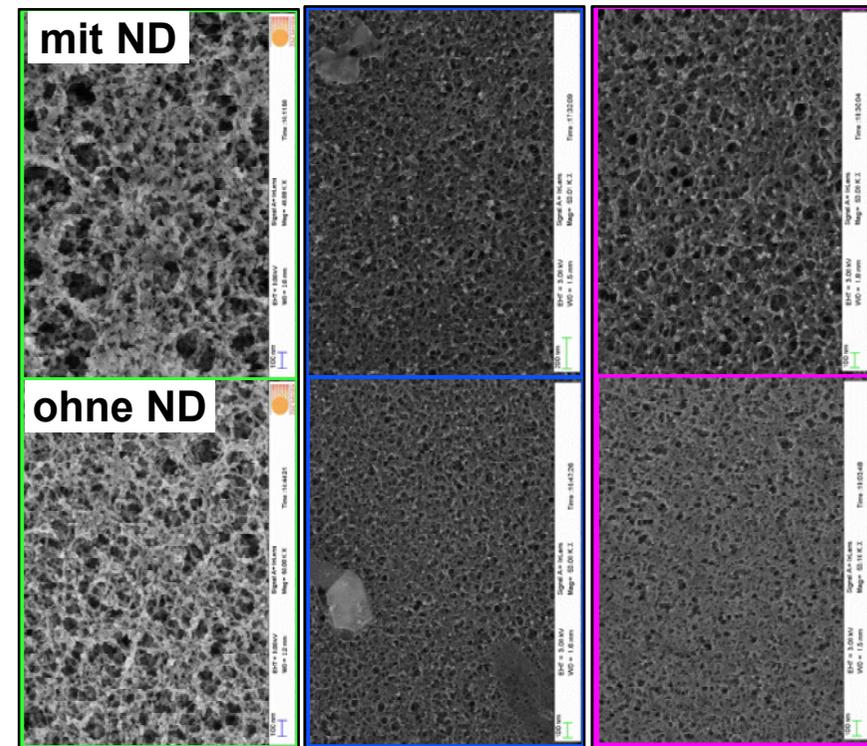
Kohlenstoff-basierte Komposite

Kapazität verschiedener Vlieselektroden ohne / mit 1wt% ND

Ansatz A



Dichte klein groß groß
Partikelgröße klein klein groß groß



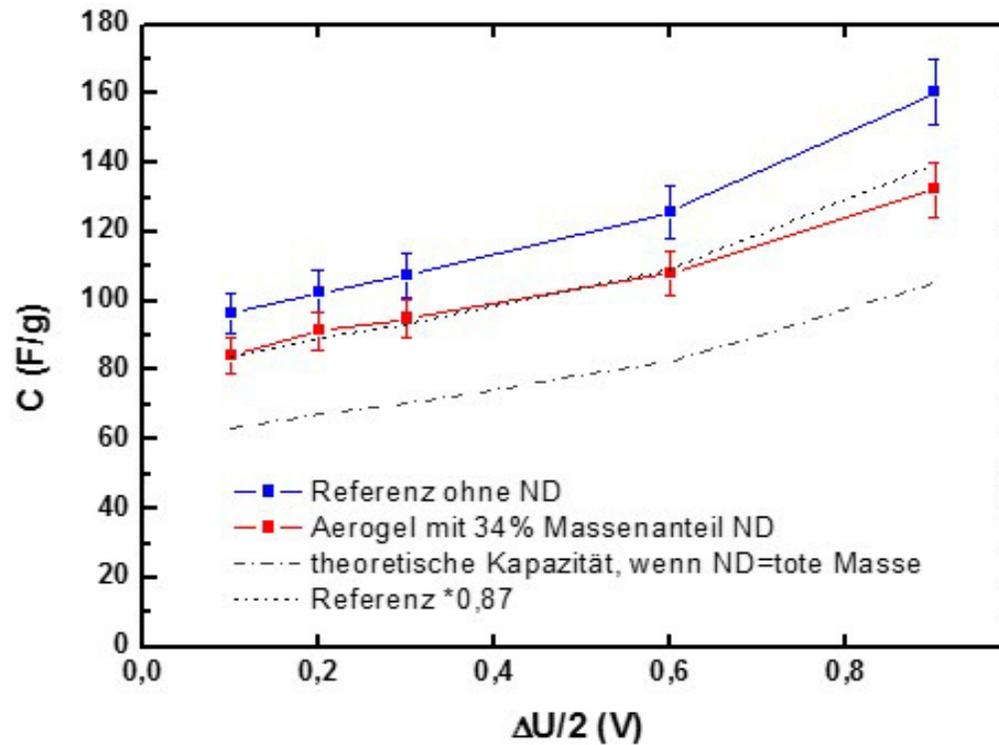
Im Fehlerrahmen keine Unterschiede in der gravimetrischen Kapazität feststellbar.

Elektrochemische Charakterisierung

Kohlenstoff-basierte Komposite

Ansatz C

auf Gesamtmasse normierte Kapazität



ND elektrochemisch aktiv!

Weitere Modifizierung des C-Additivs

Nano-Onions

Weitere Behandlungsoptionen:

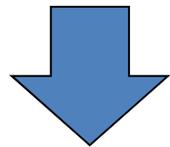
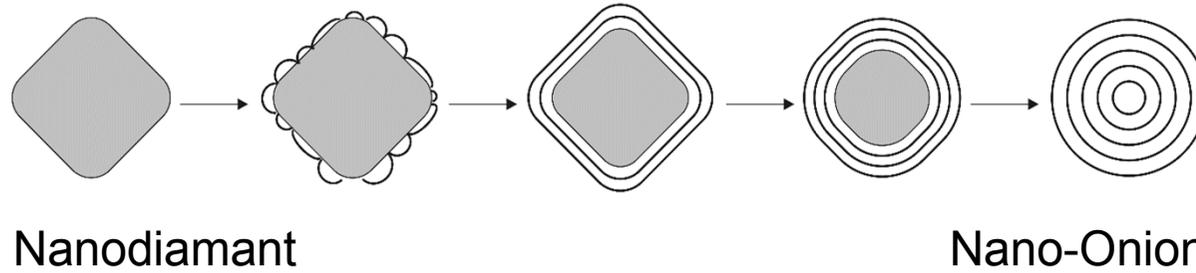
- Modifizierung des Graphitisierungsgrades durch Temperatur
- Umwandlung ND \Rightarrow Kohlenstoff-Nanozwiebeln (Nano-Onions)
- Aktivierung mit CO_2 (Zunahme der Oberfläche)



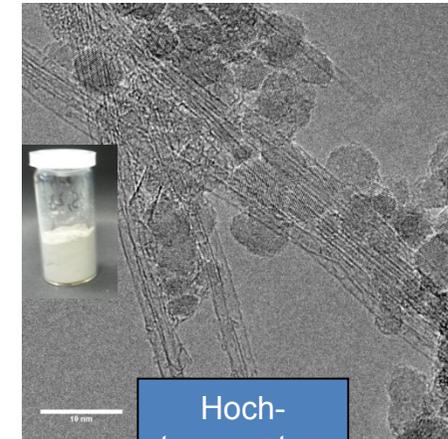
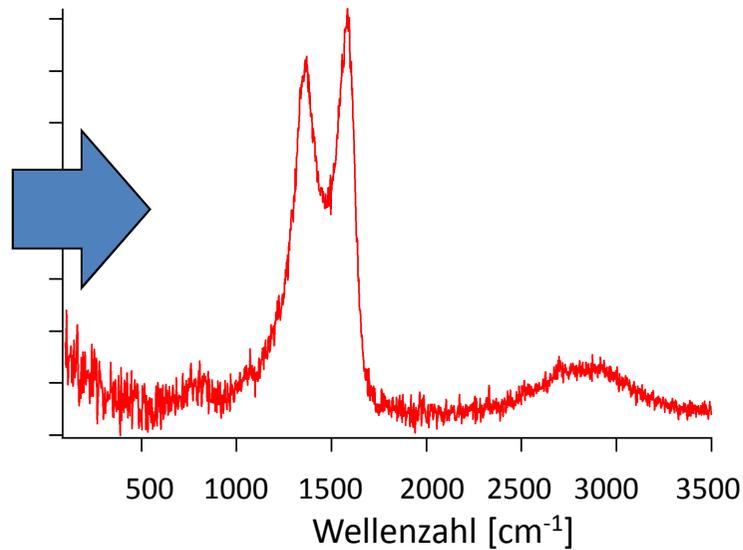
Hochvakuum-Ofen bis 1400 °C

Weitere Modifizierung des C-Additivs

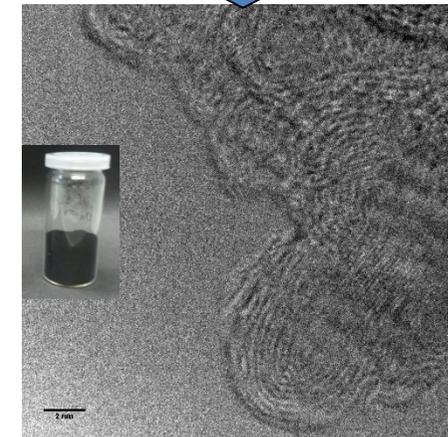
Nano-Onions



Raman-Spektrum $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$



Hoch-
temperatur-
behandlung



Carbon Onions

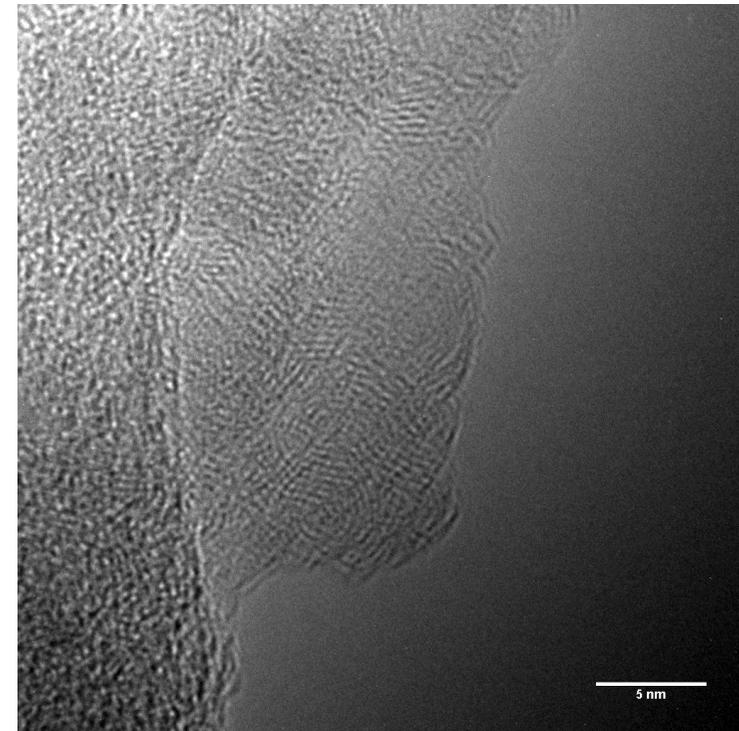
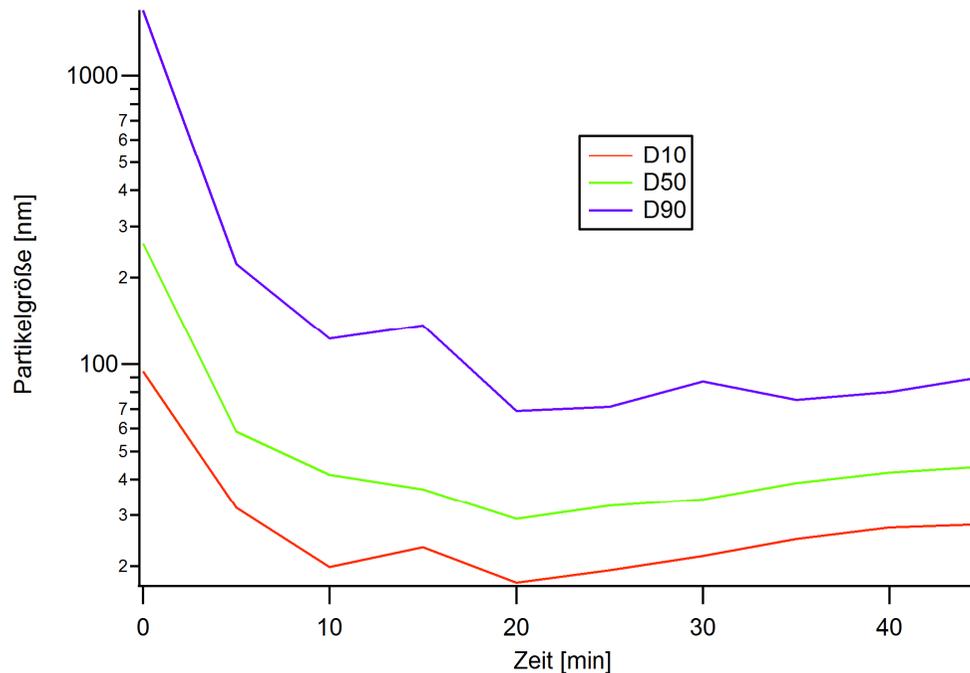
Herstellung stabiler Kolloide durch Vermahlung

Kohlenstoffnanozwiebeln
hergestellt bei 1400 °C



Funktionalisiert mit
Salpetersäure

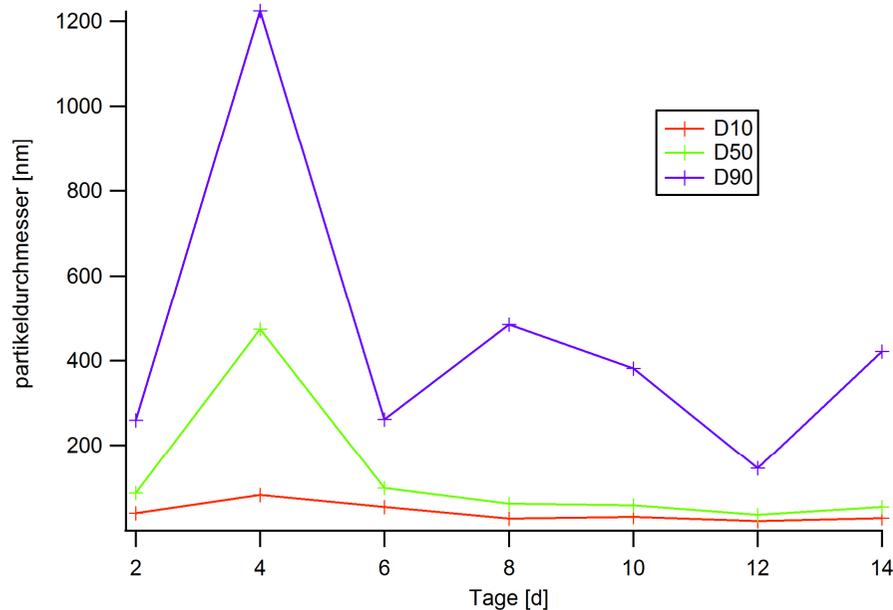
Vermahlen in der Rührwerkskugelmühle bei 2000
upm über einen Zeitraum von 45 min.



Carbon Onions

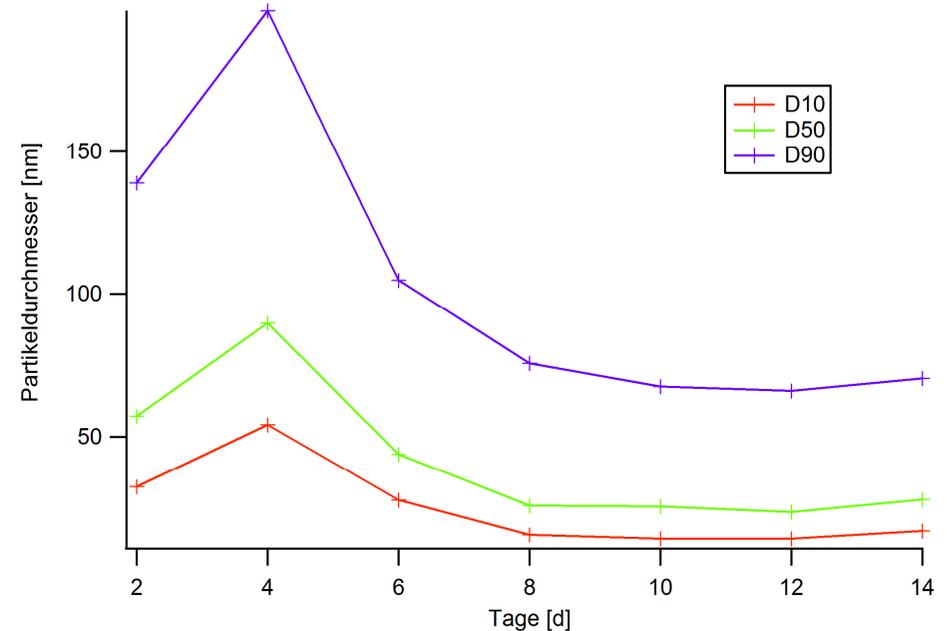
Herstellung stabiler Kolloide durch Oxidation

Kohlenstoffnanozwiebeln wurden in Salpetersäure bis zu 14 Tage oxidiert, alle 48 Stunden wurde eine Probe genommen.



Verlauf der Partikelgröße über die Zeit.

Nach 6 Tagen liegt die mittlere Teilchengröße unter 100 nm.



Durch Zentrifugation (5000 upm) können größere Agglomerate abgetrennt werden, alle Partikel sind kleiner als 100 nm.

Quantifizierung der funktionellen Gruppen mittels Böhm-Titration

	Phenolgruppen [mmol/g]	Lactongruppen [mmol/g]	Carboxylgruppen [mmol/g]
Detonationsdiamant	0,043	-	0,221
graphitisierter DND	0,134	-	-
oxidierter Detonationsdiamant	0,083	0,040	0,496
graphitisierter und oxidierter DND	0,071	0,019	0,457

Weitere Modifizierung des C-Additivs

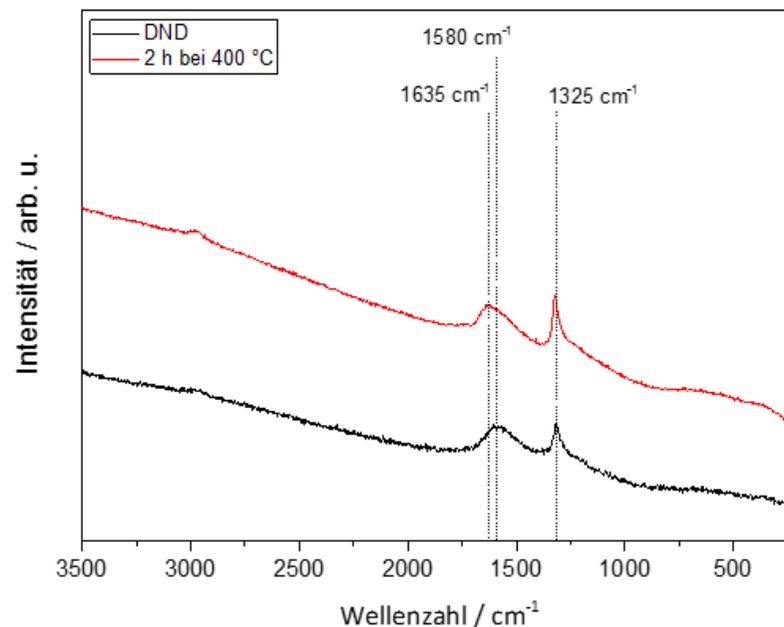
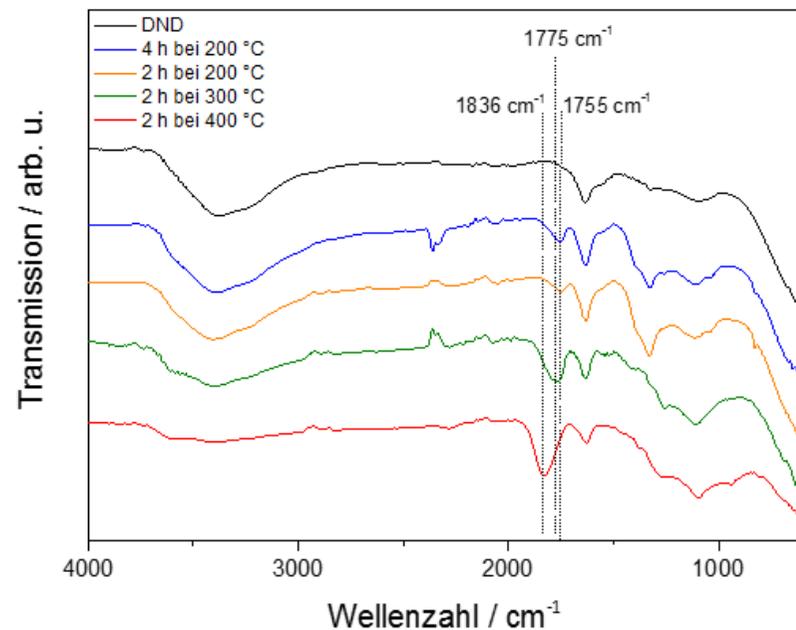
Oberflächen-Ozonierung

- Umsetzung mit Ozon zur Entfernung von sp^2 -Kohlenstoff
- Ausbildung von Defekten (günstig zur Ladungsspeicherung)
- Erzeugung zahlreicher oxidiertes Oberflächengruppen zur Verbesserung der Dispergierbarkeit

Röhrenofen mit Ozonisator



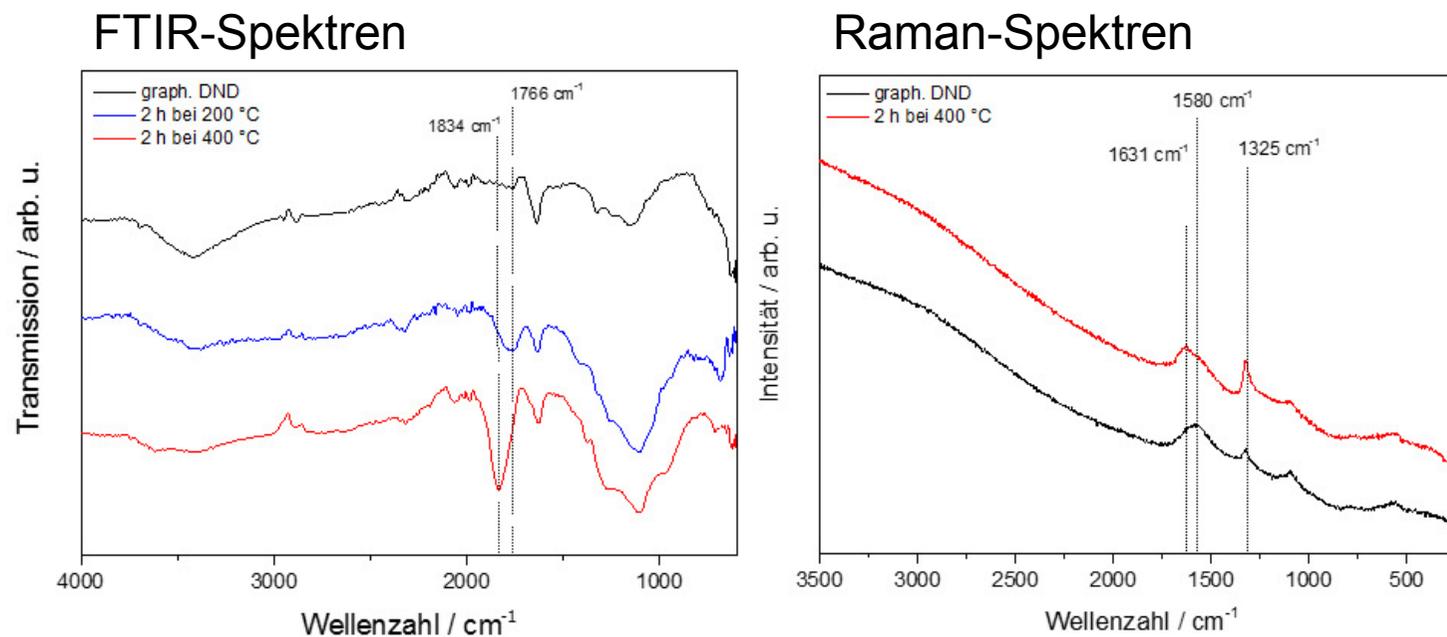
Ozonierung von Detonationsdiamant



Weitere Modifizierung des C-Additivs

Oberflächen-Ozonierung

Ozonierung von graphitisiertem Detonationsdiamant (bucky diamond)



Fazit: Ozonierung ist eine umweltfreundliche und effiziente Methode zur Oxidation von Kohlenstoff-Nanomaterialien

- **Verwendung der TPD-MS**
 - ⇒ direkte Untersuchung der Desorption funktioneller Gruppen
 - ⇒ qualitative Methode in Ergänzung zu Böhmtitration

- **Quantitative Bewertung der Speicherbeiträge durch ND/NO in Proben mit hohem ND/NO-Anteil**
 - ⇒ Abschätzung der elektrisch an Matrix angebondenen ND/NO Masse
 - ⇒ Ermittlung der massenspezifischen Speicherkapazität der ND/NO Komponente

- **Fertigung des Prototyps einer Speicherzelle**
 - ⇒ nach erfolgreichem Abschluss der elektrochemischen Messungen
 - ⇒ verschiedene Konstruktionsansätze verfügbar

- Nanodiamant und Kohlenstoff-Nanozwiebeln können in RF- und C-Komposite in verschiedenen Prozessphasen homogen eingebracht werden
- Die Kolloidstabilität kann auch in basischen Lösungen realisiert werden
- Hinweis auf massenspezifische Kapazität der ND, die mind. im Bereich des Wertes der Matrixstruktur liegt.
- Erste Messungen der massenspezifischen elektrochemischen Parameter zeigen noch keine signifikanten Verbesserungen → Anbindung an Komposit? Aggregation?

Wir danken dem StMUV für die Unterstützung des Projektes

