

Bericht zur Max-Buchner-Forschungsarbeit

„Elektrochemische Energiespeicherung an der Grenzfläche zwischen mesoporösen Kohlenstoffen und ionischen Flüssigkeiten“ (MBFSt-Kennziffer: 3740)

Dr. Martin Oschatz, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
und Universität Potsdam

1. Aufgabenstellung und Zielsetzung

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind bei Raumtemperatur flüssige Salze und stellen eine vielversprechende Klasse von Elektrolyten für Superkondensatoren dar.^{1,2} Im Vergleich zu wasserbasierten Elektrolyten oder solchen mit organischen Lösungsmitteln weisen ILs ein sehr breites nutzbares elektrochemisches Potentialfenster auf. Diese hohe Stabilität ist vielversprechend, um Superkondensatoren mit hoher spezifischer Energie zu erreichen. Ein weiterer Vorteil der ILs gegenüber lösungsmittelhaltigen Elektrolyten besteht darin, dass Effekte wie potentialinduzierte Ordnungs-Unordnungs-Übergänge zwischen den Ionen zusätzlich zur Energiespeicherung in Form der klassischen Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht beitragen können.³ Es ist bekannt, dass derartige Mechanismen in Poren verschiedener Größe unterschiedliche Beiträge leisten und dass Heteroatome in der Kohlenstoffstruktur die Adsorptionszustände der Ionen beeinflussen können.⁴ Ein detailliertes Verständnis für die grundlegenden Beziehungen zwischen der Porenstruktur bzw. den chemischen Eigenschaften der Kohlenstoffelektroden und den Beiträgen der unterschiedlichen Energiespeichermechanismen ist allerdings (insbesondere als Funktion des angelegten elektrochemischen Potentials) noch nicht vorhanden. Im Forschungsprojekt mit der MBFSt-Kennziffer 3740 wurden diese Mechanismen durch Maßschneidern der atomaren Konstruktion und der Porosität ausgewählter, templatbasierter Kohlenstoffmaterialien im Detail untersucht, um dadurch die Energiedichte der Superkondensatoren ohne Verlust der Zyklenstabilität weiter zu steigern.

2. Durchgeführter Arbeitsplan und Ergebnisse

Zunächst wurden 2 Reihen von Kohlenstoffmaterialien mit unterschiedlichen Porenstrukturen synthetisiert. Eine Serie wurde über ein Nanocasting-Verfahren mit Silika-Kugeln (Aerosil) unterschiedlicher Größen als Template hergestellt, die mit mehr oder weniger Saccharose als Kohlenstoffvorläufer beladen wurden. Dieses Vorgehen macht es möglich, Porengrößen und Porenvolumina unabhängig voneinander einzustellen (Abbildungen 1a und 1b).⁵ Die so erhaltenen Materialien enthalten hauptsächlich Mesoporen im Größenbereich oberhalb von 10 nm und wurden in symmetrischen Superkondensatoren mit unterschiedlichen IL Elektrolyten in 2- und 3-Elektroden Setups getestet. Der Einsatz von 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfon)imid (EMImTFSI) als Elektrolyt im Potentialfenster von 0-5 V (Abbildung 1c) zeigt, dass Ordnungs-Unordnungs-Übergänge einen signifikanten Beitrag zur Energiespeicherung leisten. Dies ist anhand der deutlich ansteigenden Stromdichte zu erkennen, die in den Zyklovoltammogrammen in Form eines „Peaks“ sichtbar wird. Dieser Peak hat eine höhere Intensität für Materialien mit kleineren Mesoporen. Dies erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Phasenübergänge einige Nanometer von der Porenwand ins Zentrum der Poren propagieren. Die eindeutige Korrelation mit dem Mesoporenvolumen macht deutlich, dass es in der Tat die Mesoporen sind,

die den Raum für diesen neuartigen Energiespeichermechanismus bieten. Im Rahmen dieses Projektes wurden vergleichbare Ergebnisse auch mit den ILs 1-ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat (EMImBF₄) und 1-butyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat erhalten. Es zeigte sich, dass für gleiche Materialien ein Zusammenhang zwischen dem Peakstrom und der Größe der beteiligten Ionen besteht. Ausgewählte Materialien wurden ebenfalls in einer 3-Elektroden Anordnung, bei verschiedenen Scanraten und hinsichtlich ihrer Zyklenstabilität charakterisiert. Dabei zeigte sich, dass die Phasenübergänge grundsätzlich reversibel verlaufen aber dass es in dem entsprechenden Potentialbereich gleichsam zu irreversiblen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt kommt. Dieser Nachteil kann im Hinblick auf die praktische Nutzung dieser Effekte für die Energiespeicherung entweder durch eine Potentialbegrenzung oder durch die Limitierung der Lade- und Entladegeschwindigkeit bei hohen Potentialen ausgeglichen werden.

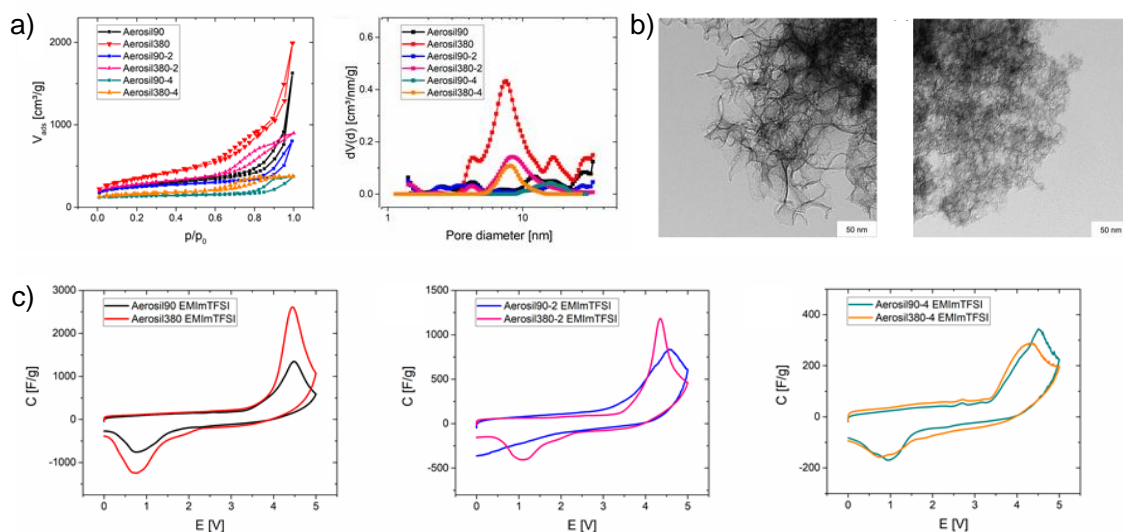


Abbildung 1. a) N₂-physorptionisothermen (-196°C) und entsprechende DFT-Porenradienverteilungen sowie b) TEM-Aufnahmen der porösen Kohlenstoffmaterialien aus Aerosil-Templaten mit unterschiedlichen Masseverhältnissen von Kohlenstoffvorläufer zu Aerosil. c) Elektrochemische Charakterisierung aller Proben in symmetrischen Superkondensatoren in EMImTFSI als Elektrolyt mittels Zyklovoltammetrie.

Eine zweite Serie von Kohlenstoffmaterialien („salt-templated carbons“, STCs) mit kleineren Hohlräumen im Bereich von Mikro- und kleinen Mesoporen unterschiedlicher Größen sowie mit und ohne Heteroatomen wurde über ein Salztemplatverfahren hergestellt.⁴ Dazu wurde Saccharose in unterschiedlichen Verhältnissen mit ZnCl₂ als Porogen gemischt und damit die Porengröße gesteuert (Abbildung 2a). Außerdem wurden ausgewählte Proben (hier exemplarisch gezeigt für STC-4 und STC-8) mittels einer post-synthetischen Funktionalisierung mit Stickstoff dotiert (NDSTC-4 und NDSTC-8). Die Porenstruktur erfährt durch diese Dotierung keine signifikante Veränderung. Es werden ca. 5-6 Gew% Stickstoff in das Kohlenstoffgerüst eingebaut. Anhand dieser Serie von Materialien wurde nun der Einfluss der Heteroatomdotierung für verschiedene Porengrößen und der Einfluss von in den ILs gelösten Gasen (Argon oder Kohlenstoffdioxid) auf die Eigenschaften der Superkondensatoren getestet (exemplarische Darstellung für STC-8 und NDSTC-8 in Abbildung 2b). Hier zeigt sich, dass die Anwesenheit von CO₂ in der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt einen deutlichen Einfluss auf die Energiespei-

chercharakteristika der Superkondensatoren hat. Dies zeigt sich in Form vergrößerter Flächenströme beim gleichen Potential im Vergleich zum mit Argon gesättigten Elektrolyten. Diese Erhöhung der spezifischen Kapazität in Anwesenheit von CO₂ ist für alle untersuchten Porengrößen und unabhängig von der An- oder Abwesenheit von Heteroatomen zu beobachten (Abbildung 2c). Größere Mesoporenvolumina führen zu höheren Kapazitäten. Alle Materialien behalten unabhängig vom gewählten Potentialfenster und von der Stromdichte im Bereich von 0.1-5 A/g eine hohe spezifische Kapazität von mehr als 80 F/g (Abbildung 2d). Auch unter diesen Messbedingungen ist kein positiver Einfluss einer Heteroatomdotierung zu erkennen.

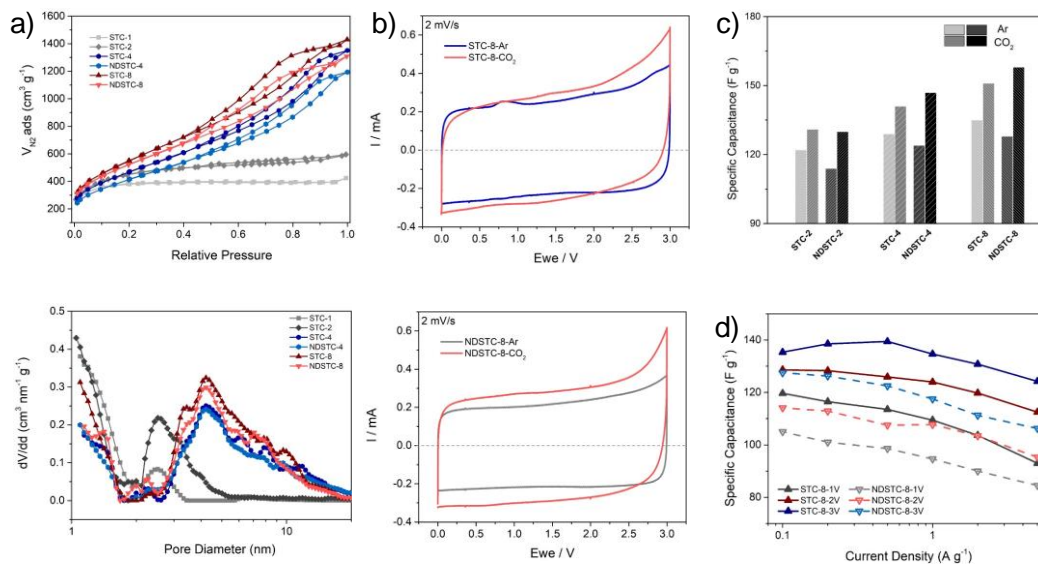


Abbildung 2. a) N₂-physisorptionsisothermen (-196°C) und entsprechende DFT-Porenradienverteilungen der hergestellten STC- und NDSTC Materialien. b) Zyklovoltametrienkurven von STC-8 und NDSTC-8 in mit Argon bzw. CO₂ gesättigtem EMImBF₄. c) Übersicht der erreichbaren spezifischen Kapazitäten verschiedener Proben in mit Argon bzw. CO₂ gesättigtem EMImBF₄ sowie d) spezifische Kapazitäten von STC-8 und NDSTC-8 aus Lade-Entlade-Kurven in verschiedenen Potentialfenstern und bei verschiedenen Stromdichten.

3. Fazit

Im Rahmen des Forschungsprojektes konnten neue Einblicke in die Zusammenhänge zwischen der Porenstruktur bzw. dem atomaren Aufbau von Kohlenstoffmaterialien und ihren Energiespeichereigenschaften mit ILs als Elektrolyten gewonnen werden. Es zeigte sich, dass Mesoporen und in den ILs gelöstes CO₂ sich positiv auswirken. Stickstoffdotierung scheint dagegen insbesondere in Abwesenheit gelöster Gase keine maßgebliche Erhöhung der Kapazitäten zu bewirken. Ich danke der Max-Buchner-Forschungstiftung und der DECHEMA im Namen meiner gesamten Arbeitsgruppe für die Unterstützung dieser Forschungsarbeit.

4. Literatur

- 1 M. Salanne, *Top. Curr. Chem.* **2017**, 375, 63.
- 2 F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2219.
- 3 M. Antonietti, X. Chen, R. Yan, M. Oschatz, *Energy Environ. Sci.* **2018**, 11, 3069-3074
- 4 R. Yan, M. Antonietti, M. Oschatz, *Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1800026.
- 5 K. Schutjajew, R. Yan, M. Antonietti, C. Roth, M. Oschatz, *Front. Mater.* **2019**, 6, 65.