Verbundvorhaben SUPREME

Superkondensatorentwicklung in Richtung effektiver Materialien mit erhöhter Energiedichte

Schlussbericht CEEC-FSU Jena: Elektrolytmaterialien

Schlussbericht zu Nr. 3.2

Zuwendungsempfänger: Friedrich-Schiller-Universität Jena – Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät – Institut für Technische Chemie und Umweltchemie – Center for Energy and Environmental Chemistry (CEEC)	**Förderkennzeichen:** 03EI6060B
Vorhabenbezeichnung: SUPREME – Superkondensatorentwicklung in Richtung effektiver Materialien mit erhöhter Energiedichte	
Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2021 – 31.03.2025	
Berichtszeitraum: 01.10.2021 – 31.09.2025	
Autoren: Rebecka Kost & Andrea Balducci	

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

I. Kurze Darstellung des Vorhabens

1. Aufgabenstellung

In dem Verbundvorhaben SUPREME – Superkondensatorentwicklung in Richtung effektiver Materialien mit erhöhter Energiedichte – sollen durch Entwicklung innovativer Super- oder Ultrakondensatoren (EDLCs), die hohe Betriebsspannungen von bis zu 3.4 V bei gleichzeitig hohen Temperaturen (>60 °C) ermöglichen. Hierbei soll das tatsächliche Verhalten von neuartigen Materialien in industriellen Zellformaten im Vordergrund stehen. Von besonderem Interesse ist die Gasentwicklung bei Temperaturen von über 50 °C und Spannungen von über 3 V, da diese in Laborzellen bisher kaum vorhergesagt werden konnte, in industriellen Zellformaten jedoch eine große Rolle spielt

Das CEEC der FSU Jena übernimmt in dem Verbundvorhaben die Entwicklung und Charakterisierung der Elektrolytkomponenten. Durch die Verwendung dieser Elektrolyte in Einzelzellen lässt sich der Einfluss auf Zellparameter wie Zyklenstabilität, spezifische Kapazität sowie Energie- und Leistungsdichte bestimmen. Durch die Analyse der löslichen und gasförmigen Produkte der Elektrolytzersetzung mittels post-mortem Zelle soll somit ein geeigneten Elektrolyten für das Demonstratorsystem ermittelt werden.

2. Gegebene Voraussetzungen für die Durchführung

Die Friedrich-Schiller-Universität Jena (FSU) ist eine klar konturierte klassische Universität. Aktuell sind gut 17.000 Studierende immatrikuliert. Seit dem Jahr 2014 existiert mit dem eröffneten Zentrum für Energie- und Umweltchemie (CEEC Jena) und dem neu eröffneten CEECII im Jahr 2024 eine Einrichtung, in der sich mehrere Arbeitsgruppen mit alternativen Batteriekonzepten beschäftigen. Prof. Dr. Andrea Balducci, Professor für Angewandte Elektrochemie an der FSU, ist ein international anerkannter Elektrochemiker und forscht an Energiespeichersystemen. Hierbei war er in den letzten Jahren besonders aktiv im Bereich der Entwicklung und detaillierten Untersuchung von neuen innovativen Elektrolyten für Superkondensatoren, Metall-Ionen- und Polymer-Batterien. Er ist derzeit an mehreren nationalen und europäischen Projekten beteiligt, die sich mit der Entwicklung innovativer Hochleistungssysteme befassen.

Die Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Balducci legt ihren Fokus hauptsächlich auf ionische Flüssigkeiten, neuartige Lösungsmittel und Leitsalze für Hochenergiesuperkondensatoren. Zudem wurden innovative Strategien zur Identifizierung geeigneter Zelldesigns für die Untersuchung von Abbauprodukten in Elektrolyten mittels post-mortem- oder in-situ-Messtechniken entwickelt. Darüber hinaus wird intensiv daran geforscht, die untersuchten Materialien in größeren Demonstratorzellen zu validieren.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Teilvorhaben des CEEC-FSU Jena umfasst bei der Entwicklung und Charakterisierung von Elektrolytmaterialien die Arbeitspakete 2.2 Verwendung neuartiger Elektrolyte in Ultrakondensatoren, 2.3 Analyse der Elektrolytzersetzung und 4.3 Analyse von Demonstratorzellen. Diese wurden in enger Zusammenarbeit mit den entsprechenden Konsortiumspartnern Skeleton Technologies GmbH, E-Lyte Innovations GmbH und HIU-KIT durchgeführt.

Für die Charakterisierung der Elektrolyt-Komponenten (AP 2.2) wurden nach Erstellen einer Vergleichsmatrix basierend auf konventionellen Elektrolyten die physikochemischen Eigenschaften der Elektrolytkandidaten ermittelt. Anhand dieser Eigenschaften wurden die vielversprechendsten Elektrolyte ausgewählt und eingehenden elektrochemischen Analysen unterzogen. Um eine größtmögliche Kompatibilität der neuartigen Elektrolyte mit den von Skeleton Technologies GmbH verwendeten Elektroden zu gewährleisten, wurden alle Messungen standardmäßig auf von Skeleton Technologies GmbH bereitgestellten Elektroden durchgeführt. Des Weiteren wurden im Laufe des Verbundborhabens die Analyse der Elektrolytzersetzungsprodukte mittels Gas Chromatographie Massen Spektrometrie gemessen. Durch die Analyse des gealterten flüssig Elektrolyten konnte eine Demonstratorzelle entwickelt werden welche es ermöglich die entstehenden Gase zu untersuchen.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn

Gemeinsam mit Batterien gehören Ultrakondensatoren zu den wichtigsten Energiespeichersystemen. Signifikante Unterschiede lassen sich jedoch in Hinblick auf die Energie- und Leistungsdichte der beiden Technologien erkennen. Währen Batterien eine hohe Energiedichte bei vergleichsweise geringer Leistungsdichte aufweisen, können Ultrakondensatoren deutlich höhere Leistungen bereitstellen, jedoch bei niedriger Energiedichte [1].

Ultrakondensatoren speichern Energie elektrostatisch an der Elektroden-Elektrolyt Grenzfläche durch Bildung einer elektrostatischen Doppelschicht. Dieser physikalische Vorgang ermöglicht sekundenschnelles Laden und Entladen bei sehr hoher Zyklenfestigkeit und Lebensdauer (>1.000.000 Zyklen) durch die Abwesenheit faradischer Prozesse [2]. Insbesondere die Betriebsspannung wirkt sich direkt auf Energie- und Leistungsdichte des Systems aus und wird durch die Stabilität der verwendeten Komponenten limitiert. Um Ultrakondensatoren für ein breiteres Anwendungsfeld nutzbar zu machen, müssen Systeme mit einer höheren Energiedichte entwickelt werden, was die Erforschung und Entwicklung neuartiger Materialien und deren Kombinationen zur Optimierung der Elektrode-Elektrolyt Grenzfläche sowie der Erhöhung der Betriebsspannung notwendig macht [3].

Kommerziell erhältliche Ultrakondensatoren basieren auf aktiviertem Kohlenstoff als Elektrodenmaterial und Alkylammoniumsalzen in organischen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat oder Acetonitril als Elektrolyt.

Durch den Einblick in die industrielle Herstellung von Ultrakondensatoren mit dem Projektpartner Skeleton Technologies GmbH ist die Wichtigkeit den steigenden Druck innerhalb der Zelle zu vermeiden unumgänglich. Mit steigender Betriebsspannung und erhöhter Temperatur steigt zusätzlich auch die Alterungsprozesse im flüssigen Elektrolyten und daraus auch die Gasentwicklung, was eine Anwendung in industriellen Zellformaten unter diesen Bedingungen limitiert. Demzufolge erscheint die Entwicklung neuer Elektrolytlösungen attraktiv, um bessere Zellparameter und höhere Sicherheit zu erzielen.

---

[1] Z. Lin, E. Goikolea, A. Balducci, K. Naoi, P.L. Taberna, M. Salanne, G. Yushin, P. Simon, Materials for supercapacitors: When Li-ion battery power is not enough, Materials Today, 21 (2018) 419-436. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.01.035

[2] P. Simon, Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, Nature Materials, 7 (2008) 845-854. https://doi.org/10.1038/nmat2297

[3] A. Balducci, Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: A perspective article, Journal of Power Sources, 326 (2016) 534-540. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.029

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

In dem Verbundvorhaben wurde mit allen Projektpartnern insbesondere in Hinblick auf den Austausch der erzielten Ergebnisse und Erfahrungen zusammengearbeitet. Diese sind namentlich:
Skeleton Technologies GmbH, Göhrenzer Str. 1, 04420 Markranstädt
E-Lyte Innovations GmbH, Werner-Heisenberg-Str. 1, 67661 Kaiserslautern
HIU-KIT, Helmholtzstraße 11, 89081 Ulm
Fraunhofer IFAM, Wiener Straße 12, 28359 Bremen
Avant Garde Materials Simulation Deutschland GmbH, Rosa-Luxemburg-Straße 14, 79100 Freiburg

Die Bereitstellung der Elektrolyt-Zusammensetzungen wurde von E-Lyte Innovations GmbH aufbereitet und zur Verfügung gestellt.
Für die Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung der Elektrolyte wurden von Skeleton Technologies GmbH industriell gefertigte Elektrodenfolien zur Verfügung gestellt, um möglichst anwendungsnahe Ergebnisse zu erzielen.
Die vielversprechendsten Elektrolytmischungen wurden dem HIU-KIT ebenfalls zur Verfügung gestellt.

II. Eingehende Darstellung des Vorhabens

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

Wie unter Punkt II.2 beschrieben, wurde ein Großteil der Zuwendung für Personalausgaben und Investitionen aufgewendet. Des Weiteren wurden Verbrauchsgüter für den alltäglichen Laborbedarf sowie Chemikalien wie Lösungsmittel zum Betrieb der GC-MS von der Zuwendung angeschafft. Die eingeplanten Mittel für Reisen auf Projektmeetings und Konferenzen wurden zu diesem Zweck verwendet.

Die vielversprechendsten Ergebnisse des Teilvorhabens des CEEC FSU-Jena basieren auf der Verwendung von *N,N*-Dimethylpyrrolidiniumtetrafluoroborat ($Pyr_{11}BF_4$) als Leitsalz in Kombination mit Acetonitril (ACN) und Ethylisopropylsulfon (EiPS) als Lösungsmittel. Zur Vergleichbarkeit wurde das kommerzielle Leitsalz Tetraethylammoniumtetrafluoroborat ($TEABF_4$) verwendet.

Die Stabilität von auf $Pyr_{11}BF_4$ basierenden Ultrakondensatoren wurde im Vorgänger Projekt ULTIMATE (Förderkennzeichnung 03ET6131F) bereits bestätigt. [1]

Die Verwendung von Ethylisopropylsulfon (EiPS) als Lösungsmittel für die Anwendung in Hochspannungs-Ultrakondensatoren insbesondere bei erhöhten Temperaturen wurde eingehend untersucht. [2]

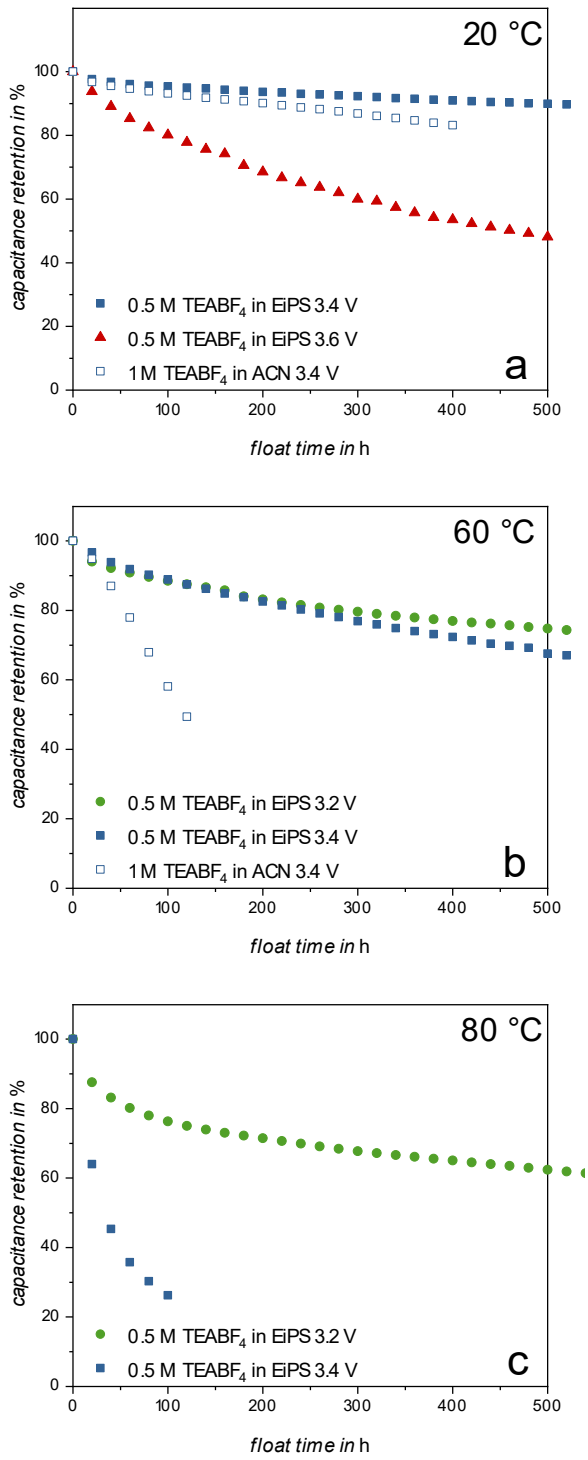
<u>Folgende erzielte Ergebnisse sind im Arbeitspaket 2.3 zusammengetragen worden.</u>

<u>Arbeitspaket 2.2: Verwendung neuartiger Elektrolyte in Ultrakondensatoren &</u>

<u>Arbeitspaket 2.3: Analyse der Elektrolytzersetzung</u>

Zur Untersuchung der Stabilität des Elektrolyten wurden sog. „Float Tests“ (Schwebetests) verwendet, bei denen die Kondensatorzellen bei einer erhöhten, festgelegten Spannung im Ladezustand gehalten werden um so eine reale Anwendungssituation zu simulieren und den Stress auf die Zelle zu erhöhen. In regelmäßigen Abständen werden die Superkondensatoren (EDLCs – electric double-layer capacitors) entladen und wieder geladen um die Kapazität (engl. capacitance) zu evaluieren.

Abbildung 1 zeigt die Schwebetests welche bei verschiedenen Spannungen über einen Zeitraum von 500 h bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und mit dem herkömmlichen Elektrolyten 1 M $TEABF_4$ in Acetonitril (ACN) verglichen wurden. Um die Auswirkung der Temperatur auf die Stabilität des Elektrolyten zu verstehen, wurden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen (20 °C, 60 °C und 80 °C) durchgeführt, wobei die Zellenspannung angepasst wurde, um eine angemessene Zellleistung zu erhalten. Bei einer Temperatur von 20 °C können Elektrolyte auf ACN-Basis bis zu einer Nennspannung von 3,0 V stabil betrieben werden, während bei höheren Spannungen eine erhebliche Zer-setzung auftritt.



Wie in Abbildung 1a dargestellt, weisen Elektrolyte auf EiPS-Basis im Vergleich zu ACN eine bessere Stabilität bei dieser Temperatur auf. Während EDLCs, die auf dem herkömmlichen Elektrolyten basieren, nach 400 h Floating bei 3,4 V einen Kapazitätsrückhalt (*engl.* capacitance retention) von 83 % aufweisen, ermöglicht der alternative Elektrolyt unter den gleichen Bedingungen einen Kapazitätsrückhalt von 90 % nach 500 h. Wenn die Zellenspannung der EiPS-haltigen EDLCs auf 3,6 V erhöht wird, wird die Zersetzung der Zelle stärker, so dass nur noch 48 % der ursprünglichen Kapazität der Zellen erhalten bleiben. Erhöht man die Temperatur auf 60 °C, nimmt der Abbau des ACN-basierten Systems deutlich zu, so dass die Kapazität nach 120 h nur noch 50 h beträgt (Abbildung 1b). Auf EiPS basierende EDLCs hingegen zeigen bei dieser Temperatur eine wesentlich höhere Stabilität, wie die Kapazitätserhaltung von 75 % und 68 % bei 3,2 V bzw. 3,4 V zeigt. Bei einer anspruchsvollen Temperatur von 80 °C zeigen die auf dem alternativen Elektrolyten basierenden Systeme immer noch ein normales Verhalten, wie in Abbildung 1c dargestellt. Während das System bei einer Spannung von 3,4 V nicht stabil ist und sich sofort zersetzt, was zu einem Kapazitätsrückhalt von 64 % nach 20 h führt, zeigt es bei einer reduzierten Spannung von 3,2 V eine höhere Stabilität mit 62 % seiner ursprünglichen Kapazität. Somit kann EiPS als Elektrolytlösungsmittel für EDLCs eingesetzt werden, die bei höheren Temperaturen wie 80 °C betrieben werden, ohne dass die Zellenspannung wesentlich verringert wird, um das System vor einer größeren Degradation zu schützen.

Abbildung 1 Vergleich der elektrochemischen Stabilität bei Float Tests von 0.5 M $TEABF_4$ in EiPS und 1 M $TEABF_4$ in ACN bei 20 °C, 60 °C und 80 °C und unterschiedlichen Betriebsspannungen

Um den direkten Einfluss der Temperatur auf die Stabilität von EDLCs auf der Basis des alternativen Elektrolyten 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS zu verstehen, wurden Schwebetests bei 20 °C, 60 °C und 80 °C bei einer festen Zellspannung von 3,0 V durchgeführt. Abbildung 2 zeigt den Vergleich der elektrochemischen Stabilität bei diesen verschiedenen Temperaturen durch Vergleich des Kapazitätsrückhalts. Wie erwartet, nimmt die Stabilität mit steigender Temperatur ab, was auf die Zunahme der Zersetzungsreaktionen zurückzuführen ist. Nach 500 h bei konstanter Spannung weist das bei 20 °C betriebene System einen Kapazitätsrückhalt von 94 % auf, während die Kapazität bei einer Temperatur von 60 °C auf 86 % ihres Ausgangswertes sinkt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 80 °C wird die Alterung beschleunigt, so dass die Kapazität nur noch zu 62 % erhalten bleibt. Dies deutet darauf hin, dass im Temperaturbereich zwischen 60 und 80 °C ein stärkerer Degradationsprozess einsetzt als im Bereich zwischen 20 und 60 °C.

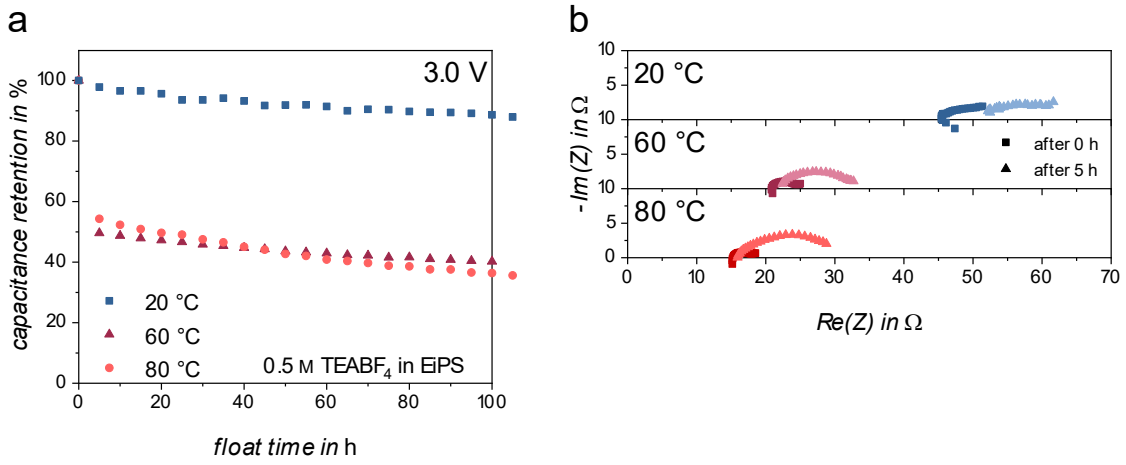
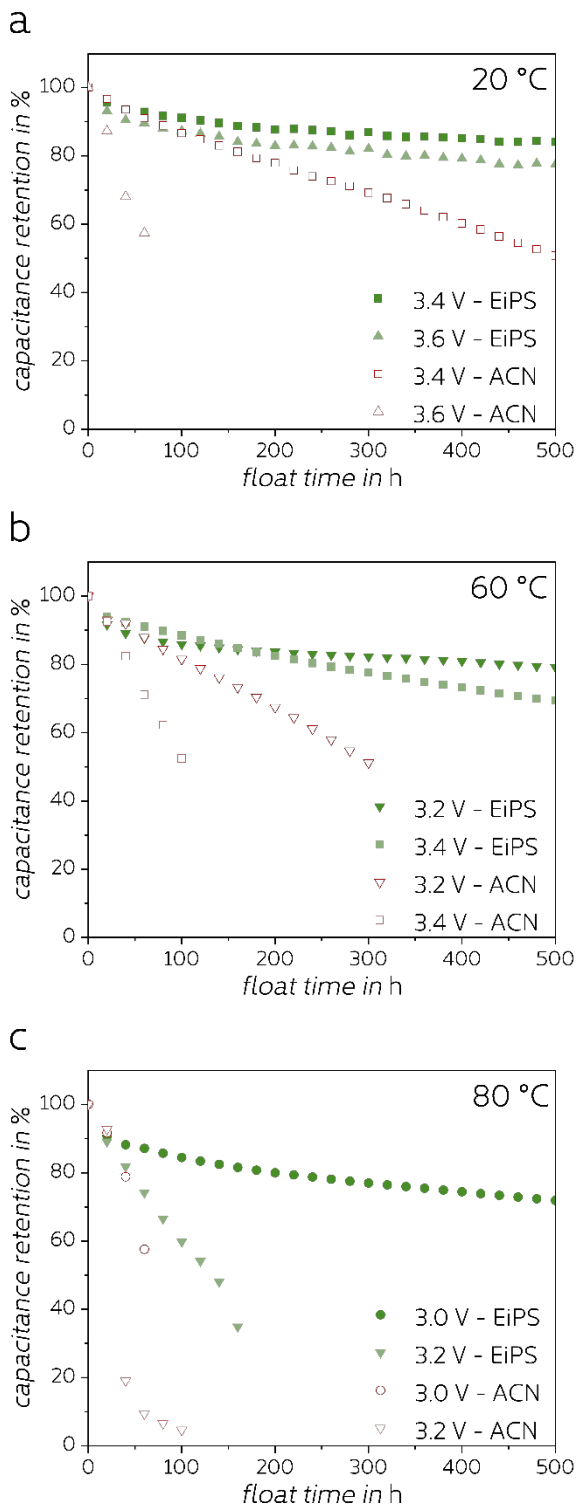


Abbildung 2 a) Einfluss verschiedener Temperaturen auf die Schwebestabilität und b) Vergleich von Nyquist-Plots im hohen bis mittleren Frequenzbereich zwischen 500 kHz und 50 Hz vor (Quadrate) und nach 5 h (Dreiecke) Schweben von 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS bei 3,0 V in Swagelok-Zellen, modifiziert für die *post-mortem* Analyse der Zellbestandteile.



Die Stabilität und Lebensdauer von EDLCs unter bestimmten Bedingungen kann durch Schwebetests untersucht werden, bei denen das Gerät über einen längeren Zeitraum in einem geladenen Zustand gehalten wird. Die Durchführung von Schwebetests bei verschiedenen Temperaturen und Spannungen ermöglicht eine Abschätzung ihrer Auswirkungen auf den Grad der Degradation und deren Einfluss auf die elektrochemische Leistung. Abbildung 3 zeigt die Entwicklung der Kapazitätserhaltung von EDLCs, die 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS und ACN als Elektrolyten enthalten, bei verschiedenen Temperaturen und Schwebespannungen. Bei 20 °C (Abbildung 3a) weisen beide Systeme eine hohe Stabilität gegen Degradation auf und können bis zu einer Spannung von 3,4 V ohne unmittelbaren Ausfall betrieben werden. Während der ACN-basierte Elektrolyt einen schnelleren Alterungsprozess aufweist und nach 500 h noch 51 % seiner ursprünglichen Kapazität besitzt, weist der EiPS-basierte Elektrolyt eine höhere Stabilität mit einer Kapazitätserhaltung von 84 % auf. Bei einer Erhöhung der Spannung auf 3,6 V zersetzt sich der Elektrolyt auf ACN-Basis zu Beginn des Floatings erheblich, was zu einem schnellen Kapazitätsverlust führt, der nach 60 Stunden noch 57 % der Kapazität beträgt. Der alternative Elektrolyt auf EiPS-Basis zeigt dagegen unter diesen Bedingungen immer noch eine hohe Stabilität mit einem Kapazitätserhalt von 77 % nach 500 h Floating. Bei einer erhöhten Temperatur von 60 °C werden aufgrund der höheren verfügbaren Energie Degradationsprozesse gefördert. Daher muss die Betriebsspannung reduziert werden, um die Speicher unter stabilen Bedingungen zu betreiben.

Abbildung 3 Einfluss verschiedener Spannungen auf die Kapazitätserhaltung in Schwebetests von 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS und 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN bei a) 20 °C, b) 60 °C und c) 80 °C.

Wie in Abbildung 3b dargestellt, zeigen EiPS-basierte EDLCs eine anfängliche Abnahme der Kapazitätserhaltung nach den ersten Stunden des Schwebens, was auf das Vorhandensein von Zersetzungsreaktionen hinweist. Die Systeme stabilisieren sich jedoch nach dieser anfänglichen Verschlechterung, was auf die Bildung einer Passivierungsschicht hindeutet, wie im letzten Zwischenbericht diskutiert . Diese anfängliche Degradation führt zu einem Kapazitätsverlust und damit zu einer geringeren Anzahl von speicherbaren Ladungen und Energie, aber sobald sie beendet ist, erhöht sie die Langzeitstabilität des Systems. Aufgrund dieses Verhaltens weisen die auf EiPS basierenden EDLCs nach 500 h eine Kapazitätserhaltung von 79 % bei 3,2 V bzw. 69 % bei 3,4 V auf. Im Gegensatz dazu zeigen die auf ACN basierenden Geräte keine Veränderung der Degradationsgeschwindigkeit und altern schneller mit einer Kapazitätserhaltung von 51 % nach 300 h bei 3,2 V und 52 % nach 100 h bei 3,4 V. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 80 °C beschleunigt sich die Alterung der Geräte ebenfalls weiter Abbildung 3c. Besonders die ACN-basierten EDLCs leiden unter dieser hohen Temperatur, die nahe dem Siedepunkt des Lösungsmittels (81,6 °C) liegt. Es kommt zu einer schnellen Alterung, die zu einer Kapazitätsretention von 58 % nach 60-stündigem Schweben bei 3,0 V und 19 % nach 40-stündigem Schweben bei 3,2 V führt. Die EDLCs auf EiPS-Basis zeigen bei dieser Temperatur eine wesentlich höhere Stabilität. Wie in den ersten Stunden des Floatings bei 60 °C beobachtet, nimmt die Kapazität auch bei 80 °C in der ersten Floating-Periode ab. Während die Degradation beim Halten bei 3,2 V anhält und nach 160 h eine Kapazitätserhaltung von 35 % erreicht, stabilisiert sich der EDLC bei einer Spannung von 3,0 V und weist nach 500 h eine Kapazitätserhaltung von 72 % auf. Diese Ergebnisse unterstreichen die interessanten Eigenschaften von Elektrolyten auf EiPS-Basis, die unter rauen Bedingungen eine hohe Stabilität aufweisen, während Elektrolyte auf der Basis des modernen Lösungsmittels ACN degradieren. Diese Stabilität hat jedoch den Preis, dass die Energiespeicherkapazität zur Bildung einer Passivierungsschicht, die das System vor weiterem Abbau schützt, verloren geht und der Widerstand höher ist als bei Elektrolyten auf ACN-Basis.

Des weiteren wurde eine post-mortem Zelle entwickelt um die Analyse der Elektrolytzersetzungsprodukte zu untersuchen. Mittels dieser Methode könne die stattfindenden Alterungsprozesse welche hauptsächlich zur Bildung von unlöslichen Zersetzungsprodukten führen, nachgewiesen werden. Die Bildung dieser Produkte könnte zu einer Porenverstopfung und/oder zur Bildung einer Passivschicht auf der Elektrodenoberfläche führen. Pulver-XRD-Muster der Elektroden nach dem Zyklisieren deuten nicht auf das Vorhandensein einer Passivierungsschicht mit ausgeprägter Kristallinität hin, da alle beobachteten Reflexe (bei 38,5°, 45°, 65,5° und 78,5°) dem Aluminium-Stromkollektor zugeordnet werden konnten (Abbildung 4). Um eine mögliche Schichtbildung von nichtkristallinen Verbindungen zu identifizieren, wurde die chemische Zusammensetzung der Elektrodenoberflächen nach dem Schwebetest durch *post-mortem* XPS-Messungen untersucht. Die Elementzusammensetzung der Elektrodenoberfläche ändert sich nach den Alterungstests Abbildung 5).). Im Vergleich zur ursprünglichen Elektrode weist die Oberfläche der negativen Elektrode eine Zunahme von Schwefel und einen Verlust von Sauerstoff auf. Der Sauerstoff, der hauptsächlich aus dem Bindemittel Carboxymethylcellulose (CMC) stammt, reagiert mit der Zeit, insbesondere mit steigender Temperatur, mit Schwefelkomponenten. Ähnliche Beobachtungen werden für die Oberfläche der positiven Elektrode gemacht. Der Sauerstoffgehalt nimmt ab, während der Schwefelgehalt zunimmt. Zusätzlich ist bei der positiven Elektrode der Fluorgehalt deutlich erhöht, was auf die Ablagerung der nukleophilen BF_4^- Ionen oder ihrer Zersetzungsprodukte an der Elektrodenoberfläche hinweist.

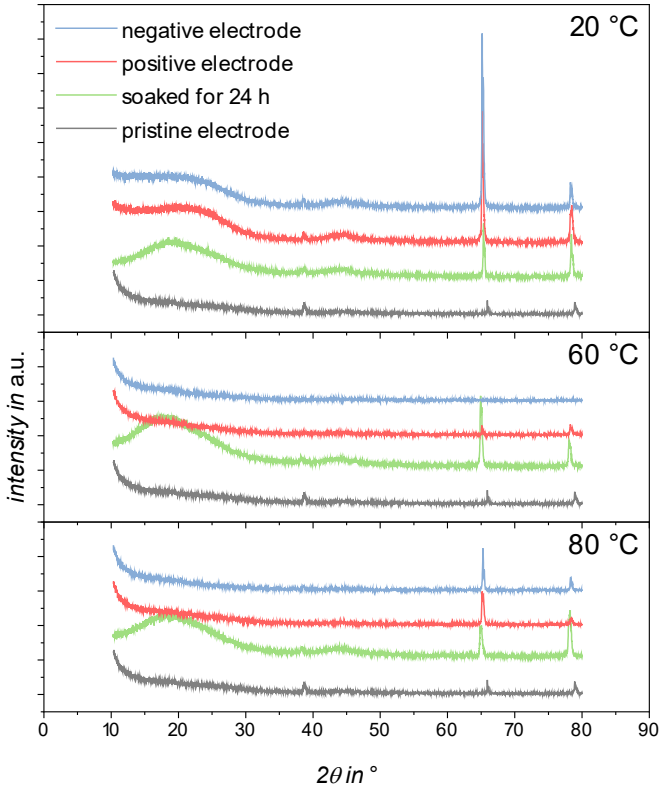


Abbildung 4 Vergleich der XRD-Muster zwischen den ursprünglichen Elektroden, Elektroden welche 24 Stunden in 0,5 M TEABF_4 in EiPS lagen, bei entsprechenden Temperatur, und der positiven und negativen Elektroden nach 100 Stunden Schwebezustand bei 3,0 V und 20 °C, 60 °C und 80 °C für die *post-mortem* Analyse in modifizierten Swagelok-Zellen

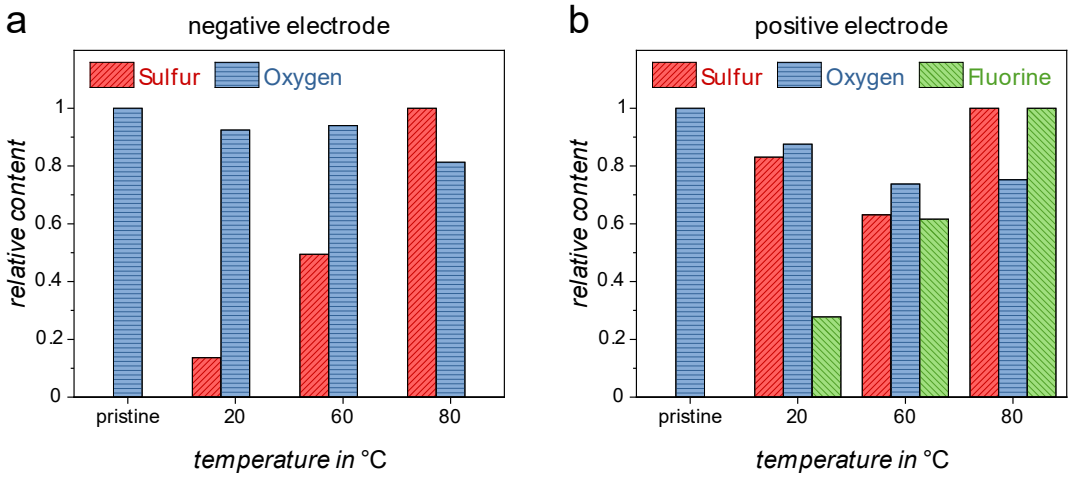


Abbildung 5 : Relativer Gehalt an Schwefel (rot), Sauerstoff (blau) und Fluor (grün) auf der Elektrodenoberfläche nach Alterungstests von symmetrischen EiPS-basierten EDLCs bei verschiedenen Temperaturen: a) Zusammensetzung der negativen und b) Zusammensetzung der positiven Elektrode. Der Atomgehalt wurde für Sauerstoff in Bezug auf den Atomgehalt der ursprünglichen Elektrode und für Schwefel und Fluor in Bezug auf den Atomgehalt der Elektroden nach Alterung bei 80 °C normalisiert.

Zur weiteren Identifizierung von Reaktionen der Elektrodenoberfläche mit Elektrolytverbindungen wurden hochauflösende Spektren (HR) von Schwefel, Sauerstoff und Fluor für die Elektroden der bei verschiedenen Temperaturen gealterten EDLCs aufgenommen (Abbildung 7). Die HR-Spektren von O1s, F1s und S2p lassen auf unterschiedliche Ablagerungsmechanismen während des Alterungsprozesses schließen. Das O1s-Spektrum der ursprünglichen Elektrode zeigt drei verschiedene Peaks. Diese Peaks können Sauerstoff mit einer Bindungsumgebung wie in -OH oder Ether (533,4 eV), Aldehyden und Ketonen (531,7 eV) und Carboxyl-O (536,0 eV) zugeordnet werden. Alle diese funktionellen Gruppen können dem Bindemittel Na-CMC zugeordnet werden. Die gealterten Elektroden weisen meist -OH/etherartigen Sauerstoff auf (≈533,2 eV). Sauerstoff, wie er in Carboxylgruppen (≈536 eV) vorkommt, wurde während der elektrochemischen Alterung entfernt. Veränderungen, die auf die Ablagerung von Sulfoxiden zurückzuführen sind, können nicht diskutiert werden, da sich die Bindungsenergie von Sauerstoff in solchen Gruppen (OS ≈531-532 eV) mit der von Ether- und -OH-Gruppen überschneidet.[3] Die F1s-Spektren unterscheiden sich für die beiden Elektroden sowie für die verschiedenen Alterungstemperaturen. Die ursprüngliche Elektrode weist kein Fluor an der Oberfläche auf. TEABF_4 zeigt einen F1s-Peak bei einer Bindungsenergie von 685,6 eV (Abbildung 6). Dieser Peak ist in allen F1s-Spektren der gealterten Elektroden (blau) zu sehen, jedoch deutlicher bei der positiven Elektrode aufgrund der höheren Gesamtmenge an Fluor. Darüber hinaus zeigen gealterte Elektroden eine zweite F-Spezies bei ≈687,2 eV, die F-Spezies wie in Polytetrafluorethylen (PTFE) entspricht.[4] Insbesondere bei Elektroden, die bei 80 °C gealtert wurden, wird dieser Peak am stärksten, was darauf hindeutet, dass diese F-Spezies die am häufigsten vorkommenden F-Spezies auf der Elektrodenoberfläche sind. Diese Fluorierung der Kohlenstoffoberfläche kann insbesondere durch HF erfolgen, welches *in-situ* bei der Hydrolyse von BF_4^- entsteht, oder möglicherweise durch die anderen fluorhaltigen Spezies des Hydrolysegleichgewichts. Aufgrund der positiven Oberflächenpolarisation ist dieser Prozess bei der positiven Elektrode stärker ausgeprägt, was zu einer höheren Gesamtmenge an F auf der Oberfläche führt (Abbildung 8).

Der Aufbau schwefelhaltiger Verbindungen hängt mit der Ablagerung von Verbindungen zusammen, die aus EiPS stammen. Dementsprechend weist das XP-Spektrum der ursprünglichen Elektrode keine Schwefel-bezogenen Peaks auf. Nach der elektrochemischen Alterung ist Schwefel auf der Elektrodenoberfläche beider Elektroden vorhanden. EiPS, das sulfidische Gruppen enthält, ist auf allen Elektrodenoberflächen zu finden, was durch den Dublett-Peak mit dem Zentrum bei ≈168,6 eV angezeigt wird.[5] Zusätzlich erscheint ein zweiter Dublett-Peak mit einem Anstieg der Temperatur während der Alterung bei einer Bindungsenergie von ≈164,5 eV. Diese Bindungsenergie kann Schwefelspezies wie in C-S- oder S-S-Bindungsumgebungen zugeordnet werden. Die Bildung solcher Schwefelspezies erfolgt durch eine Reduktionsreaktion von Sulfoxid. Es ist daher zu erwarten, dass dieser Prozess auf der Oberfläche der negativen Elektrode stärker ausgeprägt ist als auf der entsprechenden Oberfläche der positiven Elektrode.

Diese Ergebnisse unterstreichen insbesondere die Theorie, dass sich eine Passivschicht durch die Ablagerung von Zersetzungsprodukten von EiPS bei erhöhten Temperaturen bildet. Dies korreliert auch gut mit den elektrochemischen Alterungstests (Abbildung 2). Allerdings führt die Bildung der Passivierungsschicht zu einem erheblichen Kapazitätsverlust, während sie die Stabilität des Systems nach ihrer Bildung drastisch erhöht.

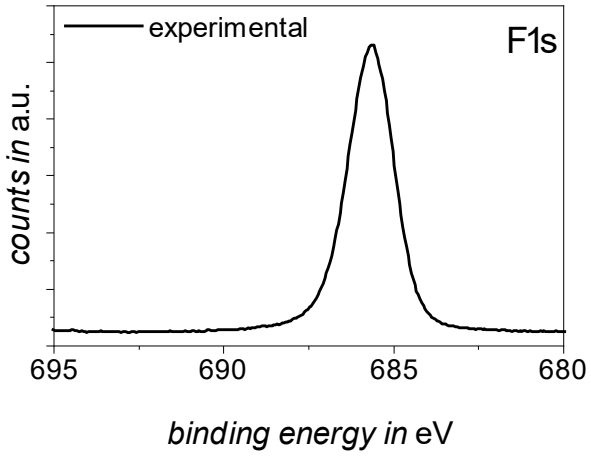


Abbildung 6 : Hochauflösendes XP-Spektrum von F1s des reinen $TEABF_4$-Leitsalzes

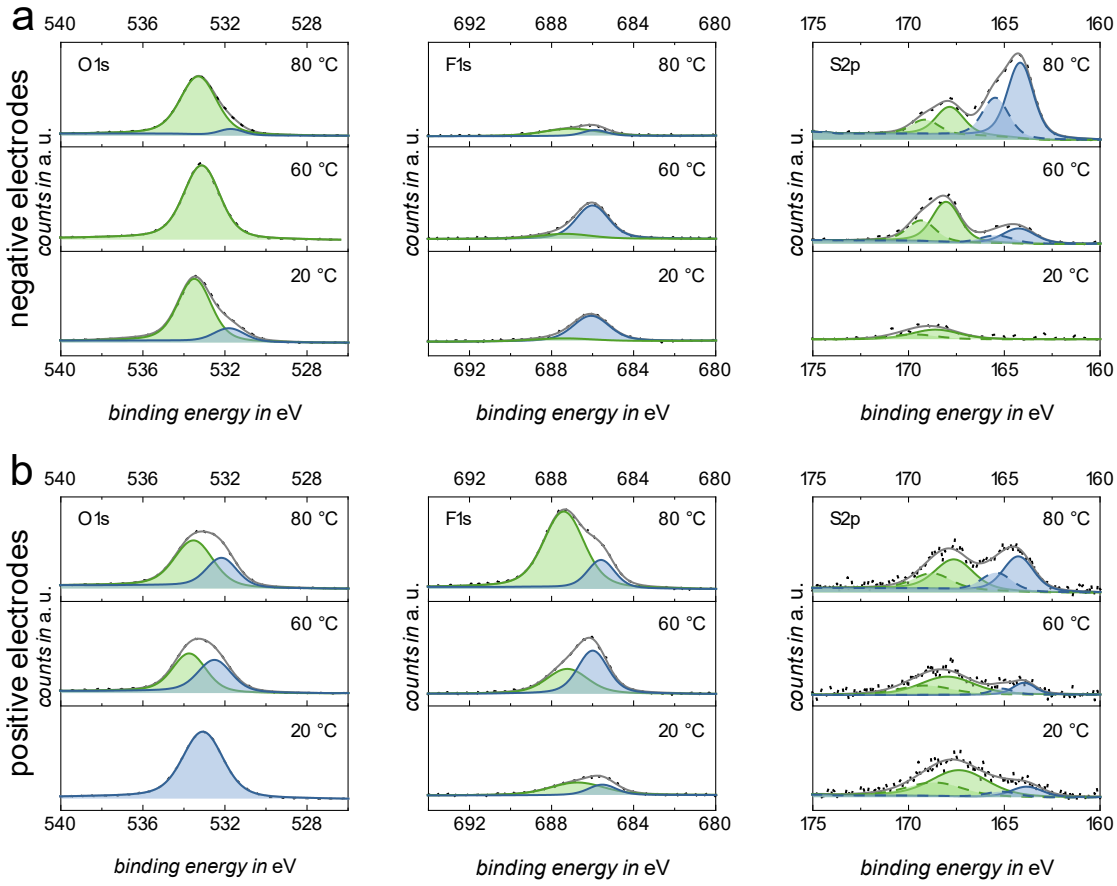


Abbildung 7 : Hochauflösende XP-Spektren von O1s, F1s und S2p der a) negativen Elektroden und b) positiven Elektroden nach elektrochemischen Alterungstests von symmetrischen EDLCs auf Basis von 0,5 m $TEABF_4$ in EiPS

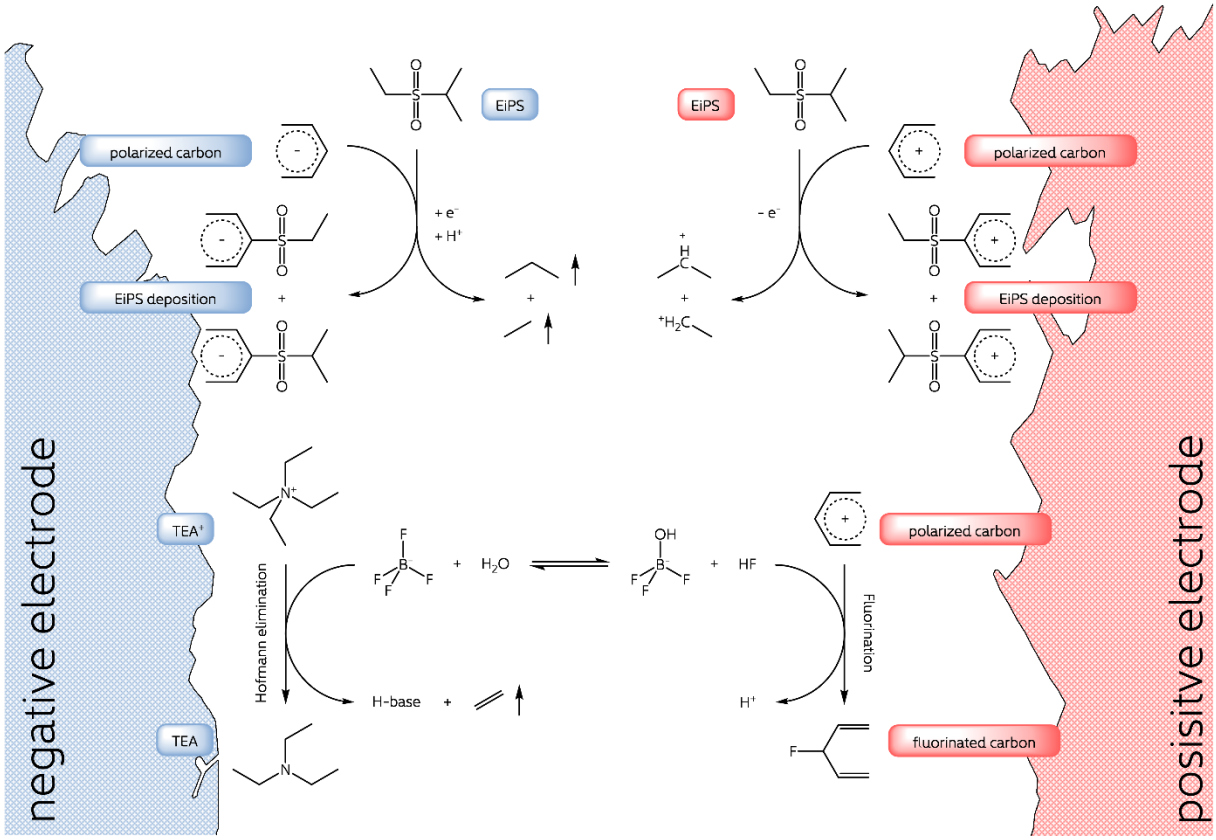


Abbildung 8 Die vorgeschlagenen Mechanismen zum Abbau der Elektroden-Elektrolyt-Zwischenphase bei erhöhten Temperaturen in EDLCs, die auf einer Lösung von $TEABF_4$ in EiPS und Aktivkohleelektroden basieren, umfassen den Abbau des Elektrolytkations über eine Hofmann-Eliminierung, die Fluorierung der Kohlenstoffoberfläche, insbesondere durch in situ gebildetes HF, und die Abreicherung von EiPS-Zersetzungsprodukten an der Elektrodenoberfläche.[6]

Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse und der in der Literatur bereits bekannten Zersetzungsprozesse schlagen wir einen Zersetzungsmechanismus der Elektroden-Elektrolyt-Interphase für EDLCs vor, die auf Aktivkohleelektroden und einer Lösung von $TEABF_4$ in EiPS als Elektrolyt basieren (Abbildung 8). In Anwesenheit von Wasser findet die Hydrolyse von BF_4^- zu $BF_3(OH)^-$ und HF (pKa H_2O 3,45) statt, wobei sich das Reaktionsgleichgewicht auf der linken Seite befindet. Da die Säuren HBF_4 (pKa H_2O -0,44) und $HBF_3(OH)$ (etwas schwächer als die erstgenannte) stark sauer sind, sind ihre entsprechenden Basen eher schwach[7] ihre Anwesenheit scheint jedoch für die bei 80 °C ablaufende Eliminierungsreaktion ausreichend zu sein. Aufgrund der Ionenladung wird erwartet, dass dieser Prozess an der negativen Elektrode bevorzugt auftritt. Die positive Elektrode hingegen zeigt eine Fluorierung der Kohlenstoffoberfläche. Dies lässt sich durch die In-situ-Bildung von HF erklären, das den Kohlenstoff fluorieren kann, wobei nicht klar ist, ob andere fluorhaltige Spezies bei diesem Fluorierungsprozess eine Rolle spielen.[8] Das Vorhandensein von sulfatierten Gruppen und C-S-Bindungen auf der Kohlenstoffoberfläche beider Elektroden deutet auf einen Reduktions- und einen Oxidationsprozess hin, an dem EiPS beteiligt ist. Die in Betracht gezogenen Reaktionen wurden zuvor von Chiba et al. beschrieben und stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein.[6]

Um die Auswirkungen der Temperatur auf den Widerstand von EiPS-haltigen EDLCs zu verstehen, wurde EIS an diesen Geräten im entladenen Zustand durchgeführt. Während der Messung wurde die Temperatur schrittweise (in Schritten von 1 °C) von 20 bis 80 °C erhöht. Zum Vergleich mit dem modernsten Elektrolytlösungsmittel wurde ein EDLC auf der Basis von 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN nach demselben Verfahren untersucht. Wie in Abbildung 10 dargestellt, zeigen die aus diesen temperaturabhängigen EIS-Messungen gewonnenen Nyquist-Plots, dass die Systeme mit 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS (Abbildung 9a) und das mit 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS (Abbildung 9b)) ein unterschiedliches Verhalten aufweisen. Während ein Temperaturanstieg den Widerstand beider Geräte stark verringert, wie durch die Verschiebung zu niedrigeren Werten auf der realen Achse angezeigt wird, zeigt der niedriger konzentrierte Elektrolyt auf der Basis von $TEABF_4$ insgesamt höhere Widerstände. Gleichzeitig verringert ein Temperaturanstieg die Warburg-Impedanz in beiden Systemen, was auf den verbesserten Ionentransport bei höheren Temperaturen hinweist. Im Vergleich zu den auf EiPS basierenden EDLCs weist das ACN-haltige Referenzsystem deutlich geringere Widerstände (Abbildung 9c) und bessere Transporteigenschaften auf, wie die weniger dominante Warburg-Impedanz zeigt. Im Gegensatz zu EiPS führt der niedrigere Siedepunkt von ACN jedoch dazu, dass die Leistung der Systeme bei einer Temperatur von ca. 55 °C zu sinken beginnt, was sich in einer Verschiebung der Spektren zu höheren Widerstandswerten zeigt. Die unterschiedlichen Einflüsse von EiPS und ACN auf die Zellwiderstände können mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Elektrolyte in Verbindung gebracht werden. Schließlich weisen alle Spektren einen kapazitiven Ausläufer bei niedrigen Frequenzen auf, dessen Höhe mit steigender Temperatur abnimmt.

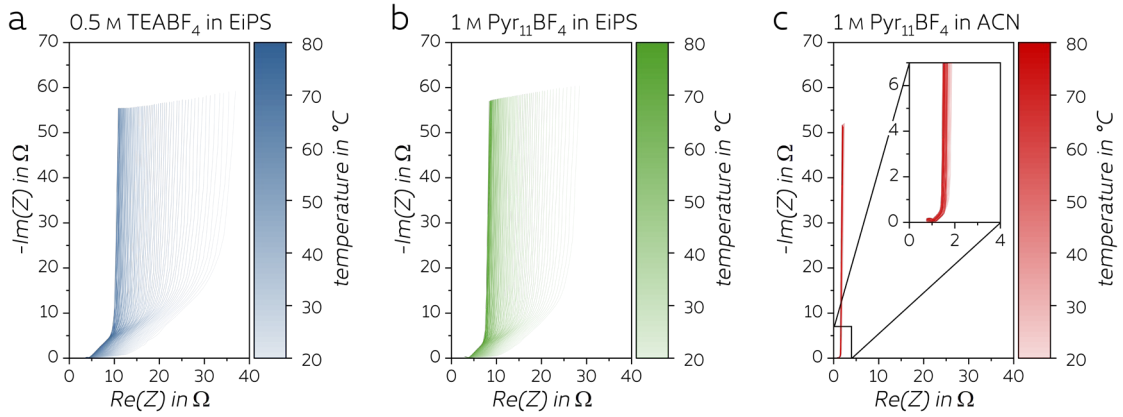


Abbildung 9 : Einfluss der Temperatur auf die Impedanz von symmetrischen EDLCs basierend auf a) 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS, b) 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS und c-d) 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN in einem Frequenzbereich von 100 kHz - 10 mHz und einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C mit einem Temperaturunterschied zwischen jedem aufgenommenen Impedanzspektrum von 1 °C.

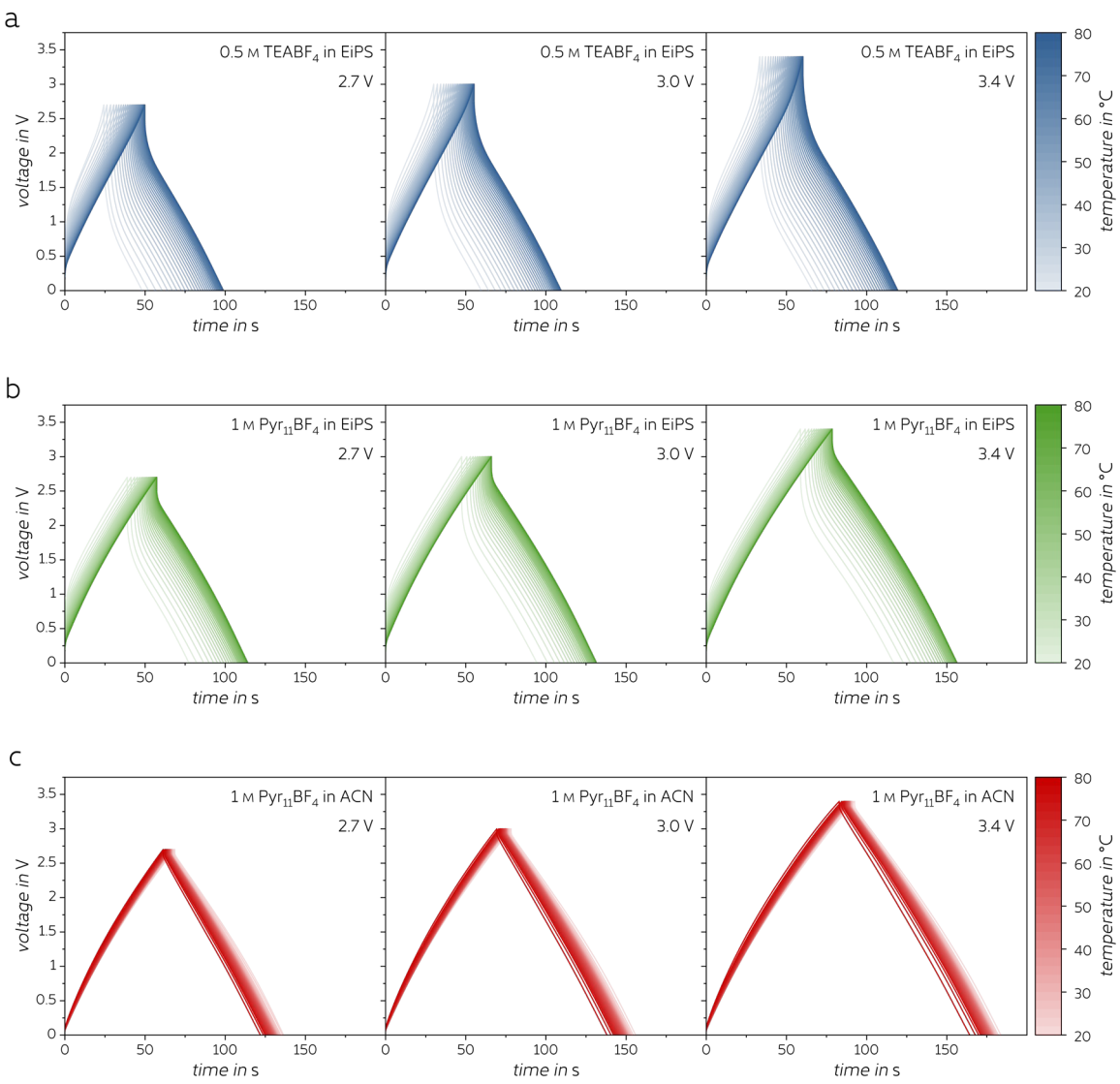


Abbildung 10 Entwicklung der Spannungsprofile von symmetrischen EDLCs, die a) 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS, b) 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS und c) 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN bei 2,7 V, 3,0 V und 3,4 V enthalten. Die Profile wurden galvanostatisch bei einer Stromrate von 1 A g^{-1} aufgezeichnet, während die Temperatur nach dem Zyklus in Schritten von 2 °C von 20 - 80 °C mit schrittweise ansteigender oberer Spannungsgrenze erhöht wurde

Da die Stabilität eines EDLCs stark von der angelegten Spannung abhängt, ist es wichtig, die Auswirkungen der Spannung bei einer bestimmten Temperatur auf die charakteristischen Parameter der Zelle zu ermitteln. Eine gängige Methode zur Beschreibung der Stabilität eines Superkondensators ist die Angabe der spezifischen Kapazität oder der Kapazitätserhaltung. Da diese Parameter detaillierte Informationen über die Ladungsspeicherfähigkeit in einem bestimmten Spannungsfenster liefern, eignen sie sich zur Verfolgung von Veränderungen in der Wechselwirkung von Elektrodenmaterial und Elektrolytionen, die durch Degradationsprozesse verursacht werden. Die Spannungsprofile der drei untersuchten Elektrolyte sind in Abbildung 10 exemplarisch für Zellspannungen von 2,7 V, 3,0 V und 3,4 V dargestellt und wurden in einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C bei einer Stromdichte von 1 A g^{-1} aufgenommen. Im Allgemeinen zeigen alle Systeme das für EDLCs typische Dreiecksverhalten, das auf eine konstante Kapazität über den untersuchten Spannungsbereich hinweist. Wenn die Zellspannungen erhöht werden, verlängern sich die Lade-Entlade-Perioden. Die Spannungsprofile verdeutlichen

die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur, wie sie zuvor für die Impedanz Spektren anhand der Entwicklung des ohmschen Abfalls diskutiert wurde. Im Fall der EiPS-basierten Elektrolyte (Abbildung 10a-b) nehmen die ohmschen Abfälle mit steigender Temperatur deutlich ab, was zu höheren nutzbaren Spannungsbereichen führt. Dadurch erhöht sich die Dauer der vollständigen Lade-Entlade-Periode. Da die Messung mit konstantem Strom durchgeführt wird, deuten die längeren Lade-Entladezeiten auf höhere Mengen an speicherbaren Ladungen und damit gleichzeitig auf höhere Energien hin. Außerdem wird durch diese Beobachtung der Unterschied im spezifischen Widerstand zwischen 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS und 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS deutlich. Während die EiPS-haltigen EDLCs bei höheren Temperaturen eine bessere Leistung aufweisen, zeigt das ACN-basierte Gerät ein gegenteiliges Verhalten (Abbildung 10c). Der niedrige Widerstand des letzteren Systems nimmt mit steigender Temperatur zu, was zu kürzeren Lade-Entladezeiten führt.

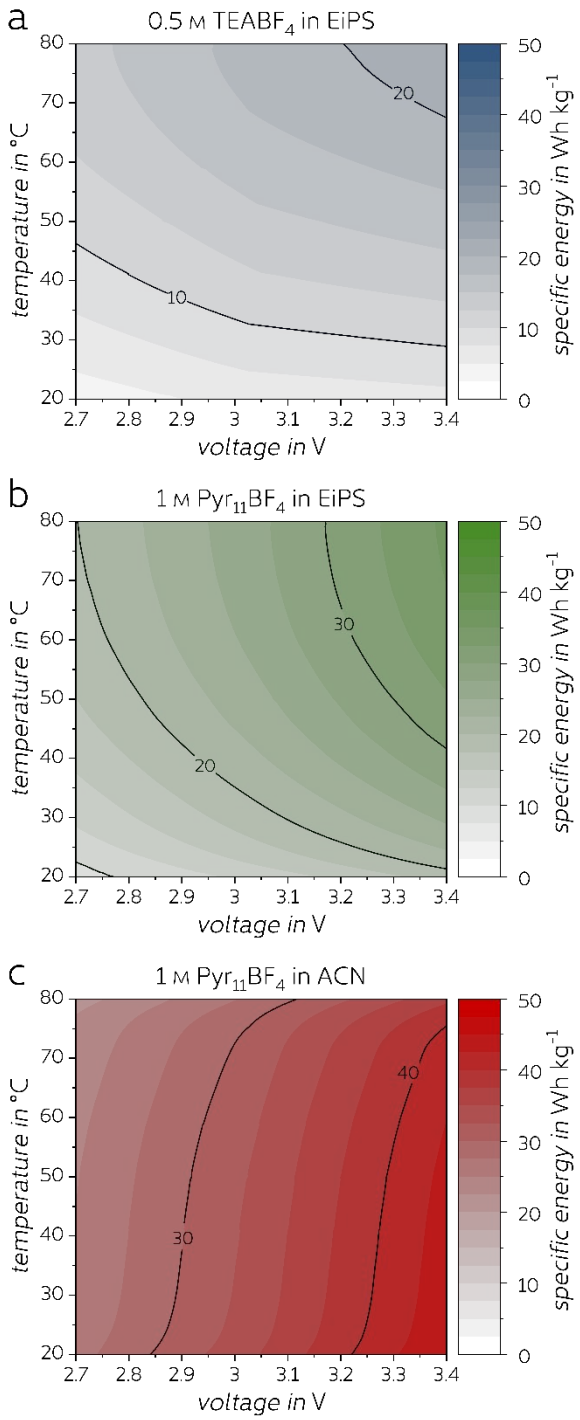


Abbildung 11 vergleicht die spezifische Energie von EDLCs auf der Basis der untersuchten Elektrolyte aus der beschriebenen GCD (durchgeführt bei 1 A g^{1}) mit verschiedenen oberen Spannungsgrenzen in einem Bereich von 2,7 - 3,4 V. Wie gezeigt wurde, wird die Veränderung der spezifischen Energiemenge mit der sich ändernden Spannung und Temperatur stark durch den in den Geräten verwendeten Elektrolyten beeinflusst. Wie erwartet, zeigt die ACN-basierte EDLC eine höhere Energiespeicherfähigkeit über die untersuchten Spannungs- und Temperaturbereiche (spezifische Energie von 45,1 Wh kg^{-1} und 36,9 Wh kg^{-1} bei 20 °C bzw. 80 °C). Es ist jedoch zu beachten, dass die spezifische Energie dieser Geräte mit steigender Temperatur allmählich abnimmt, was die begrenzte Leistung von ACN-basierten Superkondensatoren bei hohen Temperaturen verdeutlicht. Dies ist bei den auf EiPS basierenden EDLCs nicht der Fall, die ihre Energiedichte mit der Temperatur kontinuierlich erhöhen und unabhängig von der Zellenspannung ein Maximum bei 80 °C aufweisen. Es ist jedoch wichtig zu beachten, dass die Wahl des Leitsalzes einen enormen Einfluss auf die erreichbare spezifische Energie hat. Während die EDLCs mit 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS 21,6 Wh kg^{-1} bei 80 °C und 3,4 V speichern, erreichen jene mit 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS unter den gleichen Bedingungen 35,5 Wh kg^{-1}. Der unterschiedliche Trend, der zwischen ACN- und EiPS-basierten Geräten beobachtet wurde, bestätigt, dass letzteres Lösungsmittel besonders für Anwendungen bei hohen Temperaturen geeignet ist. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse der temperaturabhängigen EIS und GCD wurde der Elektrolyt 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS aufgrund seiner vielversprechenderen Eigenschaften und seiner höheren spezifischen Leistung gegenüber 0,5 M $TEABF_4$ in EiPS für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Abbildung 11 : Entwicklung der spezifischen Energie von symmetrischen EDLCs auf der Basis von a) 0,5 M TEABF4 in EiPS, b) 1 M Pyr11BF4 in EiPS und c) 1 M Pyr11BF4 in ACN, abgeleitet durch GCD bei 1 A g 1 mit steigender Temperatur im Bereich von 20 - 80 °C. Die schwarzen Konturlinien zeigen die Entwicklung der spezifischen Energie bei den angegebenen Werten.

Um die unterschiedliche Entwicklung der Leistung von Elektrolyten auf EiPS- und ACN-Basis bei steigenden Temperaturen zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 12a die temperaturabhängige Entwicklung der spezifischen Energie und der maximalen spezifischen Leistung der untersuchten Geräte, wenn sie bei 1 A g^{-1} getestet werden. Wählt man 2,7 V, 3,0 V und 3,4 V aus dem zuvor gezeigten untersuchten Bereich von Spannungsgrenzen aus, zeigt jedes Gerät die höchste spezifische Leistung bei einer Spannung von 3,4 V. Gleichzeitig wird die niedrigste Leistung bei 2,7 V beobachtet, was auf die angewandte konstante Stromrate (1 A g-1) zurückzuführen ist. Das EiPS-basierte Gerät verbessert die spezifische Energie und die maximale spezifische Leistung erheblich, wenn die Temperatur auf 80 °C erhöht wird. Im Gegensatz dazu zeigt der ACN-basierte Elektrolyt, der die höchste spezifische Energie und Leistung aufweist, einen gegenläufigen Trend, wie durch die Pfeile angedeutet. Mit steigender Temperatur wird die Leistung schlechter. Darüber hinaus zeigt die temperaturabhängige Entwicklung der spezifischen Energie und Leistung die Konvergenz der beiden auf Pyrrolidiniumsalz basierenden Systeme in Bezug auf die Leistung bei hohen Temperaturen. Bei 80 °C ist der alternative Elektrolyt also durchaus mit dem Stand der Technik vergleichbar.

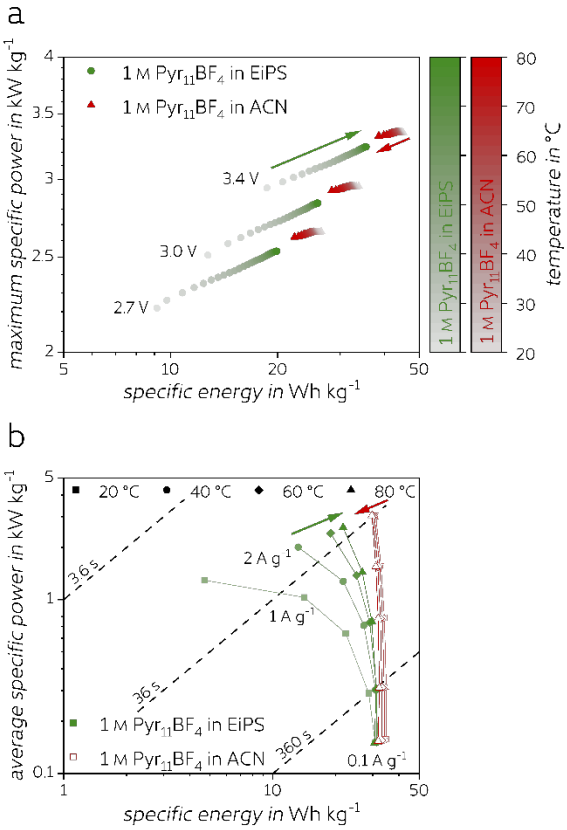


Abbildung 12 Temperaturabhängige Entwicklung der maximalen spezifischen Leistung und der spezifischen Energie von symmetrischen EDLCs in einem Temperaturbereich von 20 - 80 °C. Die EDLCs auf Basis der Elektrolyte 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS und 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN wurden mit steigender Temperatur galvanostatisch mit 1 A g^{-1} zykliert. Die oberen Spannungsgrenzen von 2,7 V, 3,0 V und 3,4 V wurden als repräsentativ ausgewählt. Die Pfeile zeigen die Richtung der Leistungsentwicklung mit steigender Temperatur an. b) Ragone-Diagramm von symmetrischen EDLCs, die 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS und 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN enthalten, bei verschiedenen Temperaturen und Stromstärken, wenn sie galvanostatisch auf 3,0 V geschaltet werden. Die gestrichelten Linien stellen die Zeiten dar, die erforderlich sind, um die EDLCs bei den jeweiligen Stromstärken vollständig zu (ent)laden. Die Pfeile zeigen die Richtung der Leistungsentwicklung mit steigender Temperatur an.

Abbildung 12b zeigt das Ragone-Diagramm der betrachteten Elektrolyte auf Pyrrolidiniumbasis bei verschiedenen Temperaturen, das durch galvanostatisches Zyklieren bei verschiedenen Stromstärken bis zu 3,0 V erhalten wurde. Wie bereits beobachtet, zeigen die EDLCs gegenläufige Trends in der Entwicklung ihrer Leistung in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. Während die Leistungsabnahme der ACN-basierten Geräte bei hohen Temperaturen relativ gering ist, ist die Leistungsverbesserung der EiPS-haltigen EDLCs vor allem bei höheren Stromstärken ausgeprägt. Hier profitieren die EiPS-basierten EDLCs am meisten von den verbesserten Transporteigenschaften, wenn die Temperatur erhöht wird. Dies unterstreicht die Möglichkeiten von EiPS-basierten Elektrolyten bei hohen Temperaturen für Hochleistungsanwendungen.

Zur Bestimmung der Gasentwicklung bei der Elektrolytzersetzung wurde das bestehende Zellsystem modifiziert um ein geeignetes Manometer erweitert. Dies ermöglicht die Aufzeichnung von Temperatur und Druck innerhalb der Zelle und somit die Gasentwicklung während der elektrochemischen Messungen zu verfolgen. Um die Gasentwicklung effektiv bei verschiedenen Spannungen einschätzen zu können, wurden Schwebetests bei verschiedenen Spannungen durchgeführt, während die Temperatur konstant bei 40 °C gehalten wurde. Abbildung 13 zeigt den Verlauf der Kapazität und des Zelldrucks bei Schwebetests zwischen 2,5 – 3,2 V mit dem Referenzelektrolyten 1 M $TEABF_4$ in ACN und dem verbesserten Elektrolyten basierend auf $Pyr_{11}BF_4$. Während der industriell verwendete Elektrolyt einen Kapazitätsverlust von 37 % aufweist, sinkt die Kapazität im alternativen System lediglich um 14 %. Diese unterschiedliche Abnahme in der Performance geht einher mit einer unterschiedlich starken Gasentwicklung. Während beide Elektrolyten aufgrund des leicht flüchtigen Acetonitrils bei 40 °C einen leicht erhöhten Druck von ~1100 mbar aufweisen, bleibt dieser Druck im neuartigen System weitgehend stabil. Dahingegen steigt der Druck im kommerziellen System bereits bei niedrigen Zellspannungen an, was auf gasbildende Zersetzungsreaktionen bereits bei geringen Spannungen hindeutet. Wird die Zellspannung weiter erhöht, steigt die Rate der Gasbildung weiter an, was auf das Auftreten weiterer Zersetzungsreaktionen hindeutet. Letztendlich erreicht der innere Druck der Zelle ~1200 mbar, was innerhalb der 80 h einer Steigerung von ~50 mbar entspricht. Diese Ergebnisse unterstreichen die Eignung von 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN als Elektrolyt für Hochspannungsanwendungen in EDLCs, da bis 3,2 V keine Gasentwicklung zu beobachten ist. Im Vergleich zum kommerziellen Referenzsystem ergibt sich folglich eine signifikant niedrigere Gasentwicklung. Somit wurde unter Berücksichtigung der Projektziele, einen Superkondensator für den Betrieb bei Spannungen >3,0 V zu entwickeln, Meilenstein 3 („Verbesserter Elektrolyt mit 30 % geringerer Gasentwicklung bei Betrieb unter erhöhten Spannungen gefunden“) erfolgreich erreicht.

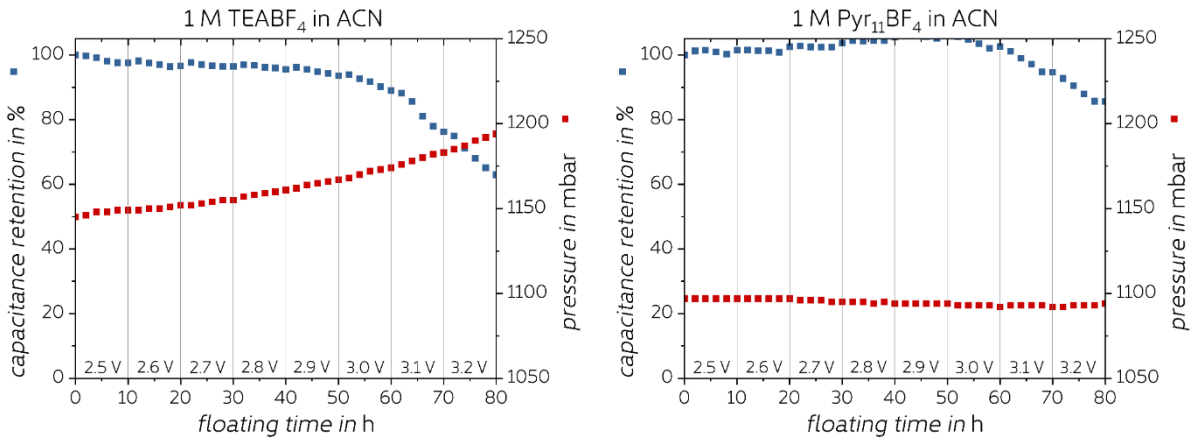


Abbildung 13 Entwicklung von Kapazität und internem Druck von EDLCs basierend auf 1 M $TEABF_4$ in ACN und 1 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN während Schwebetests bei Spannungen zwischen 2,5 – 3,2 V und 40 °C.

Wie bereits im erwähnt, wurde zur Bestimmung der Gasentwicklung bei der Elektrolytzersetzung das bestehende Zellsystem modifiziert um ein geeignetes Manometer erweitert. Dies ermöglicht die Aufzeichnung von Temperatur und Druck innerhalb der Zelle und somit die Gasentwicklung während der elektrochemischen Messungen zu verfolgen. In Zwischenbericht 3 konnte der Meilenstein 3 („Verbesserter Elektrolyt mit 30% geringerer Gasentwicklung bei Betrieb unter erhöhten Spannungen gefunden“) unter Berücksichtigung der Projektziele, einen Superkondensator für den Betrieb bei Spannungen >3,0V zu entwickeln, erreicht werden.

Um die löslichen Zersetzungsprodukte mittels GCMS zu analysieren, wurden eine speziell für das Vorhaben entwickelte post-mortem Zelle etabliert. Hierbei musste zuerst eine Grundmatrix gestaltet werden um die Zelle auf Ihre Robustheit, Reproduzierbarkeit und Aussagekraft getestet werden. Dafür wurde der industrielle Elektrolyt 1 M $TEABF_4$ in ACN verwendet. In dieser Arbeit wird eine Strategie vorgeschlagen, um die Auswirkungen bekannter Zersetzungsprodukte, nämlich Acetamid, 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (Triazin) und Triethylamin, auf die Alterung von EDLCs mit 1 M TEABF4 in ACN als Elektrolyt zu verstehen. Durch Dotierung dieses Elektrolyten mit bekannten Mengen dieser Zersetzungsverbindungen wollen wir herausfinden, welche von ihnen zu dem stärksten autokatalytischen Verhalten führt und somit am meisten zur Alterung von Zellen auf ACN-Basis beiträgt. Die Zugabe von Acetamid und Triazin zielt darauf ab, den Einfluss der Lösungsmittelzersetzung auf die Alterung zu bewerten, während Triethylamin ausgewählt wurde, um die Salzzersetzung zu untersuchen. Durch die Wahl einer erhöhten Betriebsspannung von 3,2 V wird die Alterung vorweggenommen.

Während zuvor ein umfassender Überblick über die TICs gegeben wurde, zeigt Abbildung 14 einen vergrößerten Ausschnitt (Abbildung 2), um eine verständlichere Auswertung zu ermöglichen. Die wichtigsten identifizierten Peaks sind Acetamid (tR 7,7 min), 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (tR 12,5 min) und Diacetamid (tR 13,8 min). Zusätzlich wurde 3-Aminocrotononitril (tR 16,2 min) bei Zugabe von 2 Gew.-% Triazin identifiziert. Die Entstehung dieser Zersetzungsprodukte ergibt sich laut Literatur aus dem Zusammenspiel zwischen dem Lösungsmittel Acetonitril und den sauerstoffhaltigen Oberflächenfunktionen der Aktivkohle bzw. der Wechselwirkung mit dem verwendeten Bindemittel. Als Hydrolyseprodukte von Acetonitril wurden bereits Acetamid und Diacetamid beschrieben, wobei sich Acetamid bei der Alterung beider Elektroden und Diacetamid an der positiven Elektrode bildet. Darüber hinaus bildet sich Triazin während der Alterung an beiden Elektroden und wird als Cyclotrimerisierungsprodukt von Acetonitril beschrieben. In dieser Arbeit wurde das Zersetzungsprodukt Triethylamin nicht identifiziert, da es sich nur an der negativen Elektrode ab -1,75 V gegen Ag+/Ag bildet.

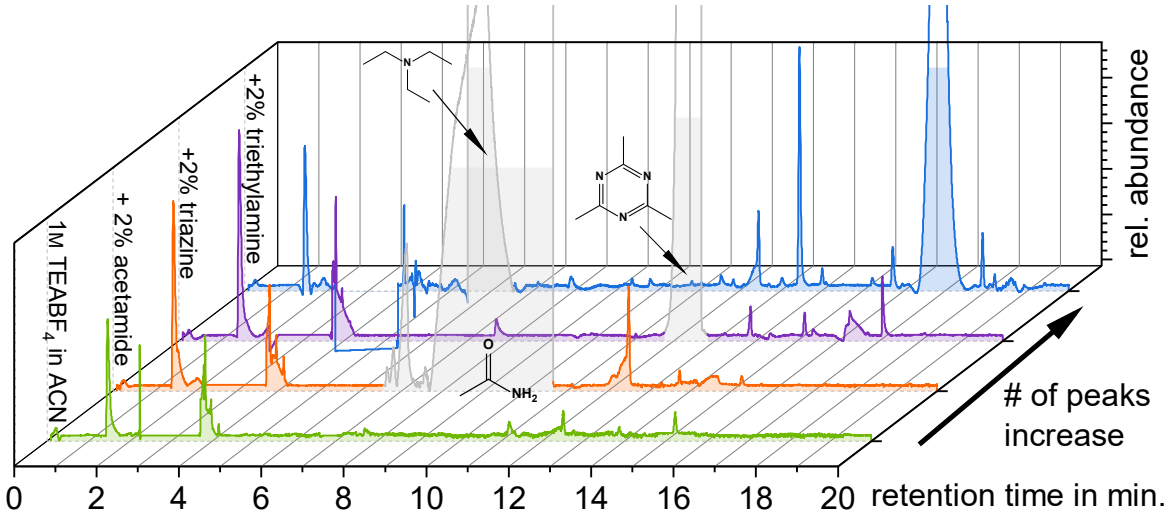


Abbildung 14 Gesamtionenchromatogramme (TICs) der post-mortem GC-MS-Messungen, die während der Alterungstests von 24 Stunden Schweben bei 3,2 V von 1 M TEABF4 in ACN (grün) erhalten wurden. Die grau gefärbten Peaks sind die absichtlich zugegebenen Dotierstoffe 2 Gew.-% Acetamid (orange), 2 Gew.-% 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (violett) und 2 Gew.-% Triethylamin (blau).

Die Zusammensetzung von Lösungsmittel für die hoch-temperatur Anwendungen zu realisieren ist ein Mischverhältnis von 75% ACN und 25% EiPS zielführendsollen. Hierbei hat sich ACN als etabliertes Lösungsmittel für Superkondensatoren bestätigt, während EiPS für Hochtemperaturanwendungen eine hohe Stabilität aufweist. Die aus Zwischenbericht 5 berichteten Erstergebnisse wurden auf Ihre Reproduzierbarkeit in Hochtemperatur-Labormaßstab TZellen getestet. Hierbei wurde die Elektrolytzusammensetzung von 1.2 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS/ACN 25:75 wt% verwendet. In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der Schwebetests, während die Temperatur konstant bei 20°C, 40°C und 65°C gehalten wurden und einer Spannung von 3.0 V. Die Stabilität der 20 °C Zellen übersteigt 400h an Schwebetestzeit, wobei die Kapazität oberhalb der 80% Grenze liegt. (Wobei unterhalb als End-of-life (EoL) Kriterien angesehen wird). In den Zellen bei 40 °C wird das EoL Kriterium ab 240h und bei 65°C ab 180h überschritten. Im Allgemeinen lässt sich zusammenfasse, dass die Zellstabilität mit steigender Temperatur abnimmt, wobei die Lebensdauer insbesondere bei höheren Temperaturen verkürzt wird. Dennoch weisen die Zellen selbst bei 65 °C eine beachtliche Zyklenstabilität auf, was ihre Eignung für anspruchsvolle Hochtemperaturanwendungen unterstreicht.

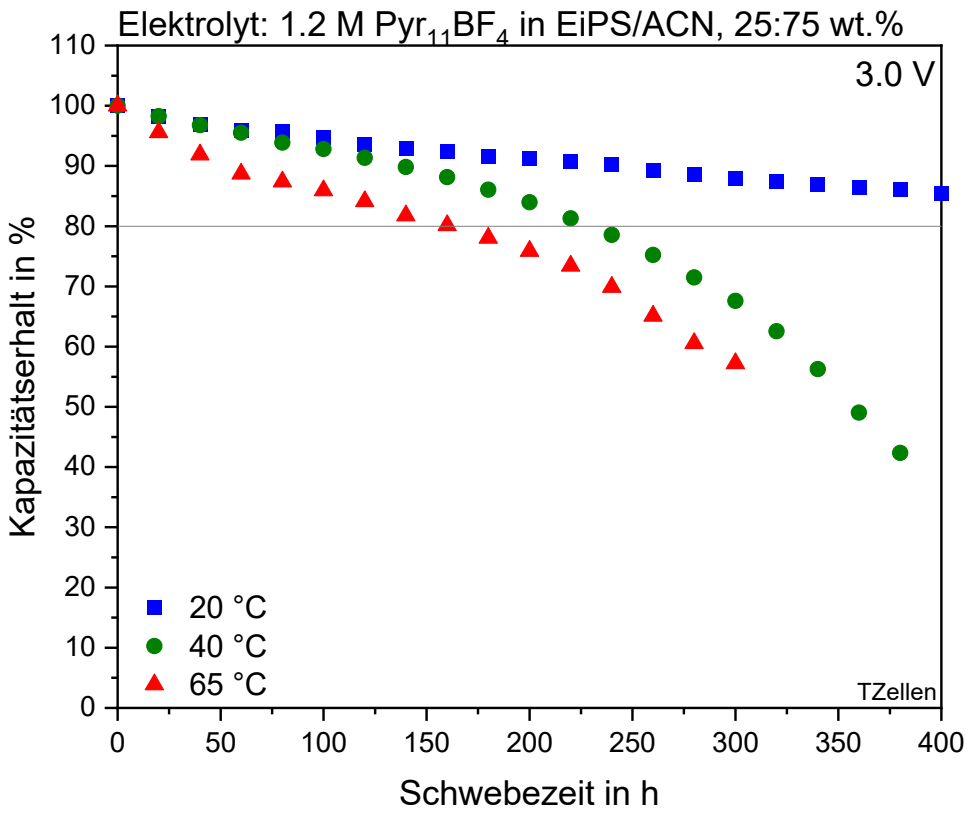


Abbildung 15 Schwebetest bei 3.0 V in Swagelok TZellen bei 20 °C (blau), bei 40 °C (grün) und 65 °C (rot) mit dem Elektrolyten 1.2 M $Pyr_{11}BF_4$ in EiPS/ACN (25:75 wt%).

Abbildung 17 zeigt die GC-MS-Spektren eines 1,2 M Pyr11BF4 in ACN, EiPS und in EiPS/ACN (25:75 wt%) Elektrolyten, der bei 3,0 V/65 °C für 24 Stunden gealtert wurde. In allen Spektren sind Abbauprodukte vorhanden die durch Alterungsprozesse zurückzuführen sind.

Neue Zersetzungsprodukte wurden bei Retentionszeiten von 6.5 und 14.1 min. detektiert und mit Übereinstimmung in der NIST-Datenbank identifiziert werden. Unter der Betrachtung auf molekularer Ebene können diese Beobachtungen dazu beitragen, die Langzeitstabilität des Systems weiter zu optimieren und die Einsatzmöglichkeiten für Hochtemperaturanwendungen zu erweitern. Zudem ist zu beachten, dass die Intensitäten der Spektren schwer direkt vergleichbar sind, da sie stets relativ zueinander betrachtet werden müssen, was zu erheblichen Variationen in den Intensitätsverhältnissen zwischen den einzelnen Spektren führt. Dennoch können deutliche Unterschiede wie beispielsweise die Entstehung des Acetamid als großer Anteil des Gesamtentstandenen Entstehungsprodukte gewertet werden.

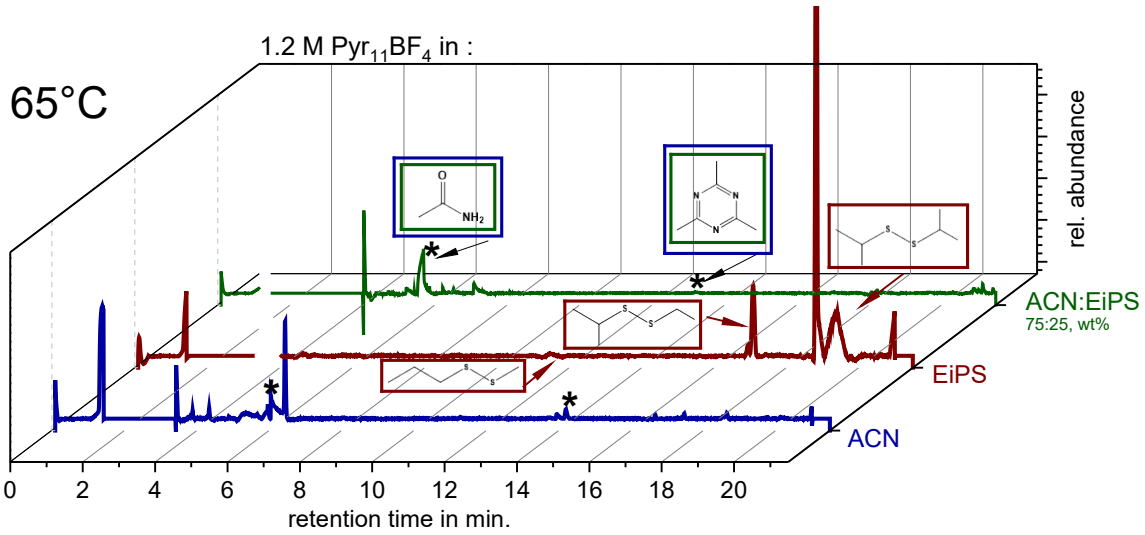


Abbildung 16 Gas Chromatographie Massen Spektrometrie Spektrums eines bei 24h gealterten 1.2 M $Pyr_{11}BF_4$ in ACN (blau), in EiPS (rot) und in EiPS/ACN 25:75 wt% (grün) Elektrolyten bei 3.0 V undi 65 °C.

Zum weiteren Verständnis der gebildeten Gase in ACN-basierten Systemen wurde eine D60 Skeleton-Zelle mit einer Vorrichtung ausgestattet, die das Gas-Probennahme ermöglicht Diese Testzelle sollte dazu dienen, die besten Zeitpunkte für die Probenahme zu ermitteln, die Vorrichtung auf ihre Stärken und Schwächen zu testen und ein grundlegendes Verständnis für eine solche Messung zu entwickeln. Wie erwartet, baute sich im Laufe der Zeit ein Druck auf, der am Manometer abgelesen werden konnte. Diese wurde als Demonstratorzelle verwendet in Arbeitspaket 4.

Arbeitspaket 4:

Die elektrochemischen Untersuchungen an der D60 Zelle (Abbildung 18) wurden mit einer Lade- und Entladeleistung von 1 A durchgeführt. Der modifizierte Aufbau beinhaltete das Verbinden eines Swagelok Aufsatzes, um die Gase einzufangen und kontrolliert in das GC-MS Gerät zu überführen. Am Manometer konnte der Druckanstieg abgelesen werden.

In Abbildung 19 ist der Kapazitätsverlust der Zellen dargestellt welche bis zu einem End-of-Lief Kriterium von 80% gealtert wurden. Während des Alterns der Zelle bei Schwebetests von 3.0 V bei 65°C konnte der Druckaufbau gemessen werden. In regelmäßigen Abständen wurde das Gas entnommen, welches anhand des Druckverlusts sichtbar ist. Ein genereller Anstieg des Drucks deutet auf die Entstehung von kontinuierlich produzierten volatilen Abbauprodukten hin. Diese sind besonders in Industriezellen von großem Nachteil da der Superkondensator unter hohen Druck an der Sollbruchstelle bricht. Deswegen ist es wichtig zu wissen, welche Gase entstehen, um den Zeitpunkt des Bruchs zu verzögern. In Abbildung 20 sind die Gase analysiert, welche aus der Zelle in Abbildung 18 entnommen wurden. Es ist deutlich erkennbar, welche gase primär entstehen. Hierbei handelt es sich um fluorierte und nicht-fluorierte Kohlenstoffe, welche im Falle des Gases bei ca. 10 min. sogar intensivieren über die Zeit der Alterung in der Zelle. Diese wichtigen Erkenntnisse können im Nachfolgerprojekt genutzt werden, um gezielte Elektrolytformulierungen zu entwickeln die nun die Vermeidung und/oder Verringerung der Gase erreicht.

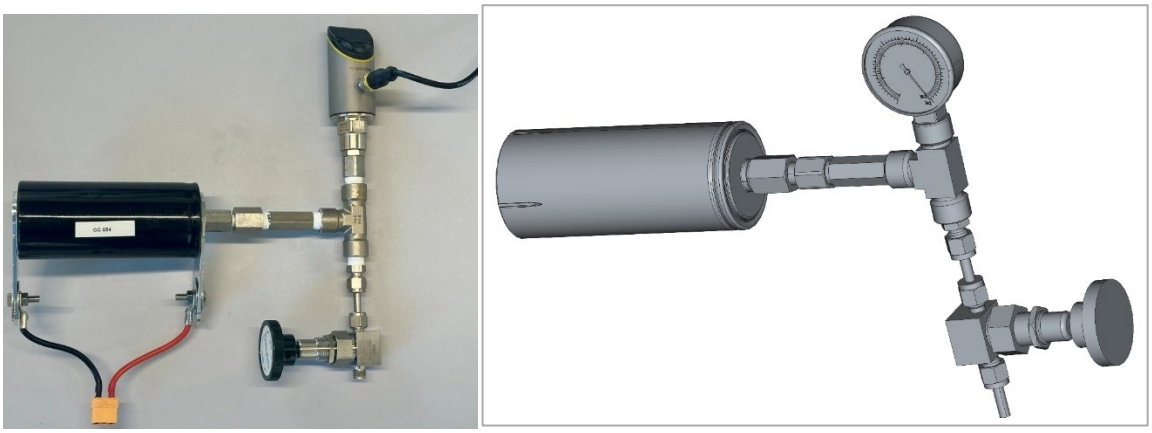


Abbildung 17 D60 Industrie-Demonstrator Zelle mit Aufsatz und Manometer welche für Tests in ACN-basierten Elektrolyten bei 65°C im Schwebetest bei 3.0 V durchgeführt wurden.

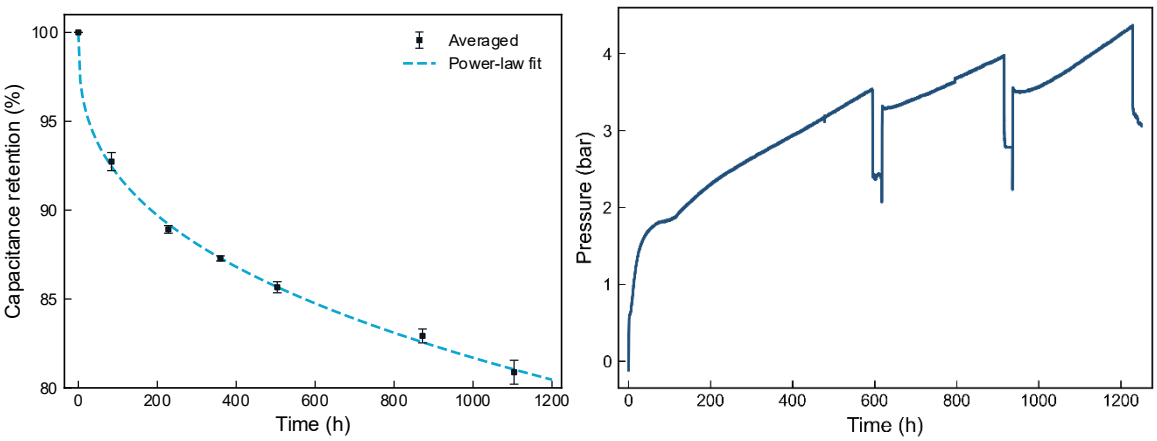


Abbildung 18 Kapazitätsverlust gemessen an der Zelle aus Abbildung 18 und Druckaufbau über den Zeitraum des Schwebetests mit Druckverlust anzeige beim Entnehmen des Gases.

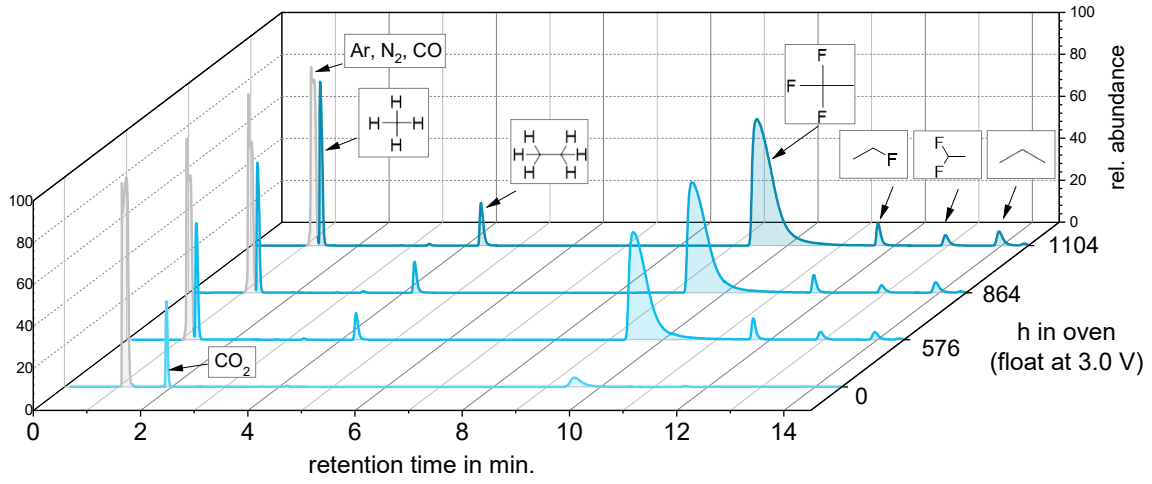


Abbildung 19 Aus Abbildung 18 gemessene Gas Analyse der Zersetzungsprodukte welche bei Schwebetests bei 3.0V und 65°C im ACN-basierten Elektrolyten stattfand.

Referenzen

[1] L. Köps, F. A. Kreth, A. Bothe, A. Balducci, *Energy Storage Mater.* **2022**, *44*, 66-72.

[2] a) L. Köps, F. A. Kreth, D. Leistenschneider, K. Schutjajew, R. Gläßner, M. Oschatz, A. Balducci, *Adv. Energy Mater.* **2022**, 2203821; b) L. Köps, F. A. Kreth, M. Klein, A. Balducci, *J. Power Sources* **2023**, *581*, 233480.

[3] a) T. G. Avval, C. V. Cushman, S. Bahr, P. Dietrich, M. Meyer, A. Thißen, M. R. Linford, *Surface Science Spectra* **2019**, *26*, 014020; b) C. Schneidermann, C. Kensy, P. Otto, S. Oswald, L. Giebeler, D. Leistenschneider, S. Grätz, S. Dörfler, S. Kaskel, L. Borchardt, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 310-319.

[4] T. A. Blanchet, F. E. Kennedy, D. T. Jayne, *Tribology Transactions* **1993**, *36*, 535-544.

[5] P. Louette, F. Bodino, J.-J. Pireaux, *Surface Science Spectra* **2007**, *12*, 100-105.

[6] K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Shimodate, K. Naoi, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A872.

[7] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, in *Ionic Liquids as Green Solvents, Vol. 856*, American Chemical Society, **2003**, pp. 264-276.

[8] Y. Liu, L. Jiang, H. Wang, H. Wang, W. Jiao, G. Chen, P. Zhang, D. Hui, X. Jian, **2019**, *8*, 573-586.

2. Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die wichtigsten Positionen bei den zugewendeten Mitteln sind die Kategorien „Personalausgaben“ sowie „Gegenstände und andere Investitionen“ welches genauer im Zahlungsbeleg nachzulesen ist.

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Um das Vorhabenziel – einen Ultrakondensator mit hoher Betriebsspannung bei gleichzeitig hohen Temperaturen (<60 °C) zu entwickeln – zu erreichen, ist es notwendig neben der theoretischen Berechnung und Vorhersage geeigneter Elektrolytkandidaten diese in einer realen Anwendung auf deren Eignung und Funktion zu prüfen. Um diese Menge an möglichen Elektrolytkombinationen zu selektieren und zu charakterisieren ist ein erheblicher Arbeits- und Messaufwand notwendig. Um die erzeugten Daten auswerten und einordnen zu können, war die Einstellung eines wissenschaftlichen Mitarbeiters mit entsprechender Qualifikation notwendig, der zusätzlich die Aufbereitung und Veröffentlichung der relevanten Ergebnisse übernimmt. Dementsprechend erscheint die geleistete Arbeit in dem letztendlich durchgeführten Rahmen in Hinblick auf den Umfang des Vorhabens als angemessen. Des Weiteren erscheint die Anschaffung einer GC-MS zur Analyse der Gasentwicklung ebenfalls angebracht.

4. Voraussichtlicher Nutzen in Hinblick auf den Verwertungsplan

Die Ergebnisse und gewonnen Erkenntnisse tragen signifikant zu einer Verbesserung der technischen Parameter von kommerziell erhältlichen Ultrakondensatoren bei.

Im Verwertungsplan des ursprünglichen Antrags für das CEEC-FSU Jena ist hauptsächlich die Veröffentlichung der Ergebnisse in Form von Publikationen oder auf Konferenzen/Meetings vorgesehen um die Sichtbarkeit und das Ansehen des Instituts im Bereich der Hochleistungsspeicher auf nationaler und internationaler Ebene zu erhöhen. Durch die unter Punkt II.6 beschriebenen Veröffentlichungen wurde die angestrebte Verwertung der Ergebnisse folglich erreicht. Für die im Verbundvorhaben gewonnen Erkenntnisse wurden keine Schutzrechte angemeldet; somit entfallen etwaige finanzielle Verwertungsoptionen.

5. Bekannt gewordener Fortschritt während der Durchführung

Während der Durchführung des Verbundvorhabens wurden keine Ergebnisse von dritter Seite bekannt, die das Erreichen der Ziele des Vorhabens gefährden. Die aus Sicht der FSU-Jena verwendeten Methode Gaschromatographie und der Korrelation der Abbauprodukte bei hohen Betriebsspannungen wurde in weiteren Publikationen als ebenso entscheidend in Betracht gezogen:

R. Songthan, J. Phojaroen, T. Sangsanit, P. Wuamprakhon, W. Tejangkura, M. Sawangphruk, *J. Electrochem. Soc.* **2025**, *172*, 040509.

T. Sangsanit, N. Matkhaw, R. Songthana, P. Wuamprakhon, W. Tejangkura, M. Sawangphruk, *J. Power Sources* **2025**, *644*, 237152.

J. Phojaroen, P. Wuamprakhon, T. Sangsanit, K. Santiyuk, K. Homlamai, N. Anansuksawat, W. Tejangkura, R. Songthan, M. Sawangphruk, *Batteries & Supercaps* **2024**, *n/a*, e202400738.

Durch die im Rahmen des SUPREME Vorhabens publizierte Übersichtsartikels (R. Kost, A. Balducci, ChemElectroChem 2024, 11, e202400338) wurde die Anerkennung der Wichtigkeit von Gas Chromatographie in folgenden Artikel (Seite 1083) hervorgehoben:

S. Seenivasan, S. Adhikari, A. T. Sivagurunathan, D.-H. Kim, Energy Environ Sci 2025, 18, 1054-1095.

6. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

Die relevanten Ergebnisse des Verbundvorhabens wurden in Publikationen veröffentlicht:

L. Köps, F. A. Kreth, D. Leistenschneider, K. Schutjajew, R. Gläßner, M. Oschatz, A. Balducci, *Adv. Energy Mater.* **2022**, 2203821.

L. Köps, F. A. Kreth, M. Klein, A. Balducci, *J. Power Sources* **2023**, *581*, 233480.

R. Kost, F. A. Kreth, A. Balducci, *ChemElectroChem* **2024**, *11*, e202300823.

Zwei weitere Publikation zur Veröffentlichung der finalen Ergebnisse der Lösungsmittel Untersuchung und der Gasanalyse in der Demonstratorzelle ist (Stand September 2025) noch in Planung.

Des Weiteren wurden die Fortschritte auf diversen Konferenzen, u.a. auf dem International Symposium on Enhanced Electrochemical Capacitors (ISEECap) Bologna, Italien 2022, 7th International Conference on Advanced Capacitors Kamakura, Japan 2023, und dem 75. Jährlichen Treffen der International Society of Electrochemistry 2024, sowie dem 2. Und 3. Deutsch-Französischen Sommerworkshop für Hochleistungsspeicher 2023 und 2025, präsentiert.