

Zuwendungsempfänger: Karlsruhe Institute of Technology (Großforschungsaufgabe) Hermann-von-Helmholtz-Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldshafen	Förderkennzeichen: 03EI6060C
--	-------------------------------------

Vorhabenbezeichnung:

SUPREME - "Superkondensatorentwicklung in Richtung effektiver Materialien mit erhöhter Energiedichte" (Teilprojekt: Binder- und Elektrodenentwicklung)

Laufzeit des Vorhabens: 01.10.2021 bis 31.03.2025

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

Dr. Alberto Varzi
Mahdi Karimi Jafari
Karlsruhe Institut für Technologie
Helmholtz Institut Ulm
Helmholtzstrasse 11
89081 Ulm
www.HIU-batteries.de

1. Aufgabenstellung

Das Projekt SUPREME (Superkondensatorentwicklung in Richtung effektiver Materialien mit erhöhter Energiedichte) hatte zum Ziel, die Energie- und Leistungsdichte von Ultrakondensatoren um bis zu 42 % zu steigern und gleichzeitig die Anwendungskosten zu senken. Dazu wurden vielversprechende Materialien, die im Rahmen des Projekts ULTIMATE identifiziert wurden, wie beispielsweise gekrümmtes Graphen, durch Simulationen, elektrochemische und physikalische Analysen weiter untersucht und anschließend in industriellen Zellformaten getestet. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Gasentwicklung bei hohen Temperaturen ($>50\text{ °C}$) und Spannungen ($>3\text{ V}$), was eine zentrale Herausforderung in realen Geräten darstellt.

Mit dem Teilprojekt „Binder- und Elektrodenentwicklung“ konzentrierte sich das KIT auf die Entwicklung ökologischer Bindemittelsysteme auf Basis natürlicher Polymere und passenden Vernetzern. Diese Bindemittel sollen eine höhere Elektrodenmasse ermöglichen und mechanische und chemische Stabilität bei hohen Spannungen und Temperaturen gewährleisten. Obwohl das Bindemittel eine entscheidende Rolle für die Energiedichte, die Lebensdauer und die Umweltverträglichkeit der Elektrode spielt, wurde es in der EDLC-Forschung weitgehend vernachlässigt. Das Endziel bestand darin, fluorfreie, nachhaltige Bindemittel zu identifizieren, deren Eigenschaften denen etablierter Polymere entsprechen oder diese übertreffen und die eine effiziente und umweltfreundliche Elektrodenverarbeitung in wasserbasierten Systemen ermöglichen.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben SUPREME wurde im Rahmen eines starken Konsortiums durchgeführt, das die gesamte Wertschöpfungskette von der Materialentwicklung bis zur Demonstratorfertigung abdeckt. Mit Skeleton Technologies war der größte europäische Hersteller von Ultrakondensatoren beteiligt, ergänzt durch Partner wie die Friedrich-Schiller-Universität Jena, E-Lyte Innovations, Avant-garde Materials Simulation sowie das Fraunhofer IFAM. Auf Seiten des KIT erfolgte die Bearbeitung am Helmholtz-Institut Ulm (HIU), das über langjährige Expertise in der Entwicklung von Materialien für elektrochemische Energiespeicher verfügt. Das HIU bündelt die komplementären Kompetenzen von KIT, Universität Ulm, ZSW und DLR unter einem Dach und bietet mit modern ausgestatteten Laboren, einer Trockenraum-Infrastruktur sowie umfangreicher Charakterisierungstechnik optimale Voraussetzungen. Damit konnten im Teilvorhaben „Binder- und Elektrodenentwicklung“ sowohl grundlegende Analysen zu Struktur und Vernetzung der Polymerbinder (FTIR, XPS, SEM-FIB) als auch Post-Mortem-Analysen an gealterten Elektroden durchgeführt werden, um die mechanische, chemische und elektrochemische Stabilität neuer Bindermaterialien systematisch zu bewerten.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Wie in Abbildung 3-1 dargestellt, war das SUPREME-Projekt in vier Arbeitspakete gegliedert. Das KIT war im Arbeitspaket 1 (AP1) hauptsächlich mit der Entwicklung von Bindermaterialien und Elektrodenformulierungen sowie deren mechanischer, chemischer, elektrochemischer und Post-Mortem-Analyse betraut. Die Planung und der Ablauf des Projekts entsprachen im Wesentlichen dem ursprünglichen Antrag, lediglich eine sechsmonatige kostenneutrale Verlängerung wurde gewährt.

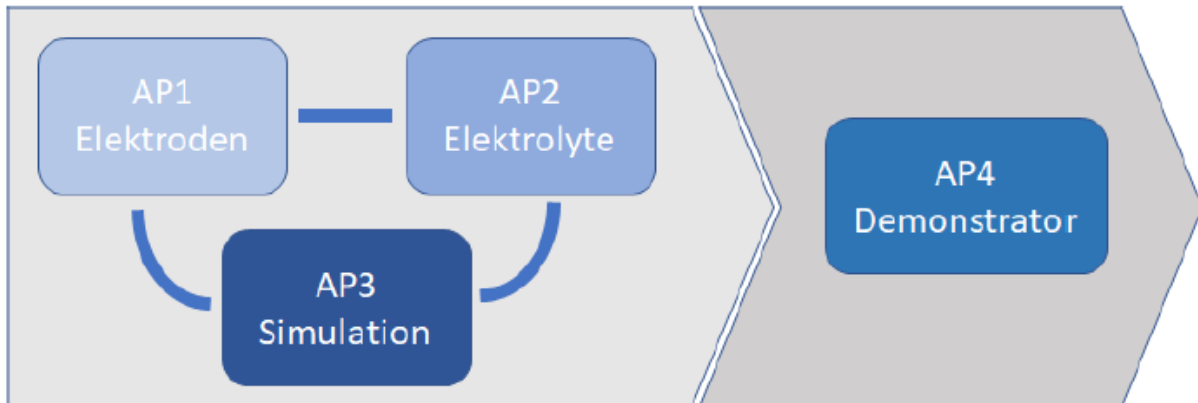


Abbildung 3-1 Schema der Arbeitspakete.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Unter den verschiedenen elektrochemischen Energiespeichern nehmen elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (EDLCs), auch Superkondensatoren genannt, eine Schlüsselstellung ein, da sie die Lücke zwischen Batterien und herkömmlichen Kondensatoren schließen. Sie zeichnen sich durch eine sehr hohe Leistungsdichte, schnelle Lade- und Entladeprozesse sowie eine extrem lange Lebensdauer von mehr als einer Million Zyklen aus. Die gravimetrische Energiedichte liegt jedoch mit typischen Werten von zwei bis acht Wattstunden pro Kilogramm deutlich unter der von Lithium-Ionen-Batterien ($50\text{--}250\text{ Wh kg}^{-1}$), sodass die Erhöhung der Energiedichte bei gleichbleibender Stabilität eine zentrale Herausforderung darstellt[1], [2].

Als Aktivmaterial wird vor allem Aktivkohle eingesetzt, da sie eine große spezifische Oberfläche, ausgeprägte Porosität und geringe Kosten aufweist. Alternative Materialien wie karbidabgeleitete Kohlenstoffe oder gekrümmtes Graphen haben jedoch gezeigt, dass sie durch eine verbesserte Porengrößenanpassung in Kombination mit modernen Elektrolyten höhere Kapazitäten ermöglichen können. Auf der Elektrolytseite werden in der Industrie hauptsächlich Acetonitril-basierte Systeme mit quartären Ammoniumsalzen verwendet, die eine niedrige Viskosität und eine hohe Leitfähigkeit bieten. Ihre Stabilität ist jedoch bei hohen Spannungen und Temperaturen begrenzt, und Gasentwicklungsprozesse stellen ein wesentliches Problem dar. Daher werden neuartige

Lösungsmittel-Salz-Systeme entwickelt, die einen stabilen Betrieb oberhalb von drei Volt und bei Temperaturen über sechzig Grad Celsius ermöglichen sollen[3].

Während Aktivmaterialien und Elektrolyte in der Vergangenheit intensiv untersucht wurden, ist die Rolle des Binders in EDLCs bisher weitgehend vernachlässigt worden. Konventionelle fluorierte Polymere wie PVDF oder PTFE erfordern den Einsatz toxischer Lösungsmittel und können unter hochspannungsbedingten reduktiven oder oxidativen Bedingungen degradieren, was die Stabilität der Elektroden beeinträchtigt[4], [5]. Wasserbasierte, ökologische Bindemittel auf Basis von Polysacchariden wie Stärke, Xanthan oder Alginat stellen nachhaltige Alternativen dar, die eine fluorfreie Verarbeitung ermöglichen. Durch den Einsatz von Vernetzungsstrategien mit multifunktionellen Carbonsäuren wie Zitronen- oder Äpfelsäure konnte in jüngster Zeit eine deutliche Verbesserung der Adhäsion, der mechanischen Integrität und der elektrochemischen Langzeitstabilität erreicht werden. Trotz dieser Fortschritte liegen jedoch bislang kaum systematische Untersuchungen zu solchen ökologischen Bindemittelsystemen in Superkondensatoren vor, sodass dieser Forschungsansatz eine neuartige und wichtige Weiterentwicklung für das Gebiet darstellt[6], [7], [8].

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der gesamten Projektlaufzeit arbeiteten alle Partner eng zusammen, um den erfolgreichen Abschluss des Vorhabens zu gewährleisten. Das KIT stand insbesondere in engem Austausch mit Skeleton, das die Projektkoordination übernahm, die Zellen fertigte sowie Materialien und Vorgaben für die Elektrodenbeschichtung bereitstellte, während sich das KIT-HIU auf die Entwicklung und Bewertung neuartiger Bindermaterialien konzentrierte. Darüber hinaus bestand eine enge Zusammenarbeit mit der Friedrich-Schiller-Universität Jena und E-Lyte Innovations, die neue Elektrolyte entwickelten und für Kompatibilitätsstudien bereitstellten.

6. Konkrete Darstellung des erzielten Ergebnisses

Nachfolgend werden die am KIT HIU im Rahmen des Projekts SUPREME durchgeführten Arbeiten zusammengefasst. Die wichtigsten Resultate zur Elektroden- und Binderentwicklung werden im Detail dargestellt.

6.1. Untersuchung eines neuen Bindemittelsystems

In der Anfangsphase wurde untersucht, ob natürliche Bindemittel durch chemische Vernetzung gezielt modifiziert werden können, um die Elektrodenleistung in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLCs) zu verbessern. Während Vernetzungsreaktionen in der Literatur bereits für Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien beschrieben wurden, war eine Übertragung auf EDLCs bislang nicht bekannt. In diesem Projekt wurde Zitronensäure (CA, Citric acid) als Vernetzungsmittel ausgewählt, da ihre

drei Carboxylgruppen bei erhöhter Temperatur mit den Hydroxylgruppen von Polysacchariden Esterbindungen ausbilden können.

Als Bindemittel wurden Carboxymethylcellulose (CMC), Kartoffelstärke (PS) und Xanthan (XG) gewählt, da sie reich an Hydroxylgruppen sind. Lösungen aus den jeweiligen Bindern und CA wurden zunächst für 2 h bei 150 °C erhitzt (Abbildung 6-1). Dies bestätigte zwar die prinzipielle Reaktivität, ist jedoch industriell nicht praktikabel, da die Trocknungstemperatur in der Elektrodenfertigung in der Regel auf ≤ 120 °C begrenzt ist. Um industrielle Kompatibilität zu gewährleisten, wurde die Vernetzung anschließend bei 80 °C über Nacht untersucht.

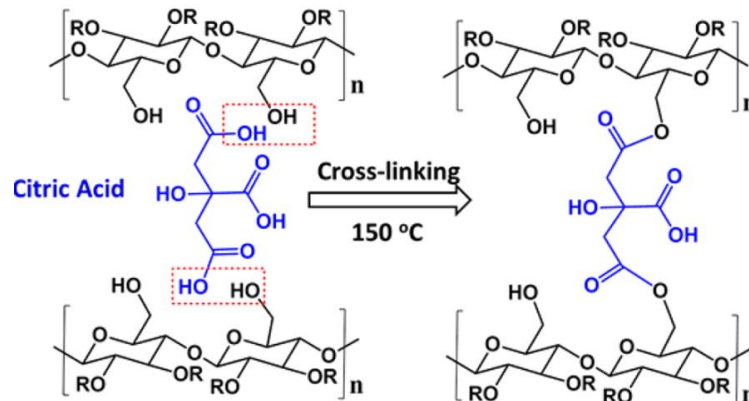


Abbildung 6-1 Reaktionsmechanismus der temperaturinduzierten Vernetzung von CMC mit CA..

Die vernetzten Filme wurden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 6-2). Dabei zeigte sich bei den CMC-basierten Proben eine neue Schulter bei ≈ 1720 cm^{-1} (C=O-Streckschwingung von Estern), während die Intensität des O–C=O-Bandes bei 1589 cm^{-1} abnahm, was auf den teilweisen Verbrauch von Carboxylgruppen hinweist[9], [10]. Für PS war das Estersignal bei ≈ 1720 cm^{-1} stärker ausgeprägt, was auf einen höheren Vernetzungsgrad bei 80 °C hinweist. XG zeigte das intensivste Estersignal aller drei Binder und erwies sich damit als am reaktivsten unter milden Bedingungen. Der relative Vernetzungsgrad lässt sich wie folgt zusammenfassen: CMC < PS < XG.

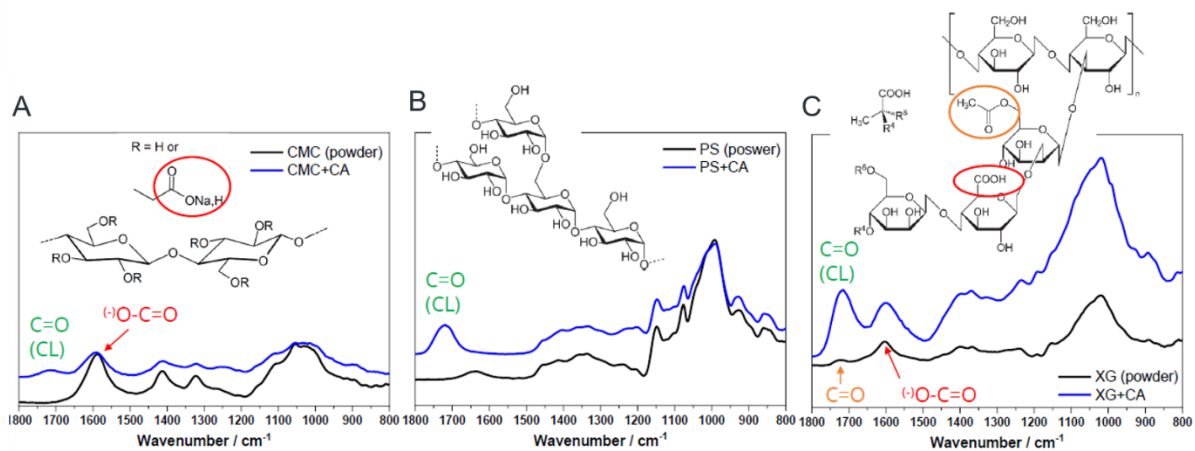


Abbildung 6-2 FTIR-Spektren von CMC (A), PS (B) und XG (C), jeweils mit CA vernetzt, sowie der entsprechenden Pulver.

Obwohl die einzelnen Binder die chemische Eignung bestätigten, traten mechanische und prozesstechnische Einschränkungen auf. PS-basierte Elektroden waren sehr flexibel, jedoch wenig abrießfest. XG-basierte Slurries ließen sich bei hohem Feststoffgehalt kaum verarbeiten. Um diese Nachteile zu überwinden, wurden Binder-Mischungen untersucht, die die komplementären Eigenschaften der einzelnen Polymere kombinieren. Unter diesen zeigte sich das PS/XG-Gemisch als am vielversprechendsten: Es wies die stärksten Esterbande in den FTIR-Spektren auf und damit den höchsten Vernetzungsgrad.

Elektroden mit der Zusammensetzung AC:Super C45:Binder = 93:3:4 (wt.%) wurden hergestellt und Biegetests unterzogen (Abbildung 6-3). Wie erwartet, zeigten CMC-Elektroden starke Risse, während PS-Elektroden rissfrei blieben, jedoch eine geringe Abrießfestigkeit hatten. PS/CMC- und XG/CMC-Mischungen boten teilweise Verbesserungen, litten jedoch unter Delamination. Besonders hervorzuheben sind die PS/XG-Elektroden, die eine ausgezeichnete Flexibilität ohne sichtbare Risse aufwiesen und gleichzeitig eine gute Haftung am Aluminiumstromkollektor zeigten.

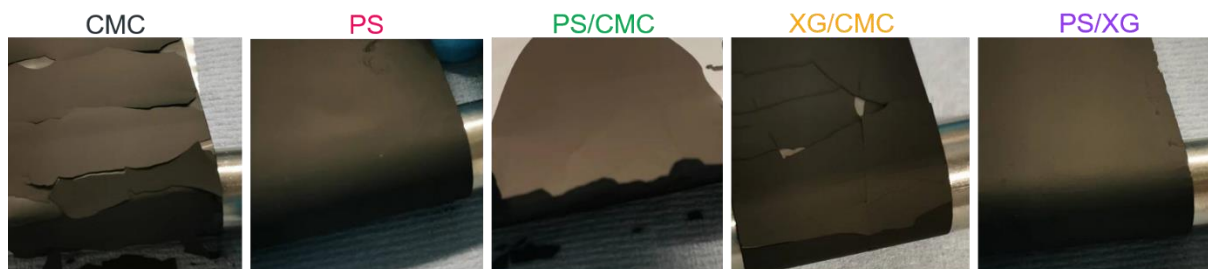


Abbildung 6-3 Fotografien der Biegetests von Elektroden mit unterschiedlichen Bindermischungen, jeweils mit CA vernetzt.

6.2. Überwindung der Adhäsionsprobleme: Primer-Schicht und SBR-Zusatz vercoming

Obwohl die Vernetzungsstrategie klare Vorteile in Bezug auf Reaktivität und Flexibilität zeigte, blieb die Haftung der Elektroden auf dem geätzten Aluminiumstromkollektor unzureichend. Selbst bei der optimierten Formulierung PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%) zeigten Klebebandtests ein leichtes Ablösen der Beschichtung, sodass die Al-Folie nahezu rückstandsfrei blieb. Dieses Verhalten machte zusätzliche Maßnahmen zur Verbesserung der Adhäsion erforderlich.

Zur systematischen Untersuchung wurden Elektroden mit verschiedenen PS:XG-Verhältnissen und CA-Gehalten hergestellt (Tabelle 6-1). Höhere XG-Gehalte führten durch Schrumpfung beim Trocknen zu Rissbildung und waren aufgrund erhöhter Slurry-Viskosität schwer zu verarbeiten. Unter den untersuchten Zusammensetzungen erwies sich die Formulierung PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%) als am besten ausbalanciert in Bezug auf Flexibilität und Prozessierbarkeit. Dennoch blieben die Adhäsionswerte in allen Fällen sehr gering ($< 0.003 \text{ N mm}^{-2}$) und zeigten keine Abhängigkeit von der CA-Konzentration.

Tabelle 6-1 Liste der hergestellten Elektroden mit nominaler Gewichtszusammensetzung des Bindemittels.

Probe Name	Bindemittel (4 wt.%)		
	PS (wt.%)	XG (wt.%)	Zitronensäure (CA) (wt.%)
PST80	100	0	0
PSCA10T80	90	0	10
PS:XG 3:1 + CA(10wt.%)	67.5	22.5	10
PS:XG 1:3 + CA(10wt.%)	22.5	67.5	10
PS:XG 1:1 + CA(10wt.%)	45	45	10

Trotz dieser Optimierungen zeigten alle Haftungsprüfungen unabhängig von der Zitronensäurekonzentration durchweg sehr niedrige Zugspannungswerte ($<0,003 \text{ N mm}^{-2}$). Tabelle 6-2 enthält die Ergebnisse dieser Haftungsprüfungen.

Tabelle 6-2 Ergebnis der Haftfestigkeitstests an den vorbereiteten Elektroden.

Proben	Maximum tensile stress (N mm^{-2})
PS:XG 3:1	0.0084±0.0003
PS:XG 3:1 + CA(5wt.%)	0.0013±0.0001
PS:XG 3:1 + CA(10wt.%)	0.0029±0.0002
PS:XG 3:1 + CA(15wt.%)	0.0029±0.0001
PS:XG 3:1 + CA(20wt.%)	0.0029±0.0001

Da die Anpassung der Binderzusammensetzung und der CA-Menge keine ausreichende Verbesserung brachte, wurde die Elektrodenarchitektur verändert. Es wurde eine Primer-Schicht eingeführt, um die Haftung an der Al-Folie zu verbessern. Diese Schicht bestand aus einem 1:1-Gemisch (wt.%) aus Binder und Super C45, wurde mit einer Nassschichtdicke von 20 μm aufgetragen und bei 80 °C getrocknet, wodurch eine etwa 10 μm dicke Trockenschicht entstand. Ziel war eine größere Kontaktfläche und ein leitfähiges, binderreiches Netzwerk als Anker für die aktive Schicht.

Elektroden, die auf dieser Primer-Schicht basierten (z. B. PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%)), zeigten leichte Verbesserungen, jedoch blieben die Ergebnisse inkonsistent. Die Haftfestigkeit variierte stark zwischen den Proben, und größere Beschichtungsbereiche lösten sich weiterhin ab. Die Primer-Schicht allein reichte somit nicht aus, um stabile Adhäsion zu gewährleisten.

Um die Kohäsion innerhalb der Elektrodenschicht zusätzlich zu verbessern, wurde ein Gummierungszusatz (SBR, Styrol-Butadien-Kautschuk) eingeführt (Tabelle 6-3). Hierzu wurde eine von Skeleton gelieferte Latexdispersion in die Slurry eingearbeitet. Zwei Formulierungen wurden getestet: eine Kontrolle ohne XG und CA sowie die optimierte Mischung PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%). In beiden Fällen wurden 2 wt.% SBR zugesetzt, wobei der Anteil an CDC entsprechend reduziert wurde. Die finale Zusammensetzung lautete: CDC:C45:Binder:SBR = 91:3:4:2 (wt.%).

Tabelle 6-3 Liste der vorbereiteten Elektroden mit neuer Zusammensetzung einschließlich Gummierungsmittel (SBR).

Probe Name	Bindemittel (4 wt.%)			SBR (wt.%)	C45 (wt.%)	CDC (wt.%)
	PS (wt.%)	XG (wt.%)	CA (wt.%)			
PL-PS	100	0	0	2	3	91
PL-PS:XG 3:1 + CA(10wt.%)	67.5	22.5	10	2	3	91

Der Effekt des SBR-Zusatzes war deutlich: Die Adhäsion stieg auf $0.26 \pm 0.01 \text{ N mm}^{-2}$ bei PL-PS und auf $0.55 \pm 0.01 \text{ N mm}^{-2}$ bei PL-PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%). Damit übertrafen diese Werte sogar die industriellen Skeleton Gen I Elektroden (39 g m^{-2} : $0.29 \pm 0.06 \text{ N mm}^{-2}$, 49 g m^{-2} : $0.38 \pm 0.05 \text{ N mm}^{-2}$). (Tabelle 6-4).

Tabelle 6-4 Ergebnis des Klebebandtests der vorbereiteten Elektroden.

Proben	Maximum tensile stress (N mm^{-2})
PL-PS	0.26 ± 0.01
PL-PS:XG 3:1 + CA(10wt.%)	0.55 ± 0.01
Skeleton Gen I (39 g m^{-2})	0.29 ± 0.06
Skeleton Gen I (49 g m^{-2})	0.38 ± 0.05

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Kombination aus XG, CA und SBR eine signifikante Verstärkung der Elektrodenintegrität bewirkt. Die Primer-Schicht allein trug zwar zu einer verbesserten Grenzfläche bei, konnte jedoch keine stabile Haftung garantieren. Erst durch die Integration von SBR wurde eine deutliche Kohäsionssteigerung innerhalb der Elektrode erreicht, die zu reproduzierbaren und prozessstabilen Adhäsionswerten führte und die Referenzwerte industrieller Gen-I-Elektroden übertraf.

6.3. Korrelation von Adhäsion und elektrochemischer Leistung

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob die durch Vernetzung erzielten mechanischen Verbesserungen auch in elektrochemischen Vorteilen resultieren. Zu diesem Zweck wurden Elektroden mit dem Verhältnis PS:XG 3:1, einmal ohne Vernetzer (PS:XG 3:1) und einmal mit CA (10 wt.%) (PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%)), hergestellt. Beide Elektrodenvarianten wurden mit einer Primer-Schicht versehen und unter identischen Bedingungen prozessiert.

Die morphologische Charakterisierung erfolgte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) (Abbildung 6-4). Querschnittsaufnahmen zeigten eine klare Interaktion zwischen der Primer-Schicht (~10 µm vor dem Kalandrierer) und der aktiven Beschichtung. Nach dem Kalandrieren wurde die Primer-Schicht auf eine Dicke von 2–3 µm verdichtet und bildete eine homogene Grenzfläche zwischen Aluminiumstromkollektor und aktiver Schicht. Dieser Effekt war bei den CA-vernetzten Elektroden stärker ausgeprägt, was auf eine chemische Verstärkung der Grenzfläche hinweist.

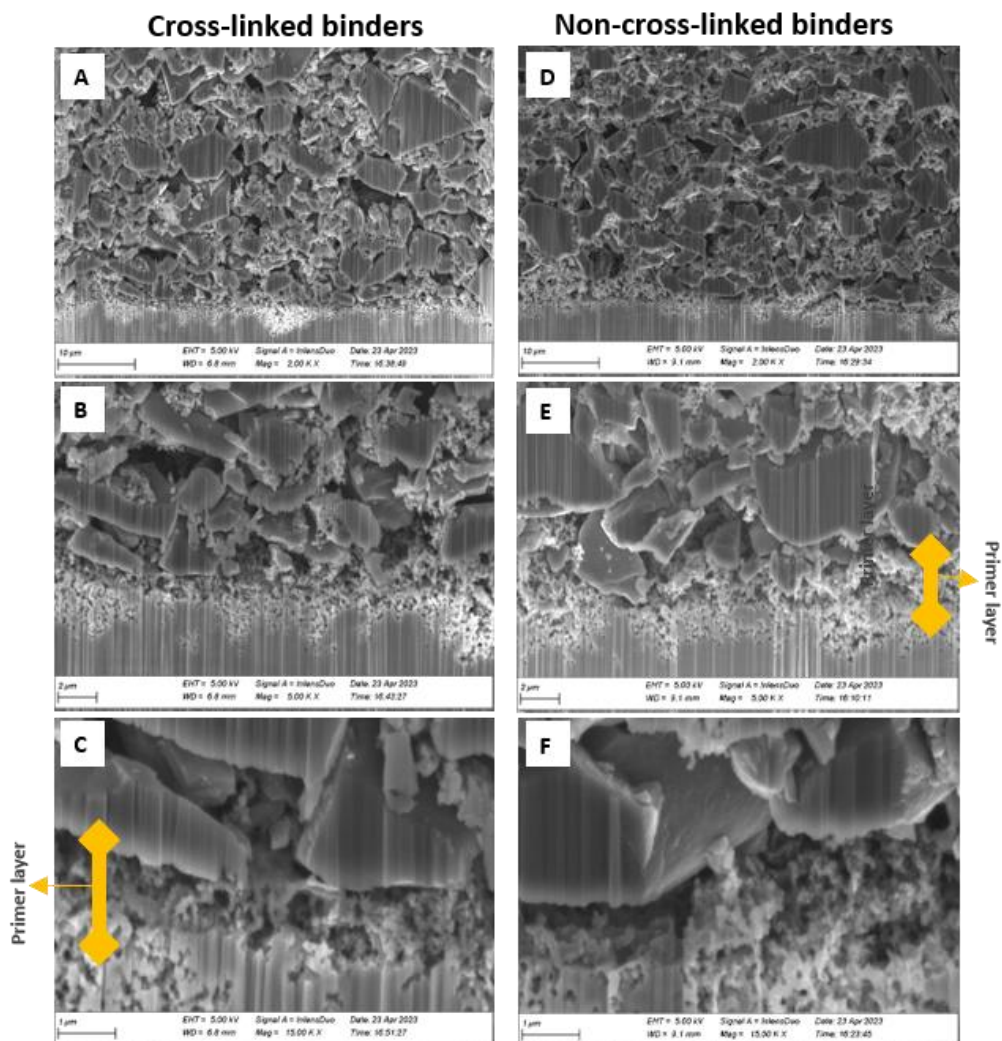


Abbildung 6-4 REM-Querschnittsaufnahmen von Elektroden in verschiedenen Vergrößerungsstufen. (a,b,c) PS:XG 3:1 + CA(10wt.%) Elektrode ; (d,e,f) PS:XG 3:1 Elektrode.

Die Haftfestigkeit wurde erneut mithilfe von Klebebandtests (ZwickiLine, 2,5 kN) quantifiziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst. Nicht vernetzte PS:XG-Elektroden (42 g m⁻² Belastung) erreichten eine Haftfestigkeit von 0,22 ± 0,01 N mm⁻², während vernetzte PS:XG + CA-Elektroden (50 g m⁻² Belastung) einen deutlich höheren Wert von 0,33 ± 0,04 N mm⁻² aufwiesen. Diese Ergebnisse nähern sich dem Bereich der Skeleton Gen I-Elektroden (0,29–0,38 N mm⁻², je nach Belastung) und zeigen deutlich den Beitrag der Vernetzung zur verbesserten Haftung.

Tabelle 6-5 Das Hauptergebnis des Klebebandtests der vorbereiteten Elektroden mit vernetzten Bindemitteln (PS:XG 3:1 + CA(10wt.%), ohne vernetzte Bindemittel (PS:XG 3:1) und SKELETON Referenzproben.

Electrodes		Adhesion strength (N mm ⁻²)
HIU	PS:XG 3:1 (42 g.m ⁻²)	0.22 ± 0.01
	PS:XG 3:1 + CA(10 wt.%) (50 g.m ⁻²)	0.33 ± 0.04
SKELETON	Gen I (39 g.m ⁻²)	0.29 ± 0.06
	Gen I (49 g.m ⁻²)	0.38 ± 0.05
	Gen III	1.29 ± 0.12

Zur Bewertung der elektrochemischen Auswirkungen der verbesserten Adhäsion wurden symmetrische EDLC-Münzzellen mit identischen Elektroden als Arbeits- und Gegenelektroden aufgebaut. Die Elektroden wurden zur Entfernung von Restfeuchte unter Vakuum bei 120 °C getrocknet und anschließend in einer Argon-gefüllten Glovebox (≤ 0.1 ppm H₂O und O₂) assembliert. Die elektrochemischen Tests erfolgten bei 20 °C in Klimakammern unter Verwendung des Standardelektrolyten 1 M Pyr₁₁BF₄ in Acetonitril, bereitgestellt von Elyte.

Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) zeigte deutliche Unterschiede zwischen vernetzten und nicht vernetzten Elektroden (Abbildung 6-5). Beide Systeme wiesen im Hochfrequenzbereich einen Halbkreis auf, der üblicherweise entweder dem interpartikulären elektronischen Widerstand (AC–AC- oder AC–Carbon-Black-Kontakte) oder einer ungenügenden Haftung zwischen aktiver Schicht und Aluminiumfolie zugeschrieben wird. Bei den vernetzten Elektroden war der Halbkreis jedoch signifikant kleiner, was auf einen niedrigeren Kontaktwiderstand hinweist. Diese Beobachtung steht in direkter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Adhäsionstests und bestätigt, dass die verbesserte mechanische Integrität der Beschichtung sowohl den Grenzflächen- als auch den Partikel-Partikel-Widerstand reduziert.

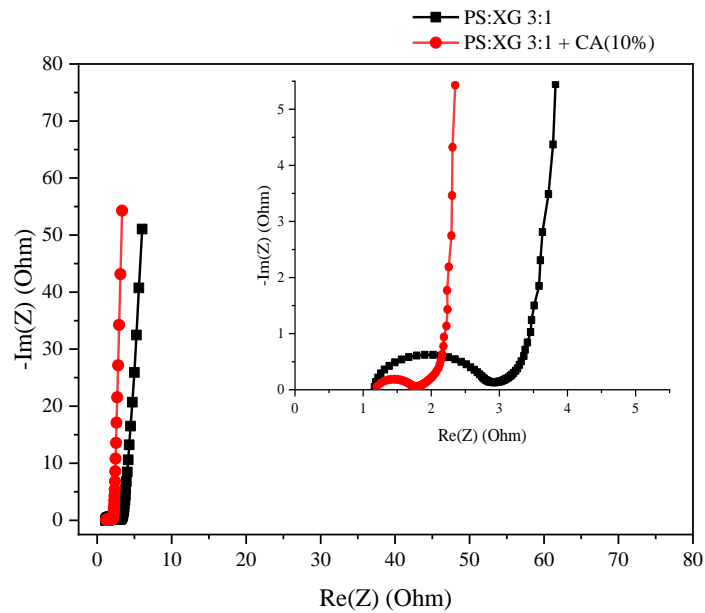


Abbildung 6-5 Nyquist-Plots von symmetrischen EDLC-Zellen mit Elektroden mit vernetzten Bindemitteln (PS:XG 3:1 + CA(10wt.%) und ohne vernetzte Bindemittel (PS:XG 3:1).

Zyklische Voltammetrie (CV) bei einer Scanrate von 1 mV s^{-1} im Spannungsbereich von 0–3 V lieferte zusätzliche Erkenntnisse. Beide Elektrodenvarianten zeigten nahezu perfekt rechteckige CV-Kurven, charakteristisch für das Verhalten idealer EDLCs, ohne Anzeichen für faradische Reaktionen (Abbildung 6-6). Wichtig ist, dass der Vernetzungsprozess die kapazitive Leistung nicht beeinträchtigte und keine redoxaktiven Zentren einführt, was die elektrochemische Stabilität des Ansatzes bestätigt.

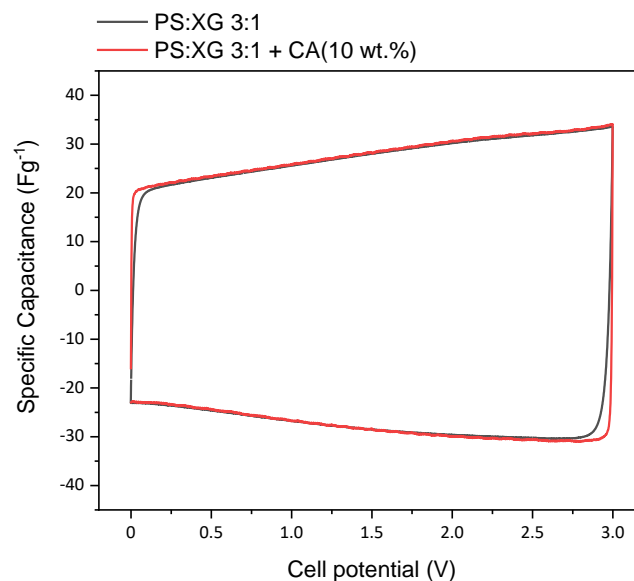


Abbildung 6-6 Zyklische Voltammogramme bei 1 mV s^{-1} im Spannungsbereich von 0-3 V für die Zellen mit vernetzenden Bindemitteln (PS:XG 3:1 + CA(10 Gew.-%)) und ohne vernetzende Bindemittel (PS:XG 3:1).

Die Ratenfähigkeit wurde ebenfalls bei Scanraten im Bereich von 1 bis 200 mV s^{-1} untersucht (Abbildung 6-7). Wie erwartet nahm die spezifische Kapazität mit zunehmender Scanrate aufgrund von Ionen-diffusions-limitationen allmählich ab. Der Einsatz des vernetzten Binders beeinflusste diesen Trend jedoch nicht negativ. Sowohl die vernetzten als auch die nicht vernetzten Elektroden behielten bei hohen Scanraten einen erheblichen Anteil ihrer Kapazität, was darauf hinweist, dass der Zugang der Ionen zur CDC-Oberfläche in beiden Systemen erhalten blieb.

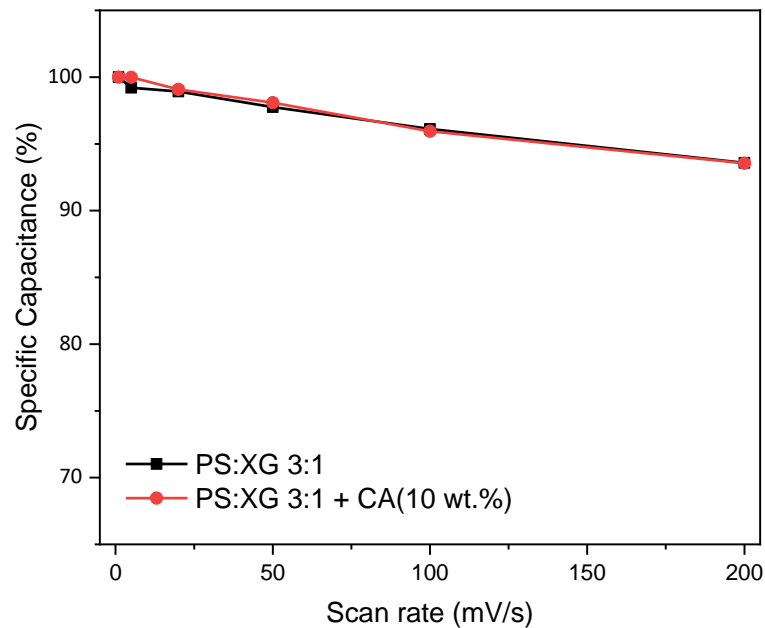


Abbildung 6-7 Auswirkung der Scanrate auf die spezifische Kapazität von Zellen mit vernetzenden Bindemitteln (PS:XG 3:1 + CA(10 Gew.-%)) und ohne vernetzende Bindemittel (PS:XG 3:1).

Der aussagekräftigste Test war der Float-Voltage-Versuch, bei dem die Zellen auf eine Spannung von 3 V geladen und für 500 h auf diesem Wert gehalten wurden (Abbildung 6-8). Alle 25 h erfolgte eine Zwischenzyklisierung, um Kapazität und ESR zu verfolgen. Beide Elektrodenvarianten zeigten während der Float-Phase eine allmähliche Veränderung des ESR. Bei den vernetzten Elektroden verlief der Anstieg jedoch deutlich linearer und stabiler, während die nicht vernetzten Elektroden einen ausgeprägteren Aufwärtstrend zeigten. Nach Abschluss des 500-h-Tests betrug der Kapazitätserhalt der vernetzten Elektroden 89.7 %, im Vergleich zu 86.7 % für die nicht vernetzten. Dieser auf den ersten Blick geringe Unterschied gewinnt vor dem Hintergrund der langen Einsatzdauer von EDLC-Systemen erhebliche Relevanz.

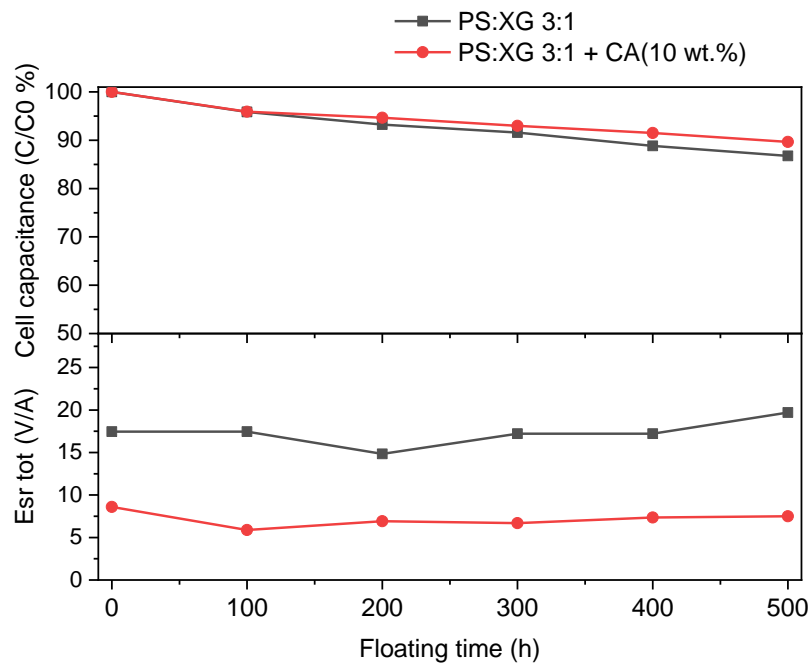


Abbildung 6-8 Kapazitätserhalt und ESR-Ergebnisse der Zellen mit vernetzenden Bindemitteln (PS:XG 3:1 + CA(10 Gew.-%)) und ohne vernetzende Bindemittel (PS:XG 3:1).

Durch die Verstärkung des Bindernetzwerks und die Reduzierung des Grenzflächenwiderstands erreichten die vernetzten Elektroden in Adhäsionstests Werte, die nahe an die industriellen Benchmarks von Skeleton heranreichten, und zeigten zudem eine verbesserte Langzeitstabilität unter Float-Voltage-Bedingungen. Wichtig ist, dass der Vernetzungsprozess die Kapazität oder die Ratenfähigkeit nicht negativ beeinflusste, was die Eignung für den Einsatz in Hochleistungs-EDLCs bestätigt.

6.4. Alternative Vernetzer: Vergleichsstudie mit Carbonsäuren

Im nächsten Projektschritt wurde das Vernetzungskonzept auf andere Carbonsäuren übertragen, um zu prüfen, ob die beobachteten Verbesserungen spezifisch für CA sind oder generalisiert werden können. Untersucht wurden drei alternative Vernetzer: Glutarsäure (GA), DL-Äpfelsäure (MA) und Bernsteinsäure (SA). Die Elektroden wurden mit dem etablierten PS:XG-Verhältnis von 3:1 hergestellt, wobei 10 wt.% des jeweiligen Vernetzers als 2 wt.% wässrige Lösung zugegeben wurde. Die Herstellung folgte dem gleichen Verfahren wie für die CA-basierten Systeme.

Die Zusammensetzungen der untersuchten Elektroden sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Als Referenz wurden neben den neuen Formulierungen (PXG, PXM, PXS) auch die nicht vernetzte Probe (PX) und die CA-vernetzte Probe (PXC) aufgenommen.

Tabelle 6-6 Liste der vorbereiteten Elektroden mit nominaler Gewichtszusammensetzung des Bindemittels.

Sample Name	Binders (4 wt. %)		
	PS (wt. %)	XG (wt. %)	Cross-linking agent (wt. %)
PX	75	25	0
PXC	67.5	22.5	10 (CA)
PXM	67.5	22.5	10 (MA)
PXG	67.5	22.5	10 (GA)
PXS	67.5	22.5	10 (SA)

Der Erfolg der Esterifizierungsreaktion wurde zunächst durch FTIR-Spektroskopie bestätigt. Alle vernetzten Proben (PXC, PXG, PXM und PXS) zeigten das charakteristische C=O-Streckband bei $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$, das in der nicht vernetzten Referenzprobe (PX) nicht vorhanden war. Damit wurde nachgewiesen, dass die Esterbildung unabhängig von der eingesetzten Carbonsäure auftritt und die allgemeine Anwendbarkeit der Vernetzungsstrategie belegt (Abbildung 6-9).

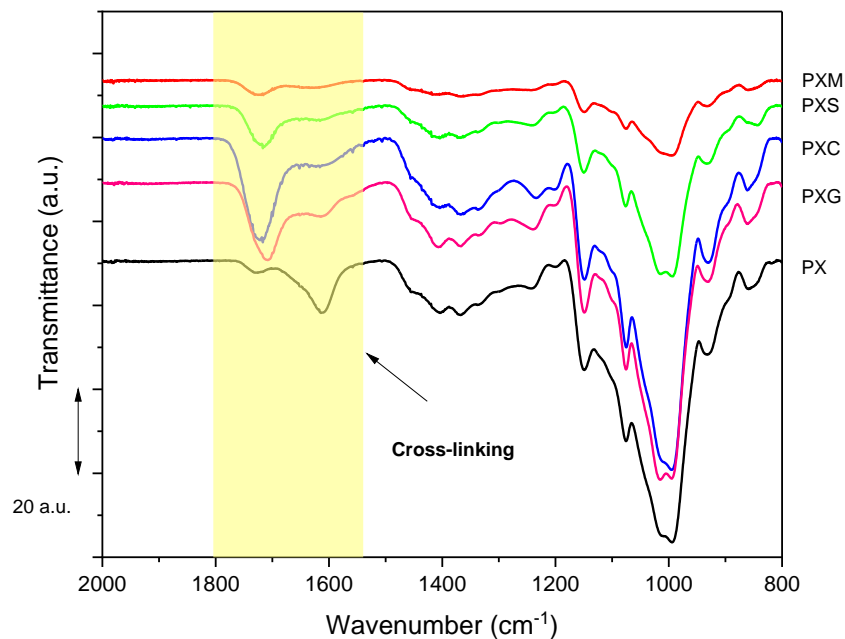


Abbildung 6-9 FTIR-Spektren der hergestellten Polymerbindemittel (PX, PXC, PXM, PXG, PXS) nach Korrektur der Basislinie und vertikaler Verschiebung.

Zur Bewertung der thermischen Stabilität der verschiedenen Binder wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt (Abbildung 6-10). Die Ergebnisse zeigten eine deutliche Verbesserung der Stabilität durch die Vernetzung. Der Massenverlust der nicht vernetzten Probe (PX) erreichte $\sim 91 \%$, während die vernetzten Proben deutlich geringere Verluste aufwiesen: 61.1% für PXC, 63.5% für PXS sowie ähnlich reduzierte Werte für PXM und PXG. Diese Resultate belegen eindeutig, dass die Einführung eines Vernetzungsnetzwerks die Flüchtigkeit und thermische Zersetzung der

Binderphase erheblich reduziert eine wesentliche Eigenschaft für Elektroden, die bei erhöhten Temperaturen getrocknet oder betrieben werden.

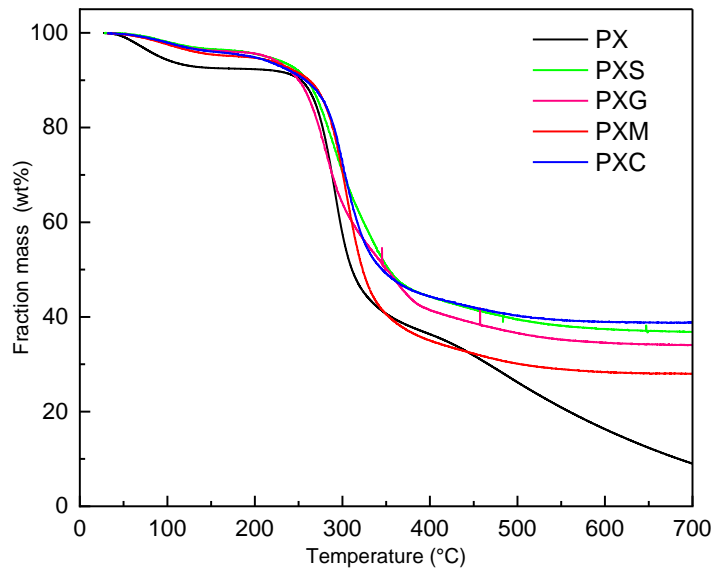


Abbildung 6-10 TGA-Kurven von verschiedenen Bindemittelproben.

Symmetrische EDLC-Münzzellen wurden mit Elektroden aus den unterschiedlichen Bindermischungen assembliert und mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert (Abbildung 6-11). Wie bereits in den vorangegangenen Untersuchungen zeigten alle Nyquist-Plots einen Halbkreis im Hochfrequenzbereich, der auf Kontaktwiderstände zwischen aktiven Partikeln oder an der Elektrode-Kollektor-Grenzfläche hinweist. Interessanterweise variierte die Größe des Halbkreises je nach Formulierung: Elektroden mit CA (PXC) und GA (PXG) zeigten die kleinsten Halbkreise, was auf einen geringeren Grenzflächenwiderstand schließen lässt, während Elektroden mit MA (PXM) und SA (PXS) etwas größere Halbkreise aufwiesen.

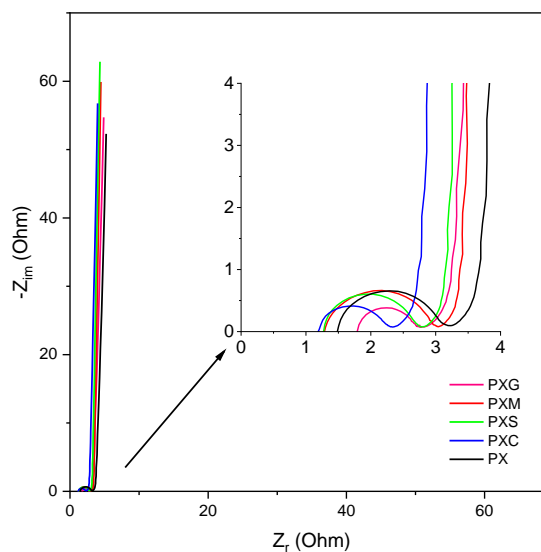


Abbildung 6-11 Nyquist-Diagramme symmetrischer EDLCs mit Elektroden, die mit PX-Bindemittel hergestellt und mit verschiedenen Carbonsäuren vernetzt wurden.

Die CV-Kurven im Bereich von 0–3 V bei Scanraten von 1 bis 200 mV s⁻¹ zeigten bei allen Proben nahezu perfekt rechteckige Verläufe, typisch für EDLCs und ohne Anzeichen parasitärer faradischer Prozesse (Abbildung 6-12). Die spezifische Kapazität lag bei niedrigen Scanraten zwischen 26–31 F g⁻¹. Unerwartet zeigten PXG-Elektroden, trotz des niedrigsten Widerstandes in EIS, die geringste Kapazität (~26 F g⁻¹), während die nicht vernetzte Referenz PX die höchste Kapazität (~31 F g⁻¹) erreichte. Dies deutet darauf hin, dass Vernetzung zwar die Grenzflächenkontakte verbessert und die Stabilität erhöht, jedoch in manchen Fällen die Oberflächenchemie des aktiven Carbons leicht verändert und so die zugängliche Doppelschichtkapazität reduziert.

Die Ratenfähigkeit profitierte dennoch deutlich von der Vernetzung. Mit steigender Scanrate von 1 bis 200 mV s⁻¹ nahm die Kapazität bei allen Proben erwartungsgemäß ab, allerdings war dieser Rückgang bei den vernetzten Systemen weniger ausgeprägt. Damit bestätigte sich, dass vernetzte Elektroden ihre Kapazität bei hohen Lade-/Entladeraten besser erhalten, was für leistungssensitive Anwendungen von Vorteil ist. Besonders deutlich zeigte sich, dass die Kapazitätserhaltung bei der nicht vernetzten Probe PX wesentlich schneller abnahm, während PXC, PXG, PXM und PXS bei hohen Raten einen größeren Anteil ihrer Kapazität bewahrten konsistent mit dem verringerten Kontaktwiderstand.

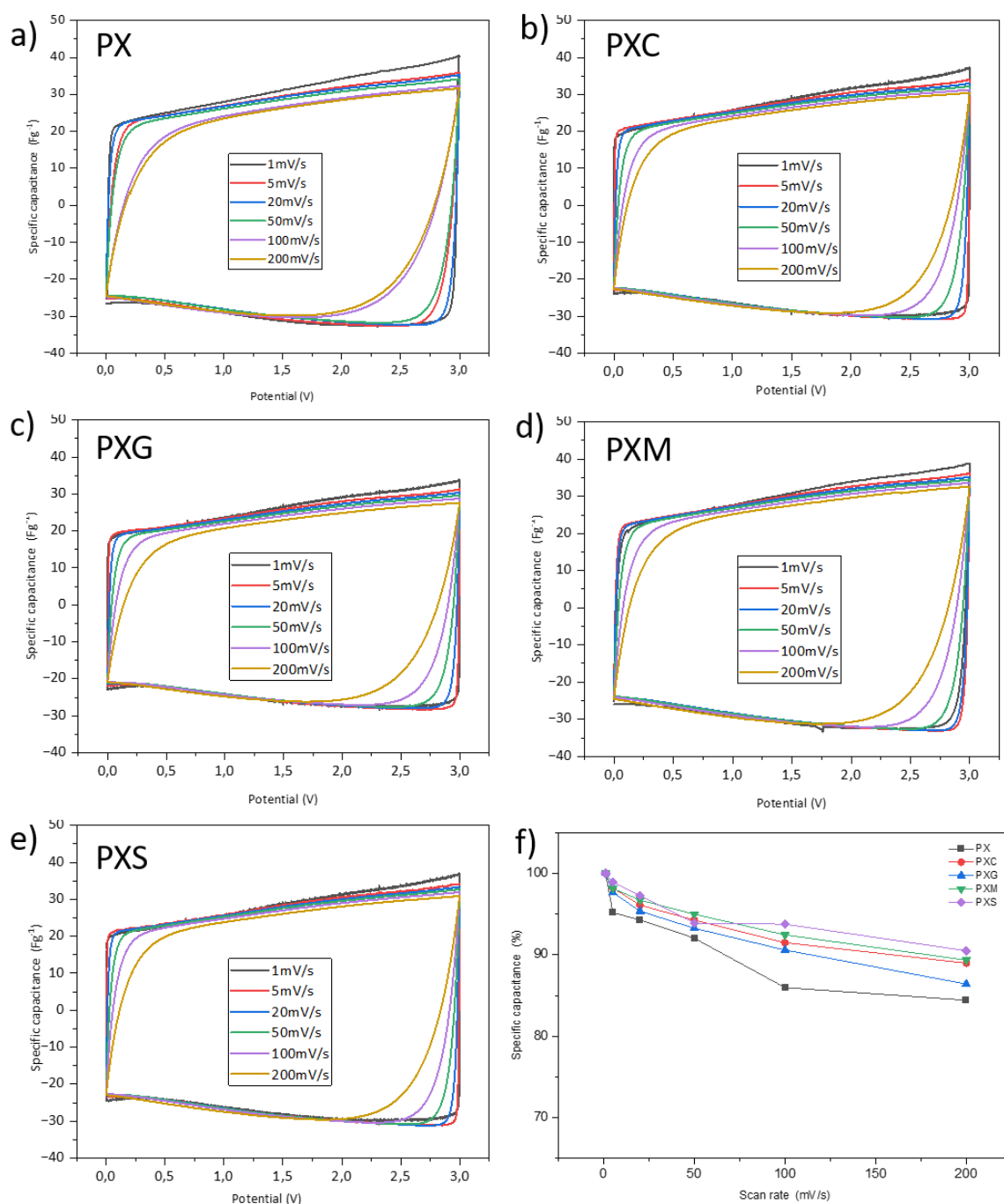


Abbildung 6-12 Zyklische Voltammogramme bei steigenden Scanraten für EDLC mit verschiedenen Bindemitteln: (a) PX, (b) PXC, (c) PXG, (d) PXM, (e) PXS und (f) Kapazitätserhalt im Vergleich.

Im Anschluss an die vergleichende Studie der verschiedenen Vernetzer wurde der Schwerpunkt auf die Quantifizierung der Adhäsion und deren Zusammenhang mit der elektrochemischen Stabilität gelegt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-13 dargestellt: Die nicht vernetzte Probe PX wies mit 206.5 kPa die geringste Haftung auf, während alle vernetzten Systeme signifikant bessere Werte erreichten. PXC zeigte mit 379.2 kPa die höchste Adhäsion, gefolgt von PXM (321.9 kPa), PXS (260.1 kPa) und PXG (246.5 kPa). Damit bestätigte sich, dass die Einführung von Carbonsäuren die Adhäsion nahezu verdoppelt, wobei CA (PXC) die robusteste Verstärkung lieferte.

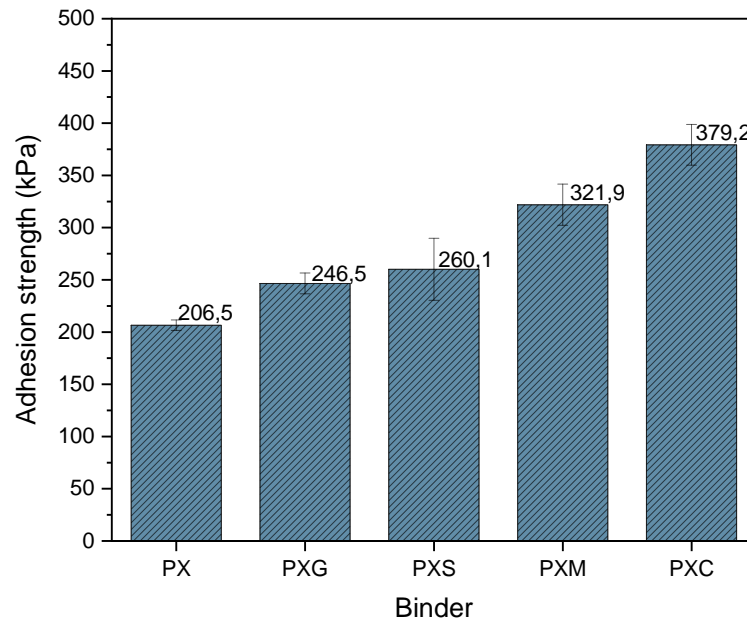


Abbildung 6-13 Adhesion Strength of electrodes with PX, PXC, PXM, PXG, and PXS binders.

Die Kapazitätserhaltungskurven (Abbildung 6-14) zeigten, dass alle vernetzten Systeme nach 500 h mehr als 85 % ihrer ursprünglichen Kapazität behielten, während PX deutlich schlechter abschnitt. Besonders PXC, PXM und PXS zeichneten sich durch eine hervorragende Stabilität aus, mit hoher Kapazitätserhaltung und linearer ESR-Entwicklung über den gesamten Zeitraum.

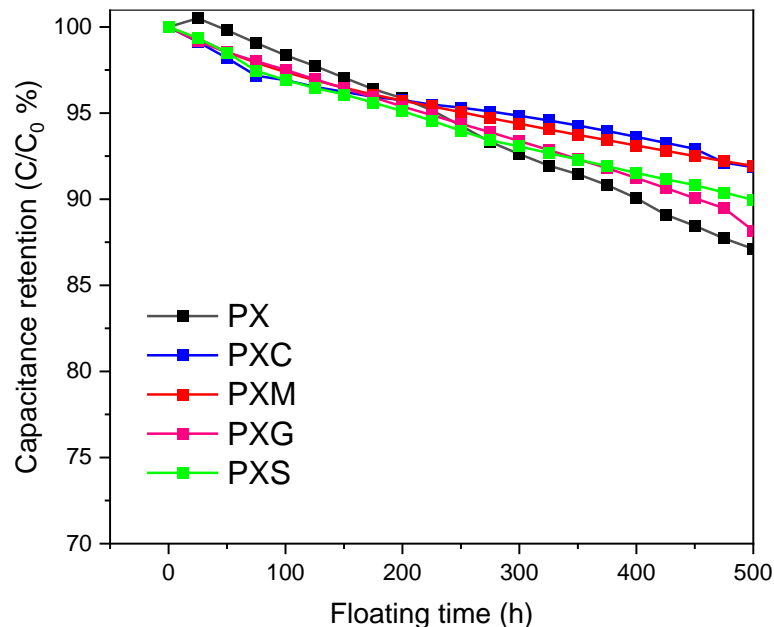


Abbildung 6-14 Float-Voltage-Ergebnisse von PX, PXC, PXM, PXG und PXS bei 20 °C.

Die nach 500 h durchgeführten EIS-Messungen bestätigten diese Beobachtungen (Abbildung 6-15): Während alle Proben zu Beginn einen einzelnen Hochfrequenz-Halbkreis zeigten, wiesen PXC und PXM diesen auch nach dem Float-Test noch auf, was

auf stabile Grenzflächenkontakte hindeutet. Dagegen entwickelten PX, PXG und PXS zwei Halbkreise, was auf Degradationsprozesse entweder an Partikel-Partikel-Kontakten oder an der Elektrode-Kollektor-Grenzfläche schließen lässt.

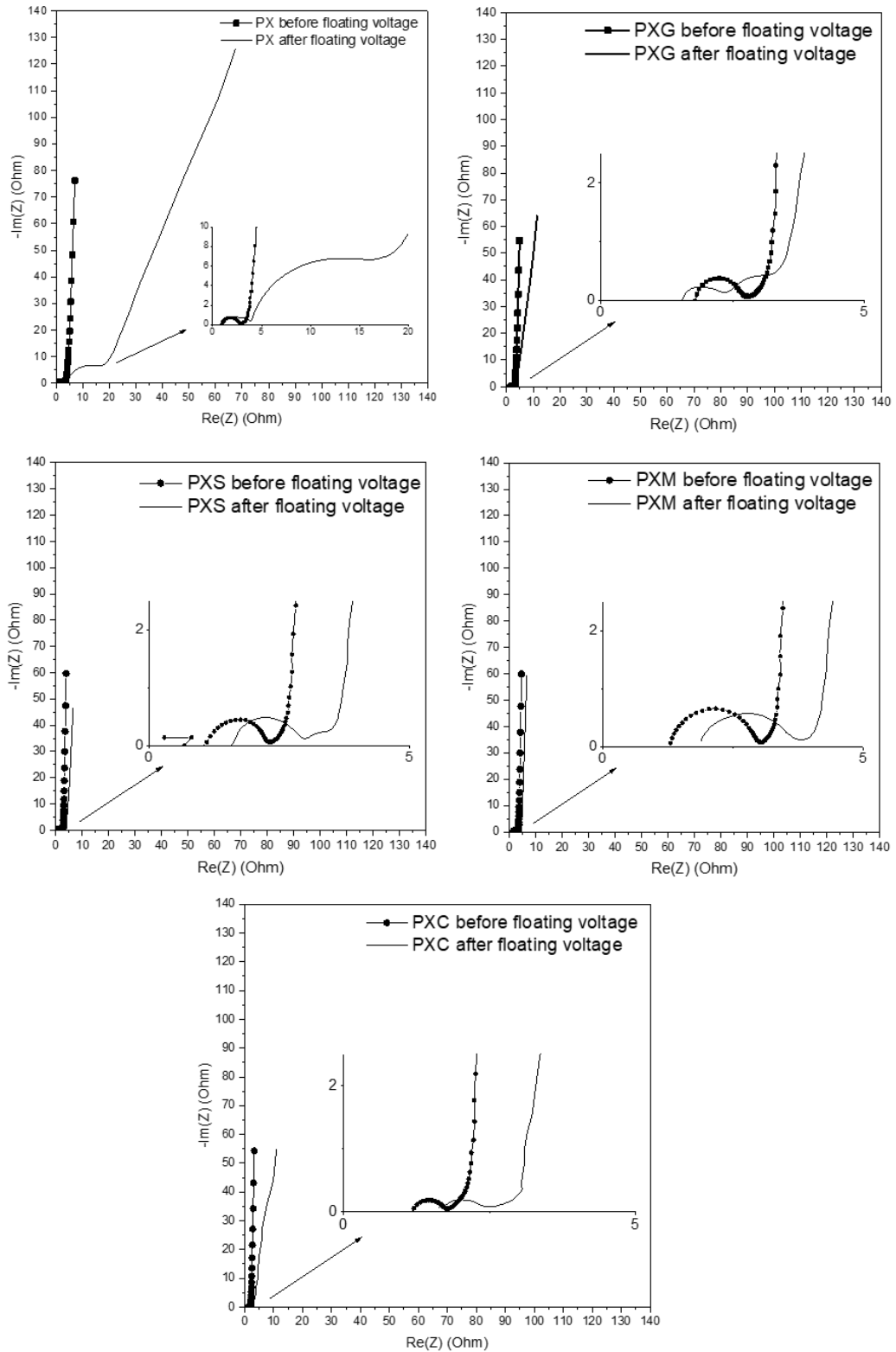


Abbildung 6-15 EIS von Zellen mit PX, PXC, PXS, PXG und PXM Elektroden vor und nach dem Float-Voltage-Test.

6.5. Hochtemperaturstabilität und Einfluss des Elektrolyten

Nachdem bei 20 °C bestätigt werden konnte, dass die Vernetzung die Adhäsion und die Float-Stabilität signifikant verbessert, verlagerte sich der Fokus in der zweiten Projektphase auf Tests bei erhöhter Temperatur. Da EDLCs in realen Anwendungen häufig höheren Temperaturen ausgesetzt sind, war es entscheidend zu prüfen, ob die Vorteile der Bindervernetzung auch unter verschärften Bedingungen erhalten bleiben.

Zu diesem Zweck wurden Float-Voltage-Tests auf 40 °C und 60 °C ausgeweitet und sowohl nicht vernetzte (PX) als auch vernetzte Elektroden (PXC, PXM, PXG, PXS) untersucht. Gleichzeitig wurde der Einfluss der Elektrolytzusammensetzung getestet. Neben dem Standardelektrolyten 1 M Pyr₁₁BF₄ in Acetonitril (ACN) wurde ein neu entwickeltes Mischsystem EIPS:ACN (25:75, wt.%) mit 1 M Pyr₁₁BF₄ verwendet, das von CEEC Jena entwickelt und von Elyte bereitgestellt wurde.

Float-Voltage-Test bei 40 °C mit ACN-Elektrolyt

Die Ergebnisse zeigten, dass die vernetzten Elektroden die nicht vernetzte Referenz deutlich übertrafen. Sowohl PXC als auch PXM behielten nach 500 h mehr als 85 % ihrer Ausgangskapazität, während PXG und PXS geringere Werte von 78.9 % bzw. 80.8 % erreichten. Im Gegensatz dazu zeigte die nicht vernetzte Probe PX eine wesentlich stärkere Degradation (Abbildung 6-16). Die entsprechenden ESR-Trends bestätigten diese Beobachtungen: Alle Elektroden zeigten einen graduellen Widerstandsanstieg, jedoch verlief der ESR bei PXC besonders stabil mit nur geringen Schwankungen. Dies unterstreicht die Rolle von CA-Vernetzung bei der Aufrechterhaltung stabiler Grenzflächen bei moderat erhöhter Temperatur.

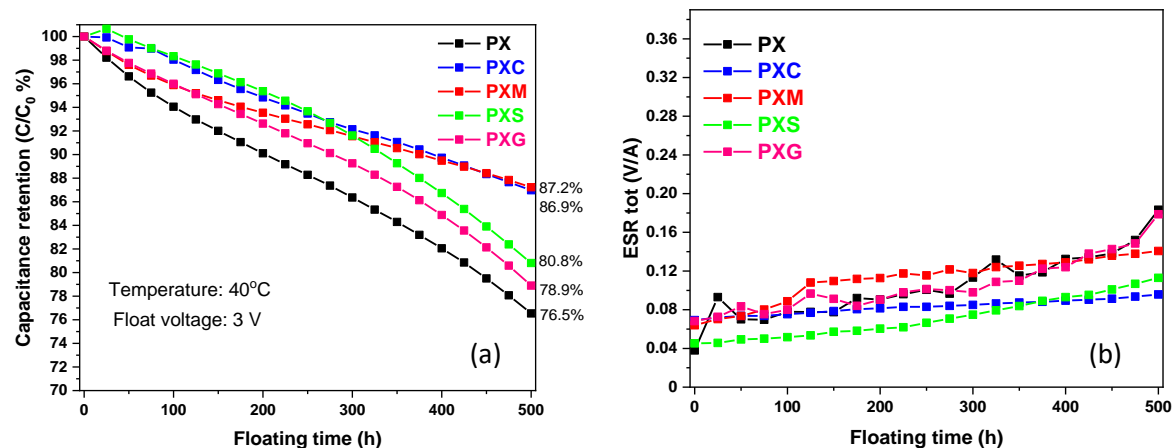


Abbildung 6-16 Float-Voltage-Ergebnisse für PX, PXC, PXM, PXG und PXS bei 40 °C mit ACN-Elektrolyt.

Float-Voltage-Test bei 60 °C mit ACN-Elektrolyt

Bei 60 °C zeigten alle Elektroden, sowohl vernetzte als auch nicht vernetzte, ein ähnliches Degradationsverhalten in Bezug auf Kapazitätserhalt und ESR-Anstieg (Abbildung 6-17). Dieses Konvergenzverhalten wird auf die thermische Zersetzung des ACN-Elektrolyten selbst zurückgeführt, die ab 60 °C dominant wird und den Effekt der Bindervernetzung überlagert.

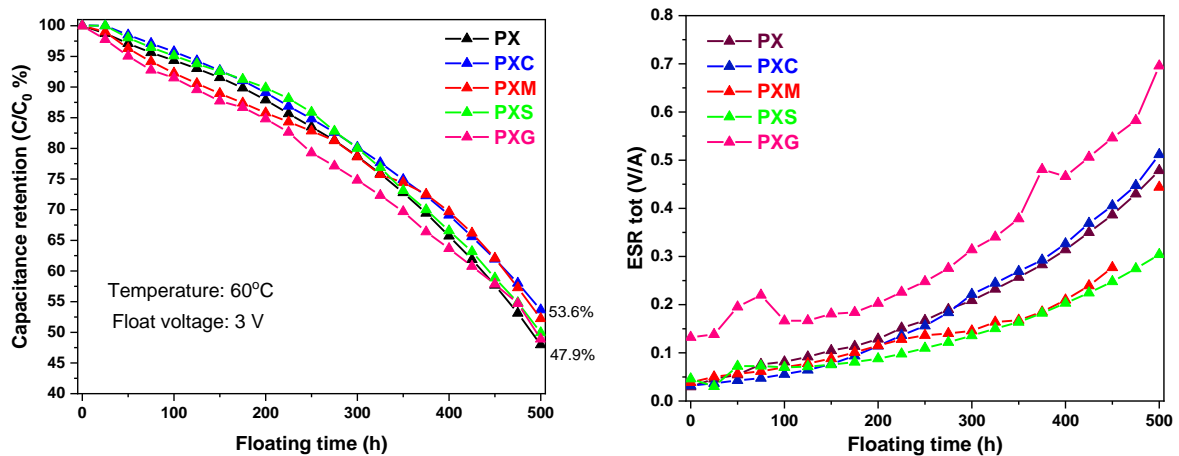


Abbildung 6-17 Float-Voltage-Ergebnisse für PX, PXC, PXM, PXG und PXS bei 60 °C mit ACN-Elektrolyt.

EiPS-basierter Elektrolyt bei 60 °C

Um den Einfluss der Bindervernetzung von elektrolytbedingter Degradation zu trennen, wurden Float-Voltage-Tests bei 60 °C mit dem EiPS:ACN (25:75, wt.%) -Elektrolyt durchgeführt. Zwei Elektroden wurden direkt verglichen: die nicht vernetzte Probe PX und die mit CA vernetzte Probe PXC. Nach 500 h wiesen die PXC-Elektroden eine deutlich höhere Kapazitätserhaltung auf als PX, während der ESR stabil blieb (Abbildung 6-18a–b). Zudem war der IR-Drop bei PXC nach 500 h erheblich niedriger als bei PX (Abbildung 6-18c). Diese Ergebnisse zeigen, dass die Vorteile der CA-Vernetzung auch bei hohen Temperaturen erhalten bleiben, sofern die elektrolytbedingte Zersetzung reduziert wird. Damit stellen CA-vernetzte Elektroden eine vielversprechende Option für den Betrieb von EDLCs bei erhöhten Temperaturen dar.

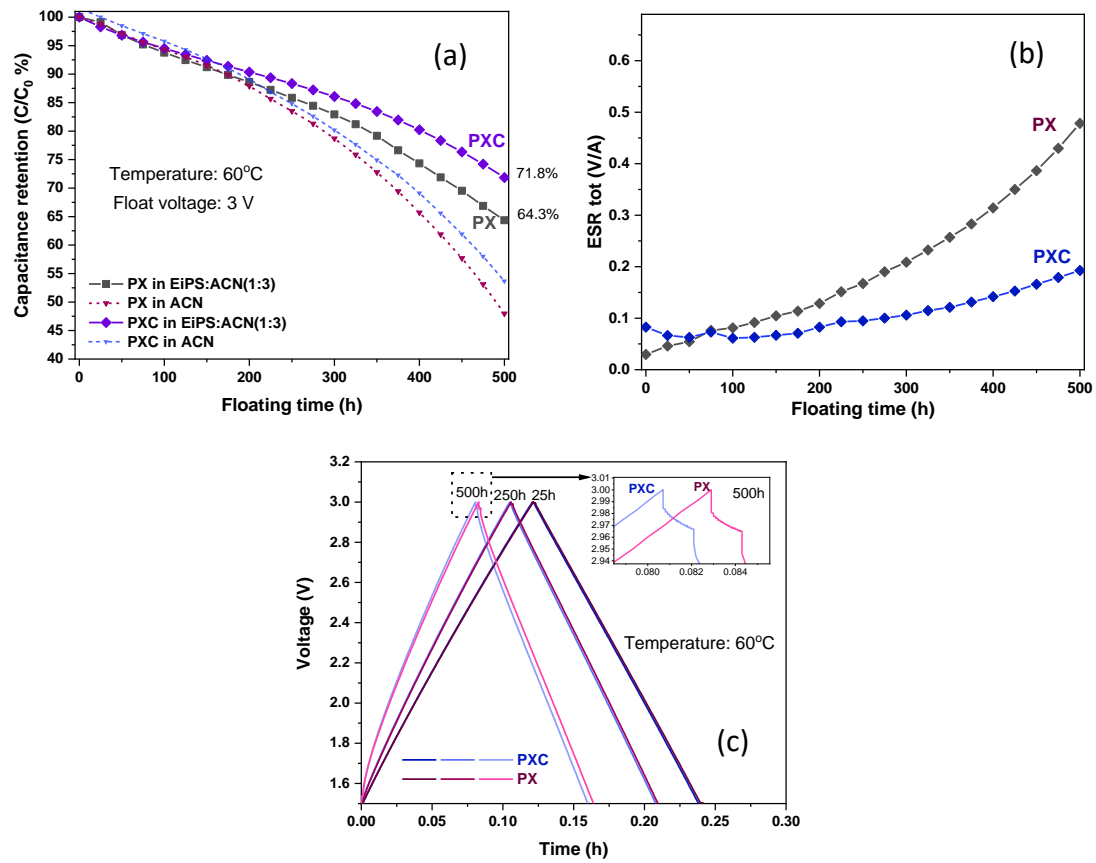


Abbildung 6-18 Float-Voltage-Ergebnisse von PX und PXC mit 1 M Pyr₁₁BF₄ in EiPS:ACN (25:75, wt.%) bei 60 °C.

7. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses

Im Rahmen des SUPREME-Projekts wurde bereits ein Manuskript veröffentlicht, ein weiteres wird derzeit vorbereitet und soll in den kommenden Wochen eingereicht werden. Die bisher erzielten Ergebnisse haben tiefgreifende Einblicke in Bindematerialien, Elektrodenverarbeitung und Superkondensatortechnologie geliefert. Die Ergebnisse wurden auf verschiedenen Konferenzen und Doktorandenschulen vorgestellt. Dieses Wissen dient als wertvolle Grundlage und Inspiration für zukünftige Projekte, die sich der Weiterentwicklung von Energiespeichersystemen widmen.

8. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Keine

9. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Publikationen

- The Many Deaths of Supercapacitors: Degradation, Aging, and Performance Fading, E. Pameté, L. Köps, F. Kreth, S. Pohlmann, A. Varzi, T. Brousse, A. Balducci, and V. Presser, *Adv. Energy Mater.* 2023, 13, 2301008.
- Enhancing Mechanical and Electrochemical Stability of EDLC Electrodes via Crosslinked Polysaccharide Binder Blends, M. Karimi Jafari, R. Singh, S. Passerini, A. Varzi – (in Vorbereitung / wird in den kommenden Wochen eingereicht).

Konferenzen

- Sustainable Electrode Manufacturing via Aqueous Processable Binders: Opportunities and Challenges in EDLC and Metal-ion Capacitor Applications, A. Varzi – Invited Talk at ISEECAP 2024 (Oral).
- Cross-linked Natural Polymers as Sustainable Binders for Water-Based EDLC Electrodes, M. Karimi Jafari, A. Varzi – Euromat 2023 (Poster)
- Sustainable Water-Processable Binders: Cross-Linked Natural Polymers for EDLC Electrodes, 2nd German-French Summer School – Nantes, June 2023

10. Literaturverzeichnis:

- [1] C. Schütter, S. Pohlmann, and A. Balducci, "Industrial Requirements of Materials for Electrical Double Layer Capacitors: Impact on Current and Future Applications," *Adv Energy Mater*, vol. 9, no. 25, 2019, doi: 10.1002/aenm.201900334.
- [2] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors Gogotsi nmat2006," *Nat Mater*, vol. 7, pp. 845–854, 2008.
- [3] D. Bresser, D. Buchholz, A. Moretti, A. Varzi, and S. Passerini, "Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage-the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers," *Energy Environ Sci*, vol. 11, no. 11, pp. 3096–3127, 2018, doi: 10.1039/c8ee00640g.

- [4] P. Kurzweil, "CAPACITORS | Electrochemical Double-Layer Capacitors: Carbon Materials," *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, pp. 634–648, Jan. 2009, doi: 10.1016/B978-044452745-5.00352-X.
- [5] Q. Abbas, D. Pajak, E. Frąckowiak, and F. Béguin, "Effect of binder on the performance of carbon/carbon symmetric capacitors in salt aqueous electrolyte," *Electrochim Acta*, vol. 140, pp. 132–138, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.096.
- [6] P. Ruschhaupt, A. Varzi, and S. Passerini, "Natural Polymers as Green Binders for High-Loading Supercapacitor Electrodes," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 4, pp. 763–770, 2020, doi: 10.1002/cssc.201902863.
- [7] M. Kuenzel *et al.*, "Co-Crosslinked Water-Soluble Biopolymers as a Binder for High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄|Graphite Lithium-Ion Full Cells," *ChemSusChem*, vol. 13, no. 10, pp. 2650–2660, 2020, doi: 10.1002/cssc.201903483.
- [8] P. Jezowski and P. Ł. Kowalczewski, "Starch as a green binder for the formulation of conducting glue in supercapacitors," *Polymers (Basel)*, vol. 11, no. 10, 2019, doi: 10.3390/polym11101648.
- [9] N. Reddy and Y. Yang, "Citric acid cross-linking of starch films," *Food Chem*, vol. 118, no. 3, pp. 702–711, 2010, doi: 10.1016/j.foodchem.2009.05.050.
- [10] W. C. Chen *et al.*, "The effects of citric acid on thermal and mechanical properties of crosslinked starch film," *Chem Eng Trans*, vol. 83, no. 2016, pp. 199–204, 2021, doi: 10.3303/CET2183034.