



# MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT HALLE-WITTENBERG

## ***Abschlussbericht zum Verbundvorhaben INNOGRAPH***

**Teilprojekt:** Innovative Graphenkomposite für Energiespeicher:  
Erforschung neuer Materialien und Materialkombinationen zur  
Optimierung der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche

**Projektnummer:** 2004/00020  
**Laufzeit des Vorhabens:** 01.04.2020 - 30.04.2022  
**Berichtszeitraum:** 01.04.2020 - 30.04.2022  
**Teilprojektleitung:** Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Hahn,  
Dr. habil Wladimir Suprun,  
Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg,  
Institut für Chemie Technische Chemie II,  
Von-Danckelmann-Platz 4,  
06120 Halle (Saale)

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln der Investitionsbank des Landes Sachsen-Anhalt, sowie des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung gefördert.



<b>Zuwendungsempfänger:</b> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Universitätsplatz 10, 06108 Halle (Saale)	<b>Projektnummer:</b> 2004/00020
<b>Vorhabenbezeichnung:</b> INNOGRAPH - Innovative Graphenkomposite	
<b>Teilprojekt:</b> Innovative Graphenkomposite für Energiespeicher: Erforschung neuer Materialien und Materialkombinationen zur Optimierung der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche	
<b>Laufzeit des Vorhabens:</b>	01.04.2020 - 30.04.2022
<b>Berichtszeitraum:</b>	01.04.2020 - 30.04.2022

## 1. Einleitung

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (EDLCs), auch bekannt als Super- oder Ultrakondensatoren, avancieren seit einigen Jahren zu einer der vielversprechendsten Technologien im Bereich elektrochemischer Energiespeicherung [1-5]. EDLCs können innerhalb weniger Sekunden ge- und entladen werden. Darüber hinaus bieten sie standardmäßig hohe spezifische Leistungen sowie eine außerordentlich lange Lebensdauer. Aufgrund dieser Eigenschaften finden EDLCs bereits Anwendung in Kraftfahrzeugen wie PKWs, LKWs und Bussen, wo sie zur Bremsenergieerückgewinnung eingesetzt werden. In industriellen Anwendungen kommen Kondensatoren im Bereich unterbrechungsfreier Energieversorgung und Netzstabilisierung zum Einsatz. Als Aktivmaterial besitzen dabei auf Basis von Carbiden hergestellte Aktivkohlen (*Carbide Derived Carbons - CDC*) aktuell eine herausragende Bedeutung. Eine Einführung in den aktuellen Stand der Literatur ist dem Arbeitsbericht 1 zu entnehmen. Ziel des Projekts INNOGRAPH war die Herstellung und Optimierung nanoporöser karbid-basierter Kohlenstoffe (CDC) sowie ein verbessertes, wissenschaftliches Verständnis über die Oberflächeneigenschaften und deren Einfluss auf die Anwendung als Elektrodenmaterial in Ultrakondensatoren. Dabei sollten im ersten Teil der Arbeiten entsprechende Materialien und Prozessparameter definiert werden (Arbeitspakete 2 - 5). Die so hergestellten CDCs wurden dann umfassend auf ihre textuellen und physikochemischen Materialeigenschaften charakterisiert und deren elektrochemische Eigenschaften bezüglich Ladekapazität bzw. elektrischer Widerstand vermessen (Arbeitspakete 6 und 7). Abschließend sollte ein optimiertes Herstellungsverfahren zur Modifizierung von CDC in den Technikumsmaßstab überführt werden (Arbeitspakete 8 und 9).

## 2. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse der Arbeitspakete und Angaben zu den jeweiligen Meilensteinen

Mit Abgabe dieses Abschlussberichtes sind alle Kriterien hinsichtlich des Projektmanagements erfüllt. Die **Meilensteine 1 - 3** wurden erfüllt.

In einem ersten Schritt wurden Funktionalisierungswege und Analysemethoden der neuartigen CDC-Kohlenstoffe festgelegt und Vergleichskohlenstoffe analysiert. Dabei wurden die textuellen Eigenschaften (spezifische Oberfläche, Mikroporenverteilung, Porenvolumina) und die chemischen Oberflächeneigenschaften (Bildung von Carbonyl-, Carboxyl-, Anhydrid- (C=O, COOH-, -C-O-C) und phenolischen Hydroxy- (OH)-Gruppen) sowie die Präsenz von G/D-Kohlenstoff als Parameter definiert und mittels Stickstoffsorption, FTIR-ATR-Spektroskopie, Elementaranalyse und ferner mit XPS-Untersuchungen aufgeklärt. Damit wurde **Meilenstein 4** - Parametermatrix und Definition der Zieleigenschaften erreicht. Details dazu sind in Arbeitsbericht 1 ausführlich dargestellt.

Im nächsten Schritt sollten geeignete umweltfreundliche Reaktionswege (d.h. ohne Anwendung von aggressiven bzw. abwasserbelastenden Mineralsäuren) zur Oberflächen-Modifizierung von CDC getestet und optimiert werden. Dabei soll die Kontrolle der obengenannten textuellen und chemischen Eigenschaften und deren Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsparametern umfänglich in ausgewählten bzw. in labortechnisch zugänglichen Bereichen genauer untersucht werden. An der *MLU* wurden mit der Anwendung von Ultraschall in Gegenwart von Wasserstoffperoxid und der hydrothermalen Behandlung im Inertgas-Strom sowie in Gegenwart von Luftsauerstoff zwei Syntheserouten definiert, detailliert dargelegt in den Arbeitsberichten 1 und 2.

Zusammen mit dem Verfahren der *Black Magic GmbH (BM)* wurde somit **Meilenstein 5** - Definition von mindestens 3 optimierten Syntheserouten - erreicht. Dadurch konnten die genannten Eigenschaften gezielt modifiziert werden, sodass **Meilenstein 6** - Synthese- und Modifikationsstrategie für „High Energy“ und „High Power“ Versionen von Curved Graphene verfügbar, ebenfalls erreicht wurde. Zusammen mit dem Verfahren der *BM* sind diese im nächsten Schritt für die Anwendung im größeren Prozessmaßstab untersucht worden. Somit konnte **Meilenstein 7** - 3 skalierbare Syntheserouten mit zugehörigen Prozessszenarien, erreicht werden. Anschließend wurden ausgewählte modifizierte CDC-Proben elektrochemisch untersucht und die Prozesse weiter optimiert, was dem Arbeitsbericht 2 zu entnehmen ist. **Meilenstein 8** - Optimiertes Material zur Anwendung in Ultrakondensatoren ist definiert, wurde erreicht.

Dabei hängt die Energiespeicherung in Ultrakondensatoren ganz entscheidend von lokalen Wechselwirkungen des im Lösungsmittel gelösten Leitsalzes des Elektrolyten und der Oberfläche des Aktivmaterials ab. Somit ist die Beschaffenheit der Oberfläche, welche die Schnittstelle zum Elektrolyten darstellt, maßgeblich für eine optimale Leistungsfähigkeit der jeweiligen Materialkombination in der Anwendung als elektrochemischer Doppelschichtkondensator. Dabei sollen die bis hierhin gewonnenen Erkenntnisse angewendet werden, um die Ergebnisse aus dem Labormaßstab auf eine Technikumsanlage zu übertragen und die Ergebnisse zu validieren.

Für die Validierung wurde folgende Versuchsmatrix (Tab.1) definiert, um den Einfluss von verschiedenen Reaktionsparametern auf die Reaktion in skaliertem Maßstab zu untersuchen.

Tabelle 1: Versuchsmatrix für skalierte Versuche. Zusammenfassung von ausgewählten Reaktionsparametern für die Sauerstoff-Modifizierung von CDC-Materialien mit Wasserstoffperoxid-Lösung im Ultraschall-Feld.

	<b>ED<sup>a)</sup></b> / W cm <sup>-2</sup>	<b>Ø<sup>b)</sup></b> / mm	<b>RZ<sup>c)</sup></b> / h	<b>E<sup>d)</sup></b> / Wh	<b>Mol-Verhältnis</b> <b>EtOH/H<sub>2</sub>O/Kat./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:</b> <b>CDC</b>				<b>RV<sup>e)</sup></b> / ml	<b>T<sub>EtOH</sub><sup>f)</sup></b> / h	<b>M<sub>CDC</sub><sup>g)</sup></b> / g
<b>Zeit <sup>o)</sup>:</b>											
1005_C2	38	10	<b>3</b>	<b>90</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_A2	38	10	<b>4</b>	<b>120</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_A7	38	10	<b>6</b>	<b>180</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
<b>US-Leistung:</b>											
1005_C4	<b>34</b>	7	4	<b>52</b>	1,57	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	11,00	125	0,5	5
1005-X4	<b>38</b>	10	4	<b>120</b>	1,57	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	11,00	125	0,5	5
1005_A5	<b>57</b>	3	4	<b>16</b>	1,57	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	11,00	125	0,5	5
1005_A1	<b>34</b>	7	4	<b>52</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_A2	<b>38</b>	10	4	<b>120</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_A4	<b>57</b>	3	4	<b>16</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_C8	<b>11</b>	3	4	<b>3,2</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_C10	<b>34</b>	3	4	<b>9,6</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5
1005_A4	<b>57</b>	3	4	<b>16</b>	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	5

a) Energie-Dichte von Ultraschall bezogen auf Oberfläche der Sonotrode;

b) Durchmesser der Sonotrode; c) Reaktionszeit; d) Aufwand von Gesamt-US-Energie;

e) Gesamt- Reaktionsvolumen (Wasser + EtOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung);

f) Dauer für Einweichen von CDC in abs. Ethanol; g) Masse von angesetzttem CDC-Material.

Dabei wurden wie beschrieben die Reaktionszeit und die Dichte bzw. US-Leistung, durch Wahl verschiedener Sonotrodenspitzen (siehe Abbildung 1) und der Regelung der eingebrachten elektrischen Leistung, variiert, um den Einfluss von ausgewählten Reaktionsparametern zu untersuchen. Für die Charakterisierung von modifizierten CDC-Materialien wurden die Stickstoffsorption für die textuellen Eigenschaften (spezifische Oberfläche und Mikroporen-volumen, Porengrößenverteilung) und Elementaranalyse zur Bestimmung des gesamten Sauerstoff-Gehaltes angewendet.



Abbildung 1: Fotografien des genutzten Ultraschallprozessors (Fa. Hilscher; links) und der eingesetzten Sonotroden (Durchmesser: 3 mm, 7 mm, 10 mm).

Um die Einflüsse von Reaktionsparametern auf die textuellen Eigenschaften und den Sauerstoff-Gehalt in CDC nach einer US-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Behandlung zu quantifizieren und einheitlich zu qualifizieren, werden die genannten analytischen Daten immer im Verhältnis zum eingesetzten Ausgangskohlenstoff als relative Parameterempfindlichkeit (PE) dargestellt [6]. Der Parameter PE zeigt an, wie stark sich der modifizierte CDC vom Ausgangsmaterial unterscheidet (z.B. PE = 1, es wurde keine Veränderung erzielt; bei PE = 0,8 hat sich die Oberfläche bzw. das Porenvolumen um ca. 20 % verringert; bei PE = 6 hat der O-Gehalt um das Sechsfache zugenommen).

Es muss aber erwähnt werden, dass das Ausgangs-CDC-Material ca. 1 bis 1,5 % Sauerstoff beinhaltet, welcher offensichtlich aus in Mikroporen adsorbiertem Luft-Sauerstoff stammt.

In Abbildung 2 ist der Einfluss der Reaktionszeit auf die Textur und den O-Gehalt dargestellt.

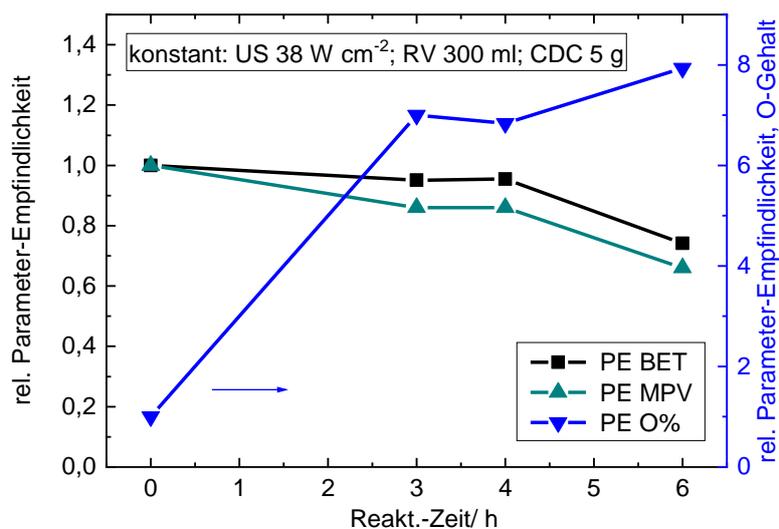


Abbildung 2: Relative Parameterempfindlichkeit von spezifischer BET- Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) bei Variation der Reaktionszeit, verknüpfte rechte Y-Achse zur Darstellung des Sauerstoff-Gehalts.

Es wird ersichtlich, dass durch die Verlängerung der Reaktionszeit der eingebrachte Gehalt an Sauerstoff um ca. die 6 bis 8-fache Menge erhöht wird, während es zu einem fortschreitenden, destruktiven Abbau des Porensystems kommt. Damit einher geht eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und des Mikroporenvolumens nach 6 h Reaktionszeit um ca. 20 %.

Bei der Veränderung der Ultraschall-Leistung im Bereich von 38 bis ca. 60 W cm<sup>-2</sup> wurden insgesamt drei Versuchsreihen durchgeführt. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse zweier Versuchsreihen dargestellt, bei der durch die Nutzung verschiedener Sonotrodenspitzen in zwei Reaktoren mit einem gesamten Reaktionsvolumen von 125 bzw. 300 ml die abgegebene US-Leistung und die Leistungsdichte variiert wurde. Die Reaktionsdauer und die Menge an eingesetztem CDC-Material wurde konstant gehalten.

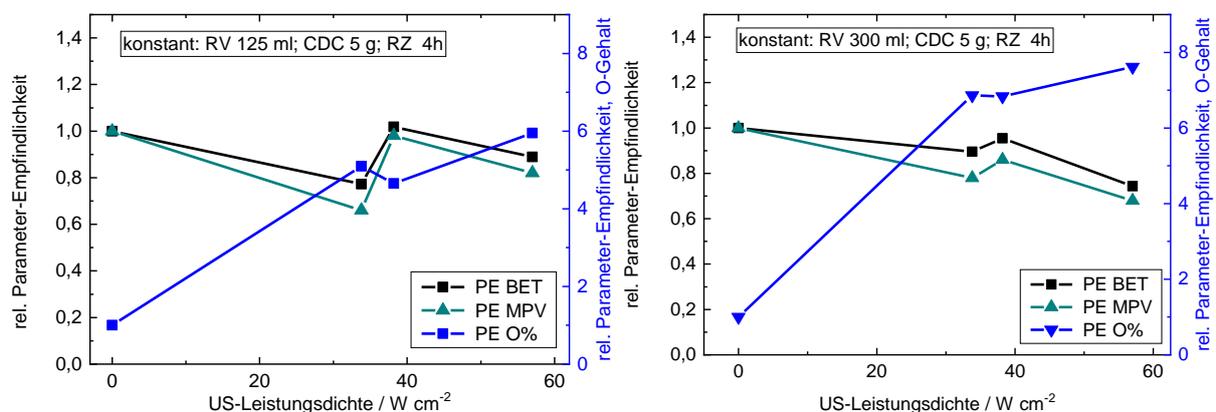


Abbildung 3: Relative Parameterempfindlichkeit der spezifischer BET- Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) bei Variation der Leistungsdichte bei der Durchführung der Reaktion in Reaktoren mit 125 ml (links) und 300 ml (rechts).

Es zeichnet sich ein ähnlicher Trend wie zuvor bei der Variation der Reaktionszeit ab (siehe Abb. 2). Während eine erhöhte US-Leistung zu einem vermehrten Einbau von sauerstoffhaltigen Gruppen in die Oberflächenstrukturen des CDC führt, verringert sich gleichzeitig die spezifische Oberfläche. Dabei ist jedoch ein gewisses Optimum bei einer US-Leistungsdichte von etwa 40 W cm<sup>-2</sup> zu verzeichnen.

Andererseits ist zu erkennen, dass das Verhältnis von festem CDC-Kohlenstoffmaterial und dem eingesetzten Reaktionsvolumen eine signifikante Rolle spielt.

Bei der Durchführung der Reaktion mit jeweils 5 g CDC im Reaktor mit RV 300 ml, ist der Gehalt an Wasserstoffperoxid fast doppelt so groß wie im Reaktor mit 125 ml, demzufolge ist mehr Oxidant im Reaktionsmedium präsent, welcher in die Oxidationsreaktion einbezogen werden kann.

Dieser Verlauf bestätigt sich auch bei der Veränderung der eingespeisten elektrischen Leistung, während die Sonotrodenspitze gleich mit einem Durchmesser von 3 mm angewendet wurde (Abbildung 4). Es scheint ein gewisses Optimum hinsichtlich der textuellen Eigenschaften bei einer spezifischen Schalleistungsdichte von ca. 10 - 30 W cm<sup>-2</sup> zu geben.

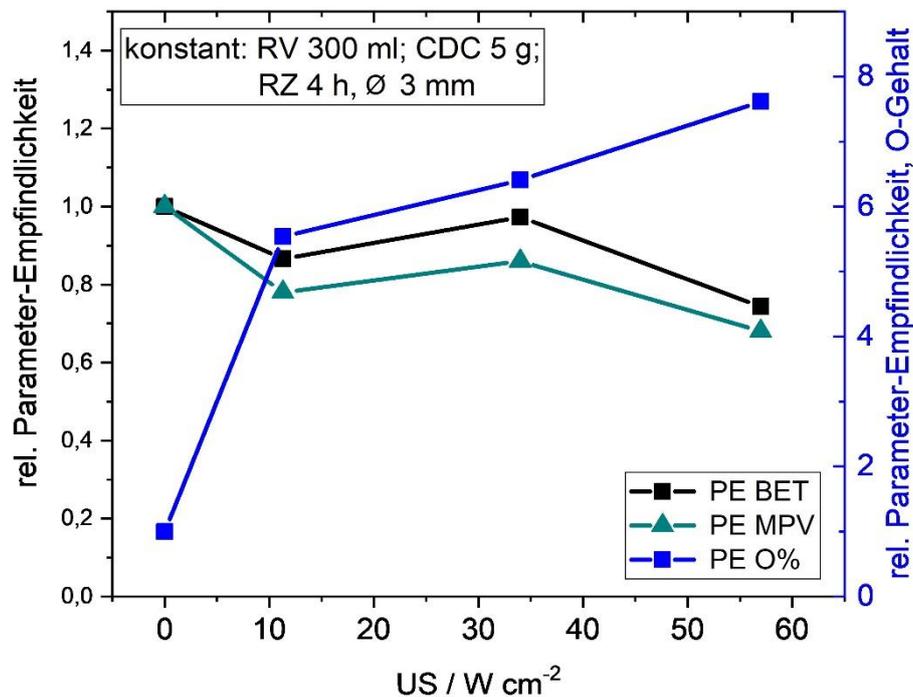


Abbildung 4: Veränderung der relativen Parameterempfindlichkeit von spezifischer BET-Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) in Abhängigkeit von der veränderten US-Leistungsdichte.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen konnte auch der Einfluss der US-Gesamtenergie, die in das Reaktionssystem bei der Behandlung von CDC mit wässriger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung eingebracht wurde, aufgeklärt werden. Die relative Veränderung von spezifischer Oberfläche, Mikroporenvolumen und Sauerstoffgehalt von der US-Energie sind in Abbildung 5 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Sauerstoffgehalt ein Maximum nach einem relativ geringen Energieeintrag von ca. 20 Wh erreicht. Wird die Gesamtenergie sogar bis 140 - 160 Wh erhöht, ändert sich dieser Wert um max. ± 2 %, bleibt also in einem absoluten Bereich von 7,5 - 11 % Sauerstoff konstant und kann nicht weiter gesteigert werden. Bei der Anwendung eines großen Reaktionsvolumens von 300 ml im Vergleich zum RV 125 ml wurde bei Zufuhr von 180 Wh US-Energie ca. 12 % Sauerstoff in CDC eingebaut. Dieser Effekt lässt sich hier auch durch den größeren Gehalt an Oxidationsagent in Reaktionsmedium erklären, da im RV 300 ml um ca. 3-mal mehr Wasserstoffperoxid zur Verfügung steht, welche in die Oxidationsreaktion einbezogen werden kann.

Nach einem initialen Verlust an Oberfläche und Mikroporosität existiert offensichtlich auch hier ein Optimum hinsichtlich spezifischer Oberfläche und Mikroporenvolumen bei einer Energiezufuhr in einem Bereich zwischen 100 und 120 Wh, bei weiterer Erhöhung der Zufuhr von US-Energie ist der bereits beschriebene destruktive Abbau des Porensystems erkennbar. Offensichtlich führt die fortgeschrittene Oxidation der CDC-Oberfläche auch zur Verringerung des Mikroporenvolumens und gleichzeitig nimmt die spezifische Oberfläche ab.

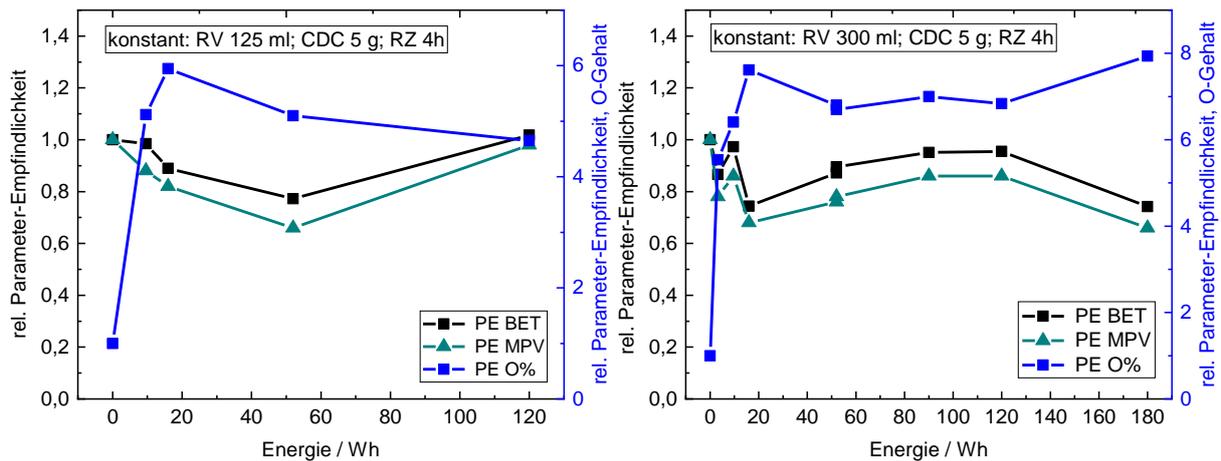


Abbildung 5: Veränderung der relativen Parameterempfindlichkeit bezüglich spezifischer BET-Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) in Abhängigkeit von der zugefügten US-Energie.

Optimierte Reaktionsparameter stellen also voraussichtlich eine US-Leistungsdichte von ca.  $40 \text{ W cm}^{-2}$  bei einer gesamten zugefügten Energiemenge von 100 - 120 Wh dar. Für Maßstabsvergrößerungs- (Up-Scaling-) Versuche wurden im ersten Untersuchungsschritt die eingesetzte Menge des Ausgangsmaterials ( $M_{\text{CDC}}$ ) und das Reaktionsvolumen (RV) und im zweiten Untersuchungsschritt die Leistung vom Ultraschall erhöht, um diese Ergebnisse erfolgreich aus dem Labormaßstab in einem möglichen größeren Maßstab bzw. technisches Verfahren zu überführen. Dazu wurden folgende Veränderungen bzw. Variationen hinsichtlich der genannten Reaktionsparameter durchgeführt, und CDC-Materialien nach gezieltem Reaktionsablauf auf ihre textuellen Eigenschaften und den Sauerstoffgehalt analysiert.

Tabelle 2: Versuchsmatrix für Up-Scaling Versuche. Zusammenfassung von ausgewählten Reaktionsparametern für die Sauerstoff-Modifizierung von CDC-Materialien mit Wasserstoffperoxid-Lösung im Ultraschall-Feld benutzt für Maßstabvergrößerung-Versuche.

	ED <sup>a)</sup> / W cm <sup>-2</sup>	Ø <sup>b)</sup> / mm	RZ <sup>c)</sup> / h	E <sup>d)</sup> / Wh	Mol-Verhältnis EtOH/H <sub>2</sub> O/Kat./H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : CDC				RV <sup>e)</sup> / ml	T <sub>EtOH</sub> <sup>f)</sup> / h	M <sub>CDC</sub> <sup>g)</sup> / g
<b>M<sub>CDC</sub><sup>g)</sup>:</b>											
1005-X2	34	7	4	52	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	300	0,5	<b>5</b>
1005_C5	34	7	4	52	3,13	2,66	2,4*10 <sup>-4</sup>	8,50	300	0,5	<b>7,5</b>
1005-X3	34	7	4	52	2,35	2,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	6,35	300	0,5	<b>10</b>
1025_S5	90	22	0,5	52					500	0,5	<b>20</b>
1005-X4	38	10	4	120	1,57	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	11,00	125	0,5	<b>5</b>
1025_D1	38	10	4	120	2,90	2,50	2,25*10 <sup>-4</sup>	11,90	200	0,5	<b>8</b>
1025_D2	38	10	4	120	1,96	1,67	1,5*10 <sup>-4</sup>	7,90	300	0,5	<b>12</b>
<b>RV<sup>e)</sup>:</b>											
1005-X4	38	10	4	120	1,57	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	11,00	<b>125</b>	0,5	5
1005_C7	38	10	4	120	2,60	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	8,50	<b>200</b>	0,5	5
1005_A2	38	10	4	120	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	<b>300</b>	0,5	5
1005_A5	57	3	4	16	1,57	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	11,00	<b>125</b>	0,5	5
1005_C6	57	3	4	16	2,60	4,00	1,8*10 <sup>-4</sup>	8,50	<b>200</b>	0,5	5
1005_A4	57	3	4	16	4,70	4,00	3,6*10 <sup>-4</sup>	19,00	<b>300</b>	0,5	5
<b>Up-Scaling:</b>											
1025_S5	90	<b>22</b>	0,5	52					<b>500</b>	0,5	<b>20</b>
1025_S4	90	<b>22</b>	1,33	120					<b>500</b>	0,5	<b>20</b>
1025_S3	90	<b>22</b>	2,67	240					<b>500</b>	0,5	<b>20</b>
1025_S1	90	<b>22</b>	4	360					<b>500</b>	0,5	<b>20</b>

a) Energie-Dichte von Ultraschall bezogen auf Oberfläche der Sonotrode;

b) Durchmesser der Sonotrode; c) Reaktionszeit; d) Aufwand von Gesamt-US-Energie;

e) Gesamt- Reaktionsvolumen (Wasser + EtOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung);

f) Dauer für Einweichen von CDC in abs. Ethanol; g) Masse von angesetztem CDC-Material

Für die Umsetzung dieser Versuche wurde neben der bereits gezeigten Ultraschallsonde eine weitere, größere Testanlage aus Edelstahl mit einem Gesamtreaktionsvolumen von 1000 ml konstruiert, aufgebaut und erfolgreich betrieben (siehe Abbildung 6). Außerdem sind in Abbildung 7 die genutzten Glas- und Edelstahl-Doppelmantelgefäße (Reaktoren) gezeigt, die für alle Versuche genutzt wurden. Durch parallel eingeschaltete Thermostate konnte die Reaktionstemperatur im Reaktor während der gesamten Versuchsdauer kontrolliert und konstant gehalten werden.



Abbildung 6: Fotografien des genutzten Ultraschallsteuergerätes (Fa. Hielscher, links) und der eingesetzten Sonotrodenspitze (Durchmesser 22 mm).



Abbildung 7: Fotografien von Glas- (links: V: 250 ml und 600 ml) sowie Edelstahl- (rechts) Doppelmantelgefäßen, genutzt während der Maßstabsvergrößerungs-Versuche für Up-Scaling Testungen mit der Variation des Reaktionsvolumens und der eingesetzten CDC-Masse (Füllgrad des Reaktors wurde jeweils bei ca. 50% vom Gesamtvolumen gehalten; d.h. real genutztes Reaktionsvolumen betrug entsprechend: 125 ml, 300 ml bzw. 500 ml).

In Abbildung 8 sind die Abhängigkeiten der relativen Parameterempfindlichkeit zur BET-Oberfläche, Gesamt-Mikroporenvolumen und des Sauerstoffgehaltes vom Reaktionsvolumen bei zwei unterschiedlichen Schalleistungsdichten von 38 bzw. 57 W cm<sup>-2</sup> zusammengefasst. Beide Versuchsreihen zeigen einen ähnlichen Verlauf. Aufgrund des höheren Gehalts an Oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung) im System nimmt der O-Gehalt der Proben mit steigendem Reaktionsvolumen zu. Gleichzeitig nimmt die spezifische Oberfläche grundsätzlich und vermehrt ab.

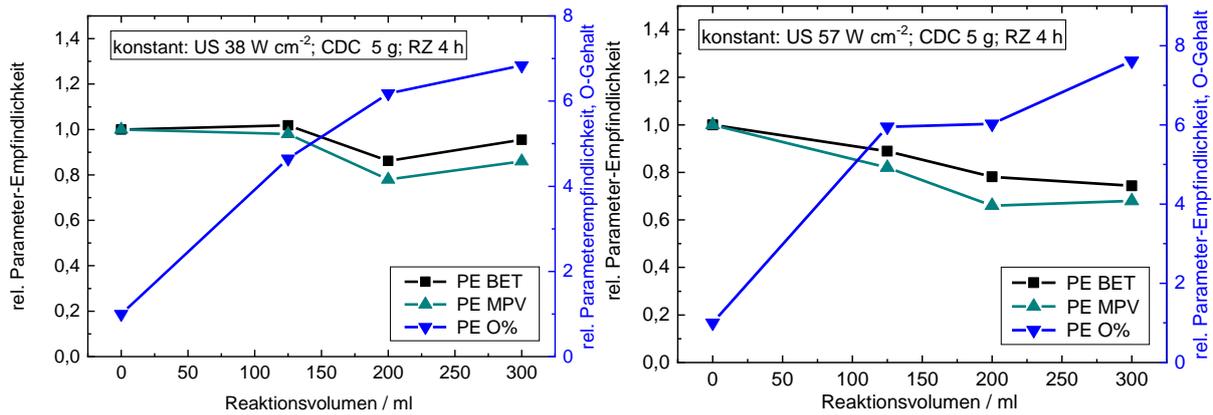


Abbildung 8: relative Parameterempfindlichkeit von spezifischer BET-Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) bei Variation des Reaktionsvolumens.

Im Laufe dieser Untersuchungsreihen ist aber zu bemerken, dass das Verhältnis zwischen eingesetzter Masse an CDC-Kohlenstoff (feste Phase) und Reaktionsvolumen (flüssige Phase: Wasser+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+EtOH) nicht konstant war und im Bereich zwischen 8,5 und 19 (molares Verhältnis) ausgewählt wurde. Belässt man dieses Verhältnis konstant bei der Skalierung der Versuche, so ist keine Abhängigkeit der relativen PE-Werte von der CDC-Masse im Bereich von 5 bis 20 g bei gleichem M<sub>CDC</sub>/RV-Verhältnis erkennbar (siehe Abbildung 9). Sowohl der Gehalt an Sauerstoff als auch die textuellen Eigenschaften bleiben nahezu konstant und schwanken nur geringfügig (ca. ± 1% (für O) bzw. 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (für A<sub>BET</sub>) bzw. 0,1 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> für MPV).

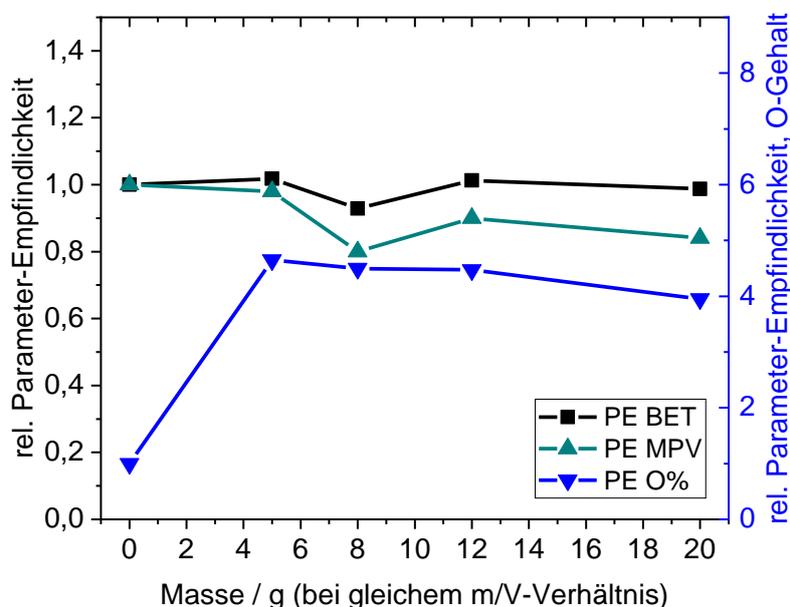


Abbildung 9: Relative Parameterempfindlichkeit von spezifischer BET-Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) bei Variation der CDC-Masse bei Fest:Flüssig (m/V)-Verhältnis von 25 und eine konstant eingebrachte Energiemenge von 52 Wh.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass mit den gewonnenen Erkenntnissen die folgenden Parameter sich als optimal bzw. skalierbar erwiesen und auch für den Einsatz mit einer größeren CDC-Masse über 20 g für die Synthese bzw. Modifizierung anwendbar sein können: Eine eingebrachte Energiemenge von **100 - 120 Wh** bei einer Schalleistungsdichte von **30 - 40 W cm<sup>-2</sup>**, bei einem konstanten Flüssig:Fest-Verhältnis von **25**. Ausgewählte Proben von modifizierten CDC-Materialien (1005\_X4 siehe Tabelle 2 und 1005\_A3, Parameter wie 1005\_X2, jedoch 1,0 h in Ethanol eingeweicht, jeweils mit und ohne (Zusatz „o“) oxidativer Behandlung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) wurden in ausreichender Menge von **20 bis 50 g** in MLU-Laboratorien hergestellt, an den Industriepartner *BM* übergeben und weiterhin bezüglich Ladekapazität und elektrischem Widerstand in einer Reihe von elektrochemischen Untersuchungen vermessen. Die Daten dazu sind dem Bericht der *BM* zu entnehmen.

**Fazit zu Meilenstein M9 – Optimierte Elektrolyt-Material Kombination definiert**

Es wurde gezeigt, dass die Verwendung von Ultraschall zur Modifizierung von CDC-Materialien geeignet ist und in Kombination mit dem Elektrolyten DLC3702 zu einer optimierten Energiedichte gegenüber den Standardmaterialien führt. **Meilenstein 9** wurde erreicht.

**Fazit zu Meilenstein M10 – Reaktionsparameter für Synthese des optimierten Materials im Technikumsmaßstab definiert und Nebenprodukt analysiert**

Zum einen konnten die Syntheseparameter an der Technikumsanlage optimiert werden. Außerdem wurde die Modifizierung mit Ultraschall und Wasserstoffperoxid-Lösung auf seine Skalierbarkeit erfolgreich untersucht. Die Analysenergebnisse des Nebenproduktes Siliciumtetrachlorid sind dem Bericht der *BM* zu entnehmen, dieses genügt den Anforderungen für eine Weiterverwendung. **Meilenstein 10** wurde erreicht.

Schlussendlich lassen sich alle Versuche wie in Abbildung 10 dargestellt zusammenfassen. Erste Laborversuche mit einer Ansatzmenge von 1 g CDC zeigen die erfolgreiche chemische Modifizierung der Oberfläche mit sauerstoffhaltigen Gruppen. Eine Steigerung des Gehalts an CDC-Masse im Reaktionsgemisch bei relativ kleiner Menge an Oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung) führt zu einer Abnahme des O-Gehalts im CDC-Material nach jeweils 4 h Reaktionszeit. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei konstantem Flüssig:Fest-Verhältnis auch der O-Gehalt über die Skalierungsstufen hinweg konstant bleibt. Bei den textuellen Parametern (spezifische BET-Oberfläche und Mikroporenvolumen) zeigen sich geringfügige Schwankungen, die aber marginal ausfallen, d.h. eine Skalierung mit den genannten Parametern ist möglich. Detaillierte Werte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

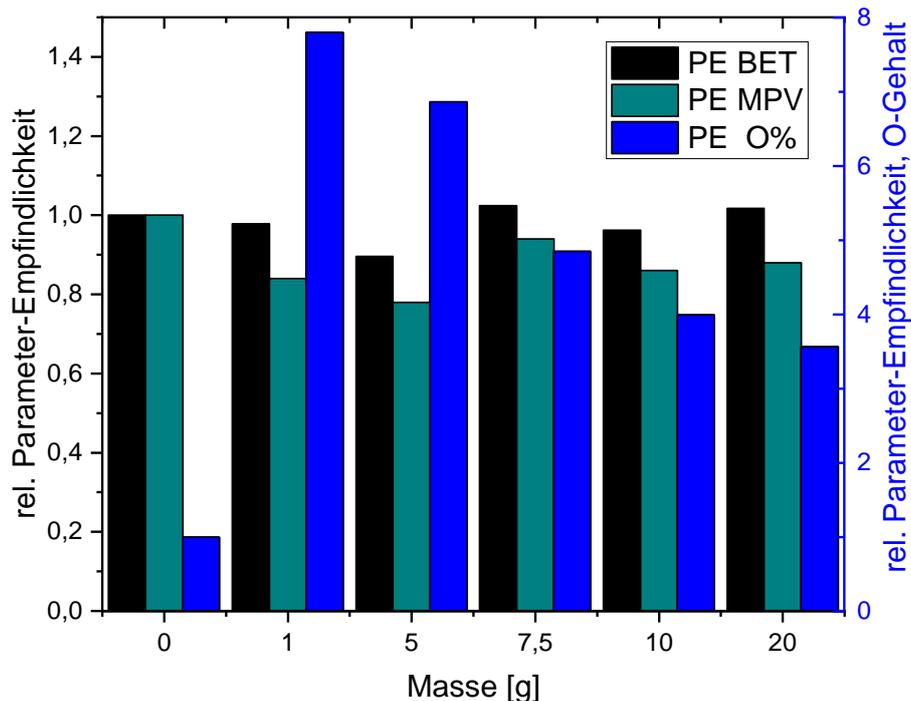


Abbildung 10: Zusammenfassung der relativen Parameterempfindlichkeit von spezifischer BET-Oberfläche (schwarz), Mikroporenvolumen (grün) und O-Gehalt (blau) bei Variation der CDC-Masse.

Betrachtet man die Analysendaten der Porenverteilungen so ist vergleichbar mit Abbildung 5 ist eine initiale Abnahme des Porenvolumens bei Energieeintrag erkennbar. Dabei ändert sich die Porenstruktur gegenüber dem Rohmaterial nur sehr geringfügig. Offensichtlich werden einzelne Strukturen zu Beginn der Ultraschall-Behandlung zerstört.

Vermutlich verursacht das dauerwirkende US-Feld innerhalb von 4 h nicht nur eine Intensivierung einer Heterophasen-Oxidationsreaktion und eine mechanische Erosion von CDC-Oberfläche, sondern trägt auch zu einer Destruktion von Mikroporen bei. Es ist ersichtlich, dass je höher die Zufuhr der gesamten US-Energie in das Reaktionssystem und je länger die Reaktionszeit sind, desto mehr O-haltige Gruppen werden in das CDC eingebaut (Abb. 2) und desto mehr wird eine vergrößerte bimodale Porenstruktur unter Verlust der ursprünglichen Porosität bei kleineren Porendurchmessern ausgebildet. Aufgrund des destruktiven Abbaus des ursprünglichen (initialen) Porensystems nimmt das Mikroporenvolumen geringfügig ab, wobei sich auch die BET-Oberfläche abhängig von der Energiezufuhr bzw. von der Reaktionsdauer um bis zu 20 % verringerte.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Daten zu den unterschiedlichen Behandlungen von CDC wie Oxidation mit  $\text{HNO}_3$ -Lösung, Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in US-Feld sowie der hydrothermalen Behandlung (HTB) zusammengefasst. Obwohl nach der HTB bei  $500^\circ\text{C}$  ein hoher O-Gehalt in CDC innerhalb von 2 - 3 h erreicht werden konnte, wurde die Syntheseroute der HTB im Rahmen des Projektzeitraums aufgrund eines erhöhten Widerstands innerhalb des Glas-Reaktors im Labormaßstab nicht weiterverfolgt. Es wurde bei Einsatz von 1 g Ausgangs-CDC-Material (Feinpulver mit Partikelgröße 30 - 70  $\mu\text{m}$ ) bei Reaktionstemperaturen um 350 - 500  $^\circ\text{C}$  in Gegenwart von 20 Vol.-% Wasserdampf in Luftatmosphäre eine Drucksteigerung

vom Feststoffbett bis ca. 1,8 atm beobachtet. Außerdem scheint die technische Anwendung über eine Probenmenge von 3 g im dargestellten Verfahren (siehe Arbeitsbericht 2) problematisch.

Tabelle 3: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse über spezifischen BET-Oberfläche, Mikroporenvolumen und Sauerstoff-Gehalt erzielt bei der Sauerstoff-Funktionalisierung von CDC nach unterschiedlichen Methoden.

Versuch	A <sub>BET</sub> / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	MPV / cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	O-Gehalt / %
CDC roh	1260	0,5	1,5 <sup>b)</sup>
CDC HNO <sub>3</sub> (1 g) <sup>1)</sup>	< 10	< 0,01	20,0 (XPS <sup>a)</sup> )
CDC US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1 g) <sup>2)</sup>	1240	0,42	15,0 (XPS <sup>a)</sup> )
CDC US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 g)	1135	0,39	10,6 <sup>b)</sup>
CDC US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7,5 g)	1300	0,47	7,5 <sup>b)</sup>
CDC US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10 g)	1220	0,43	6,2 <sup>b)</sup>
CDC US-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (20 g)	1290	0,44	5,5 <sup>b)</sup>
CDC HTB <sup>3)</sup>	1200	0,40	11,5 <sup>b)</sup>

a) Ergebnisse aus XPS-Methode, b) Ergebnisse aus Elementaranalyse

1) Reaktionsbedingungen: T = 70 °C, 100 ml Säure, 4 h unter Rühren

2) Reaktionsbedingungen: T = 50 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration: ≈ 16%, 4 h, 52 Wh

3) Reaktionsbedingungen: T = 500 °C, Wasserdampf: ≈ 60 ml h<sup>-1</sup>, Trägergas: Luft, 2 h

#### Fazit zu Meilenstein M11 – Gesammelte Daten für Skalierung verfügbar

Die Musterproben und Daten erzielter Ergebnisse zur Charakterisierung von modifizierten CDC-Materialien aus Skalierungsversuchen sind verfügbar. Weitere Untersuchungen sind dem Bericht der BM zu entnehmen. *Meilenstein 11* wurde erreicht.

Ziel des Teilprojektes „Innograph“ war zum einen die chemische Modifizierung von CDC, indem gezielt Sauerstoff in die Struktur bzw. auf die Oberfläche aufgebracht werden sollte, zum anderen eine mechanische, strukturelle Veränderung des Materials zur gezielten Einstellung einer definierten Porengröße. Dabei stellte sich eine Behandlung mit Ultraschall unter Einsatz von Wasserstoffperoxid als Oxidant zur Modifizierung der Oberfläche als zielführend heraus, ein weiterer Ansatz wäre die hydrothermale Behandlung der Materialien. In über 100 Test-Reaktionen sind verschiedene Parameter variiert, angepasst und optimiert worden. So ist eine Reaktionszeit von 4 - 6 h bei einer Temperatur von 50 °C ausreichend, weitere Parameter, die nachfolgend systematisch variiert und angepasst wurden, sind: CDC-Masse, Energiedichte, Gesamtenergie, Verhältnis zwischen den Reaktanden und das Reaktionsvolumen.

Damit war es möglich mit Hilfe eines Katalysators Wasserstoffperoxid zu zersetzen und gezielt Sauerstofffunktionalisierungen (in Form von CHO, COOH, C-O-C, etc.) auf der Oberfläche des CDC aufzutragen. Dies veränderte auch die Polarität der Oberfläche. Spezielle

analytische Methoden wie XPS, ATR-FTIR und Elementaranalyse konnten diese chemische Modifizierung nachweisen.

Eine mechanische Aufweitung der Mikroporen oberhalb des angestrebten Zielparameters von 0,8 nm war möglich, jedoch unter Verlust von spezifischer Oberfläche. Außerdem konnten keine nennenswerten Transportstrukturen in Form von Meso- oder Makroporen zur Verbesserung der Diffusion des Elektrolyten ausgebildet werden. Grundsätzlich nehmen spezifische Oberfläche und Mikroporenvolumen in einem Bereich zwischen 5 und 25 % ab. Grund dafür ist die mechanische Einwirkung durch den Ultraschall.

Beim Up-Scaling der Versuche konnte kein Parametereinfluss auf die textuellen Eigenschaften beobachtet werden. Lediglich die O-Funktionalisierung hängt vom Verhältnis der Reaktanden ab.

Die elektrochemischen Eigenschaften von ausgewählten CDC-Materialien bzw. Proben sind dem Bericht des Projektpartners zu entnehmen. Eine Einstellung des O-Gehaltes sollte aufgrund der erhaltenen Abhängigkeit gegeben sein und entsprechend gezielt für eine elektrochemische Anwendung angepasst werden können.

### 3. Stand des Vorhabens

Das Projekt wurde im angegebenen Projektzeitraum entsprechend des Projektplans erfolgreich abgeschlossen. **Sämtliche Meilensteine in den jeweiligen Arbeitspaketen wurden erreicht.** Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen konnten mit den zurückliegenden Arbeiten wichtige Erkenntnisse erzielt und gesammelt werden. Ziel-Reaktionsparameter wurden untersucht und definiert und durch diverse Synthesestrategien systematisch analysiert und optimiert. Es wurden Synthese- und Modifikationsstrategien für CDC-basierte Materialien mit hohem Energieinhalt, ermittelt bei elektrochemischen Untersuchungen, erarbeitet und die Ziel- und Nebenprodukte durch eine Reihe von spektroskopischen Methoden ausführlich analysiert.

### 4. Ausblick

Nach unserem Kenntnisstand sind im Projektzeitraum keine neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse durch Dritte gefunden worden.

Die hier gezeigten Strategien zur Modifizierung der CDC-Oberfläche sind nur erste Ansätze zur Einbringung von Heteroatomen und lassen vielfältige Folgeuntersuchungen denkbar erscheinen. Weitere Möglichkeiten ergeben sich u.a. durch die Einbringung von Stickstoff über eine Behandlung mit Ammoniak.

Außerdem sind neuartige Elektrolyten, basierend auf ionischen Flüssigkeiten, hinsichtlich der Nutzung in Ultrakondensatoren zu untersuchen.

## 5. Literatur

- [1] Yushin G., Nikitin, A Gogotsi Y.; Carbide-Derived Carbon, 2006, p. 240-282, Nanomaterials Handbook, DOI: 10.1201/9781420004014.ch8
- [2] Sevilla, M., Foulston, R., Mokaya, R.; Energy Environ. Sci., 2010, 3, p. 223–227. DOI: 10.1039/b916197j
- [3] Prasetyo, I.; Rochmadi, R.; Ariyanto, T.; Yunanto, R.; Indones. J. Chem., 2013, 13, p. 95–100. DOI: 10.22146/ijc.21290.
- [4] Gütlein, S.; Burkard, C.; Zeilinger, J.; Niedermaier, M.; Klumpp, M.; Kolb, V.; Jess, A.; Etzold, B. J. M.; Environ. Sci. Technol. 2015, 49, p. 672–678. DOI: 10.1021/es504141t.
- [5] Malmberg, S.; Arulepp, M.; Tarasova, E.; Vassiljeva, V.; Krasnou, I.; Krumme, A. Electrochemical Evaluation of Directly Electrospun Carbide-Derived Carbon-Based Electrodes in Different Nonaqueous Electrolytes for Energy Storage Applications. MDPI C **2020**, 6, 59. <https://doi.org/10.3390/c6040059>.
- [6] Varma, A., Morbidelli, M, Wu, H.; Parametric sensitivity in chemical systems, Cambridge Univ. Press, Cambridge 1999.