

Nanostrukturierte Elektroden für Hochleistungs-Pseudokondensatoren

*Qi Lu, Jingguang G. Chen und John Q. Xiao**

Elektroden · Metalloxide · Nanomaterialien ·
Pseudokondensatoren · Superkondensatoren

Der Rückgang der klassischen Energieressourcen und der Wunsch nach Reduktion des hohen CO_2 -Ausstoßes bei der Energieproduktion sind Gründe dafür, dass die Frage nach der Energiespeicherung einen immer höheren Stellenwert einnimmt. Energiespeichersysteme wie Superkondensatoren oder Batterien benötigen jedoch dringend neue funktionale Elektrodenmaterialien, um den immer weiter steigenden Bedarf an höherer Energie- und Leistungsdichte zu decken. Diese Herausforderungen können nur mithilfe der Nanotechnologie bewältigt werden. So müssen Synthesewege für Nanomaterialien mit verbesserten Eigenschaften gefunden werden. In diesem Kurzaufsatz erörtern wir Entwicklungen bei nanostrukturierten Elektroden für Pseudokondensatoren und fassen die drei wichtigsten Parameter zusammen, die für die Leistungsfähigkeit des Elektrodenmaterials entscheidend sind. Zusätzlich stellen wir eine Technik vor, wie diese Parameter für hohe Energie- und Leistungsdichten gleichzeitig optimiert werden können.

1. Einleitung

Die Speicherung von Elektrizität wird in der Zukunft einen immer höheren Stellenwert einnehmen.^[1] Ob es um die Pufferung der Stromnetze für die nicht kontinuierlich laufenden Wind- und Solarkraftwerke geht oder um die Stromversorgung für die Myriaden von tragbaren elektronischen Geräten bis hin zu Elektrofahrzeugen, das Begehr nach leistungsstarken Energiespeichern ist immens. Eine entscheidende Rolle in künftigen Energiespeichersystemen wird die Nanotechnologie spielen.

Superkondensatoren verbinden eine hohe Leistung mit ausreichend hohen Energiedichten und sind daher höchst

wünschenswerte Energiespeichersysteme. Leider verhindern bislang schwerwiegende Probleme ihre Kommerzialisierung als leistungsfähige primäre Stromlieferanten. Insbesondere ist die Energiedichte nicht hoch genug und die meisten Herstellungsverfahren ermöglichen keine Fertigung im großen Maßstab.

In Superkondensatoren erfolgt die Energiespeicherung entweder in Form von elektrochemischen Doppelschicht-Kondensatoren (EDLC) in der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt oder als Pseudokondensatoren durch rasche und reversible Redoxreaktionen zwischen Elektrode und der elektroaktiven Spezies.^[2] Da solche Redoxreaktionen normalerweise an Metalloxiden ablaufen, deren Metallionen mehrere Valenzzustände aufweisen, werden vorwiegend Materialien wie NiO , MnO_2 und RuO_2 eingesetzt, die die Vorteile beider Mechanismen vereinigen.^[3]

Der Fortschritt bei den Pseudokondensatoren profitiert sehr stark vom Wechsel von herkömmlichen zu nanostrukturierten Elektroden.^[4] Diese nanostrukturierten Elektroden haben eine größere Oberfläche, was die Nutzung des Elektrodenmaterials effizienter macht und die Leistungsfähigkeit erhöht. Nicht automatisch bringt ein nanostrukturiertes Material jedoch auch eine Leistungssteigerung. So haben nanoporöse Elektroden mit großer Oberfläche meist schlecht de-

[*] Dr. Q. Lu

Department of Chemical and Biomolecular Engineering
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)

Prof. Dr. J. G. Chen

Department of Chemical Engineering
Columbia University, New York, NY 10027 (USA)

Prof. Dr. J. Q. Xiao

Department of Physics and Astronomy
University of Delaware, Newark, DE 19716 (USA)
E-Mail: jqx@udel.edu

finierte Porenstrukturen mit breiter Porengrößenverteilung, die bei hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten die Diffusion des Elektrolyten einschränken und sich negativ auf die Materialnutzung auswirken. Daher müssen Elektrodenstrukturen mit großen Oberflächen entwickelt werden, die zusätzlich für einen effizienten Zugang der Elektrolytionen und damit für eine bessere Nutzung des Elektrodenmaterials bei maximaler Leistung sorgen. Als wissenschaftliche Basis für das Design von nanostrukturierten Hochleistungselektroden werden in diesem Kurzaufsatz drei Schlüsselparameter diskutiert, die als wesentlich für die Leistungsfähigkeit der Elektroden angesehen werden. Ihr Beitrag zur Leistungsverbesserung ist in aktuellen Studien gut dokumentiert.

2. Wichtige Parameter für die Leistungsfähigkeit

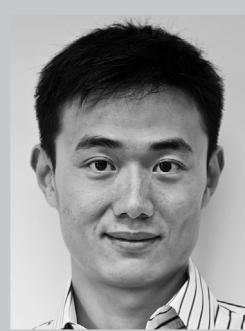
2.1. Elektrodenstruktur

Während Elektroden mit großen Oberflächen für Pseudokondensatoren durch Nanofabrikationsverfahren hergestellt werden können, lässt sich der Transport der Elektrolytionen innerhalb der nanostrukturierten Elektroden direkt nicht so einfach untersuchen. Die Ionendiffusion ist immer mit komplizierten Redoxreaktionen verbunden. Allerdings hängt die Haupttriebkraft der Diffusion zunächst von der Differenz im chemischen Potential ab, die wie im Fall der EDLC-Elektroden durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird. Daher werden in diesem Abschnitt auch mehrere aussagekräftige Beiträge aus dem EDLC-Bereich diskutiert, denn sie enthalten klare Anweisungen bezüglich der Entwicklung von Elektroden für Pseudokondensatoren.

An den Fertigungstechniken für nanostrukturierte Materialien wird intensiv geforscht.^[5] Trotz erheblicher Fortschritte sind aber mit den nicht exakt definierten Nanostrukturen auch viele Nachteile verbunden. Nimmt zum Beispiel die Porengröße ab, kommt es bei Kohlenstoffelektroden, die normalerweise eine mesoporöse Struktur aufweisen (mit Porengrößen von 2–50 nm), zu einem steilen Abfall der auf die spezifische Oberfläche (SSA) normalisierten spezifischen Kapazität (SC; Abbildung 1, Zone III und Zone IV)^[1d] und folglich zu einem Verlust an absoluter Speicherkapazität der größeren Oberfläche (Abbildung 1, Einschub).^[6] Dieses Phänomen erklärten Huang et al. theoretisch, indem sie die Form der Mesoporen als zylindrisch annahmen und die spezifische Kapazität bezogen auf SSA durch Gleichung (1) beschrieben,^[7] wobei b der Porenradius und d der Abstand zwischen dem ankommenden Elektrolytion und der Kohlenstoffoberfläche ist. In Abbildung 1 geben die durchgezogene Linien den berechneten Kurvenverlauf wieder, der außerordentlich gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt.

$$C/A = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{b-d}\right)} \quad (1)$$

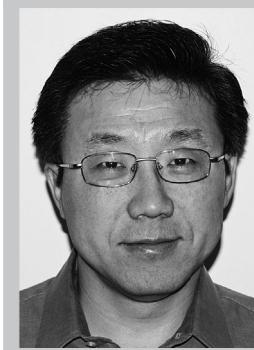
Für die Mikroporen nahm die spezifische Kapazität dagegen anomal zu (Abbildung 1, Zone I), was durch den Verlust der Solvathülle und deshalb kleineren Abstand zwischen



Qi Lu studierte Materialwissenschaften und Ingenieurwesen an der Zhejiang-Universität und promovierte an der University of Delaware bei Prof. Dr. Xiao in Physik. Derzeit ist er Postdoktorand am Department of Chemical and Biomolecular Engineering der University of Delaware. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Entwicklung von Lithiumionenbatterien und Superkondensatoren für die Energiespeicherung im Hochleistungsbereich.



Jingguang Chen ist Thayer-Lindsley-Professor für Chemical Engineering an der Columbia University. Nach einer Anstellung bei Exxon Corporate Research Laboratories ging er als Fakultätsmitglied an die University of Delaware. Seine Forschungsrichtung sind experimentelle und theoretische Arbeiten zur Nutzung von Materialien für katalytische und elektrochemische Anwendungen.



John Xiao ist Unidel Professor of Physics and Astronomy, Direktor des Center for Spintronics and Biodection an der Universität von Delaware und Mitglied der American Physical Society. Sein Forschungsschwerpunkt liegt auf der Untersuchung von neuartigen nanostrukturierten Materialien für die Anwendung im Spintronik-, Mikrowellen- und elektrochemischen Bereich.

Elektrolytionen und Elektrodenoberfläche erklärt wird.^[8] Das Phänomen lässt sich durch Gleichung (2) beschreiben,^[7] wobei a_0 der Radius des Elektrolytons (ohne Hülle) ist.

$$C/A = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{b \ln\left(\frac{b}{a_0}\right)} \quad (2)$$

Es stellt sich die wichtige Frage, ob die hohe Kapazität der Mikroporen auch bei Hochleistungsanwendungen erhalten bleibt. Die Diffusionstiefe λ von Elektrolytionen in einer zylindrischen Nanopore bei hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten nimmt bei endlich großen Poren signifikant ab gemäß Gleichung (3), in der r der Porenradius, κ die Leitfähigkeit des Elektrolyten, C_d die Kapazität der elektrischen Doppelschicht und ω die Kreisfrequenz des Lade-/Entladevorgangs ist.^[9] Als eine mögliche Ursache für die Abnahme der spezifischen Kapazität bei zunehmenden Lade-/Entladegeschwindigkeiten wird die verringerte Ionendurchdringung (λ/l_p , wobei l_p die Porenänge ist) genannt.

$$\lambda = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\kappa r}{C_d \omega}} \quad (3)$$

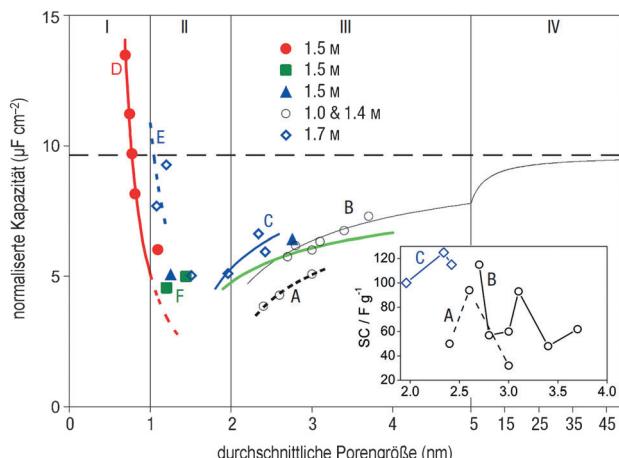


Abbildung 1. Auf SSA normalisierte spezifische Kapazität als Funktion der Porengröße für verschiedene Kohlenstoffproben. Alle Proben wurden im gleichen Elektrolyten ($\text{NEt}_4^+\text{BF}_4^-$ in Acetonitril) bei unterschiedlichen Bedingungen getestet. Die Kurven für die Meso- und Mikroporen wurden durch Gleichung (1) und Gleichung (2) separat berechnet. Als Kohlenstoffmaterialien wurden templatgefertigter mikroporöser Kohlenstoff (A und B), aktivierter mesoporöser Kohlenstoff (C), mikroporöser Kohlenstoff aus Carbid (D und F) und aktivierter mikroporöser Kohlenstoff (E) verwendet. Kleines Bild: Auf die Elektrodenmasse normalisierte spezifische Kapazität als Funktion der Größe der Mesoporen. Wiedergabe nach Lit. [1d].

Xia et al. untersuchten den Einfluss der Porengröße und Diffusionstiefe auf die Elektrodenleistung.^[10] An Siliciumdioxidtemplaten stellten sie hoch geordneten mesoporösen Kohlenstoff mit kurzen Poren (SOMC) von 200–300 nm Länge und langen Poren (LOMC) bis zum Zehnerbereich von Mikrometern als Elektrodenmaterial her. Abgesehen von der Porengröße wiesen beide Elektroden eine nahezu identische Porengrößenverteilung und Oberfläche auf. Der SSA-Wert lag bei den SOMC-Elektroden um 40% höher als bei den LOMC-Elektroden, was auf eine erheblich schlechtere Materialnutzung wegen der verringerten Ionendurchdringung hinweist. Auch in elektrochemischen Impedanzmessungen wiesen die LOMC-Elektroden gegenüber den SOMC-Elektroden einen 25% höheren Ladewiderstand in den Poren auf. Offenbar sind längere Poren schwerer zugänglich. Aus diesen Studien geht klar hervor, dass es nicht reicht, Nanomaterialien mit großer Oberfläche zu verwenden, sondern dass als Schlüsselparameter eine maßgeschneiderte Elektrodenstruktur vorliegen muss, die selbst bei hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten eine gute Ionendiffusion ermöglicht.

Zusätzlich zur Geometrie der Poren ist die Anordnung der Nanoporen ein wichtiger Faktor. Für die Diffusion der Elektrolytionsen sind Poren günstig, die parallel zur elektrischen Triebkraft verlaufen.^[11] Hata und Mitarbeiter stellten Anordnungen von dicht gepackten einwandigen Nanoröhren (SWNT) her, deren definierte Porenstruktur entweder parallel oder senkrecht zum elektrischen Feld zwischen den Stromabnehmern ausgerichtet war (Abbildung 2). In der parallelen Elektrodenausrichtung betrug der Diffusionskoeffizient $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, was nahe am theoretischen Grenzwert von $2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ liegt und den Wert des Diffusionskoeffizienten in senkrechter Ausrichtung ($8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$)

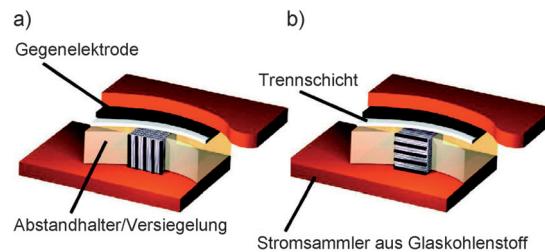


Abbildung 2. Einfluss der SWNT-Orientierung auf die Kapazität. a) Querschnitt des Bauelements mit parallel ausgerichteter Festkörperelektrode. b) Querschnitt des Bauelements mit senkrecht ausgerichteter Festkörperelektrode. Nachdruck aus Lit. [11].

erheblich übertrifft. Keine Unterschiede wurden jedoch in der spezifischen Kapazität bei ausreichend kleinen Lade-/Entladegeschwindigkeiten festgestellt. Wurde die Lade-/Entladegeschwindigkeit jedoch eine Größenordnung höher gewählt, verlor der Superkondensator mit senkrecht ausgerichteter Elektrode mehr als 60% seiner spezifischen Kapazität, während bei der parallel ausgerichteten Elektrode der Verlust nur 10% betrug. Dies spricht klar dafür, dass die Elektrodenporen entlang der Hauptdiffusionsrichtung anzurichten sind, um Anwendungen im Hochleistungsbereich zu ermöglichen.

Auch der Einfluss des Ordnungsgrads der Poren wurde untersucht.^[12] Nach theoretischen Berechnungen von Gogotsi et al. führt bei einer nanoporösen Kohlenstoffelektrode eine Verengung der Porengrößenverteilung zu einer Erhöhung der Energiespeicherdiichte (Abbildung 3). Diese Schlussfolgerung unterstreicht noch einmal die Bedeutung einer gleichmäßigen Porenstruktur mit optimierter Porengröße für Hochleistungselektroden.

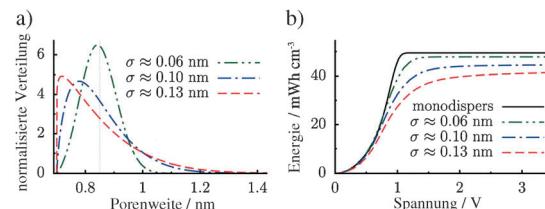


Abbildung 3. a) Normalisierte Porengrößenverteilung (mit identischer Porenweite von 0.85 nm) zur Berechnung der Energiedichte. σ ist die Standardabweichung der Porengröße. b) Energiedichte als Funktion der Spannung für eine monodisperse poröse Elektrode (durchschnittliche Porenweite = 0.85 nm; $\sigma = 0$) und für polydisperse poröse Elektroden mit der Porengrößenverteilung von (a).

Mit Arbeiten zu porösem MnO als Elektrodenmaterial bestätigten Xia und Luo diese Ergebnisse auch experimentell.^[13] Die in Abbildung 4c,d gezeigten Elektrodenmaterialien, nämlich ungeordnetes mesoporöses MnO_2 (DMMnO_2) beziehungsweise geordnetes mesoporöses MnO_2 (OMMnO_2), wurden entweder durch Selbstorganisation oder durch Templatssynthese an Siliciumdioxid hergestellt. In Abbildung 4a,b sind repräsentative Cyclovoltammogramme beider Materialien gezeigt. Bei niedrigen Durchlaufgeschwindigkeiten verhielten sich beide Elektroden „ideal“, das heißt, eine nur

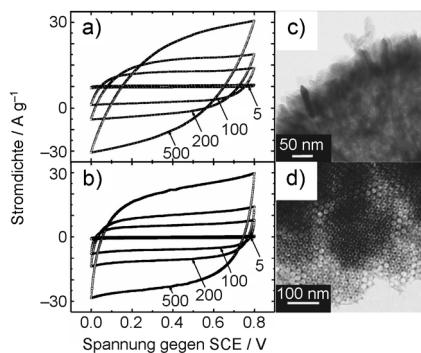


Abbildung 4. a,b) Cyclovoltammogramme von Elektroden aus a) DMMnO₂ und b) OMMnO₂ bei unterschiedlichen Durchlaufgeschwindigkeiten (in mVs⁻¹) in 1 M wässriger Na₂SO₄-Lösung. c,d) TEM-Aufnahmen von c) DMMnO₂ und d) OMMnO₂. Wiedergabe nach Lit. [13].

schwache Abhängigkeit der Stromdichte von der angelegten Spannung wurde beobachtet. Mit zunehmender Erhöhung der Durchlaufgeschwindigkeit auf über 200 mVs⁻¹ wurde jedoch eine immer stärkere Verzerrung der Kurve beobachtet. Solche Verzerrungen werden normalerweise einem hohen äquivalenten Serienwiderstand (ESR) der Elektroden zugeordnet und weisen darauf hin, dass DMMnO₂ sich für den Hochleistungsbereich nicht eignet. Als weiteres Ergebnis war bei den OMMnO₂-Elektroden selbst bei hohen Durchlaufgeschwindigkeiten von 500 mVs⁻¹ noch 64 % ihrer Eingangsleistung vorhanden, bei den DMMnO₂-Elektroden dagegen nur 42 %, obwohl deren Porengröße die der OMMnO₂-Elektroden um das Doppelte übertraf.

Daher bieten nanostrukturierte Elektroden mit ihren größeren Oberflächen kein Patentrezept für eine hohe Leistung, denn Elektroden mit gleich großen Oberflächen können sehr unterschiedlich abschneiden. Daher wurden viele nanostrukturierte Materialien von unterschiedlichem Aufbau wie Dendrite, Nanostäbe oder Nanoröhren auf ihre Eignung für Pseudokondensatoren hin untersucht.^[14] Allerdings gehen während der üblichen Fertigungsverfahren (Mischen mit Polymerbindern und leitenden Additiven) die klar spezifizierten Strukturen der Elektroden verloren. Bislang sind nur sehr wenige systematische Studien, insbesondere nicht für Redoxreaktionen, zur Optimierung der Elektrodenarchitektur durchgeführt worden. In diesem Abschnitt werden daher einige aufschlussreiche Studien zur Elektrodenleistung bei unterschiedlichen Elektrodenstrukturen vorgestellt, aus denen sich qualitative Richtlinien für die Architektur von nanostrukturierten Elektroden mit besserem Ionenzugang ableiten lassen.

2.2. Leitfähigkeit der Elektroden

Häufig wird bei den meisten nanostrukturierten Pseudokondensatorelektroden ein Verlust von Kapazität bei mittlerer bis hoher Lade-/Entladegeschwindigkeit beobachtet. Bei hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten fällt der Spannungsabfall über die Elektrode wegen des Widerstands bei der Elektronenleitung stärker ins Gewicht. In dem Fall ist der

Lade-/Entladeprozess nur auf ein begrenztes Volumen nahe dem Stromabnehmer lokalisiert, und die Nutzung des Elektrodenmaterials wird verringert, was wiederum die Anwendung im Hochleistungsbereich einschränkt.^[15]

Welche Auswirkungen eine geringe Leitfähigkeit auf die Leistung der Elektroden hat, lässt sich mit verschiedenen experimentellen Methoden untersuchen. Zunächst kann einfach beobachtet werden, wie viel spezifische Kapazität bei höheren Durchlaufgeschwindigkeiten in cyclovoltammetrischen (CV) Messungen oder bei höheren Stromdichten in galvanostatischen Kreisläufen verloren geht. Ebenso kann in galvanostatischen Kreisläufen ein Spannungsabfall bei Wechsel der Stromrichtung auftreten, der als nichtgleichmäßige Potentialverteilung entlang der Elektrode gewertet wird und normalerweise durch den Widerstand in der Elektrode verursacht wird.

Um diesen internen Widerstand zu überwinden, muss entweder das Elektrodenmaterial leitfähiger gemacht oder der nanostrukturierte Stromabnehmer mit einer vergrößerten Kontaktfläche und besserer Kontaktqualität versehen werden. Der erste Ansatz wurde umfassend bei Kohlenstoff-EDLCs untersucht. Ein- oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren^[16] und Graphen^[17] weisen wegen ihrer ausgedehnten Elektronendelokalisierung eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit auf und werden daher als Materialien für EDLC-Elektroden intensiv erforscht, auch in der Hoffnung, dass sie einmal die klassische Aktivkohle ersetzen. Trotz der höheren Leitung wegen der hohen Leitfähigkeit stockte jedoch die weitere Entwicklung, denn dieses Kohlenstoffmaterial ist wegen seiner geringen Dichte durch eine niedrige spezifische Kapazität und ein sehr großes Volumen gekennzeichnet.

Eine viel höhere theoretische Kapazität und Volumenleistung weisen Pseudokondensatorelektroden aus Metalloxiden auf, die sowohl EDCL- als auch Faradaysche Ladungsspeicherung betreiben können. Nachteil ist jedoch der intrinsisch hohe Widerstand des Elektrodenmaterials. Um leistungsfähige Elektroden zu realisieren, wird daher der zweite Ansatz wichtig, nämlich die Entwicklung von effizienten Stromabnehmern. In einer neuen Arbeit demonstrierten Chen et al., welche Leistungssteigerung sich aus einem solchen Ansatz ergeben kann.^[18] In Abbildung 5a ist ein durch Entlegierung einer Au₃₅Ag₆₅-Folie (Atomverhältnis) in HNO₃-Lösung gewonnener hoch leitfähiger nanoporöser Goldfilm gezeigt. Auf die Oberfläche dieses Goldnetzwerks wurde durch stromloses Abscheiden nanokristallines MnO₂ als Funktionsmaterial aufgebracht (Abbildung 5b). Die chemisch gebundene Metall-Oxid-Grenzschicht der Elektrode (Abbildung 5c) bietet eine gute elektrische Leitfähigkeit, und die hohe spezifische Kapazität (ca. 1145 Fg⁻¹, berechnet auf die Masse des aktiven MnO₂) liegt nahe am theoretischen Wert, was ein Indikator für die hohe Nutzung des Elektrodenmaterials ist. Sogar mit Heraufsetzen der Stromdichte beim Lade-/Entladevorgang um eine Größenordnung (von 2 A g⁻¹ auf 20 A g⁻¹), um den Hochleistungsbereich zu erreichen, sank die spezifische Kapazität nur wenig (Abbildung 5e). Die gleichzeitig hohe Ladungskapazität und Leistungsdichte ließ sich einer kaum verringerten IR-Polarisation zuordnen, die auf eine hohe Elektrodenleitfähigkeit hinweist.

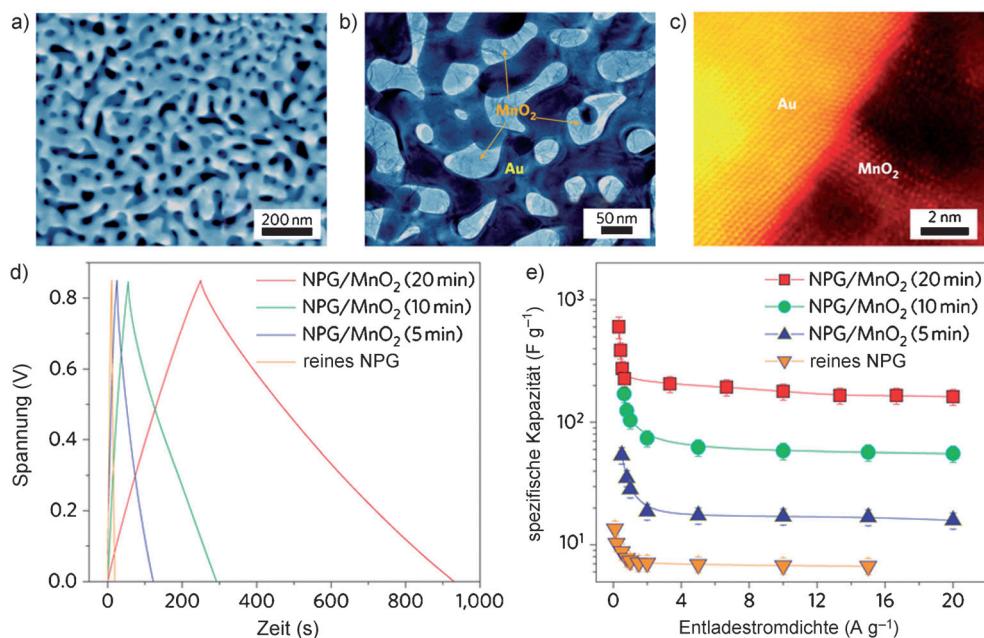


Abbildung 5. a) SEM-Aufnahme von einer durch Entlegierung erhaltenen nanoporösen Goldfolie mit charakteristischer Länge von etwa 40 nm. b) Hellfeld-TEM-Aufnahme des nanoporösen Gold-MnO₂-Hybrids nach 20-minütigem Abscheiden von MnO₂. c) Weitwinkel-Dunkelfeld-STEM-Aufnahme der Gold-MnO₂-Grenzfläche. Nanokristallines MnO₂ wächst epitaktisch auf der Goldoberfläche und bildet dort eine chemisch gebundene Metall-Oxid-Grenzschicht. d) Cyclicsche Zeit-Spannungs-Kurven bei einer Lade-/Entladestromdichte von 0.5 A g⁻¹ und e) spezifische Kapazität der MnO₂-Elektroden (berechnet auf die Gesamtmasse der Elektrode einschließlich des porösen Goldsubstrats), abgeleitet aus dem Entladeabschnitt der cyclicschen Zeit-Spannungs-Kurve und der Dichte des Entladestroms, nach verschiedenen Abscheidezeiten. Wiedergabe nach Lit. [18].

Das Ergebnis ist eine hohe Materialnutzung, die selbst bei hohen Lade-/Entladestromdichten noch anhält.

Ein alternativer Ansatz von Lee und Liu soll hier ebenfalls erwähnt werden.^[19] Anstatt einen hoch leitfähigen Stromabnehmer als Träger für das Funktionsmaterial zu entwickeln, beschichteten die Autoren das Funktionsmaterial mit einer porösen Leiterschicht, die den Elektronentransport und die Ionendiffusion verstärken sollte. In Abbildung 6a-d sind Aufnahmen von coaxial angeordneten Nanodrähten aus MnO₂ und Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDOT) gezeigt, die durch gemeinsame einstufige Elektroabscheidung auf Templaten aus handelsüblichem anodischem Aluminiumoxid(AAO) hergestellt wurden. Während der Durchmesser (ca. 200 nm) des Komposit durch das Templat vorgegeben war, ließ sich die Dicke der leitfähigen PEDOT-Hülle durch das Abscheidepotential einstellen. Bei kleinen Lade-/Entladestromdichten (5 mA cm⁻²) unterschied sich die spezifische Kapazität der coaxial angeordneten Nanodrähte noch nicht merklich von der der unbeschichteten MnO₂-Drähte oder von der des elektrochemisch abgeschiedenen MnO₂-Films (Abbildung 6e). Sobald jedoch die Stromdichte auf 25 mA cm⁻² angehoben wurde, kam es bei den Elektroden ohne Leiterbeschichtung zu einem mehr als 60%igen Kapazitätsverlust, während der Verlust bei den coaxial angeordneten MnO₂-PEDOT-Nanodrähten nur geringfügig ausfiel.

Ein großer Vorteil der Superkondensatoren gegenüber durchschnittlichen Batterien ist ihre weit höhere Leistungsdichte. Ginge die höhere Leistungsdichte jedoch mit einem Verlust an Ladungskapazität einher, so verlöre das „Super“ in den Superkondensatoren seine Bedeutung. Um daher die

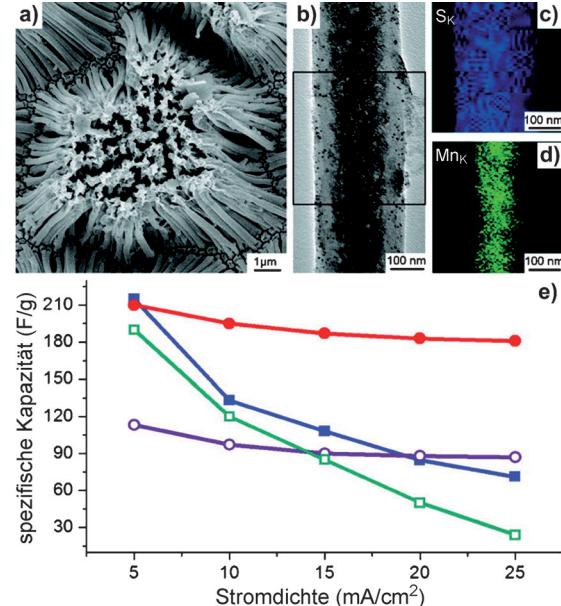


Abbildung 6. a) SEM-Aufnahme von coaxial angeordneten MnO₂-PEDOT-Nanodrähten. b) TEM-Aufnahme eines einzelnen coaxialen Nanodrähts. c,d) EDS-Karten von c) S und d) Mn aus dem Ausschnitt in (b). Maßstabsbalken: 1 μm (a), 100 nm (b-d). e) Spezifische Kapazität (berechnet auf die Masse von MnO₂) von MnO₂-Nanodrähten (blaue Quadrate), PEDOT-Nanodrähten (violette leere Kreise), dünner MnO₂-Folie und coaxialen MnO₂-PEDOT-Nanodrähten (rote Kreise) bei unterschiedlichen Lade-/Entladedichten. Nachdruck aus Lit. [19].

hohe Leistung mit hoher Energie- und Leistungsdichte zu kombinieren, muss vor allem die Leitfähigkeit der Elektroden erhöht werden. Dass dies möglich ist, zeigt eine neue Arbeit von Dai und Mitarbeitern,^[20] in der sie in einem zweistufigen Verfahren Ni(OH)_2 -Nanoplättchen auf hoch leitfähigen Graphenblättchen (GS) wachsen ließen (Abbildung 7a). Sie verankerten die Ni(OH)_2 -Teilchen auf den GS

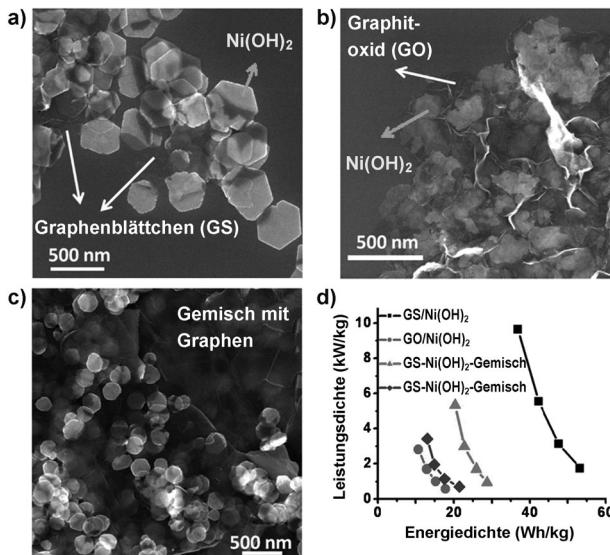


Abbildung 7. SEM-Aufnahmen von a) auf GS gewachsenen Ni(OH)_2 -Nanoplättchen, b) auf Graphitoxid gewachsenen Ni(OH)_2 -Nanopartikeln und c) einer einfachen physikalischen Mischung von vorgefertigten freien Ni(OH)_2 -Nanoplättchen und GS. d) Ragone-Auftragung (Leistungsdichte gegen Energiedichte) von auf GS gewachsenen hexagonalen Ni(OH)_2 -Nanoplättchen (schwarz), auf GO gewachsenen Ni(OH)_2 -Nanopartikeln (rot) und mit GS (grün) und GO (blau) physikalisch gemischten hexagonalen Ni(OH)_2 -Nanoplättchen. Alle Werte wurden auf die Masse der aktiven Ni(OH)_2 -Nanopartikeln berechnet. Wiedergabe nach Lit. [20].

durch kovalente chemische Bindung und Van-der-Waals-Wechselwirkungen und sorgten somit für einen engen Kontakt zwischen Funktionsmaterial und Stromabnehmer. Weil die Ni(OH)_2 -Nanoplättchen auf dem elektrischen Trägermaterial nur mehrere Nanometer dick sind, ist der Verlust an IR-Polarisation durch die Ni(OH)_2 -Plättchen im Prinzip vernachlässigbar klein, selbst wenn Lade-/Entladestromdichten von mehreren zehn Ampere per Masse des Materials angelegt werden. Aus dem elektrochemischen Verhalten dieses Elektrodenmaterials (Abbildung 7d) lässt sich ablesen, wie wichtig die Entwicklung von Elektroden mit besserer Leitfähigkeit ist. Die bei hoher Leistungsdichte erreichte Energiedichte (berechnet jeweils auf die Masse des aktiven Ni(OH)_2) übertrifft die anderer kontrollierter Elektroden, die aus dem gleichen Funktionsmaterial gefertigt sind, aber eine schlechtere Elektrodenleitfähigkeit aufweisen (Abbildung 7b,c). Die ungewöhnlich hohe Leistungsdichte des Ni(OH)_2 -GS-Materials gehört zu den besten bekannten Ergebnissen.

Einer der Gründe, dass Pseudokondensatoren mit nanostrukturierten Elektroden noch nicht kommerzialisiert wurden sind, ist die kleine Massebeladung der Funktionsmate-

rialen. Um eine annehmbare Elektrodenleitfähigkeit zu gewährleisten, werden normalerweise ein großer Anteil der Stromabnehmermasse (Metallschäume/Netze/Platten) und Additive eingesetzt, die dann jedoch die Leistung der Gesamtelektrode herabsetzen. Daher eignen sich die in diesem Abschnitt behandelten nanostrukturierten Elektroden zwar gut für die Bestätigung von Konzepten oder zur Herstellung von Mikrobauelementen, weniger aber für Anwendungen wie in Elektroautos oder zur Energiespeicherung für Stromnetze.^[21] Um die Kombination von Pseudokondensator und nanostrukturiertem Elektrode als primärer Stromlieferant in künftigen Energiespeichermärkten unterzubringen, sind Techniken unabdingbar, mit denen man viel effizienter zur gewünschten Elektrodenleitfähigkeit kommt.

2.3. Kristallinität der Elektroden

Handelt es sich in der EDLC-Technologie bei der Ladungsspeicherung um ein reines Oberflächenphänomen, so ist bei der Faradayschen Speicherung von Pseudokondensatoren auch das Elektrodeninnere beteiligt. Dies wurde aus vielen Untersuchungen an einer Reihe von Funktionsmaterialien wie NiO , MnO_2 und RuO_2 deutlich,^[22] bei denen Elektroden mit niedrigerer Kristallinität eine höhere spezifische Kapazität aufwiesen als ihre hoch kristallinen Gegenstücke. Das Phänomen wurde dahingehend erklärt, dass in feinkörnigen Strukturen die Elektrolytionen die hohe Randbereichsdichte als effiziente Diffusionskanäle nutzen können, was die Nutzung des Elektrodenmaterials effizienter macht.^[22a,23]

Um den Einfluss der Elektrodenkristallinität auf die Leistung des Pseudokondensators auch quantitativ besser zu verstehen, wurde kürzlich ein Modellsystem von dünner NiO -Folie mit definierter Säulenstruktur und kontrollierter Kristallinität untersucht (Abbildung 8).^[23b] Durch Separierung der cyclovoltammetrischen Kurven in einen Kapazitätsteil und einen diffusionskontrollierten Teil war es möglich, die spezifische Kapazität der Elektrodenoberfläche von der des Inneren zu differenzieren (Abbildung 9). Wird die spezifische Kapazität gegen die Filmdicke aufgetragen, so weist das Plateau bei den amorphen und kristallinen Elektroden darauf hin, dass der Elektrolyt das Elektrodenmaterial nur im Bereich der Säulen benetzt, die bei 20 nm beziehungsweise 50 nm enden. Weil der Säulendurchmesser der kristallinen Probe (ca. 30 nm) fast doppelt so groß war wie bei den amorphen Säulen (ca. 15 nm), war die effektive Oberfläche pro Volumeneinheit von den amorphen Folien innerhalb des Plateaus auch doppelt so groß wie von den kristallinen Filmen (Abbildung 8e,f). Daraus ergibt sich der wichtige Rückchluss, dass amorphe und kristalline Filme die gleiche spezifische Kapazität haben. Allerdings sollte bei gleicher Oberfläche der spezifische Kapazitätsanteil aus dem Elektrodeninneren im amorphen Fall mindestens dreimal höher sein als bei kristallinen Filmen.

Obwohl es also sinnvoll ist, die zugängliche Elektrodenoberfläche zwecks einer besseren Nutzung zu vergrößern, ist es ebenso wichtig oder noch wichtiger, die Kristallinität des Materials genau einzustellen und somit das volle Potenzial

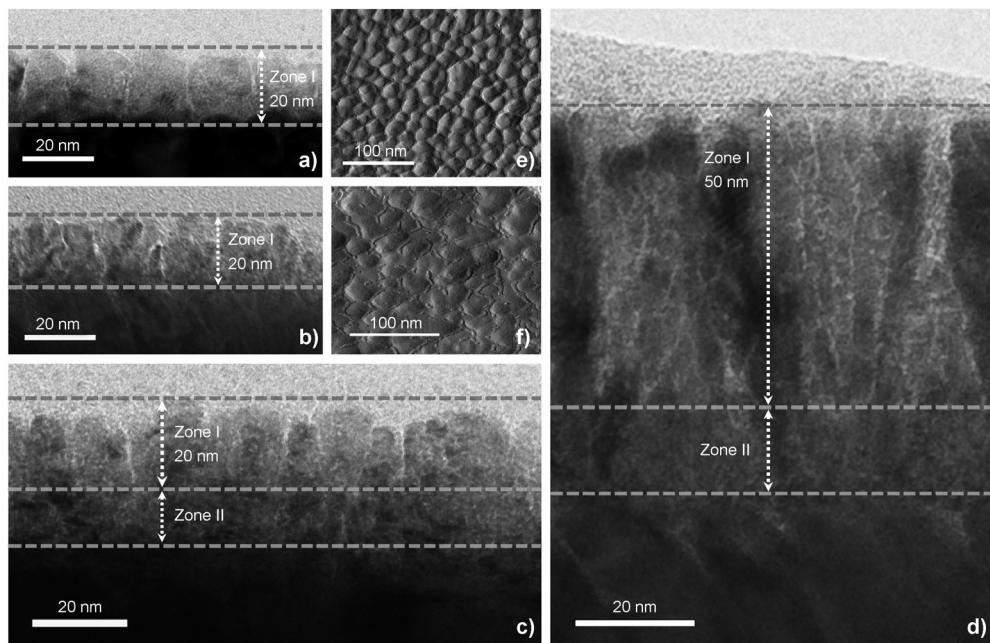


Abbildung 8. a-d) TEM-Mikrograph eines Querschnitts von a) einem amorphen NiO-Film (20 nm dünn), b) einem kristallinen NiO-Film (20 nm), c) einem amorphen NiO-Film (35 nm) und d) einem kristallinen 70-nm-Film. e,f) AFM-Bilder der Oberfläche von e) einem amorphen 20-nm-Film und f) einem kristallinen 40-nm-Film.

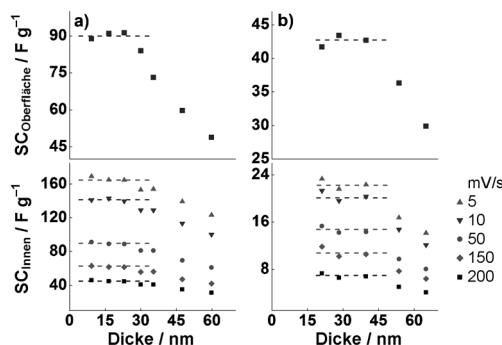


Abbildung 9. Abhängigkeit der spezifischen Kapazität der Elektrodenoberfläche (obere Auftragungen) und des Elektrodeninneren (untere Auftragungen) von der Dicke von a) einem dünnen amorphen Film und b) einem dünnen kristallinen Film.

der Elektrode auszuschöpfen. Diese Arbeiten wurden an NiO ausgeführt, aber wir glauben, dass diese Schlussfolgerungen auch auf einen weiten Bereich von anderen möglichen Materialien anwendbar sind.

3. Optimierung der Elektroden für Hochleistungsanwendungen

Die jüngeren Entwicklungen in der Nanotechnologie haben auch die Entwicklung von Hochleistungselektroden für Pseudokondensatoren stark vorangebracht. Trotz großer Fortschritte fehlen jedoch immer noch Techniken, mit denen gleichzeitig Elektrodenstruktur, Leitfähigkeit und Kristallinität maßgeschneidert werden können, um das volle Potenzial dieser Elektroden auszuschöpfen. Darüber hinaus besteht bei allen bislang verfolgten Ansätzen nach wie vor das Problem

der Übertragung auf den industriellen Maßstab. Im Hinblick auf all diese Punkte hat unsere Gruppe unlängst ein einfaches und kosteneffektives Verfahren entwickelt, um Elektroden für Pseudokondensatoren mit hoher Energie- und gleichzeitig hoher Leistungsdichte zu erhalten, das sogar auf den großen Maßstab übertragbar ist.^[23a]

Zunächst werden hierbei Nickelnanopartikel durch Reduktion von Ni^{2+} -Ionen in hoch siedenden Polyalkoholen hergestellt (Abbildung 10a). Diese Nanopartikel werden dann mechanisch in Pellets gepresst (Abbildung 10b,c), die als poröser Elektrodenprototyp verwendet werden und deren Porengröße durch die Größe der Ni-Nanopartikel bestimmt wird. Auf die Seite der Pellets, die später zum Stromabnehmer wird, wird eine sehr dünne Platinbeschichtung abgeschieden. Durch Wärmebehandlung bei verschiedenen Temperaturen entsteht eine Schicht von Nickeloxid um das poröse Nickelnetzwerk herum, die als Funktionsmaterial dient. Die Dicke der Nickeloxidschicht und die Größe der Kristallite können so eingestellt werden, dass eine hohe Elektrodenleitfähigkeit bei gleichzeitig geringer Kristallinität resultiert. Ergebnis sind hoch poröse und mechanisch stabile Nanokomposite, die weder ein Trägermaterial noch Additive benötigen.

Die bei 250°C hergestellten Elektroden sind hoch leitend und zeichnen sich durch metallisches Verhalten und sehr kleine Teilchengrößen des Nickeloxids aus (Abbildung 10d,e). Ihre spezifische Kapazität von 910 F g^{-1} (berechnet auf die aktive Masse des NiO oder ca. 300 F g^{-1} , berechnet auf die Gesamtmasse der Elektrode einschließlich des Ni-Netzwerks), war nicht nur höher als die von Hochtemperaturelektroden, sondern sogar eine der besten für Pseudokondensatoren überhaupt. Diese neuen Pseudokondensatoren, die in einem langsamen Lade- und schnellem Entladevorgang (mit 1M wässriger KOH-Lösung als Elek-

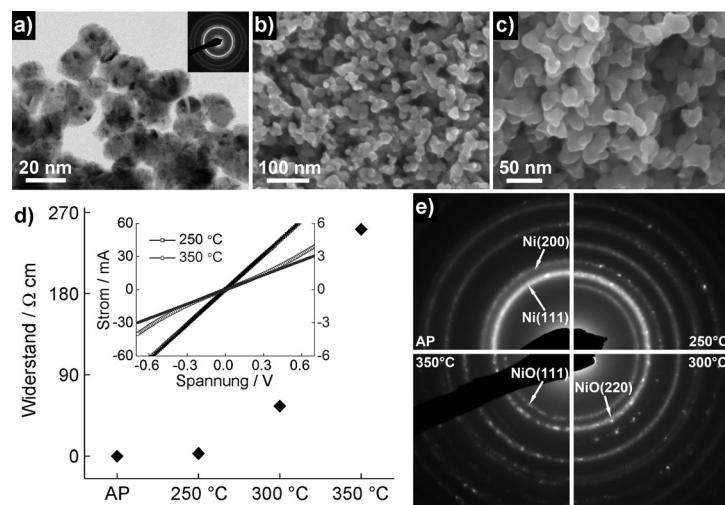


Abbildung 10. Charakterisierung der Elektrodenstruktur: a) TEM-Bild und ED-Muster von direkt hergestellten Ni-Nanopartikeln. SEM-Aufnahmen b) der Oberfläche und c) des Querschnitts des Elektrodenprototyps. d,e) Charakterisierung von Leitfähigkeit und Kristallinität: d) Widerstand von Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt wurden. Einschub: I-V-Kurven mit der jeweiligen linearen Anpassung im Bereich -0.1 bis 0.1 V. Bei 250°C verhält sich die Probe metallisch, während bei 350°C ein Tunneleffekt durch die isolierten leitfähigen Metallkerne auftritt. e) ED-Muster der bei unterschiedlichen Temperaturen oxidierten NiO-Ni-Nanopartikel.

trolyt) gleichzeitig hohe Energie- und Leistungsdichten erreichen, kann man durchaus als neuesten Stand der Technik bezeichnen.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die fortdauernde Entwicklung von nanostrukturierten Elektroden wird mit Sicherheit dafür sorgen, dass die Pseudokondensatoren in der nächsten Generation von Energiespeicherbauteilen eine wichtige Rolle spielen werden. Ziel dieses Kurzaufsatzes ist, die drei wesentlichen Parameter zusammenzufassen, die für die Entwicklung von Elektroden für Hochleistungs-Pseudokondensatoren entscheidend sind: Struktur, Leitfähigkeit und Kristallinität. Wissenschaftlicher Hintergrund ist vor allem die Verbesserung der Nutzung des Elektrodenmaterials, insbesondere bei den hohen Lade-/Entladegeschwindigkeiten in Hochleistungsanwendungen. Künftige Elektrodendesigns müssen gleichzeitig Struktur, Leitfähigkeit und Kristallinität einbeziehen, und die Fertigungstechniken müssen so gewählt werden, dass eine Übertragung auf das Format von kommerziellen Anwendungen möglich ist.

Die Arbeiten in unseren Laboratorien wurden von der Office Naval Research (N00014-08-1-0432) und vom US Department of Energy (DE-FG02-13ER16381) finanziell unterstützt. Wir danken außerdem Prof. Karl Unruh und Prof. Feng Jiao für die Zusammenarbeit und viele erhellende Diskussionen in den letzten Jahren.

Eingegangen am 25. April 2012,
veränderte Fassung am 30. Juli 2012
Online veröffentlicht am 10. Januar 2013

Übersetzt von Dr. Roswitha Harrer, Otterberg

- [1] a) A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, W. Van Schalkwijk, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366–377; b) P. G. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972–2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946; c) C. Liu, F. Li, L. P. Ma, H. M. Cheng, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, E28; d) P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845–854.
- [2] a) B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1539–1548; b) E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon* **2001**, *39*, 937–950.
- [3] a) Z. J. Fan, J. Yan, T. Wei, L. J. Zhi, G. Q. Ning, T. Y. Li, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2366–2375; b) J. H. Kim, K. Zhu, Y. F. Yan, C. L. Perkins, A. J. Frank, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4099–4104; c) H. Y. Lee, V. Manivannan, J. B. Goodenough, C. R. Acad. Sci. Ser. II C **1999**, *2*, 565–577; d) R. Liu, J. Duay, S. B. Lee, *ACS Nano* **2011**, *5*, 5608–5619; e) K. W. Nam, K. B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A346–A354; f) G. W. Yang, C. L. Xu, H. L. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 6537–6539; g) G. L. Cui, L. J. Zhi, A. Thomas, I. Lieberwirth, U. Kolb, K. Mullen, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 1013–1015; h) J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 2699–2703; i) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4226–4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4092–4096.
- [4] a) J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science* **2010**, *328*, 480–483; b) G. H. Yu, L. B. Hu, M. Vosgueritchian, H. L. Wang, X. Xie, J. R. McDonough, X. Cui, Y. Cui, Z. N. Bao, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2905–2911; c) Y. W. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cyhlosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, R. S. Ruoff, *Science* **2011**, *332*, 1537–1541.
- [5] a) T. Brezesinski, J. Wang, S. H. Tolbert, B. Dunn, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 146–151; b) C. C. Hu, C. Y. Hung, K. H. Chang, Y. L. Yang, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 847–850; c) J. W. Liu, J. Essner, J. Li, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5022–5030; d) S. K. Meher, G. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 15646–15654; e) L. L. Zhang, T. X. Wei, W. J. Wang, X. S. Zhao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123*, 260–267.
- [6] a) J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Cheneau, *J. Power Sources* **2001**, *101*, 109–116; b) C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Beguin, *Carbon* **2005**, *43*, 1293–1302.

- [7] J. S. Huang, B. G. Sumpter, V. Meunier, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 530–534; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 520–524.
- [8] a) J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3440–3443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3392–3395; b) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760–1763.
- [9] a) H. K. Song, H. Y. Hwang, K. H. Lee, L. H. Dao, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2241–2257; b) H. K. Song, Y. H. Jung, K. H. Lee, L. H. Dao, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3513–3519.
- [10] H. Q. Li, J. Y. Luo, X. F. Zhou, C. Z. Yu, Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A731–A736.
- [11] A. Izadi-Najafabadi, D. N. Futaba, S. Iijima, K. Hata, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18017–18019.
- [12] S. Kondrat, C. R. Perez, V. Presser, Y. Gogotsi, A. A. Kornyshev, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6474–6479.
- [13] J. Y. Luo, Y. Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A987–A992.
- [14] a) H. Pang, F. Gao, Q. Chen, R. Liu, Q. Lu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5862–5868; b) Q. Wang, Z. Wen, J. Li, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2141–2146; c) H. Pang, Q. Y. Lu, C. Y. Chen, X. R. Liu, F. Gao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13889–13894.
- [15] a) O. Lanzi, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2527–2538; b) J. W. Weidner, P. Timmerman, *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 346–351.
- [16] a) D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H. Hatori, M. Yumura, S. Iijima, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 987–994; b) E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon* **2002**, *40*, 1775–1787; c) E. Frackowiak, K. Metenier, V. Bergagna, F. Beguin, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2421–2423.
- [17] a) Siehe Lit. [4c]; b) C. G. Liu, Z. N. Yu, D. Neff, A. Zhamu, B. Z. Jang, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4863–4868; c) Y. Wang, Z. Q. Shi, Y. Huang, Y. F. Ma, C. Y. Wang, M. M. Chen, Y. S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13103–13107.
- [18] X. Y. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 232–236.
- [19] R. Liu, S. B. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2942–2943.
- [20] H. L. Wang, H. S. Casalongue, Y. Y. Liang, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7472–7477.
- [21] Y. Gogotsi, P. Simon, *Science* **2011**, *334*, 917–918.
- [22] a) Y. Abe, S. H. Lee, E. O. Zayim, C. E. Tracy, J. R. Pitts, S. K. Deb, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2006**, *45*, 7780–7783; b) A. Devaradas, S. Baranton, T. W. Napporn, C. Coutanceau, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4044–4053; c) P. K. Nayak, N. Munichandraiah, *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *143*, 206–214; d) P. Ragupathy, H. N. Vasan, N. Munichandraiah, *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A34–A40; e) J. P. Zheng, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L6–L8.
- [23] a) Q. Lu, M. W. Lattanzi, Y. P. Chen, X. M. Kou, W. F. Li, X. Fan, K. M. Unruh, J. G. G. Chen, J. Q. Xiao, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6979–6982; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6847–6850; b) Q. Lu, Z. J. Mellinger, W. G. Wang, W. F. Li, Y. P. Chen, J. G. G. Chen, J. Q. Xiao, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1367–1370.