

Herstellung, Charakterisierung und Anwendung poröser Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokomposite

Dissertationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

vorgelegt
der Technischen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

von
Dimitri Schopf

Kiel, 2018

Erstgutachter: *Prof. Dr. Franz Faupel*
Weitere Gutachter: *Prof. Dr. Mohammed Es-Souni*
Prof. Dr. Jeffrey McCord
Tag der Disputation: *17. Mai 2019*

Für die
un - endlichen
Un - Möglichkeiten

Zusammenfassung

Die Reserven der fossilen Energiequellen der Erde sind nicht unendlich groß und werden in absehbarer Zeit ausgehen. Folgerichtig ist der Umstieg auf erneuerbare Energien unumgänglich. Die Umwandlung der erneuerbaren Energien beispielhaft zur elektrischen Energie findet nicht immer zu dem Zeitpunkt statt, zu dem diese auch benötigt wird, daher muss die Energie zwangsweise effizient zwischengespeichert werden, um sie bei Bedarf nutzen zu können. Damit rückt die Energiespeicherung und -umwandlung immer mehr in den Mittelpunkt der Forschung, dabei sind elektrochemische Ansätze wie Brennstoffzellen, Superkondensatoren und Li-Ionen-Akkumulatoren besonders vielversprechend. Für die Elektroden dieser Anwendungen werden Materialien benötigt, die unter anderem eine überdurchschnittliche chemische Beständigkeit, sehr gute elektrische Leitfähigkeit und eine möglichst große Oberfläche aufweisen. Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokomposite erfüllen diese Anforderung und werden daher in unterschiedlichsten Formen in den genannten Anwendungen eingesetzt.

Bei dieser Ausarbeitung wird Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Ausgangsmaterial für poröse Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokomposite genutzt, die direkt auf einer Oberfläche erzeugt werden können. Die dazu eingesetzte Herstellungsmethode basiert auf einer einfachen Lösungsmittel-basierten Beschichtung bzw. Herstellung, PVDF wird in N,N-Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe weiterer gewünschter Substanzen (z. B. Ammoniumnitrat) können poröse Polymerschichten bzw. -materialien erzeugt werden, Pyrolyse dieser Materialien bei 550 °C führt zu porösen Kohlenstoffmaterialien. Die so erzeugten Kohlenstoffmaterialien sind mit Fluor angereichert und weisen kleinste Poren im Bereich von 2 bis 8 nm auf, die Zugabe von Ammoniumnitrat erweitert den Bereich um Poren zwischen 10 und 250 nm. Weiterhin wird das Grundmaterial mit mehrwandigen Nanoröhren modifiziert, um die Leitfähigkeit und auch die Porosität zu erhöhen. Die auf diese Weise erzeugten Werkstoffe sind prädestiniert für Superkondensatoren, dieses wird durch elektrochemische Messungen konsolidiert. Weitere Modifizierung des Grundmaterials mit Platin oder Silber eröffnet den Einsatz in anderen Anwendungsbereichen wie Brennstoffzellen und Medizintechnik. Außerdem wird bei dieser Ausarbeitung eine universelle und einfache Methode zur Oberflächenmodifizierung mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) und unterschiedlichen Nanopartikeln wie Platin- oder Ni(OH)₂-Nanopartikeln vorgestellt. Die Modifizierung der Oberfläche mit SWCNT ändert den Wasserkontaktwinkel der hergestellten Kohlenstoffmaterialien bzw. Nanokomposite von 107 bzw. 141 ° zu ca. 21 bzw. 67 °. Platin-Nanopartikel ermöglichen den Einsatz in Brennstoffzellen und erhöhen durch effiziente Materialnutzung die elektrokatalytische Wirkung beträchtlich. Ni(OH)₂-Nanopartikel auf der Oberfläche steigern die spezifische Kapazität bei einer Anwendung in Superkondensatoren nochmal beachtlich. Zum Schluss wird durch den Zusatz von Lithiumnitrat zu der Ausgangslösung die Herstellung eines Kompositwerkstoffes aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid demonstriert und damit der Einsatz der hergestellten Materialien in Li-Ionen-Akkumulatoren angedeutet.

Abstract

The reserves of Earth's fossil energy sources are not infinite and will run out in the foreseeable future. Hence, the shift to renewable energy is inevitable. The conversion of renewable energy, for example, to electrical energy does not always take place at the time when it is needed, so it is necessary to store the energy efficiently in order to use it as needed. As a result, energy storage and conversion are increasingly becoming the focus of research, and electrochemical approaches such as fuel cells, supercapacitors and Li-ion batteries are particularly promising. For the electrodes of these applications, materials are required which, inter alia, have an above-average chemical resistance, very good electrical conductivity and the largest possible surface area. Carbon materials and carbon nanocomposites meet these requirements and are therefore used in a wide variety of forms in the applications mentioned.

In this elaboration, polyvinylidene fluoride (PVDF) is used as the starting material for porous carbon materials and carbon nanocomposites that can be produced directly on a surface. The production method used here is based on a simple solvent-based coating or material preparation, PVDF is dissolved in N, N-dimethylformamide and, after addition of further desired substances (e. g. ammonium nitrate), porous polymer layers or materials can be produced. Pyrolysis of these materials at 550 °C leads to porous carbon materials. The carbon materials thus produced are enriched with fluorine and have smallest pores in the range of 2 to 8 nm, and the addition of ammonium nitrate extends the range to pores between 10 and 250 nm. Furthermore, the bulk material is modified with multi-walled carbon nanotubes to increase the conductivity and also the porosity. The materials produced in this way are predestined for supercapacitors, which is consolidated by electrochemical measurements. Further modification of the bulk material with platinum or silver opens up the application in other areas such as fuel cells and medical technology. In addition, in this work, a universal and simple method for surface modification with single-walled carbon nanotubes (SWCNT) and different nanoparticles such as platinum or Ni(OH)₂-nanoparticles is presented. The modification of the surface with SWCNT changes the water contact angle of the produced carbon materials or nanocomposites of 107 and 141 ° to ca. 21 and 67 °, respectively. Platinum nanoparticles enable the use of produced material in fuel cells and significantly increase the electrocatalytic effect through efficient use of materials. Ni(OH)₂-nanoparticles on the surface significantly increase the specific capacity when used in supercapacitors. Finally, by the addition of lithium nitrate to the starting solution, the preparation of a composite material of carbon, fluorine and lithium fluoride is demonstrated and thus the use of the produced materials in Li-ion batteries is indicated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Materialien und Anwendungen	4
2.1.1	Polyvinylidenfluorid (PVDF)	4
2.1.2	Ammoniumnitrat	5
2.1.3	N,N-Dimethylformamid	6
2.1.4	Kohlenstoff	6
2.1.5	Nanokomposite	10
2.1.6	Superkondensator	11
2.1.7	Brennstoffzelle	15
2.2	Herstellungsmethoden	16
2.2.1	Lösungsmittel-basierte Beschichtung	16
2.2.2	Pyrolyse	17
2.2.3	Physikalische Gasphasenabscheidung	18
2.3	Charakterisierungsmethoden	19
2.3.1	Elektronenmikroskopie	20
2.3.2	Röntgendiffraktometrie	22
2.3.3	Raman-Spektroskopie	23
2.3.4	ATR-FTIR-Spektroskopie	25
2.3.5	Messung des Benetzungswinkels	26
2.3.6	Rasterkraftmikroskopie	27
2.3.7	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie	28
2.3.8	Elektrochemische Messungen	29
2.4	Literaturverzeichnis	38
3	Herstellungsprozess	43
3.1	Vorbereitung der Substrate	44
3.2	Herstellung der Beschichtungslösung	44
3.3	Materialherstellung bzw. Beschichtung der Substrate	46
3.4	Thermische Vorbehandlung	46
3.5	Pyrolyse	47
3.6	SWCNT-Modifizierung	48
3.7	Modifizierung der Oberfläche mit Nanopartikeln	48
3.8	Vorbereitungen für weitere Untersuchungen	49

4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Erste kohlenstoffbasierte Schichten	50
4.1.1	Novel approach to the processing of meso- macroporous thin films of graphite and <i>in situ</i> graphite-noble metal nanocomposites	50
4.1.2	Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.1.1	57
4.2	Neue Methode für die Modifizierung der Oberfläche	61
4.2.1	Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications	61
4.2.2	Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.2.1	67
4.3	Modifizierung des Grundmaterials mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, veröffentlicht als „Supported porous carbon and carbon-CNT nanocomposites for supercapacitor applications“	70
4.4	Erweiterte Studie zu der Modifizierung des Grundmaterials mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und zu der Modifizierung der Oberfläche mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Nanopartikeln	78
4.4.1	Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications	78
4.4.2	Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.4.1	91
4.5	Kompositwerkstoff bestehend aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid, veröffentlicht als „ <i>In situ</i> processing of fluorinated carbon-Lithium fluoride nanocomposites“	93
5	Fazit und Ausblick	101
	Abbildungsverzeichnis	104
	Tabellenverzeichnis	105
	Danksagung	106
	Eidesstattliche Erklärung	107

1 Einleitung und Motivation

Die Erforschung von Materialien bzw. Werkstoffen ist die Grundlage des Fortschritts, ganze Epochen der Menschheitsgeschichte wurden nach den eingesetzten Werkstoffen benannt. Die Entdeckung neuer Werkstoffe hat die Menschen dazu befähigt bessere Werkzeuge herzustellen und damit besser zu überleben. Neue oder einfachere Herstellungsmethoden eröffnen oft ungeahnte Möglichkeiten und können den Einsatz in innovativen Anwendungen erlauben. Die genaue Charakterisierung der Werkstoffe sowie die Analyse der geforderten Materialeigenschaften in einer Anwendung können dazu genutzt werden, um gezielt für eine Anwendung die optimalen Werkstoffe herzustellen. Durch den Einsatz von Verbundwerkstoffen und Nanokompositen können Materialien und deren Eigenschaften effizienter genutzt werden, damit kann zum Beispiel die erforderliche Menge an seltenen und/oder stark nachgefragten Materialien wie Kupfer, Gold oder Platin deutlich reduziert werden.

Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoffverbundmaterialien sind enorm wichtig für viele technische Anwendungen (z. B. Kohlenstofffasern in Faserverbundwerkstoffen, Elektrodenmaterial in der Energiespeicherung und -umwandlung, Schneidstoff in der Fertigung, Beschichtung von Werkzeugen, elektrische Leiter oder Isolatoren in der Elektronik usw.). Auf dem Element Kohlenstoff basiert die organische Chemie und die gesamte lebende Materie. Kohlenstoff kann sowohl in geordneten Strukturen als auch amorph bzw. in einer turbostratischen (gegeneinander verdrehten und verschobenen) Anordnung der Graphenlagen vorkommen, dieses führt zu zahlreichen Formen und Modifikationen (wie Graphit, Diamant, Graphen, Fullerene, Nanoröhren, Kohlenstoffzwiebeln, Nanodiamant und Diamantfilme), und ist gleichzeitig in der Lage sehr viele chemische Bindungen mit anderen Elementen einzugehen, was wiederum zu unterschiedlichsten organisch-anorganischen Werkstoffen und Kompositen führt. Die chemische Beständigkeit gegen viele Substanzen in Verbindung mit der guten elektrischen Leitfähigkeit (außer Diamant-ähnlicher Strukturen) macht Kohlenstoffmaterialien besonders attraktiv für elektrochemische Anwendungen (z. B. in der Energiespeicherung bzw. -umwandlung). Poröse Materialien bzw. allgemein eine vergrößerte Oberfläche und die Kontrolle über die Beschaffenheit der Oberfläche und somit über die Wechselwirkung zu der Umgebung sind für viele Anwendungen außerordentlich wichtig. Bei hydrophilen Materialien mit einer vergrößerten Oberfläche wird beispielhaft durch die vollständige Benetzung bei Benutzung eines wässrigen Elektrolyten und durch eine größere Doppelschicht nach Helmholtz ein höherer Wert der spezifischen Kapazität bei einer Anwendung in Superkondensatoren erwartet. Weitere gezielte Modifizierung der Oberfläche mit Nanopartikeln kann die Eigenschaften der jeweiligen Materialien nochmals um ein vielfaches verbessern und gleichzeitig den Anteil an seltenen Materialien durch effizientere Nutzung verringern. Weiterhin ist die Porosität bzw. der Benetzungswinkel einer Oberfläche für alle Arten von Beschichtungen essentiell und kann in Verbindung mit

einer hohen Temperatur, Druck sowie Wasser zu unterschiedlichen Effekten (z. B. Lotus-Effekt, Dampffilm basierend auf dem Leidenfrost-Effekt, Bildung von Radikalen, Kavitation) führen. Die auftretenden Effekte können wiederum direkt in Anwendungen (z. B. wasserabweisende Kleidung), bei Herstellungsprozessen oder durch den Einsatz anderer Werkstoffe bzw. durch die Reduzierung der eingesetzten Materialien ausgenutzt werden.

Das Erneuerbare-Energien-Gesetz setzt vehement auf den Ausbau der „grünen“ Energien und forciert damit die Energiewende in Deutschland. Bis zum Jahr 2035 sollen bis zu 60 % des verbrauchten Stromes aus den erneuerbaren Energien stammen. Zudem fördern immer mehr Länder verstärkt die Entwicklung der Elektromobilität. Die Umwandlung der erneuerbaren Energien wie z. B. Wind- und Solarenergie zur elektrischen Energie findet nicht immer zu dem Zeitpunkt statt, zu dem diese auch benötigt wird, daher muss die Energie zwangsweise effizient zwischengespeichert werden, um sie bei Bedarf und/oder „Flaute“ nutzen zu können. Damit rückt die Energiespeicherung und -umwandlung immer mehr in den Mittelpunkt der Forschung, dabei sind elektrochemische Ansätze (z. B. Brennstoffzelle, Superkondensator, Li-Ionen-Akkumulator) besonders vielversprechend. Superkondensatoren können in unterschiedlichsten Arten auftretende Energieverbrauch- und Energieerzeugung- bzw. Energieumwandlung-Lastspitzen auffangen, Brennstoffzellen können effizient in einem Brennstoff chemisch gebundene Energie direkt zur elektrischen Energie umwandeln und Li-Ionen-Akkumulatoren ermöglichen Energiespeicherung mit einer hohen Energiedichte auf kleinstem Volumen. Für die Elektroden dieser Anwendungen werden Materialien benötigt, die unter anderem eine gewisse chemische Beständigkeit, sehr gute elektrische Leitfähigkeit und eine möglichst große Oberfläche aufweisen, daher werden hier Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoffverbundmaterialien sehr gern eingesetzt. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Herstellung, Charakterisierung und Anwendung poröser Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokomposite vorangetrieben. Polyvinylidenfluorid (PVDF) wird oft als Bindemittel für unterschiedliche Materialien der Elektroden von Superkondensatoren, Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder Brennstoffzellen eingesetzt, dabei wird der Verlust an aktiver Oberfläche sowie Leitfähigkeit in Kauf genommen. Bei dieser Ausarbeitung wird PVDF als Ausgangsmaterial für Kohlenstoffmaterialien genutzt, die direkt auf einer Oberfläche erzeugt werden können und somit kein weiteres Bindemittel benötigen. Die hier eingesetzte Herstellungsmethode basiert auf einer einfachen Lösungsmittelbasierten Beschichtung bzw. Herstellung, PVDF wird in N,N-Dimethylformamid gelöst und nach Zugabe weiterer gewünschten Substanzen (z. B. Ammoniumnitrat) können poröse Polymerschichten oder -materialien erzeugt werden, Pyrolyse dieser Materialien bei 550 °C führt zu porösen Kohlenstoffmaterialien. Die Pyrolyse von PVDF liefert mit Fluor angereicherte und mit kleinsten Poren im Bereich von 2 bis 8 nm übersehene Kohlenstoffmaterialien, der Zusatz von Fluor steigert die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffmaterialien um ein vielfaches und die Vorteile einer vergrößerten Oberfläche durch Porosität wurden bereits aufgezeigt.

Die Porosität der erzeugten Materialien wird zusätzlich durch Zugabe von Nitraten vergrößert. Weiterhin wird das Grundmaterial mit mehrwandigen Nanoröhren modifiziert, um die Leitfähigkeit und auch die Porosität zu erhöhen. Die auf diese Weise erzeugten Werkstoffe sind prädestiniert für Superkondensatoren, dieses wird durch elektrochemische Messungen konsolidiert. Weitere Modifizierung des Grundmaterials mit Platin oder Silber eröffnen den Einsatz in anderen Anwendungsbereichen wie Brennstoffzellen und Medizintechnik. Außerdem wird bei dieser Ausarbeitung eine universelle und einfache Methode zur Oberflächenmodifizierung mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und unterschiedlichen Nanopartikeln wie Platin- oder Ni(OH)₂-Nanopartikeln vorgestellt. Die Modifizierung der Oberfläche mit SWCNT ändert den Wasserkontaktwinkel der hergestellten Kohlenstoffmaterialien bzw. Nanokomposite von 107 bzw. 141 ° zu ca. 21 bzw. 67 °. Platin-Nanopartikel ermöglichen den Einsatz in Brennstoffzellen und erhöhen durch effiziente Materialnutzung die elektrokatalytische Wirkung beträchtlich. Ni(OH)₂-Nanopartikel auf der Oberfläche steigern die spezifische Kapazität bei einer Anwendung in Superkondensatoren nochmal beachtlich. Zum Schluss wird durch den Zusatz von Lithiumnitrat zu der Ausgangslösung die Herstellung eines Kompositwerkstoffes aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid demonstriert und damit der Einsatz der hergestellten Materialien in Li-Ionen-Akkumulatoren angedeutet.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen zu den wichtigsten Materialien, Anwendungen, Herstellungsmethoden und den zahlreichen eingesetzten Charakterisierungsmethoden dargelegt. Darauf folgt die Beschreibung des Herstellungsvorganges. Die Ergebnisse und die Diskussion dieser werden in Form eigener Veröffentlichungen präsentiert. Abschließend wird die gesamte Arbeit zusammenfassend bewertet und ein Ausblick angeboten. Die hier kumulativ vorgebrachten Publikationen:

- M. Es-Souni, **D. Schopf**, C.-H. Solterbeck, M. Dietze, Novel approach to the processing of meso- macroporous thin films of graphite and *in situ* graphite-noble metal nanocomposites, **RSC Adv.** 4 (2014) 17748-17752.
- M. Es-Souni and **D. Schopf**, Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications, **Chem. Commun.** 51 (2015) 13650-13653.
- **D. Schopf**, M. Es-Souni, Supported porous carbon and carbon-CNT nanocomposites for supercapacitor applications, **Appl. Phys. A** 122:203 (2016).
- **D. Schopf**, M. Es-Souni, Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications, **Carbon** 115 (2017) 449-459.
- **D. Schopf**, U. G. Nielsen, M. Es-Souni, *In situ* processing of fluorinated carbon—Lithium fluoride nanocomposites, **Mater. Des.** 158 (2018) 106-112.

2 Theoretische Grundlagen

Die Wichtigkeit der Erforschung von Materialien bzw. Werkstoffen und deren Herstellung für den Fortschritt wurde schon in der Einleitung erwähnt. In diesem Kapitel werden die für diese Ausarbeitung wichtigsten Materialien sowie Anwendungen vorgestellt. Weiterhin werden die Grundlagen der eingesetzten Herstellungsmethoden und zusätzlich der zahlreichen Charakterisierungsmethoden dargelegt.

2.1 Materialien und Anwendungen

Im Folgenden werden Polyvinylidenfluorid, Ammoniumnitrat, N,N-Dimethylformamid sowie das Element Kohlenstoff und dessen Formen wie Graphit, Diamant und weitere Modifikationen beschrieben. Darüber hinaus werden Nanokomposite, Superkondensatoren und Brennstoffzellen erläutert.

2.1.1 Polyvinylidenfluorid (PVDF)

Polyvinylidenfluorid oder auch Polyvinylidendifluorid (PVDF) ist ein thermoplastischer Fluorkunststoff und wurde zuerst unter dem Handelsnamen Kynar verkauft (weitere Handelsnamen: Chemfluor, Dyflor, Forafon u. v. m.). Die Makromoleküle des teilkristallinen Polymers bestehen vor allem aus einer Abfolge des Monomeres $[-\text{CH}_2-\text{CF}_2-]_n$. Dieses Monomer kann aus Fluorwasserstoff und Trichlorethan mit Hilfe von Katalysatoren wie z. B. Zink hergestellt werden. Wie alle Fluoropolymere zeichnet sich PVDF durch hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit aus, zusätzlich sind die besseren mechanischen Eigenschaften (z. B. Verschleißfestigkeit, Kriechfestigkeit und weitere Festigkeitskennwerte) im Vergleich zu anderen Fluoropolymeren hervorzuheben. PVDF enthält ca. 59,3 % Fluor-Massenanteile, 37,5 % Kohlenstoff-Massenanteile sowie 3,2 % Wasserstoff-Massenanteile, ist zwischen -60 und bis zu $+150$ °C thermisch stabil und kann sogar kurzzeitig Temperaturen über 300 °C überstehen. [1, 2] Weitere Eigenschaften sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst, dabei ist zu beachten, dass der Kristallinitätsgrad und damit die Eigenschaften des Materials stark von der Herstellungstemperatur bzw. der thermischen Behandlung abhängen, z. B. führen höhere Behandlungstemperaturen zu einem höheren Kristallinitätsgrad und damit zu höheren Festigkeiten. [1, 3–5] PVDF wird oft als Bindematerial bzw. -mittel für unterschiedliche Materialien der Elektroden von Superkondensatoren, Lithium-Ionen-Akkumulatoren oder Brennstoffzellen eingesetzt. Entsprechend der hohen Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit werden Rohre, Dichtungen, Membranen oder ganze Bauteile aus PVDF gefertigt, dank seiner besonderen piezo- und ferroelektrischen Eigenschaften wird PVDF auch in der Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik eingesetzt. [1, 6, 7] Bei der Pyrolyse von PVDF unter Stickstoffatmosphäre bleiben bis zu 35 Gew.-% an Pyrolyseruß übrig, im Vergleich dazu liefert Polyethylenterephthalat (PET) 9 bis 15 Gew.-% und Polytetrafluorethylen (PTFE)

über 50 Gew.-% Pyrolyseruß. [8, 9] Der Pyrolyseruß des Polyvinylidenfluorides besteht überwiegend aus Kohlenstoff und enthält zusätzlich bis zu 8 Gew.-% Fluor sowie verschwindend geringe Anteile an Wasserstoff. PVDF ist damit prädestiniert, um als Ausgangsmaterial für Kohlenstoffmaterialien zu fungieren, denn zum einen kann dieses Polymer sehr gut in mehreren Lösungsmitteln (z. B. in N,N-Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon, NMP) gelöst werden und zum anderen bleiben nach der Pyrolyse bis zu 35 Gew.-% an Pyrolyseruß, der zusätzlich mit Fluor angereichert ist, übrig. Im Vergleich dazu kann PTFE zwar auch Fluor angereicherte Materialien liefern, kann jedoch nur durch sehr aggressive Medien gelöst werden und ist damit sehr umständlich in der Fertigung. Andere Polymere liefern zum Teil weit geringere prozentuale Anteile an Pyrolyseresten und beinhalten kein Fluor, doch gerade der Zusatz von 5 bis 18 Gew.-% an Fluor steigert die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffmaterialien um ein vielfaches, vergleiche [10]. Weiterhin entstehen bei der Pyrolyse des PVDF kleinste Poren im Bereich von 2 bis 5 nm auf der Oberfläche des erzeugten Kohlenstoffmaterials auch ohne Zufügen von weiteren Substanzen wie Ammoniumnitrat (siehe die in dieser Ausarbeitung dargestellten Veröffentlichungen im Kapitel 4), dieses führt zu einer größeren spezifischen Oberfläche und damit zu besseren elektrochemischen Eigenschaften.

Brechungsindex	1,42
Dichte	1,76 g cm ⁻³ (1760 kg m ⁻³)
Relative Permittivität (1 MHz)	6,43
Durchschlagfestigkeit	22-50,4 MV m ⁻¹
Spezifischer Widerstand	10 ¹⁴ -10 ¹⁵ Ω cm
Elastizitätsmodul	1-3 GPa (1000-3000 N mm ⁻²)
Streckgrenze	20-57 MPa
Zugfestigkeit	5-25 MPa
Bruchdehnung	50-300 %
Härte (Rockwell)	R77-83
Glasübergangstemperatur	-40 °C
Kristallisationstemperatur	140 °C
Schmelztemperatur	171 °C

Tabelle 2.1: Ausgewählte Eigenschaften des Polyvinylidenfluorides, nach [1, 2]

2.1.2 Ammoniumnitrat

Ammoniumnitrat (AN, NH₄NO₃) ist ein anorganisches farbloses Salz bestehend aus dem Kation NH₄⁺ und dem Anion NO₃⁻ und ist wie die meisten Salze hygroskopisch sowie sehr gut im Wasser löslich. Ammoniumnitrat ändert seine Kristallstruktur bei den Umwandlungstemperaturen von 125,2 °C, 84,2 °C, 32,3 °C und -16,9 °C und kann in Form eines kubischen, tetragonalen oder orthorhombischen Kristallsystems vorliegen. Kritisch (z. B. für die Lagerung) ist dabei die Umwandlung bei 32,3 °C aus tieferen Temperaturen, denn hierbei ändern sich die Eigenschaften wie die Wasseraufnahme entscheidend. Weitere Eigenschaften werden in der Tabelle 2.2 dargestellt. Ammoniumnitrat kann auf unterschiedlichen Wegen gewonnen werden,

z. B. durch das Erhitzen einer Lösung aus Ammoniumsulfat und anderen Nitraten (z. B. Natriumnitrat) gelöst in Alkohol oder durch die Neutralisation des Ammoniaks mit Salpetersäure. Ammoniumnitrat wird vor allem in der Herstellung von Düngemittel als Stickstofflieferant eingesetzt, in Verbindung mit Aluminiumpulver, Dieselöl oder Alkohol können Sprengstoffe, Feuerwerkskörper und Treibmittel hergestellt werden. Bei langsamer Erhitzung über 169,6 °C zersetzt sich Ammoniumnitrat zu Wasser und Lachgas, über 300 °C kann ein explosionsartiger Zerfall erfolgen. Eine Initialzündung führt zu einer starken Explosion und dem sofortigen Zerfall des Feststoffes in die gasförmigen Produkte H₂O, N₂ und O₂. [2, 11–15] Bei dieser Ausarbeitung wird Ammoniumnitrat zur Erzeugung der Porosität bei den Polymerschichten eingesetzt, dazu wird eine Reaktion des Ammoniumnitrates und des Lösungsmittels genutzt, bei der Gase entstehen, die wiederum beim Austreten die Poren erzeugen, vergleiche [14, 16].

Dichte	1725 kg m ⁻³
Stickstoffgehalt	35 Gew.-%
Max. Löslichkeit im Wasser	79 Gew.-%
Schmelztemperatur	169,6 °C
Detonationsgeschwindigkeit	2700 m s ⁻¹
Freigesetzte spezifische Energie	2,63 MJ kg ⁻¹

Tabelle 2.2: Ausgewählte Eigenschaften des Ammoniumnitrates, nach [2]

2.1.3 N,N-Dimethylformamid

N,N-Dimethylformamid (DMF, C₃H₇NO) ist ein organisches, polares und aprotisches Lösungsmittel. Der Schmelzpunkt liegt bei -61 °C und der Siedepunkt bei 153 °C, die Dichte beträgt 950 kg m⁻³. Die Herstellung des N,N-Dimethylformamides kann zum Beispiel aus einer Lösung bestehend aus Natriumformiat und Dimethylammoniumchlorid erfolgen oder direkt aus Dimethylamin und Ameisensäure. N,N-Dimethylformamid wird hauptsächlich als Lösungsmittel bei der Herstellung von Polymeren eingesetzt, z. B. Fasern aus Polyacrylnitril (PAN). [2, 13, 17] Bei dieser Ausarbeitung wird N,N-Dimethylformamid als Lösungsmittel genutzt, da mit diesem Lösungsmittel die besten Ergebnisse erreicht werden und weil es vor allem nicht nur PVDF sondern auch die hier eingesetzten Nitrate sehr gut lösen kann.

2.1.4 Kohlenstoff

Wie bereits eingangs erwähnt, basiert auf dem Element Kohlenstoff die organische Chemie und die gesamte lebende Materie. Kohlenstoff kann sowohl in geordneten Strukturen als auch amorph bzw. in einer turbostratischen Anordnung vorkommen. Kohlenstoff und seine zahlreichen Modifikationen (z. B. Graphit und Diamant) sind enorm wichtig für viele technische Anwendungen (aktuelle Forschung: Energiespeicherung bzw. -umwandlung). Dieses Element hat sechs Elektronen, davon vier Valenzelektronen, kann ein bis vier Bindungspartner aufweisen und bildet daher viele chemische Bindungen mit anderen Elementen. Nach dem

Hybridisierungsmodell kann Kohlenstoff sp -, sp^2 - und sp^3 -Hybridorbitale aufweisen, siehe Abbildung 2.1. Hybridorbitale entstehen durch lineare Überlagerung von Wellenfunktionen der Atomorbitale (z. B. s - und p -Orbital). Abhängig von der Hybridisierung entstehen unterschiedliche Strukturen, sp -Hybridisierung führt zu linearen Ketten, sp^2 -Hybridisierung zu Flächen und sp^3 -Hybridisierung zu tetraedrisch angeordneten dreidimensionalen Strukturen. [18, 19] Die Pyrolyse der Ausgangsstoffe dieser Ausarbeitung führt im einfachsten Fall (PVDF und AN in DMF) zu Kohlenstoffmaterialien mit einem hohen Anteil an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff, die in einer turbostratischen (gegeneinander verdrehten und verschobenen) Anordnung der Graphenlagen vorliegen. Zwecks Vergleichsmöglichkeiten werden im Folgenden die Kohlenstoffformen Graphit, Diamant und einige andere Kohlenstoffformen wie Fullerene, Nanoröhren, Kohlenstoffzweibeln, Nanodiamant und Diamantfilme komprimiert beschrieben.

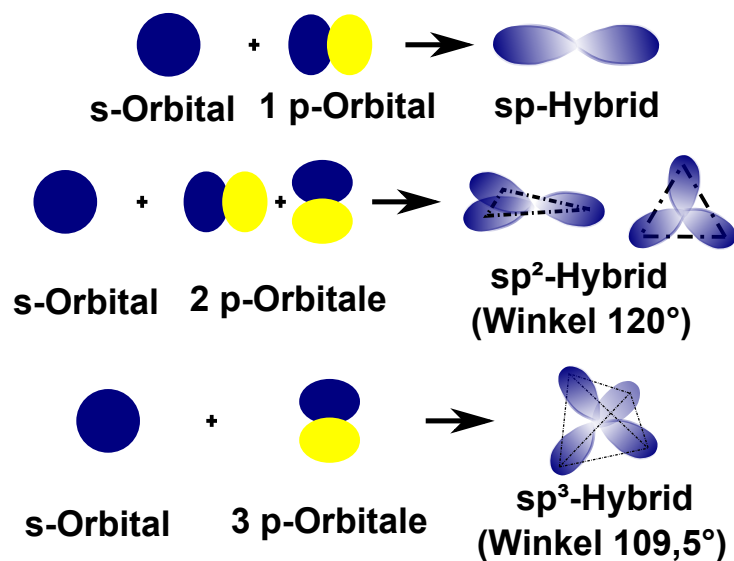


Abbildung 2.1: Hybridorbitale des Kohlenstoffes, nach [15, 18, 20]

Graphit

Graphit ist eine natürliche und die thermodynamisch stabilste (bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck) Erscheinungsform des Kohlenstoffes, wird aber auch vermehrt synthetisch hergestellt, da die geförderten Mengen den Bedarf nicht decken können. Ausgangsstoffe für die synthetische Herstellung sind kohlenstoffhaltige Materialien wie Kohle und Erdöl, aber auch Kunststoffe. Diese Materialien werden unter hohen Temperaturen (bis zu 3000 °C) zersetzt und bilden dadurch Graphit aus. Abhängig von den Ausgangsmaterialien und der Herstellungsmethode entstehen unterschiedliche Graphitmaterialien, z. B. Ruß, Aktivkohle und Kohlenstofffaser. Graphit liegt in der sp^2 -Hybridisierung vor, d. h. jedes Kohlenstoffatom ist in der Ebene an drei weitere Kohlenstoffatome kovalent gebunden, und die Struktur des Graphits baut sich durch eine Abfolge verschiedener Schichten (Graphenlagen) auf, die alle aus Sechsringen bestehen. Das vierte Valenzelektron ist unter anderem für die Van-der-Waals-Bindung der einzelnen Graphenlagen zuständig. Im Allgemeinen werden zwei Modifikationen

des Graphits unterschieden: hexagonaler α -Graphit und rhomboedrischer β -Graphit. Der Unterschied besteht in der Schichtabfolge, siehe auch Abbildung 2.2. α -Graphit ist thermodynamisch stabiler als β -Graphit und kann durch Hitzeeinwirkung aus dem β -Graphit erzeugt werden. Die einzelnen Graphenlagen haben isotrope Eigenschaften in der Ebene. Der Graphit selbst hat anisotrope Eigenschaften, da die übereinander geschichteten Graphenlagen nur durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Durch die Anisotropie ist zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit des Graphits in der Schichtebene der Graphenlagen gut, senkrecht dazu jedoch schlecht. Graphit ist chemikalien-beständig, reagiert also mit wenigen Chemikalien, und wird oft als Gleit- und Schmiermittel eingesetzt. Weitere Eigenschaften von Graphit und Diamant sind in der Tabelle 2.3 zusammengefasst. [18–20]

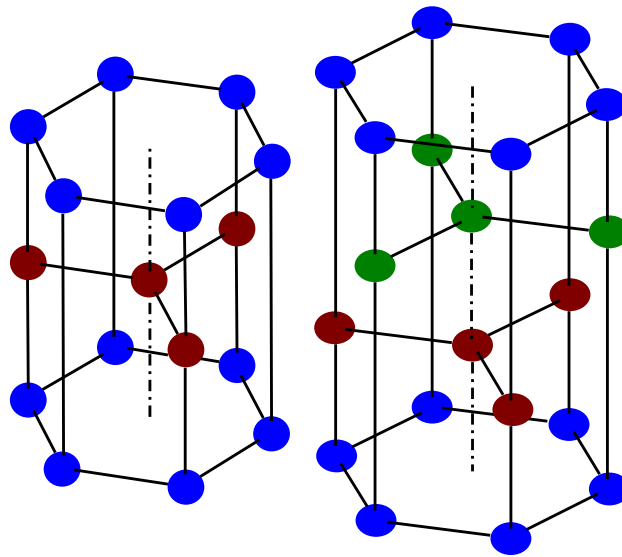


Abbildung 2.2: Schichtfolge des Graphits, links hexagonal und rechts rhomboedrisch, die Farben stellen die unterschiedlichen Schichten dar, nach [18]

Diamant

Der Diamant ist eine metastabile (bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck) Modifikation des Kohlenstoffes. Die natürlichen Diamanten sind durch eine Umwandlung aus anderen Kohlenstoffformen bei hohen Drücken und Temperaturen im Erdinneren entstanden und wurden durch Vulkanausbrüche an die Erdoberfläche transportiert. Diamant ist bei entsprechender Bearbeitung als Schmuck beliebt, ist aber auch von großer Bedeutung für die Industrie. Nur die Hälfte der natürlichen Diamanten eignet sich zur Schmuckherstellung, die restlichen werden in der Industrie eingesetzt, die Nachfrage in der Industrie ist jedoch viel höher. Die künstliche Herstellung ist erst seit 1953 möglich. Dazu wird Graphit durch Einwirkung von hohem Druck (mehrere GPa) und hoher Temperatur (ca. 1500 °C) unter Zugabe von Katalysatoren wie Eisen und Nickel zu Diamant umgewandelt. Die Kohlenstoffatome eines Diamanten sind sp^3 -hybridisiert und haben alle vier tetraedrisch angeordneten Nachbarn, sind also vollständig kovalent gebunden. Die Diamanten werden zum einen nach der Kristallform, kubisch oder

hexagonal (Lonsdaleit), zum anderen nach dem Stickstoffgehalt unterschieden. Die kubische Kristallform des Diamanten ist die häufigste und in der Abbildung 2.3 dargestellt. Diamant hat eine sehr hohe Härte (die höchste bekannte neben kubischem Bornitrid), hohe Verschleißfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit, und eine sehr geringe bis keine elektrische Leitfähigkeit, einige Eigenschaften sind vergleichend zu Graphit in der Tabelle 2.3 zusammengefasst. [18–20]

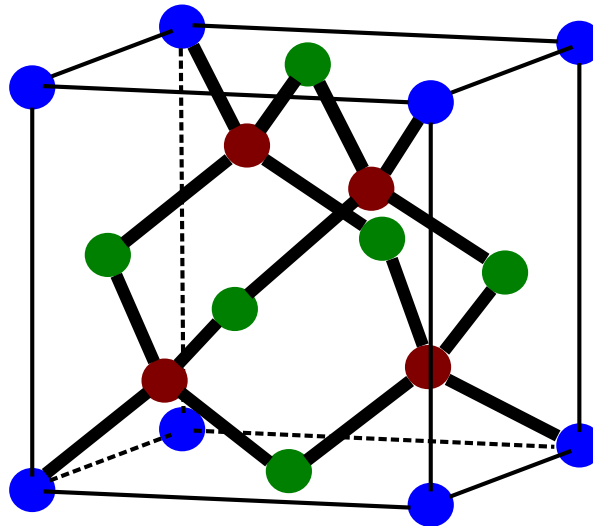


Abbildung 2.3: Elementarzelle des kubischen Diamanten, rote Atome befinden sich innerhalb der Zelle, grüne sind in den Flächenzentren und blaue an den Ecken der Zelle, nach [18, 19]

	Graphit	Diamant
Brechungsindex $n_{D(546\text{ nm})}$	2,15 \parallel ; 1,81 \perp	2,43
Dichte	2,266 (1,5-2,3) g cm^{-3}	3,514 g cm^{-3}
Spez. Wärmekapazität bei 25 °C	0,126 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	6,12 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit	bis zu 4,19 $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$	20 $\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-1}$
Verbrennungsenthalpie	393,5 kJ mol^{-1}	395,4 kJ mol^{-1}
Härte (Mohs)	1 \parallel ; 4,5 \perp	10 (10060 HV)
Spezifischer Widerstand	0,4-0,5 $\cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm} \parallel$; 0,2-1,0 $\Omega \text{ cm} \perp$	10^{14} - $10^{16} \Omega \text{ cm}$

Tabelle 2.3: Eigenschaften von Graphit und Diamant, nach [18]
(\parallel : parallel zu den Graphenlagen; \perp : senkrecht zu den Flächen)

Andere Kohlenstoffarten

Kohlenstoff ist in der Lage zahlreiche allotrope Formen bzw. Modifikationen zu bilden, zu diesen gehören unter anderem Fullereene, Graphen, Nanoröhren, Kohlenstoffzwiebeln, Nanodiamant und Diamantfilme. Diese Modifikationen bestehen aus sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Das Verhältnis von sp^2 - zu sp^3 -Kohlenstoff kann im Prinzip beliebig variieren. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sind jedoch von diesem Verhältnis abhängig, je mehr sp^3 -Kohlenstoff vorhanden ist, umso mehr diamantähnliche Eigenschaften haben diese Schichten. Bei Steigerung des sp^2 -Kohlenstoffes erlangen die Schichten mehr und mehr Eigenschaften des Graphits. Weiterhin kann die geometrische Anordnung des sp^2 - und

sp^3 -Kohlenstoffes die Eigenschaften stark verändern (vergleiche z. B. Graphen und einwandige Nanoröhren). Zusätzlich können alle Formen mit Fremdatomen dotiert werden. Fullerene sind käfigartige Strukturen. Im Idealfall sind es hohle Kugeln bestehend aus 60 Kohlenstoffatomen, die sich zu 20 Sechsringen und 12 Fünfringen angeordnet haben. Ein solches Molekül wird mit C_{60} bezeichnet. Bei rein kristalliner Form und ohne Fremdatomen wirken Materialien aus Fullerenen als elektrische Isolatoren. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (im Englischen: single-walled carbon nanotubes, SWCNT) sind einzelne Graphenlagen zusammengerollt zu einer Röhre mit einem Durchmesser im Nanometerbereich, an den Enden der Röhre kann sich jeweils eine halbe Fullerene befinden oder die Röhre ist offen. Die verschiedenen Möglichkeiten der Vorgehensweise beim Aufrollen einer Graphenlage führen zu unterschiedlichen Kohlenstoff-Nanoröhren, die je nach Aufrollrichtung z. B. sehr gute elektrische Leiter oder Halbleiter sind. Die einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren werden entsprechend der Aufroll- bzw. Aufwickelrichtung und der damit verbundenen Unterschiede an den Enden einer offenen Röhre in Zickzack-, Armchair- und chirale Nanoröhren eingeteilt, für genauere Einzelheiten siehe weiterführende Literatur, z. B. [18]. Mehrere konzentrisch angeordnete einwandige Nanoröhren werden als mehrwandige Nanoröhren (im Englischen: multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) bezeichnet. Im Allgemeinen sind Nanoröhren sehr fest und steif. Kohlenstoffzwiebeln sind mehrwandige Fullerene, die ineinander verschachtelt sind. Durch ihren Aufbau besitzen Kohlenstoffzwiebeln, Fullere, SWCNT und MWCNT oder einzelne Graphenlagen eine sehr große spezifische Oberfläche. Diese Eigenschaft ist zum Beispiel bei der Energiespeicherung und -umwandlung (Elektrodenmaterial für Superkondensatoren oder für die Katalyse) sehr wichtig. Nanodiamant und Diamantfilme haben, wie der Name bereits offenbart, eine Diamantstruktur, haben nur eine geringe Partikelgröße (bis zu 100 nm) und zeichnen sich durch eine hohe Härte aus, dadurch werden sie vor allem in der Beschichtung von Werkzeugen eingesetzt. Weitere Anwendungsmöglichkeiten sind in der Medizin, Biosensorik und elektronischen Bauteilen. [18–20]

2.1.5 Nanokomposite

Nanokomposite sind eine Art Verbundwerkstoffe und bestehen aus mehreren Phasen. Verbundwerkstoffe werden im Allgemeinen in partikelverstärkte und faserverstärkte Verbundwerkstoffe sowie in Strukturkomposite unterteilt. Zusätzlich können noch Durchdringungsverbundwerkstoffe aufgeführt werden, dabei werden poröse Strukturen mit einem anderen Material aufgefüllt. Strukturkomposite sind Schichtverbundwerkstoffe und Sandwich-Konstruktionen, d. h. es werden mehrere Lagen kombiniert. Bei partikelverstärkten und faserverstärkten Verbundwerkstoffen umgibt eine kontinuierliche Matrixphase eine oder mehrere disperse Phasen, jedoch kann die disperse Phase sich auch nur an der Oberfläche der Matrixphase befinden. Die Eigenschaften dieser Werkstoffe basieren auf den Eigenschaften der einzelnen Bestandteile nach dem Prinzip der kombinierten Wirkung. Abhängig von den Anteilen der einzelnen Phasen

und der Eigenschaft, Form, Größe, Verteilung und Orientierung der dispersen Phase werden die spezifischen Eigenschaften (z. B. elektrische, optische, mechanische, antibakterielle usw.) des gesamten Verbundes wie erforderlich verändert. Bei Nanokompositen sind die Füllstoffe (disperse Phase) sehr fein und homogen als Nanopartikel in und/oder auf dem Grundwerkstoff (Matrixphase) verteilt. Da die Nanofüllstoffe nur eine geringe Größe aufweisen und sehr fein verteilt sind, ist die Wechselwirkungsoberfläche sowohl zum Grundwerkstoff als auch zu der Werkstoffumgebung sehr groß. Durch den Einsatz von Nanokompositen können Materialien und deren Eigenschaften effizienter genutzt werden, damit kann zum Beispiel die erforderliche Menge an seltenen und/oder stark nachgefragten Materialien wie z. B. Kupfer, Gold oder Platin deutlich reduziert werden. [19, 21] Bei dieser Ausarbeitung werden zum einen Komposite aus geordneten und ungeordneten Kohlenstoffformen durch Pyrolyse von MWCNT-modifizierten PVDF-Schichten und zum anderen Nanokomposite bestehend aus Silber- oder Platin-Partikeln in einer Polymer- bzw. Kohlenstoffmatrixphase hergestellt. Weiterhin wird die Oberfläche der hergestellten Kohlenstoffmaterialien zusätzlich mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und Platin- oder Ni(OH)₂-Nanopartikeln modifiziert.

2.1.6 Superkondensator

Superkondensatoren bzw. elektrochemische Kondensatoren bestehen im einfachsten Fall aus zwei Elektroden in einem Elektrolyt und können sowohl die Doppelschicht nach Helmholtz (Doppelschichtkapazität) als auch schnelle reversible Redoxreaktionen nach den Faraday'schen Gesetzen (Pseudokapazität) an der Grenzfläche zwischen dem Elektrodenmaterial und dem Elektrolyt zur Energiespeicherung nutzen. Für eine leistungsstarke Speicherfähigkeit ist zum einen die Materialwahl und eine große Oberfläche der Elektroden wichtig, zum anderen ist auch der Elektrolyt und die Kombination aus diesem und dem Elektrodenmaterial ausschlaggebend. Den Eigenschaften entsprechend werden die Superkondensatoren zu den Kurzzeitspeichern zugeordnet und dabei zwischen Standardkondensatoren und Batterien eingeordnet. Einige Eigenschaften sind in der Tabelle 2.4 als Vergleich zwischen Batterien, Standardkondensatoren und Superkondensatoren dargestellt. [22–27]

	Batterie	Superkondensator	Standardkondensator
Energiedichte	20-120 Wh kg ⁻¹	2-5 Wh kg ⁻¹	sehr gering
Leistungsdichte	80-1300 W kg ⁻¹	1000-10000 W kg ⁻¹	
Ladezeit (100 %)	1-5 Stunden	1 Sekunde-2 Minuten	ca. 0,01-1 Sekunden
Lebensdauer (Zyklen)	600-2000	bis zu 10 ⁶	
Spannungsbereich	1,2-3,8 V	2-3 V	Einige kV

Tabelle 2.4: Eigenschaften von Batterien, Standard- und Superkondensatoren, nach [23, 28, 29]

Andere Bezeichnungen für Superkondensatoren sind: Supercaps, Ultracaps, Goldcaps usw. Verglichen mit Batterien können Superkondensatoren weniger Energie speichern, dafür aber

schnell und sehr oft (mehr als 500 000 und bis zu 10^6 Zyklen) be- und entladen werden. Weitere Vorteile sind relativ günstige Materialien (vor allem auf Kohlenstoff basierend) und hohe Leistungsdichten. Typische Anwendungsgebiete für Superkondensatoren liegen derzeit vor allem in der kurzzeitigen Energiezwischenlagerung in Kombination mit einem Akkumulator oder einer Brennstoffzelle, durch einen geschickten Aufbau können auftretende Spitzenleistungen abgefangen werden und z. B. die Bremsenergie von Fahrzeugen genutzt werden. [22–27] Zur Speicherung der elektrischen Energie werden bei den Superkondensatoren wie bereits erwähnt zwei unterschiedliche Prinzipien an der Grenzfläche zwischen dem Elektrodenmaterial der beiden Elektroden und dem Elektrolyt genutzt. Zum einen kann die Energiespeicherung elektrostatisch durch Ladungstrennung in Doppelschichten (nach Helmholtz) beim Anlegen einer Spannung erfolgen, siehe Abbildung 2.4. [25–27, 30]

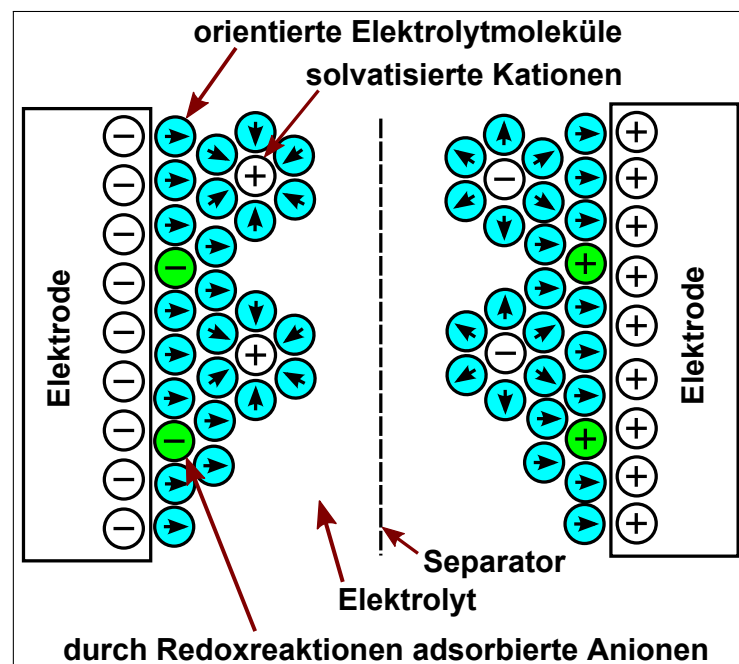


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Superkondensators mit Doppelschicht- und Pseudokapazität, nach [26, 27]

Dabei kann die Doppelschichtkapazität C ähnlich wie bei Standardplattenkondensatoren mit dem Abstand der beiden Platten d , der Elektrodenoberfläche A , der elektrischen Feldkonstante ε_0 und der relativen Permittivität ε_r in der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

Zum anderen werden chemische Reaktionen (schnelle reversible Redoxreaktionen) an der Elektrodenoberfläche nach den Faraday'schen Gesetzen eingesetzt, um die elektrische Energie elektrochemisch zu speichern, auch in der Abbildung 2.4 zu sehen. Dazu sind chemische an der Oberfläche des Elektrodenmaterials gebundene Gruppen, die diesen schnellen reversiblen

Redoxreaktionen unterworfen werden können, notwendig. Beim Anlegen einer Spannung bildet sich an den Kontaktflächen des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials eine dünne elektrische Doppelschicht aus Ionen in der Elektrode und aus Ionen mit entgegengesetzter Polarität im Elektrolyt. Bei Pseudokondensatoren bzw. Hybridkondensatoren findet zusätzlich Elektronentransfer (keine chemische Bindung) durch schnelle reversible Redoxreaktionen, die eine Pseudokapazität hervorrufen, statt. [25–27, 30]

Die Kapazität C der beiden Prinzipien kann durch die elektrische Ladung an den beiden Elektroden Q und der angelegten elektrischen Spannung U in der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (2.2)$$

Bei allen Superkondensatoren treten sowohl die Doppelschichtkapazität als auch die Pseudokapazität in der Regel zusammen auf, der jeweilige Beitrag zur Speicherung der Energie kann stark variieren. [25–27, 30] Die tatsächliche Bestimmung der spezifischen Kapazität eines Elektrodenmaterials erfolgt durch die zyklische Voltammetrie und/oder durch die galvanostatischen Lade- und Entladevorgänge, siehe Kapitel 2.3.8.

Die Einteilung der Superkondensatoren erfolgt anhand der Art der Energiespeicherung in drei Klassen [25, 27]:

1. Doppelschichtkondensatoren: Die Energiespeicherung erfolgt zum größten Teil durch Ladungstrennung in Doppelschichten.
2. Pseudokondensatoren: Die Energiespeicherung erfolgt zum größten Teil durch Faraday'sche Prozesse (reversible Redoxreaktionen).
3. Hybridkondensatoren: Hierbei werden sowohl die Doppelschicht nach Helmholtz als auch die chemische Reaktionen nach Faraday zur Energiespeicherung genutzt (entweder durch asymmetrischen Aufbau, also eine Elektrode mit hoher Doppelschichtkapazität und eine mit hoher Pseudokapazität, oder durch zwei gleiche Elektroden, die beide Kapazitäten, z. B. durch Nanokomposite, in hohem Maße aufweisen).

Die Bestandteile eines kommerziellen Superkondensators sind Elektrolyt, Separator, zwei Elektroden und die zugehörigen Stromableiter (Kollektoren), wobei die Stromableiter auch direkt mit dem Elektrodenmaterial beschichtet sein können bzw. das Elektrodenmaterial gleichzeitig auch der Stromableiter sein kann. Elektrolytlösungen sind elektrisch leitende Flüssigkeiten, die in Anionen und Kationen dissoziierte Substanzen gelöst enthalten. Dabei haben sich für die Superkondensatoren wässrige und organische Elektrolytlösungen durchgesetzt. Wässrige Elektrolytlösungen sind günstiger, weniger aufwendig in der Herstellung und haben eine höhere spezifische Leitfähigkeit als organische, können aber, um Sauerstoff- bzw. Wasser-

stoffentwicklung zu vermeiden, nur in einem niedrigen Spannungsbereich betrieben werden, was wiederum mit einer niedrigeren spezifischen Kapazität verbunden ist. Die eingesetzten organischen Elektrolytlösungen sind in der Regel Feuchtigkeits- und Sauerstoffempfindlich und haben daher höhere Ansprüche an die Fertigung. Die Wahl des Elektrolyten beeinflusst unter anderem den Spannungsbereich, das Temperaturverhalten und den Innenwiderstand des Superkondensators. Verschiedene Elektrolytlösungen und das gleiche Elektrodenmaterial können zu sehr unterschiedlichen Kapazitäten führen, daher ist immer die Kombination aus Elektrolyt und Elektrodenmaterial zu betrachten. Für eine lange Lebensdauer ist die chemische Beständigkeit des Elektrodenmaterials und aller anderen eingesetzten Werkstoffe von großer Bedeutung, denn die einzelnen Bestandteile des Superkondensators können durch den Elektrolyt angegriffen bzw. zerstört werden. Für das Elektrodenmaterial ist vor allem eine große Oberfläche und sehr gute elektrische Leitfähigkeit wichtig, auch die Stromableiter müssen sehr gut elektrisch leitend sein. Durch poröses Elektrodenmaterial kann die Kontaktfläche enorm vergrößert werden, jedoch ist dabei darauf zu achten, dass die Porengröße nicht kleiner ist als die Größe der Elektrolytionen (Bei wässrigen Lösungen sollte der mittlere Porendurchmesser $d > 2$ nm sein und bei organischen $d > 5$ nm sein). Verschiedene Kohlenstoffmaterialien (z. B. Aktivkohle) haben sich in den Doppelschichtkondensatoren bewährt und bei Pseudokondensatoren werden leitfähige Polymere oder Metalloxide von Übergangsmetallen eingesetzt. Der Separator wird zur Trennung der beiden Elektroden verwendet, um Kurzschlüssen vorzubeugen, muss jedoch durchlässig für die Elektrolytionen sein. Bei genügend großem Abstand zwischen den beiden Elektroden kann auf den Separator verzichtet werden, in der Abbildung 2.5 wird ein einfacher Aufbau eines Superkondensators dargestellt. [22, 25, 27]

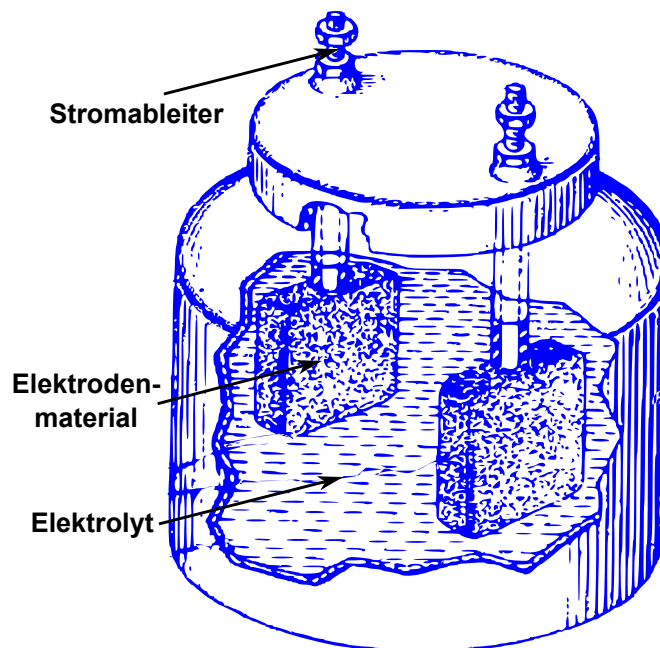


Abbildung 2.5: Einfacher Aufbau eines Superkondensators (ohne Separator), nach [27]

2.1.7 Brennstoffzelle

Jules Verne hat bereits im 19. Jahrhundert in seinem Roman „Die geheimnisvolle Insel“ die grobe Funktionsweise einer Brennstoffzelle beschrieben. Eine Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Stromerzeuger und wandelt in einem Brennstoff chemisch gebundene Energie direkt zu elektrischen Energie um, d. h. ohne Zwischenumwandlungen zu thermischen und mechanischen Energie. Eine Brennstoffzelle versorgt ähnlich wie Batterien oder Akkumulatoren einen elektrischen Verbraucher mit Energie (Strom), jedoch nutzt die Brennstoffzelle dazu die Energie eines Brennstoffes, welcher theoretisch in beliebigen Mengen zugeführt werden kann. Brennstoffzellen bestehen aus zwei Elektroden, wobei das Elektrodenmaterial mit Katalysatoren (z. B. Platin, Palladium) versehen ist, und einem ionenleitenden Elektrolyten oder einer ionenleitenden Elektrolytmembran. Brennstoffzellen können anhand der Einsatztemperatur in drei Klassen unterteilt werden:

- Niedertemperatur-Brennstoffzellen (10 - 80 °C)
- Brennstoffzellen im mittleren Temperaturbereich (120 - 200 °C)
- Hochtemperatur-Brennstoffzellen (650 - 1000 °C)

Im folgenden werden vor allem die Niedertemperatur-Brennstoffzellen betrachtet. Für die Energieumwandlung muss das Elektrodenmaterial der Anode mit einem oxidierbaren Brennstoff (z. B. Wasserstoff, Methan, Methanol, Ameisensäure) und das Elektrodenmaterial der Kathode mit einem reduzierbaren Medium (z. B. Luft bzw. Sauerstoff) versorgt werden, während die beiden Elektroden durch einen Elektrolyten oder eine Elektrolytmembran voneinander getrennt werden. Am Beispiel einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle erfolgt die Energieumwandlung folgendermaßen ab: Der Brennstoff oxidiert beim Kontakt mit dem Katalysator der Anode (Minuspol), die oxidierten Protonen des Wasserstoffes (H^+) gelangen durch den Elektrolyten oder die Elektrolytmembran zur Kathode (Pluspol) und die abgegebenen Elektronen fließen über einen äußeren Stromkreis zu der Kathode. An der Kathode reagiert der Sauerstoff mit den Elektronen und den Protonen des Wasserstoffes zu reinem Wasser. Der Elektronenfluss im äußeren Stromkreis kann zur Verrichtung elektrischer Arbeit genutzt werden. [26, 31, 32]

Die Elektroden der Brennstoffzellen bestehen in der Regel aus einem Katalysatormaterial, welches auf ein Trägermaterial mit einer möglichst großen Oberfläche und einer sehr guten elektrischen Leitfähigkeit aufgebracht wurde. Als Trägermaterialien werden hauptsächlich verschiedene Kohlenstoffmaterialien und Metalle eingesetzt und als Katalysatoren Platin und seine Legierungen sowie Palladium. Als Elektrolyt werden sowohl Laugen als auch Säuren eingesetzt, aber auch Keramiken und Polymermembranen. Die ionenleitende Elektrolytmembran und vor allem die Katalysatormaterialien haben den größten Anteil an den Kosten einer Brennstoffzelle, daher ist hier die effiziente Nutzung der eingesetzten Materialien z. B. durch

Nanokomposite besonders wichtig. [26, 31, 32] Die bei dieser Ausarbeitung hergestellten (unter anderem mit Platin oder Palladium angereicherten) Materialien werden für die Anwendung in einer Niedertemperatur-Brennstoffzelle mit dem Brennstoff Methanol mittels der zyklischen Voltammetrie und Strom-Zeitkurven eines potentiostatischen Pulses charakterisiert, siehe Kapitel 2.3.8 und Kapitel 4.

2.2 Herstellungsmethoden

Dieses Unterkapitel befasst sich mit den drei Herstellungsmethoden, die hauptsächlich für die Herstellung der hier vorgestellten Materialien eingesetzt wurden. Zwei dieser Methoden gehören zu den Verfahren der Beschichtungstechnik bzw. der Oberflächenmodifikation und für diese Verfahren ist die Vorbereitung bzw. die Vorbehandlung der Oberfläche (Reinigen, Schleifen, Ätzen usw.) der zu beschichtenden Substrate enorm wichtig, um maximale Adhäsion und/oder mechanische Verankerung oder auch Adsorption zu gewährleisten. Bei schlechter Vorbereitung kann die Beschichtung unter Umständen nur schlecht bzw. gar nicht haften. Der Aufwand und die Art der Vorbereitung sind zum Teil von der Zusammensetzung und dem Herstellungsprozess des Materials (z. B. Umformen, Gießen), den darauf folgenden Bearbeitungsprozessen und der Größe der Substrate abhängig. Bei der Fertigung metallischer Materialien wird deren Oberfläche mit unterschiedlichen Substanzen wie Kühl-, Gleit- und Schmiermittel verunreinigt und zur weiteren Konservierung werden die Materialien oft zusätzlich eingefettet bzw. mit einer klebenden Schutzfolie versehen, deshalb ist eine gute Vorbehandlung der Substrate für eine definierte Oberfläche mit reproduzierbaren Eigenschaften für alle Arten von Beschichtungen wichtig. [33]

2.2.1 Lösungsmittel-basierte Beschichtung

Die lösungsmittel-basierte Beschichtung wird bei dieser Ausarbeitung als eine Beschichtungstechnik verstanden, bei der eine Lösung bestehend aus einem Lösungsmittel (N,N-Dimethylformamid oder im einfachsten Fall Wasser) und einem oder mehreren darin gelösten oder dispergierten Stoffen (z. B. Polymere, SWCNT, MWCNT und Salze) zum Beschichten genutzt wird. Das Lösen bzw. Dispergieren der benötigten Stoffe im Lösungsmittel kann unter Umständen durchgehendes Rühren der Lösung, eine erhöhte Temperatur während des Lösens oder auch eine Ultraschallbehandlung erfordern. Beim Lösen bzw. Dispergieren von mehreren Stoffen im Lösungsmittel erfolgt das Lösen nacheinander. Die tatsächliche Beschichtung mit der hergestellten Lösung kann mittels Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung (Dip-Coating), Sprühbeschichtung, Gießen in Formen oder auch mittels eines neuen Verfahrens, welches auf der milden Kavitation in Kombination mit Hochtemperatur-Wasser-Effekten basiert (vergleiche [34, 35] und siehe Kapitel 3.6 sowie 3.7), erfolgen. Auch die Beschichtung kann sequenziell ablaufen, d. h. es werden mehrere Schichten aufgetragen oder verschiedene Lösungen nachein-

ander benutzt. Das Lösungsmittel entweicht nach dem Beschichten oder bereits während des Beschichtungsvorganges. Die Eigenschaften der Beschichtung (Schichtdicke bzw. Partikelgröße und -verteilung, Oberflächenbeschaffenheit, chemische Materialzusammensetzung usw.) können durch die Wahl des Lösungsmittels und der darin enthaltenen Stoffe sowie durch Anpassen der zahlreichen Beschichtungsparameter (z. B. liefert eine höhere Geschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung mit Polymerlösungen dickere Schichten) gesteuert werden. Weiterhin ist bei der lösungsmittel-basierten Beschichtung das Benetzungsverhalten des Lösungsmittels bzw. der hergestellten Lösung auf der Substratoberfläche zu berücksichtigen. Der Einteilung der Fertigungsverfahren (DIN 8580) nach gehört die hier eingesetzte lösungsmittel-basierte Beschichtung sowohl zu der Gruppe Beschichten als auch zu Urformen, Fügen und Stoffeigenschaften ändern. Als gemeinsamer Nenner wird hierbei der Zusammenhalt vermehrt, im Falle des Gießens in Formen sogar Zusammenhalt geschaffen. [21, 33]

2.2.2 Pyrolyse

Pyrolyse ist ein thermisches Verfahren, bei dem höhermolekulare Stoffe unter Sauerstoffausschluss und bei hohen Temperaturen (200 bis 3000 °C) thermisch bzw. thermo-chemisch in kleinere Molekülbruchstücke zersetzt werden. Bei der Pyrolyse werden die Ausgangsstoffe zu festen, flüssigen und gasförmigen Komponenten zerlegt. Das Entweichen der Flüssigkeiten und Gase wie Wasserdampf, Wasserstoff, Methan und andere Gase (abhängig von dem Ausgangsstoff) führt zu einer Volumenverkleinerung (Schwindung) der gewonnenen Feststoffe und zum anderen zu porösen Strukturen, die je nach Anwendung gewünscht sein können. Die festen Pyrolyserückstände (auch als Pyrolyseruß bezeichnet) sind sehr kohlenstoffreich und können je nach Ausgangsstoff weitere chemische Elemente enthalten. Die Ausgangsstoffe sind in der Regel organische Verbindungen und können natürlicher (z. B. Holz, Kohle, Erdöl, Biomasse) und künstlicher bzw. synthetischer (Polymere) Herkunft sein. [18, 36–38] Im folgenden wird die Pyrolyse von Polymeren behandelt. Die Pyrolyse von Polymeren liefert je nach Polymer 1,5 Gew.-% (Polyamide, PA), 9 bis 15 Gew.-% (Polyethylenterephthalat, PET), 10 bis 20 Gew.-% (Polycarbonate, PC), 16,5 Gew.-% (Polyvinylchlorid, PVC), 35 Gew.-% (Polyvinylidenfluorid, PVDF), 45 Gew.-% (Polysulfon, PSU), über 50 Gew.-% (Polytetrafluorethylen, PTFE), 54 Gew.-% (Polyetheretherketon, PEEK) und bis zu 55 Gew.-% (Polyethylenimin, PEI) an Pyrolyseruß [8, 9]. Die jeweilige Schwindung sowie die entstehenden Gase und Flüssigkeiten während der Pyrolyse sind bei der gezielten Herstellung von Kohlenstoffmaterialien zu beachten. Die zu pyrolysierende Substanz kann zusätzlich mit Füllstoffen oder beliebigen chemischen Elementen angereichert werden, um z. B. die Schwindung zu reduzieren oder um die spezifischen Eigenschaften wie elektrischen, optischen, mechanischen und andere Eigenschaften des Endproduktes zu modifizieren. Der Ausgangsstoff und die gewählten Herstellungsparameter (Pyrolysedauer, Pyrolysetemperatur, Heizrate, Pyrolyseatmosphäre, Druck usw.) beeinflussen entscheidend die Eigenschaften wie Reinheit, Kristallisationsgrad, Partikelgröße, Porosität,

Schichtstruktur, chemische Zusammensetzung u. v. m. der erzeugten Kohlenstoffmaterialien bzw. der Kohlenstoffkomposite. Niedrige Temperaturen führen in der Regel zu einer turbostratischen Anordnung der Graphenlagen beim erzeugten Kohlenstoffmaterial und höhere Temperaturen erhöhen den Kristallisationsgrad durch größere graphitisch geordnete Schichtpakete. [18, 36–38]

Die Pyrolyse von PVDF führt, wie schon erwähnt, zu einer Fluor-Anreicherung der hier erzeugten Kohlenstoffmaterialien, während der Pyrolyse entsteht unter anderem Fluorwasserstoff [39, 40]. Bei einer Dotierung des PVDF mit Lithiumnitrat zerfällt das Lithiumnitrat während der Pyrolyse zu Li_2O , Li_2O_2 sowie LiOH und diese Produkte reagieren wiederum mit dem Fluorwasserstoff zu Lithiumfluorid. Kohlenstoffmaterialien hergestellt aus PVDF können die Leistung von Li-Ionen-Akkumulatoren (als eine weitere mögliche Anwendung) erhöhen [41], Lithiumfluorid in Kombination mit Kobalt oder Eisen kann zudem den Verlust von Lithium bei dem ersten Lade- und Entladezyklus eines Li-Ionen-Akkumulatoren ersetzen bzw. verringern (prelithiation) [42].

2.2.3 Physikalische Gasphasenabscheidung

Physikalische Gasphasenabscheidung (im Englischen: physical vapor deposition, PVD) ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem Ionen, Atome oder Moleküle aus der Gasphase oder einem Plasma auf einer Oberfläche abgeschieden werden. Die erzeugten Schichtdicken können wenige Nanometer und bis zu $300\ \mu\text{m}$ betragen, der Beschichtungsprozess kann Fein- oder Hochvakuum (10 bis 10^{-5} Pa) und Temperaturen von bis zu $600\ ^\circ\text{C}$ erfordern. Der gesamte Beschichtungsvorgang besteht aus dem Verdampfen bzw. Zerstäuben des Ausgangsmaterials, dem Transport der Teilchen zu der zu beschichtenden Oberfläche und dem Schichtwachstum durch Kondensation. Das Beschichtungsmaterial, welches in der Regel ein Feststoff ist und als Target bezeichnet wird, wird durch Einbringen von Energie in die Gasphase überführt, weitere chemische Komponenten können in Form eines Prozessgases eingebracht werden. [21, 33]

Die Überführung des Ausgangsmaterials in die Gasphase bzw. ein Plasma erfolgt durch thermisches Verdampfen (z. B. durch elektrische Erhitzung, Elektronenstrahl, Laser, oder Lichtbogen), Zerstäuben durch Impulsaustausch (oft als Sputtern bezeichnet) oder durch eine Kombination der beiden Verfahren (Hybridverfahren). Bei dem thermischen Verdampfen wird das Target in einem Hochvakuum (10^{-1} bis 10^{-5} Pa) befindend solange erhitzt bis ein ausreichend hoher Dampfdruck erreicht wird und Atome, Ionen und Atomcluster in die Gasphase übergehen. Beim Sputtern (Zerstäuben durch Impulsaustausch) wird nach dem Evakuieren ein inertes Edelgas (meistens Argon) der Beschichtungskammer zugeführt, dabei steigt der Druck kurzzeitig auf $0,1$ bis 10 Pa. Beim Anlegen einer negativen Spannung am Target entsteht ein Glimmentladungsplasma. Inertgasatome stoßen mit Elektronen zusammen, dabei werden in einer Kettenreaktion

neue Elektronen und positive Gasionen freigesetzt. Die positiven Gasionen (z. B. Ar^+ -Ionen) aus dem Plasma werden durch die angelegte Spannung zu dem Target beschleunigt. Der erzeugte Ionenbeschuss führt vor allem durch Impulsübertragung zum Herausschlagen der Atome und Ionen aus dem Target. Der Transport der schichtbildenden Teilchen kann durch Anlegen einer zusätzlicher Spannung und Magnetfelder gesteuert und beeinflusst werden. Während der Transportphase ist vor allem der Druck in der Kammer wichtig, da bei einem höheren Druck die Anzahl der Stoßvorgänge der Targetteilchen mit den Restgasteilchen steigt und damit die Beschichtungsqualität sinkt. Der Schichtwachstum an dem Substrat beginnt mit der Adsorption der ersten Atome (Adatome), gefolgt von der Keimbildung und dem Kristallwachstum. Die Eigenschaft der Beschichtung ist ein Zusammenspiel aus der Masse, der chemischen Beschaffenheit, dem Energiezustand, der Geschwindigkeit, der Stoßrate und dem Einfallswinkel der schichtbildenden Teilchen sowie aus der chemischen Zusammensetzung, der Temperatur und der Rauheit des Substrates. [21, 33] Die physikalische Gasphasenabscheidung wird bei dieser Ausarbeitung dazu eingesetzt, um zum einen eine zusätzliche Schicht aus wenigen Nanometern Gold auf die hier erzeugten Polymerschichten bzw. Polymernanokomposite aufzutragen, um Aufladeeffekte während der Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen auf der zu untersuchenden Oberfläche zu verringern. Zum anderen werden einige Stahlsubstrate mit einer Titanitrid-Schicht versehen, zwecks Vergleichsmöglichkeit bzw. als eine Alternative für die Kohlenstoffmaterialien und für die Analyse des Einflusses der benutzten Substrate bei der Oberflächenmodifizierung mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren sowie Platin- und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Nanopartikeln.

2.3 Charakterisierungsmethoden

Die genaue Charakterisierung der Werkstoffe sowie die Analyse der geforderten Materialeigenschaften in einer Anwendung können dazu genutzt werden um gezielt für eine Anwendung die optimalen Werkstoffe herzustellen. Um die Eigenschaften der erzeugten Materialien zu untersuchen, werden zahlreiche und unterschiedliche Charakterisierungsmethoden eingesetzt. Die Grundlagen einiger dieser Messmethoden werden in diesem Unterkapitel vorgestellt. Dabei handelt es sich um Elektronenmikroskopie, Röntgendiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, die Messung des Benetzungswinkels, Rasterkraftmikroskopie, Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie und elektrochemische Messungen (potentiostatisch und galvanostatisch). Auch das galvanostatische Laden und Entladen für Langzeitverhaltensuntersuchungen der Superkondensatoren wird erklärt. Weiterhin werden die Messung des pH-Wertes, der Masse und die Untersuchung der elektrokatalytischen Eigenschaften für eine Brennstoffzelle erläutert. Zusätzlich werden in der Tabelle 2.5 die wichtigsten bei dieser Ausarbeitung verwendeten Messgeräte dargestellt, dazu werden der Hersteller und das Model des jeweiligen Gerätes aufgeführt.

Gerät	Hersteller	Modell
Festkörper-Kernspinresonanzspektroskop	Bruker	600 MHz Agilent
FTIR-Spektroskop	Waltham	PerkinElmer Frontier
Galvanostat	Keithley	2400 SourceMeter
Kontaktwinkelmessgerät	dataphysics	OCA 15EC
pH-Meter	HANNAinstruments	pH211
Potentiostat	Zahner-Elektrik	IM6e
RAMAN-Spektrometer	Bruker Optics	Senterra 1001140
Rasterelektronenmikroskop	Zeiss	Ultra Plus
Rasterkraftmikroskop	JPK Instruments	NanoWizard
Röntgendiffraktometer	PANalytical	X'Pert MPD Pro
Waage	Kern	ABT 320-4M
Wasserstoff-Referenz-Elektrode	gaskatel	HydroFlex

Tabelle 2.5: Eingesetzte Messgeräte

2.3.1 Elektronenmikroskopie

Die Kenntnis der Oberflächenstruktur und -beschaffenheit, also der Topographie, sowie der chemischen Zusammensetzung der erzeugten Materialien ist für die Forschung in den Materialwissenschaften aber auch in anderen Bereichen besonders wichtig. Denn die Topographie (z. B. Vorhandensein der Poren, Porengröße, Porenart) und die chemische Zusammensetzung haben einen großen Einfluss auf die Eigenschaften der Materialien und damit auch auf die Qualität. Die Elektronenmikroskopie kann zum Teil ohne großen Aufwand erste Ansätze zur Feststellung dieser Eigenschaften liefern. Bei der Elektronenmikroskopie wird ein durch Glühdrähte (z. B. Wolfram), Feldemission oder eine Kombination der beiden Verfahren (Shottky-Emitter) erzeugter Elektronenstrahl genutzt, um den zu untersuchenden Bereich abzurastern bzw. zu durchstrahlen. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe erzeugen unterschiedliche Emissionen von Elektronen und Strahlung (Sekundär-, Rückstreuelektronen, Röntgenstrahlung, Auger-Elektronen, Kathodolumineszenz), diese Emission werden mit geeigneten Detektoren erfasst und mittels eines Computers verarbeitet. Die Elektronenmikroskopie kann in die Transmissionselektronenmikroskopie (im Englischen: transmission electron microscope, TEM), vergleichbar mit der Durchlichtmikroskopie, mit Beschleunigungsspannungen von 80 bis über 400 kV und in die Rasterelektronenmikroskopie (REM oder im Englischen: scanning electron microscope, SEM), entsprechend der Auflichtmikroskopie, in der Regel mit niedrigeren Beschleunigungsspannungen eingeteilt werden, jedoch können auch Rasterelektronenmikroskope im Transmissionsmodus arbeiten. Je nach Beschaffenheit der Probe, Probendicke und der genutzten Beschleunigungsspannung ist eine Auflösung von wenigen Nanometern oder sogar im subatomaren Bereich möglich. [19, 33, 43, 44]

Bei dieser Ausarbeitung wird ein Rasterelektronenmikroskop benutzt, der zusätzlich auch als Rastertransmissionselektronenmikroskop genutzt werden kann und mit einem Detektor ausgerüstet ist, der energiedispersive Röntgenspektroskopie (im Englischen: energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) ermöglicht. Daher wird im folgenden die Rasterelektronenmikroskopie behandelt. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein gebündelter Elektronenstrahl auf das Substrat geleitet, dazu wird eine Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode angelegt. Die Spannung beeinflusst direkt die Energie und damit auch die Wellenlänge der Elektronen. Die Spannung kann jedoch nicht unendlich hoch gehalten werden, da zu hohe Energie dafür sorgen kann, dass die Elektronen das Substrat durchdringen und nicht mehr zurückgestreut werden. Damit die Elektronen ungestört bis zum Substrat gelangen können, muss um den Emitter und um die Probe ein (Hoch-)Vakuum erzeugt werden. So kann der Elektronenstrahl die zu untersuchende Oberfläche Punkt für Punkt abrastern, dabei werden die Wechselwirkungen (zwischen Elektronen und Probe) wie Sekundär-, Rückstreuелеktronen, Röntgenstrahlung, Auger-Elektronen und Kathodolumineszenz von Detektoren erfasst. Zur Darstellung der Oberfläche werden die rückgestreuten Elektronen (im Englischen: backscattered electrons, BSE) und Sekundärelektronen (im Englischen: secondary electrons, SE) eingesetzt. Diese Effekte entstehen durch unterschiedliche Streuungen an den Atomen und Atomkernen, elastisch und inelastisch. Bei der elastischen Streuung verlieren die Elektronen keine Energie und man spricht von rückgestreuten Elektronen. Bei der inelastischen Streuung handelt es sich um Elektronen, die durch Einfach- oder Mehrfachstreuung Energie verloren haben oder herausgeschlagen wurden. Diese Elektronen werden als Sekundärelektronen bezeichnet. Die rückgestreuten Elektronen sind vor allem für den Materialkontrast und die Sekundärelektronen für den Topographiekontrast maßgeblich. [19, 33, 43, 44]

Weiterhin können die chemischen Elemente des Substrats bestimmt werden. Dazu werden Auger-Elektronen und vor allem die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt, diese entsteht durch das Herausschlagen von kernnahen, niederenergetisch gebundenen Elektronen aus den Atomen und der danach folgenden Wiederbesetzung durch ein höher energetisches Elektron. Die Energiedifferenz der beiden Niveaus wird als charakteristische Strahlung abgegeben. Dieses Phänomen wird bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der chemischen Elemente der untersuchten Probe ausgenutzt. Bei der Rastertransmissionselektronenmikroskopie muss der Elektronenstrahl durch die Probe zum Detektor gelangen, d. h. das Durchdringen des Substrates durch die Elektronen ist erwünscht, dazu müssen höhere Beschleunigungsspannungen eingestellt werden und die untersuchten Proben müssen eine geringe Dicke aufweisen. Hierbei werden Hellfeld- und Dunkelfelddetektoren (im Englischen: bright field, BF, und dark field, DF) eingesetzt. Der Hellfelddetektor befindet sich direkt unter der Probe und erfasst Elektronen, die nicht gestreut werden, d. h. je mehr Hindernisse bzw. je höher die Dichte der Probe um so weniger Elektronen kommen am

Detektor an. Bei den Dunkelfelddetektoren werden die an der Probe gestreuten Elektronen (je weniger Hindernisse bzw. je kleiner die Dichte der Probe um so weniger Elektronen kommen an Detektoren an) erfasst, diese Detektoren befinden sich auch unter der Probe und sind konzentrisch um den Hellfelddetektor angeordnet. [19, 33, 43, 44]

2.3.2 Röntgendiffraktometrie

Röntgenbeugung bzw. Röntgendiffraktometrie (im Englischen: X-Ray diffraction, XRD) wird als qualitative Phasenanalyse zur Identifizierung unbekannter Substanzen, zur quantitativen Bestimmung der Volumenanteile in einem Phasengemisch, zur Bestimmung der Gitterparameter, der Teilchengröße und der Kristallinität, zur Untersuchung von Phasenumwandlungen sowie zur näheren Bestimmung von Kristallstrukturen in Festkörpern eingesetzt. Auch die Identifizierung unterschiedlicher Kohlenstoffformen ist möglich, denn durch Beugungserscheinungen der Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen kann unter anderem auf den Abstand der Gitterebenen und auf die Kristallstruktur des vorliegenden Werkstoffes geschlossen werden. Die erzeugten Schichten und Materialien werden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Damit die Beugungserscheinungen auftreten, muss zum einen die Wellenlänge der Strahlung (Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge von 10 bis 10^{-3} nm) in etwa gleich dem Beugungsgitterabstand sein und zum anderen müssen die Hindernisse (z. B. Atome und deren Elektronenhülle) die Röntgenstrahlung ablenken können. Durch unterschiedliche Abstände der Atome im Beugungsgitter entstehen Interferenzen, bedingt durch Wegunterschiede (siehe Abbildung 2.6), dabei können sich die gebeugten bzw. gestreuten Wellen komplett auslöschen (destruktive Interferenz) oder verstärken, im Fall der Verstärkung wird von konstruktiver Interferenz gesprochen. Durch Variierung des Einfallswinkels der Röntgenstrahlung kann die konstruktive Interferenz, bei der die Bragg'sche Beugungsbedingung erfüllt ist, festgestellt werden. [18, 19, 44]

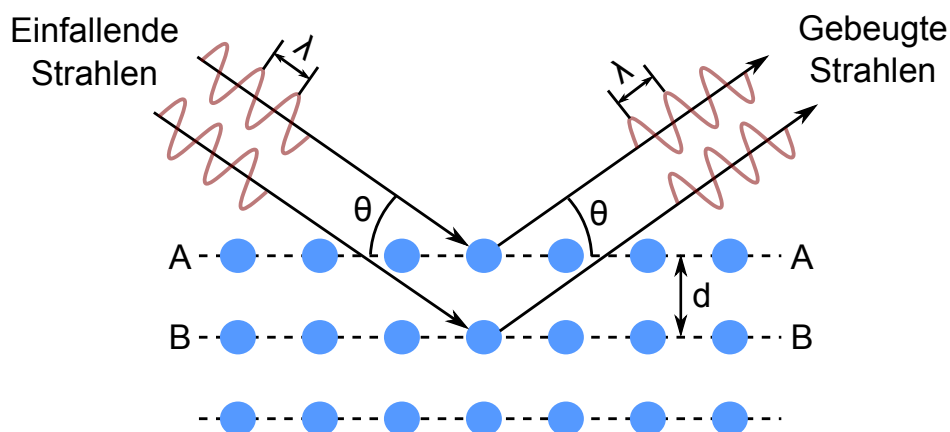


Abbildung 2.6: Röntgenbeugung an Atomebenen, nach [19]

Das Bragg'sche Gesetz wird mit der Gleichung 2.3 dargestellt [19, 43]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (2.3)$$

dabei wird eine Verbindung zwischen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung λ , dem Abstand der kristallographischen Ebenen d und dem Streuwinkel der gebeugten Strahlen θ hergestellt, n steht für die Ordnung der Reflexion. Wenn das Bragg'sche Gesetz erfüllt ist, tritt konstruktive Interferenz auf und die gebeugte Strahlung hat eine hohe Intensität, bei Nichterfüllung tritt destruktive Interferenz auf und die gebeugte Strahlung hat eine sehr geringe Intensität. Durch die Aufnahme des Beugungsmusters, also Intensität abhängig von dem Beugungswinkel, ist es möglich z. B. durch Vergleiche mit bekannten Mustern den Aufbau der vorliegenden Probe zu bestimmen. Geordnete Strukturen liefern in der Regel mehrere scharfe Peaks, amorphe Werkstoffe dagegen keine eindeutigen scharfen Peaks, sondern eine breite Erhebung über einen großen Beugungswinkelbereich bei niedrigen Winkeln und allgemein eine höhere Intensität über das gesamte Spektrum. Für die Charakterisierung von Dünnschichten wird die Röntgen-diffraktometrie mit streifendem Einfall (Im Englischen: grazing incidence X-ray diffraction) eingesetzt, dabei wird ein besonders kleiner Einfallswinkel ($\theta < 3^\circ$) für die Röntgenstrahlung eingestellt, um die Eindringtiefe zu minimieren und damit den Beitrag des beschichteten Substrates zu eliminieren bzw. gering zu halten. [18, 19, 44]

2.3.3 Raman-Spektroskopie

Raman-Spektroskopie ist eine im Allgemeinen zerstörungsfreie (sehr kleine Strukturen wie Kohlenstoff-Nanoröhren können trotzdem durch zu starke Laserleistung zerstört werden) Messmethode, die sowohl zur Identifizierung organischer als auch anorganischer Materie geeignet ist, aber auch zur Feststellung der Kristallinität, Kristallorientierung, Zusammensetzung, Verspannung, Temperatur, Dotierung und Relaxation genutzt werden kann. In den meisten Fällen ist keine weitere Vorbereitung der Proben notwendig. Kohlenstoffmaterialien lassen sich sehr gut mittels Raman-Spektroskopie charakterisieren. Abhängig von dem Hybridisierungszustand, z. B. sp^2 oder sp^3 , liefern Kohlenstoffmaterialien unterschiedliche Signale. Einige typische Raman-Signale für die Kohlenstoffmaterialien sind in der Tabelle 2.6 dargestellt, wobei mehrere Peaks der Kohlenstoffmaterialien sich sehr ähneln und um bis zu 10 cm^{-1} sich verschieben können (z. B. G-Bande bei Graphit und CNT). [15, 18, 44, 45]

Bei der Raman-Spektroskopie wird die spezifische Schwingungsfrequenz der Moleküle einer Probe durch den Beschuss mit monochromatischer Strahlung bestimmt. Das monochromatische Licht wird in der Regel durch Laser erzeugt. Bei der Wechselwirkung des Lichtstrahles mit den Molekülen der Probe können drei Effekte auftreten: Rayleigh-Strahlung, Stokes-Linie und Anti-Stokes-Linie. Bei der Rayleigh-Strahlung wird durch elastische Stöße der Photonen

eine Streustrahlung mit der gleichen Frequenz wie die der eingestrahlten Photonen erzeugt. Durch inelastische Stöße der Photonen wird Energie von dem Licht auf die Moleküle der Probe, dieses führt zu Stokes-Linien, oder von den Molekülen der Probe auf das Licht, Anti-Stokes-Linien, übertragen. Durch diese Wechselwirkung können anhand der gemessenen Schwingungsspektren der Bindungsgrad und die Molekülgeometrie bestimmt werden, da bei inelastischen Stößen eine charakteristische Energieänderung durch Rotations-, Schwingungs-, Phonon- oder Spin-Flip-Prozesse auftritt. [15, 18, 44, 45] Die Analyse der aus PVDF erzeugten einfachen Kohlenstoffschichten mittels der Raman-Spektroskopie zeigt einen hohen Anteil an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff, die in einer turbostratischen Anordnung der Graphenlagen vorliegen.

Wellenzahl in cm^{-1}	Charakterisierung
17	Kohlenstoff-Nanoröhren (squash mode)
118	Kohlenstoff-Nanoröhren
165	Kohlenstoff-Nanoröhren (RBM)
250	Kohlenstoffzwiebeln
270	Fullerene (C_{60})
450	Kohlenstoffzwiebeln
492	Fullerene (C_{60})
700	Kohlenstoffzwiebeln
868	Kohlenstoff-Nanoröhren (MWCNT) und Kohlenstoffzwiebeln
1140	Amorpher sp^3 -Kohlenstoff (T-Bande)
1200	Kohlenstoffzwiebeln
1315-1325	Hexagonaler Kohlenstoff (Lonsdaleit)
1332	Diamant
1355	D-Bande, mikrokristalliner Graphit, ungeordneter sp^2 -Kohlenstoff
1426	Fullerene (C_{60})
1468	Fullerene (C_{60})
1500	Amorpher sp^2 -Kohlenstoff
1580	Graphit (G-Bande)
2700	G'-Bande (auch 2D-Bande)

Tabelle 2.6: Typische RAMAN-Signale für Kohlenstoffmaterialien, nach [18, 46]

Durch verschiedene Anregungswellenlängen der Strahlung können unterschiedliche Schwingungsspektren entstehen, z. B. kann sich die Lage der Peaks verschieben und die Intensität dieser wird höher oder niedriger, dabei gilt, je kleiner die Wellenlänge, desto höher die Intensität. Bei einem Schwingungsspektrum wird in der Regel die Intensität über der Wellenzahl aufgetragen. Die Intensität bei einer bestimmten Wellenzahl ist abhängig von der Wellenlänge der gestreuten Strahlung bzw. der Energieänderung, die die zu untersuchende Probe bei einer bestimmten Anregungswellenlänge abgibt. Die Peaks (Banden) bei einem Schwingungsspektrum entstehen durch Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Durch Vergleich dieser Banden mit

bekanntem Banden kann zum Beispiel der Hybridisierungszustand des Kohlenstoffmaterials und beim Vorliegen mehrerer Hybridisierungszustände zum Teil der prozentuale Anteil dieser bestimmt werden. [15, 18, 44, 45]

Mit Hilfe der empirischen Formel nach [46]:

$$d = \frac{560}{E_{\text{laser}}^4} \cdot \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

kann die ungefähre Größe der Graphit-Kristallite d in nm bestimmt werden. Dabei ist E_{laser} die Laserenergie in eV, I_D die Intensität der D-Bande und I_G die Intensität der G-Bande. In dieser Ausarbeitung werden die Anregungswellenlängen von 532 nm und 785 nm (entspricht 2,33 eV und 1,58 eV) mit einer Laserleistung von 0,2 bis 10 mW benutzt. Es wird der gesamte Wellenlängenbereich zwischen 70 und 3700 cm^{-1} untersucht.

2.3.4 ATR-FTIR-Spektroskopie

Die abgeschwächte Totalreflexion-Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (im Englischen: attenuated total reflection-Fourier-transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR-Spektroskopie) wird oft bei Werkstoffen und Materialien ergänzend zu der Raman-Spektroskopie eingesetzt, da durch das Alternativverbot (im Englischen: rule of mutual exclusion) bei Materialien Schwingungen zum Teil nur im Infrarot-Spektrum oder nur im RAMAN-Spektrum beobachtet werden können. Bei der Infrarotspektroskopie wird die Probe mit polychromatischer Infrarot-Strahlung (750 nm bis 3 mm) bestrahlt, dabei können infrarot-aktive Moleküle oder chemische Verbindungen in eine Grundschiwingung bzw. einen Energiezustand durch Absorption eines Lichtquants versetzt werden. Damit reduziert sich die Intensität der durchgelassenen Strahlung (Transmission) und der Anteil der absorbierten Strahlung (Absorption) erhöht sich. Fourier-Transformation des gemessenen Interferogramms ermöglicht die Identifikation und Strukturaufklärung einer unbekanntem Substanz mittels einer Vergleichsmessung oder eines Vergleichsspektrums sowie quantitative Bestimmung von bekannten Substanzen. Bei festen oder flüssigen Werkstoffen kann der Anteil der durchgelassenen Strahlung sehr gering oder gar nicht vorhanden sein, daher wird hier die ATR-Spektroskopie eingesetzt. Dazu werden mit Hilfe eines Lichtwellenleiters in Totalreflexion (z. B. ATR-Prisma) evaneszente Wellen zur Wechselwirkung mit der Probe gebracht, die Intensität der reflektierten Strahlung erfasst und damit das Absorptionsspektrum der Probe bestimmt. [15, 33, 44, 45] Die ATR-FTIR-Spektroskopie wird unterstützend zu der Raman-Spektroskopie und der Röntgendiffraktometrie eingesetzt, um vor allem weitere Substanzen wie Lithiumnitrat, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und einfache OH-Gruppen in oder auf den erzeugten Schichten zu identifizieren.

2.3.5 Messung des Benetzungswinkels

Zur weiteren Charakterisierung der hergestellten Schichten und Materialien wird der Benetzungswinkel (auch Kontaktwinkel genannt) gemessen. Bei Kontakt eines Flüssigkeitstropfens mit einer Festkörperoberfläche bildet sich ein Kontaktwinkel, siehe β in der Abbildung 2.7. Der Flüssigkeitstropfen verändert durch die äußere Schwerkraft und die zwischen-molekularen Adhäsionskräfte (van-der-Waals-Kräfte) des Festkörpers seine Form. Anhand dieser Form lassen sich Rückschlüsse auf die Materialeigenschaften der beteiligten Phasen ziehen. Handelt es sich bei der Benetzungsflüssigkeit um Wasser, so wird zwischen hydrophilen und hydrophoben Oberflächen differenziert. Hydrophile Oberflächen haben einen sehr kleinen Kontaktwinkel (ca. 10°), hydrophobe dagegen einen sehr großen Kontaktwinkel (über 90°). Bei noch größeren Kontaktwinkeln (um 160°) wird sogar von superhydrophoben Oberflächen bzw. von dem Lotuseffekt gesprochen. Im Allgemeinen wird von vollständiger Benetzung (Spreitung) bei einem Kontaktwinkel von 0° bzw. von ideal hydrophob bei 180° gesprochen. [21, 33]

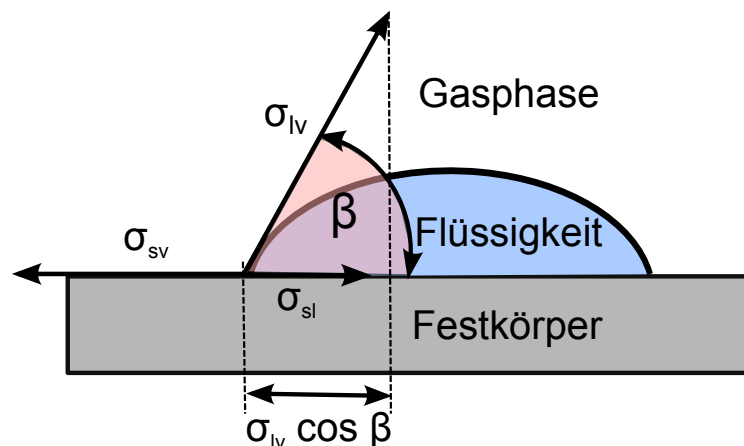


Abbildung 2.7: Spannungsverhältnisse an der 3-Phasengrenze eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper (nach Young), nach [21]

Die Theorie zu dem Kräftegleichgewicht zwischen den beteiligten Oberflächenspannungen an der 3-Phasengrenze eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper wird durch die Young'sche Gleichung aus dem Jahr 1805 beschrieben [21]:

$$\sigma_{sv} = \sigma_{sl} + \sigma_{lv} \cdot \cos \beta \quad (2.5)$$

Dabei sind die einzelnen Bezeichnungen auch in der Abbildung 2.7 zu sehen, nach [21]:

- β : Kontaktwinkel
- σ_{sv} : Oberflächenspannung fest/gasförmig (solid/vapor)
- σ_{sl} : Grenzflächenspannung fest/flüssig (solid/liquid)
- σ_{lv} : Oberflächenspannung flüssig/gasförmig (liquid/vapor)

Mit der Gleichung von Dupré für die Adhäsionsenergie [21]:

$$W_A = \sigma_{lv} + \sigma_{sv} - \sigma_{sl} \quad (2.6)$$

erhält man die Young-Dupré-Gleichung [21]:

$$W_A = \sigma_{lv} \cdot (1 + \cos \beta) \quad (2.7)$$

Im Allgemeinen können die Oberflächenspannung σ_{lv} und der Kontaktwinkel β gemessen werden. In dieser Ausarbeitung wird jedoch nur der statische Kontaktwinkel ermittelt. Bei der Messung des Benetzungswinkels wird eine genau dosierte Menge an Flüssigkeit (in diesem Fall: destilliertes Wasser) in Form eines Tropfens mit Hilfe einer Pipette auf die möglichst ebene und gerade Oberfläche eines Substrates platziert. Durch die seitlich angebrachte Kamera wird ein Bild am Computer erzeugt, hierbei ist es wichtig, dass man einen guten Kontrast durch Lichtregulierung einstellt. Mit einer speziellen Software kann dieses Bild nun ausgewertet werden, dazu muss die Software die obere Kante der Substratoberfläche und den Umriss des Tropfens erkennen. Mit diesen Informationen wird der Benetzungswinkel bestimmt. Weiterhin ist zu beachten, dass dieser Winkel sich nach einer bestimmten Zeit z. B. durch Verdampfen der Flüssigkeit verändern kann. Bei hydrophilen porösen Kohlenstoffschichten wird ein höherer Wert der spezifischen Kapazität erwartet, da hierdurch die vollständige Benetzung der Oberfläche durch die eingesetzten Elektrolyten ermöglicht wird. Die Modifizierung der Oberfläche mit SWCNT ändert den Wasserkontaktwinkel der hergestellten Kohlenstoffmaterialien bzw. Nanokomposite von 107 bzw. 141 ° zu ca. 21 bzw. 67 °. Weiterhin ist der Zustand bzw. der Benetzungswinkel der Oberflächen der Substrate für alle Arten von Beschichtungen wichtig und kann in Verbindung mit einer hohen Temperatur, Druck sowie Wasser zu unterschiedlichen Effekten führen, vergleiche [35, 47].

2.3.6 Rasterkraftmikroskopie

Die erzeugten Materialien werden zum Teil zusätzlich mit dem Verfahren der Rasterkraftmikroskopie (Im Englischen: atomic force microscopy, AFM) untersucht. Bei der Rasterkraftmikroskopie wird die Oberfläche einer Probe mit einer sehr feinen und auf einem Cantilever befindenden Nadel bzw. Spitze oder Sonde (z. B. aus einkristallinem Silicium) in einem definierten Bereich mechanisch abgetastet, dabei entstehen anziehende und abstoßende atomare Kräfte bei entsprechender Nähe oder sogar Kontakt der Spitze der Messnadel und der Probenoberfläche. Die anziehenden Kräfte entstehen durch Van-der-Waals- und Kapillarkräfte, die abstoßenden Kräfte basieren auf dem Pauli-Prinzip und dem Coulomb-Gesetz. Aufgrund dieser Kräfte verbiegt sich während des Ab tastens der Cantilever, eine Arte Blattfeder an der die Messspitze sitzt, unterschiedlich weit oder die Schwingfrequenz ändert sich, somit kann

ein dreidimensionales Bild der Oberfläche erstellt werden. Das Abtasten der Oberfläche kann auf verschiedene Arten erfolgen, zum einen kann die Bewegung des Cantilevers geregelt (eine konstante Kraft oder Schwingamplitude wird mit Hilfe eines Regelkreises möglichst konstant gehalten, Im Englischen: constant force/amplitude mode) oder nicht geregelt (Im Englischen: constant height mode) werden, zum anderen kann anhand der Wechselwirkung unterteilt werden: Kontakt-Modus, Nicht-Kontakt-Modus und Intermittierender Modus (Im Englischen: intermittent contact mode). Bei dem Kontakt-Modus ist die Spitze der Messnadel durchgehend in direktem mechanischen Kontakt mit der Probenoberfläche, im Nicht-Kontakt-Modus wird die Messspitze durch externe Kraft zum Schwingen angeregt und befindet sich geregelt durch einen Regelkreis immer in unmittelbarer Nähe zu der Probe aber nicht im Kontakt dazu. Der Intermittierende Modus ist dem Nicht-Kontakt-Modus ähnlich jedoch besteht hier regelmäßiger Kontakt zu der Oberfläche. Bei einer Variante des Intermittierenden Modus bzw. einer Kombination aus diesem und dem Kontakt-Modus befindet sich die Messspitze durchgehend im Kontakt mit der Probenoberfläche und wird zum Schwingen angeregt: force modulation mode. Die beiden letzten Modi können sehr gut bei Umgebungsbedingungen oder auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden. Durch die Rasterkraftmikroskopie sind höhere Auflösungen (bis zu 0,1 nm) als bei Elektronenmikroskopie möglich, die besten Ergebnisse werden im Hochvakuum und mit dem Nicht-Kontakt-Modus erzielt. Die Auflösung ist von dem Radius der Messspitze abhängig, daher ist es wichtig auf Verunreinigung der Messspitze und der Probe zu achten. Die Rasterkraftmikroskopie erlaubt die Untersuchung sowohl elektrisch leitender als auch nichtleitender Materialien, die letzteren können mit der Elektronenmikroskopie nur bedingt untersucht werden. [33, 43, 44]

2.3.7 Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie

Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (Im Englischen: solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy, SSNMR spectroscopy), die bei dieser Ausarbeitung zusammen mit der Technik der „Rotation im magischen Winkel“ (Im Englischen: Magic-Angle-Spinning, MAS) eingesetzt wird, liefert Informationen über die Bindungsart und die Struktur sowie die Dynamik von Molekülen und wird oft ergänzend zu der Röntgendiffraktometrie eingesetzt. Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie basiert auf der magnetischen Kernspinresonanz, die nur bei Atomen mit einem Kernspin auftreten kann, da bei dieser Methode die Wechselwirkung von magnetischen Kernmomenten von Atomen mit einem äußeren magnetischen Wechselfeld untersucht wird. Dabei sind zwei Effekte ausschlaggebend: Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung. Das äußere Magnetfeld wird durch die Elektronenwolke um den Atomkern abgeschwächt, dadurch wird eine höhere Feldstärke für den Resonanzfall benötigt (chemische Verschiebung). Verschiedene Bindungen bzw. Moleküle können gleiche Atome mit unterschiedlichen Partnern und damit mit unterschiedlichen Elektronenwolken aufweisen, dieses führt zu verschiedenen chemischen Verschiebungen und damit zu verschiedenen Signallagen. Weiterhin

ändert sich die Wirkung des Magnetfeldes auf ein Atom, wenn das benachbarte Atom einen anderen Spin aufweist, es entstehen zwei Resonanzsignale (Spin-Spin-Kopplung). Während der Messung wird die Probe zum einen mit einem inneren und statischen magnetischen Feld umgeben und zum anderen mit einem äußeren elektromagnetischen Wechselfeld beaufschlagt. Die zusätzliche „Rotation im magischen Winkel“ (bei $54,74^\circ$ zu der äußeren Magnetfeldrichtung) mit zum Teil über 30 kHz verbessert die Signalqualität durch eine schnelle Rotation der Probe. Durch Verändern des inneren oder des äußeren Magnetfeldes wird der Resonanzfall erzeugt, dabei wird ein Energieverlust registriert und in Form eines Absorptionsspeaks aufgezeichnet. Die Aufnahme des Kernspinresonanzspektrums liefert die Verschiebung der Resonanzlinien bezüglich einer Vergleichssubstanz und die zugehörigen Intensitäten, darauf basierend kann auf die vorhandenen Bindungsarten und die Struktur der Probe schlussgefolgert werden. [15, 44, 48, 49] Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie wird bei dieser Arbeit zusammen mit der Röntgendiffraktometrie dazu genutzt, um Lithiumfluorid eindeutig zu identifizieren.

2.3.8 Elektrochemische Messungen

Die für die hergestellten Materialien ausgewählten Anwendungen (Superkondensator und Brennstoffzelle) erfordern elektrochemische Untersuchungen. Dazu wird vor allem die zyklische Voltammetrie (auch Cyclovoltammetrie, CV, genannt) verwendet, zur Messung der spezifischen Kapazität der erzeugten Materialien werden zusätzlich galvanostatische Lade- und Entladevorgänge (Cycling) sowie die elektrochemische Impedanzspektroskopie eingesetzt. Für die Untersuchung der elektrokatalytischen Eigenschaften der erzeugten Materialien werden zusätzlich Strom-Zeitkurven eines potentiostatischen Pulses aufgenommen. Der Messaufbau besteht bei allen diesen Untersuchungen im einfachsten Fall aus drei Elektroden (Arbeitselektrode, Gegenelektrode und die Referenzelektrode), die alle in eine Elektrolytlösung eingetaucht und an einen Potentiostat bzw. Galvanostat angeschlossen sind, in der Abbildung 2.8 sind außerdem einige optionale Extras wie Haber-Luggin-Kapillare, Thermometer und Gasein- und Gasableitungsvorrichtung dargestellt. [30, 50, 51]

Für die Anwendung als Superkondensator werden auch einfache Superkondensatoren getestet, vergleiche Abbildung 2.5, dazu werden zwei gleiche (symmetrischer Superkondensator) oder zwei unterschiedliche Elektroden (asymmetrischer Superkondensator) in einem Elektrolyt untersucht (2-Elektroden-Aufbau). Bei einer 3-Elektroden-Messung ist das zu untersuchende Substrat bzw. die Probe die Arbeitselektrode. Um das Anlegen eines sich zeitlich linear ändernden Potentials oder eines Stromes an die Arbeitselektrode zu ermöglichen, wird eine korrosionsbeständige Gegenelektrode (im diesem Fall aus Platin) eingesetzt. Die dritte Elektrode ist die sogenannte Referenzelektrode (auch Bezugslektrode), die vor allem die elektrochemischen Vorgänge an der Arbeitselektrode registriert, indem die Veränderung des Elektrodenpotentials der Arbeitselektrode aufgezeichnet wird. [30, 50, 51]

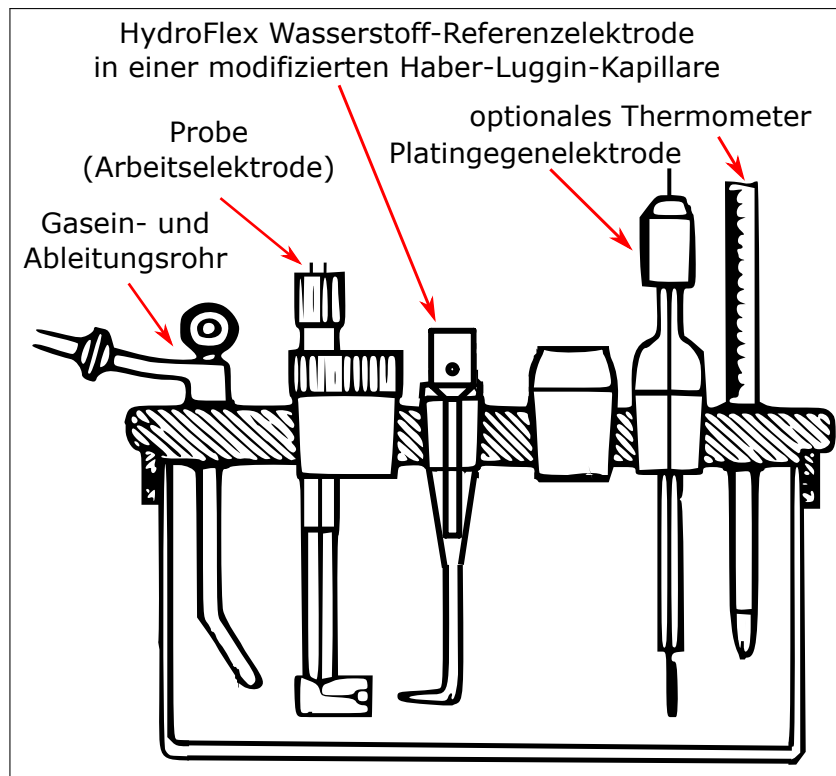


Abbildung 2.8: Elektrochemischer Messaufbau aus drei Elektroden, nach [52]

Die Referenzelektrode muss so nah wie möglich an der Arbeitselektrode sein, da durch steigenden Abstand zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode ein größerer Spannungsabfall (besonders bei niedriger Leitfähigkeit des Elektrolyten) entsteht (IR -Abfall oder -Fehler). Dieser Fehler kann mit Hilfe des Abstandes d in cm, der spezifischen Leitfähigkeit des Elektrolyten κ in $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und der Stromdichte j in A cm^{-2} mit der folgenden Gleichung berechnet werden [30]:

$$\Delta\varphi = j \cdot \frac{d}{\kappa} \quad (2.8)$$

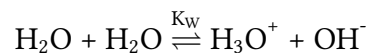
Je nach Art der eingesetzten Referenzelektrode (z.B. Kalomelektrode, Silber-Silberchlorid-Elektrode) weicht die gemessene Spannung U_{ist} um eine konstante Spannung U_{Bezug} von der theoretischen Potentialdifferenz zur Standardwasserstoffelektrode (SHE) $U_{0\text{ist}}$ ab, so dass $U_{0\text{ist}} = U_{\text{ist}} + U_{\text{Bezug}}$ gilt. Das Standardpotential der SHE ist als Nullpunkt der Potentialskala definiert, daher werden die Potentialdifferenzen zu dieser Bezugselektrode angegeben, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. [51] Bei den Messungen dieser Ausarbeitung wird eine Wasserstoff-Referenzelektrode (HydroFlex) von der Firma gaskatel eingesetzt. Diese Bezugselektrode hat eine pH-abhängige Potentialdifferenz zu der SHE, da sie direkt die Wasserstoffionenaktivität misst. Diese Potentialdifferenz kann bei 25 °C (bei höheren Temperaturen steigt

die Steigung der Gerade) mittels des pH-Wertes folgendermaßen berechnet werden [53]:

$$E_{\text{Bezug}} = 0 \text{ V} - (0,059 \cdot \text{pH}) \text{ V} \quad (2.9)$$

Potentiometrische pH-Messung

Für die eingesetzte Referenzelektrode (HydroFlex, pH-abhängige Referenz zu der Standardwasserstoffelektrode) und für die Abschätzung des Potentialbereiches (Wasser- oder Sauerstoffentwicklung), in dem die elektrochemischen Messungen durchgeführt werden können, ist die Kenntnis des pH-Wertes wichtig. Daher und zusätzlich zur besseren Kontrolle der hergestellten Elektrolyte wird regelmäßig der pH-Wert gemessen. Für diese Messung des pH-Wertes wird eine Silber-Silberchlorid pH-Glaselektrode, gefüllt mit einer 3M KCl Lösung, von HANNA-instruments (pH211) eingesetzt. Der pH-Wert (aus dem Lateinischen: pondus hydrogenii $\hat{=}$ Wasserstoffgewicht oder potentia hydrogenii $\hat{=}$ Wasserstoffwirksamkeit) gibt die Acidität oder die Basizität eines Elektrolyten an und ist durch den negativen dekadischen Logarithmus der Konzentration der Hydronium-Ionen (H_3O^+) definiert. Ein Elektrolyt mit einem pH-Wert von 7 ist neutral, bei < 7 wird von einer sauren Lösung und bei > 7 von einer basischen gesprochen. Wasser ist z. B. neutral und beinhaltet durch Eigendissoziation ebenso viele Hydronium-Ionen (H_3O^+) wie Hydroxid-Ionen (OH^-) [13, 20]:



Mit der Gleichgewichtskonstante K_W als Eigendissoziationskonstante des Wassers [20]:

$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$$

Mit der Stoffmengenkonzentration ($\hat{=}$ Molarität) der Säure c_a bzw. der Base c_b kann der pH-Wert für starke Säuren oder Basen vereinfacht folgendermaßen berechnet werden [13]:

$$\text{Säure: } \text{pH} = -\log c_a \quad (2.10)$$

$$\text{Base: } \text{pH} = 14 + \log c_b \quad (2.11)$$

Bei schwachen sauren oder basischen wässrigen Lösungen muss die Aciditätskonstante (K_a) bzw. Basizitätskonstante (K_b), hinzugezogen werden, dabei ist $\text{p}K_a$ der negative dekadische Logarithmus von K_a und $\text{p}K_b$ der negative dekadische Logarithmus von K_b [13]:

$$\text{Säure: } \text{pH} = \frac{\text{p}K_a - \log c_a}{2} \quad (2.12)$$

$$\text{Base: } \text{pH} = 14 - \frac{\text{p}K_b - \log c_b}{2} \quad (2.13)$$

Für die Berechnung des pH-Wertes bei Benutzung von sauren und basischen Salzen sind noch weitere Aspekte zu beachten, siehe weiterführende Literatur, z. B. [13].

Bei der Messung des pH-Wertes wird eine Glaselektrode direkt in die Probelösung getaucht und es wird die Spannung zwischen Innenelektrolyt (3 M KCl Lösung) und Außenelektrolyt (Probelösung), die durch eine Membran aus $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ -Glas getrennt werden, mit zwei Silber-Silberchlorid-Ableiterelektroden, integriert in der Glaselektrode, gemessen. Vor der Messung muss zunächst die Glaselektrode kalibriert werden, dazu werden in der Regel zwei Standard-Pufferlösungen mit bekanntem pH-Wert eingesetzt. Nach der Kalibrierung erfolgt die Messung der Probelösung. [13] Basierend auf den gemessenen pH-Werten wird mit Hilfe eines Pourbaix-Diagrammes (auch Potential-pH-Diagramm) für Wasser der Potentialbereich für die elektrochemischen Messungen abgeschätzt und danach experimentell näher untersucht. Bei Pourbaix-Diagrammen wird die Elektrodenspannung (z. B. in V vs. SHE) über dem pH-Wert aufgetragen. Sie werden dazu eingesetzt, um vorauszusagen wie elektrochemische Prozesse und Korrosion von Metallen bei unterschiedlichen pH-Werten des umgebenden Mediums ablaufen können. In diesen Diagrammen ist auch der Existenzbereich des Wassers, zwei parallele Linien, bei denen die Sauerstoff- bzw. die Wasserstoffentwicklung anfängt, eingetragen, siehe Abbildung 2.9. Je nach eingesetzten Elektrodenmaterialien und den Chemikalien in den wässrigen Elektrolyten können sich die beiden Linien verschieben. [21, 54]

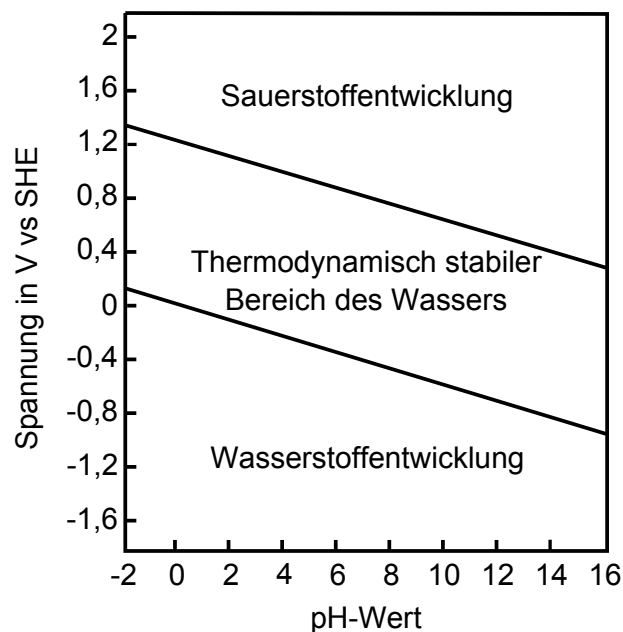


Abbildung 2.9: Pourbaix-Diagramm des Wassers bei 25 °C und 1 atm, nach [54]

Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie wird an das zu untersuchende Substrat (bei einer 3-Elektroden-Messung) oder an die beiden verwendeten Elektroden (2-Elektroden-Messung) ein sich zeitlich änderndes Potential angelegt und die zeitliche Änderung des Stromes gemessen. Zur Erreichung eines bestimmten Potentials wird ein Potentiostat eingesetzt, dieser reguliert den Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode solange bis die vorgegebene Spannung auch anliegt (elektrochemische Polarisation), dieses erfolgt in der Regel innerhalb weniger als einer

Millisekunde. Angefangen bei dem Startpotential U_{Start} wird das Potential linear mit einer eingestellten Vorschubgeschwindigkeit (Scan rate) bis zu einem Umkehrpotential U_{Umkehr} erhöht und anschließend wieder mit der gleichen Vorschubgeschwindigkeit aber mit entgegengesetztem Vorzeichen auf das Startpotential abgesenkt, dabei wird der fließende Strom registriert. Dieser Strom liefert Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse, im Falle eines Superkondensators kann der Strom aus einem faradayschen und einem kapazitiven Anteil bestehen. Der faradaysche Strom wird durch Elektronentransfer zwischen Elektrolyt und Elektrode und der kapazitive Strom wird durch die Entstehung der elektrischen Doppelschicht hervorgerufen. Durch das Auftragen des Stromes gegen die dazugehörige Spannung entsteht ein Cyclovoltammogramm, anhand des Verlaufs kann z. B. der Einfluss der Pseudo- bzw. der Doppelschichtkapazität erkannt werden, siehe auch Abbildung 2.10. [25, 51, 55]

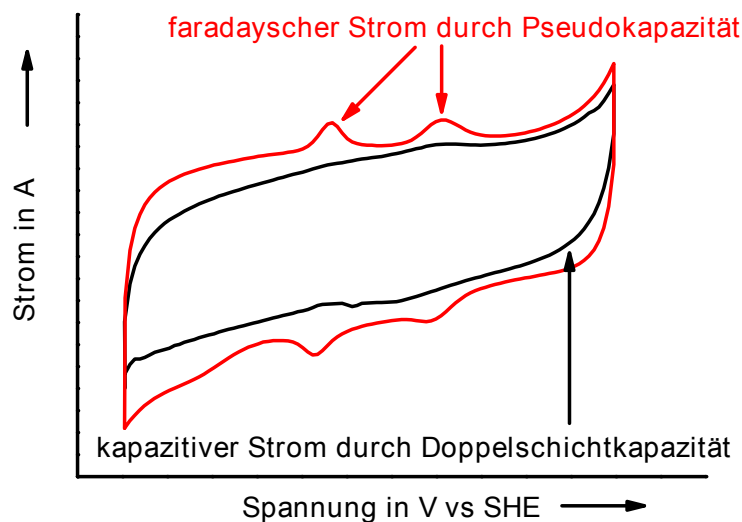


Abbildung 2.10: Cyclovoltammogramm mit Pseudo- und Doppelschichtkapazität

Bei elektrokatalytischen Untersuchungen wird dem Elektrolyt in dem 3-Elektroden-Aufbau zusätzlich ein Brennstoff (in dieser Ausarbeitung: Methanol) beigemischt, durch die Aufnahme des Cyclovoltammogramms kann die elektrokatalytische Wirkung des Elektrodenmaterials identifiziert werden, denn der Brennstoff in Kombination mit dem Katalysator führt zu Oxidations- und Reduktionsvorgängen und damit zu erhöhten Stromdichten bei bestimmten Potentialen. [25, 32]

Das Start- und Umkehrpotential $U_{\text{Start/Umkehr}}$ (bzw. kathodisches und anodisches Potential) hängen von der Elektrolytlösung ab und werden in der Regel so gewählt, dass keine Wasser- oder Sauerstoffentwicklung stattfindet. Diese Grenzwerte sind von dem pH-Wert des Elektrolyten abhängig und können zum Beispiel mittels des Pourbaix-Diagrammes für Wasser näherungsweise bestimmt werden. Weiterhin müssen mehrere Zyklen durchgeführt werden,

d. h. mehrmals das Potential erhöhen und wieder absenken, weil die spezifische Kapazität oder auch die elektrokatalytische Wirkung nach mehreren Zyklen durch Veränderungen an der Oberfläche (z. B. durch Umwandlungsprozesse, Korrosion) sehr stark abnehmen oder auch steigen kann. [51, 55] Die Berechnung der spezifischen Kapazität C_{sp} (in F g^{-1}) erfolgt nach folgender Formel [25, 56]:

$$C_{\text{sp}} = \frac{1}{2 \cdot \Delta U \cdot m} \cdot \int_{U_{\text{Start}}}^{U_{\text{End}}} \frac{|I|}{(dU/dt)} dU \quad (2.14)$$

Dabei ist $\Delta U = |U_{\text{Umkehr}}| - |U_{\text{Start}}|$ der Spannungsbereich, m die Masse des an der Kapazität beteiligten Arbeitselektrodenmaterials (bei 2-Elektroden-Messungen wird die Masse der beiden Elektroden zusammen benutzt), I gemessener Strom, dU/dt die Vorschubgeschwindigkeit und $U_{\text{Start/End}}$ das Anfangs- bzw. Endpotential eines Zyklus. Die zeitliche Änderung des Potentials, also die Vorschubgeschwindigkeit, ist ausschlaggebend für die spezifische Kapazität (je niedriger die Vorschubgeschwindigkeit, desto höher die Kapazität), da die erhöhte Zeit für die Diffusion die Ausbildung sowohl der Doppelschicht nach Helmholtz (Doppelschichtkapazität) als auch der schnellen reversiblen Redoxreaktionen nach den Faraday'schen Gesetzen (Pseudokapazität) an der Grenzfläche zwischen dem Elektrodenmaterial dem Elektrolyt fördert. Bei elektrokatalytischen Untersuchungen wird vor allem die Stromdichte durch Oxidations- und Reduktionsvorgänge betrachtet, dazu wird der Beitrag der Doppelschicht zu der Stromdichte abgezogen. Weiterhin ist die Lage (Potentialdifferenz) der Maxima und das Startpotential der Oxidation von Bedeutung. [25, 32]

Galvanostatische Lade- und Entladevorgänge

Für die Anwendung in einem Superkondensator werden die spezifische Kapazität, Energiedichte, Leistungsdichte und das Langzeitverhalten, also mehrere Be- und Entladevorgänge, der hergestellten Materialien mit einer galvanostatischen Messung untersucht. Hierzu wird ein Galvanostat verwendet, der eine definierte Fläche der Probe mit einem annähernd gleichbleibenden Strom beaufschlägt und die Potentialdifferenz misst. Ein Zyklus besteht aus dem Beladen mit einem positiven gleichbleibenden Strom bis zu einem Umkehrpotential U_{Beladen} und dem Entladen mit dem gleichen aber negativen Strom bis zu einem Potential U_{Entladen} . Die meisten hergestellten Proben durchlaufen, sofort nach der zyklischen Voltammetrie und im gleichen Elektrolyt, mindestens 1000 Zyklen. Bei diesen Messungen entstehen Potential-Zeit-Kurven, in der Abbildung 2.11 sind beispielhaft zwei Kurven für jeweils einen Zyklus dargestellt. Am Verlauf der roten Kurve wird der stärkere Einfluss der Pseudokapazität (durch eine stärker ausgeprägte Schulter) deutlich.

Zwecks Verkürzung der Messdauer der Langzeitverhaltensuntersuchungen wird bei dieser Ausarbeitung eine Entladezeit (Zeit, in der angefangen bei dem Potential U_{Beladen} das Potential

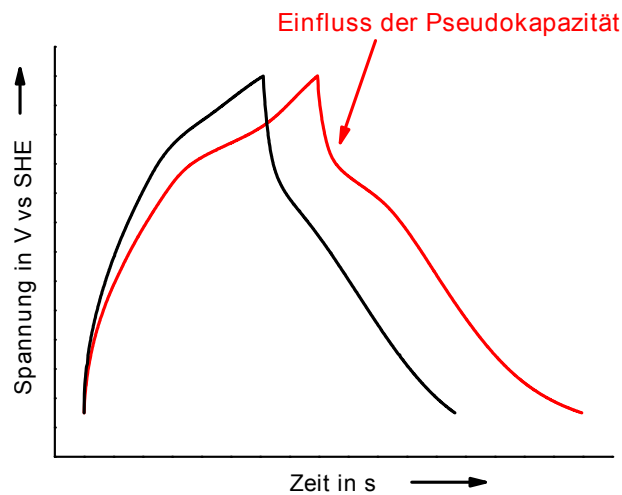


Abbildung 2.11: Potential-Zeit-Kurven der galvanostatischen Lade- und Entladevorgänge mit Pseudo- und Doppelschichtkapazität

U_{Entladen} erreicht wird) von ca. 10 Sekunden angestrebt. Dazu werden zunächst verschiedene Ströme, mit geringen beginnend, getestet. Durch die Auswertung der gewonnenen Potential-Zeit-Kurven wird mittels folgender Gleichung, nach [25, 56], die spezifische Kapazität errechnet:

$$C_{\text{sp}} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta U} \quad (2.15)$$

Dabei ist $\Delta U = |U_{\text{Beladen}}| - |U_{\text{Entladen}}|$ der Spannungsbereich, m die Masse des an der Kapazität beteiligten Arbeitselektrodenmaterials (bei 2-Elektroden-Messungen wird die Masse der beiden Elektroden zusammen benutzt), I Betrag des eingestellten Entladestroms und Δt die Entladezeit. Die errechnete spezifische Kapazität wird abhängig von verschiedenen Stromdichten (I/m) dargestellt. Durch Auswerten der erreichten Kapazitäten bei steigender Zyklenzahl kann das Langzeitverhalten für 1000 oder mehr Zyklen bestimmt bzw. für höhere Anzahl an Zyklen auch extrapoliert werden, siehe auch Abbildung 2.12.

Die Energiedichte (auch spezifische Energie) E_d und die Leistungsdichte (oder spezifische Leistung) P_d werden basierend auf der spezifischen Kapazität, der Entladezeit und dem Spannungsbereich aus den galvanostatischen Messungen mit folgenden Formeln berechnet, wobei die Formel 2.18 für die Berechnung der Leistungsdichte zu bevorzugen ist und nur für Systeme ohne deutlichen Spannungsabfall bei Stromumkehrung (in der Regel bei reiner Doppelschichtkapazität) die Formel 2.17 geeignet ist [25, 56]:

$$E_d = \frac{1}{2} \cdot C_{\text{sp}} (\Delta U)^2 \quad (2.16)$$

$$P_d = \frac{E_d}{\Delta t} \quad (2.17)$$

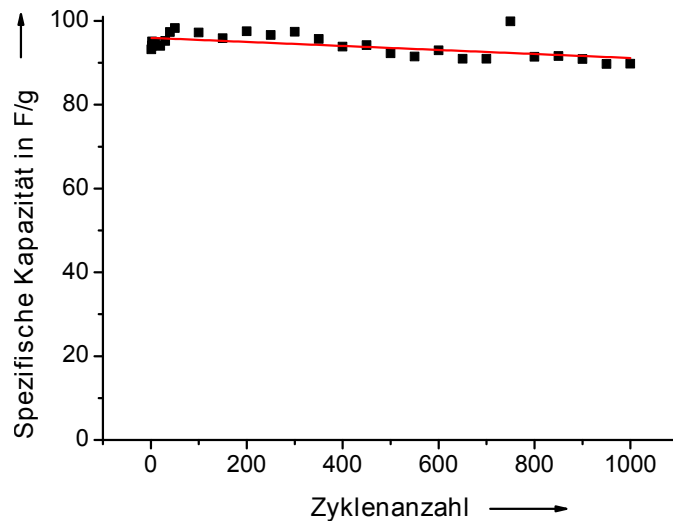


Abbildung 2.12: Spezifische Kapazitäten über der Zyklanzahl mit einer Ausgleichskurve

Bei einem besonders ausgeprägten Spannungsabfall bei Stromumkehrung (z. B. bei starker Pseudokapazität oder bei schlecht leitenden Elektrolyten) wird die maximale Leistungsdichte mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet [25]:

$$P_d = \frac{(\Delta U)^2}{4 \cdot R_s \cdot m} \quad (2.18)$$

$$R_s = \frac{U_d}{I_1 - I_2} = \frac{U_d}{I \cdot 2} \quad (2.19)$$

Dabei ist ΔU der Spannungsbereich, m die Masse des an der Kapazität beteiligten Arbeitselektrodenmaterials (bei 2-Elektroden-Messungen wird die Masse der beiden Elektroden zusammen benutzt), I_1 eingestellter Beladestrom, I_2 eingestellter Entladestrom, I Betrag des Stromes (für den Fall, dass der Be- und Entladestrom gleich sind), U_d der Spannungsabfall und R_s der interne Widerstand. Die gewonnenen Daten können dazu genutzt werden die hergestellten Materialien mit anderen Energiespeichermethoden bzw. Materialien z. B. anhand eines Ragone-Diagramms zu vergleichen. Ein Ragone-Diagramm verknüpft die gespeicherte spezifische Energie mit der möglichen spezifischen Leistungsdichte. In der Abbildung 2.13 ist ein allgemeines Ragone-Diagramm mit unterschiedlichen Energiespeichermedien und Energiewandlern dargestellt. [57]

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird die Impedanz eines elektrochemischen Systems, bestehend aus Elektrolyt und Elektroden, bestimmt, dazu wird der Strom ($I(t) = I_0 e^{i\omega t}$) bei unterschiedlichen Frequenzen (in der Regel in einem Bereich zwischen 10^{-1} und 10^5 Hz) einer Wechselspannung ($V(t) = V_0 e^{i\omega t}$) mit einer kleiner Amplitude aufgezeichnet. Die Impedanz ist ein Verhältnis aus der Amplitude der Wechselspannung und der im Allgemeinen (durch eine Phasenverschiebung) komplexen Amplitude des Stromes ($Z = V_0/I_0$). Mit

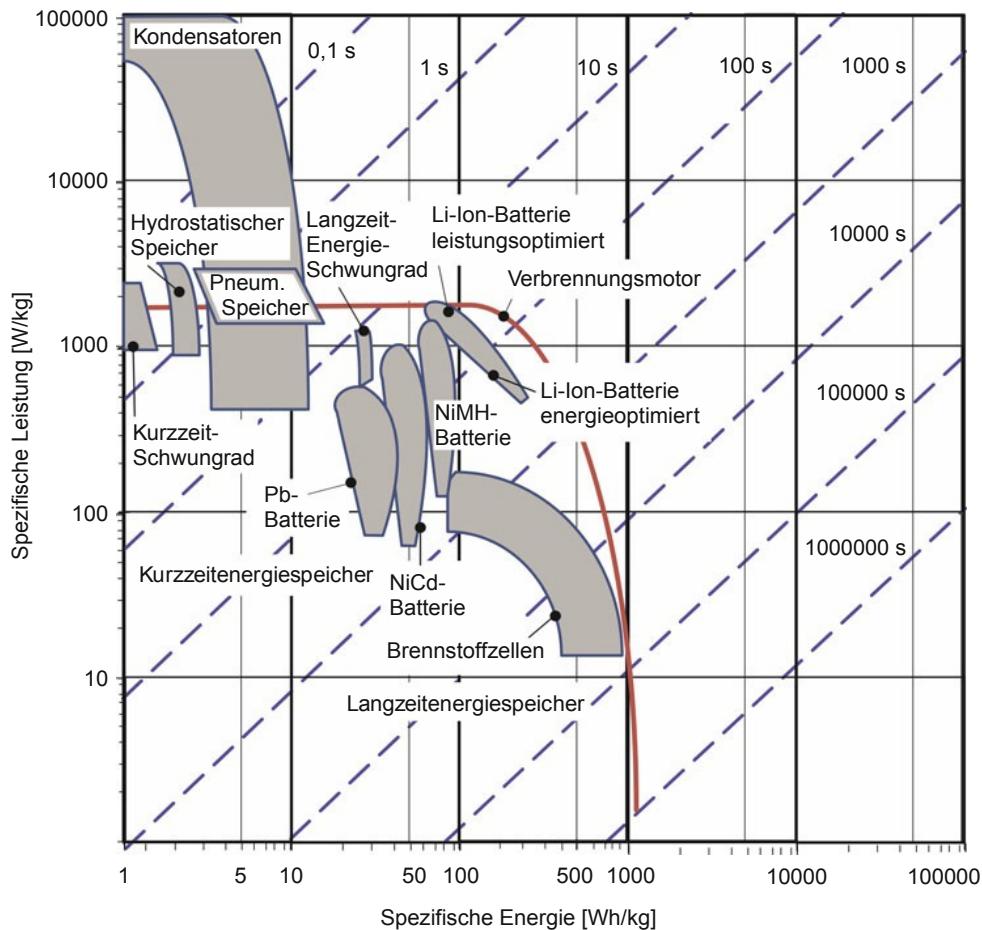


Abbildung 2.13: Ragone-Diagramm mit verschiedenen Energiespeichermedien und -wandlern [57]

Hilfe des durch Variation der Frequenz gewonnenen Impedanzspektrums, z. B. in Form eines Nyquist-Diagramms (Real- und Imaginärteil der komplexen Impedanzfunktion), können die Eigenschaften wie interner Widerstand bzw. Durchtrittswiderstand eines Superkondensators und Widerstand des Elektrolyten bestimmt werden. Bei niedrigen Frequenzen dominiert der Einfluss der Diffusion (Warburg-Impedanz, in einem Nyquist-Diagramm als eine Gerade zu erkennen), bei höheren die Doppelschichtkapazität und bei mittleren Frequenzen dominiert vor allem der Durchtrittswiderstand eines Superkondensators (die beiden letzten führen in Kombination zu einem Halbkreis in einem Nyquist-Diagramm, der Durchmesser des Halbkreises kann bei Superkondensatoren als der Durchtrittswiderstand gedeutet werden). [25, 50]

Strom-Zeitkurven eines potentiostatischen Pulses

Die Strom-Zeitkurven eines potentiostatischen Pulses werden eingesetzt, um das Langzeitverhalten von elektrokatalytischen Materialien zu untersuchen. Hierbei wird eine Spannung, bei der die Oxidation des Brennstoffes stattfindet, eingestellt und der Strom als Funktion der Zeit gemessen, damit ist eine Aussage über die Oxidationsvorgänge abhängig von der Zeit möglich. Je kleiner der Stromabfall, desto besser sind die elektrokatalytischen Eigenschaften. [32, 50]

Messung der Masse

Bei allen elektrochemischen Messungen ist die Masse des an der Messung beteiligten Materials für die Normierung und weiteren Vergleiche wichtig. Die Bestimmung der Masse erfolgt durch die Differenz aus der Masse eines beschichteten und pyrolysierten Substrates nach dem Ultraschallbad (bei weiteren Herstellungsschritten wird die Masse danach verwendet) und der Masse des Substrates vor der Beschichtung. Zum Wiegen der Substrate wird die Waage ABT 320-4M von Kern benutzt. Für die Berechnung der Masse ist eine definierte Fläche (dadurch eine definierte Masse) auf dem Substrat notwendig. Aus diesem Grund und um den Einfluss von Randeffekten auszuschließen, werden alle Substrate auf der einen Seite komplett und auf der anderen an den Rändern mit einem Abdeckmittel beschichtet. Um die Masse des an der Kapazitätsmessung beteiligten Materials zu bestimmen, wird die Probe nach der Pyrolyse und nach dem Beschichten mit dem Abdeckmittel auf einem Millimeterpapierblatt fotografiert. Mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms (ImageJ) wird die geometrische Fläche für die gesamte Beschichtung und für die an der Messung der spezifischen Kapazität beteiligten Beschichtung ermittelt. Durch die Zuordnung der Gesamtmasse des Materials zu der Gesamtfläche wird mittels des Dreisatzes die Masse des an der Kapazitätsmessung beteiligten Materials berechnet. Dabei ist zu erwähnen, dass die benutzte Waage einen Reproduzierbarkeitswert von 0,1 mg hat und dass somit der Fehler bei der Differenz bis zu 0,2 mg betragen kann. Das Gewicht der benutzten Stahlsubstrate beträgt ca. 4,6 g und die errechneten Differenzen für die gesamte Masse der hergestellten Kohlenstoffmaterialien liegen zwischen 1 und 3 mg, d. h. dass der Fehler für die Gesamtmasse des Materials bis zu 20 % betragen kann.

2.4 Literaturverzeichnis

- [1] H. Domininghaus. *DOMININGHAUS - Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*. Hrsg. von P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth. Springer, 2008.
- [2] F. Cardarelli. *Materials Handbook*. 2nd Edition. Springer, 2008.
- [3] P. Sajkiewicz. „Crystallization behaviour of poly(vinylidene fluoride)“. In: *European Polymer Journal* 35 (1999), S. 1581–1590.
- [4] B. El Mohajir und N. Heymans. „Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure“. In: *Polymer* 42 (2001), S. 5661–5667.
- [5] B. El Mohajir und N. Heymans. „Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 2. Evolution of mechanical behaviour“. In: *Polymer* 42 (2001), S. 7017–7023.
- [6] H. Sussner u. a. „Piezoelectric effect in polyvinylidene fluoride at high frequencies“. In: *Physics letters* 45 A (1973), S. 475–476.

- [7] E. Fukada und T. Furukawa. „Piezoelectricity and ferroelectricity in polyvinylidene fluoride“. In: *Ultrasonics* 19 (1981), S. 31–39.
- [8] B. Xu u. a. „An activation-free method for preparing microporous carbon by the pyrolysis of poly(vinylidene fluoride)“. In: *Carbon* 48 (2010), S. 2812–2814.
- [9] G. W. Ehrenstein, G. Riedel und P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. 2. Aufl. Hanser Verlag, 2003.
- [10] A. M. Panich. „Nuclear magnetic resonance study of fluorine–graphite intercalation compounds and graphite fluorides“. In: *Synthetic Metals* 100 (1999), S. 169–185.
- [11] O. Lange. *Chemisch-Technische Vorschriften: Ein Handbuch der Speziellen Chemischen Technologie Insbesondere für Chemische Fabriken und Verwandte Technische Betriebe Enthaltend Vorschriften aus Allen Gebieten der Chemischen Technologie mit Umfassenden Literaturnachweisen: IV. Band: Düngemittel (Sprengstoffe), Futtermittel Lebensmittel*. 3. Aufl. Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 1924.
- [12] J. Köhler, R. Meyer und A. Homburg. *Explosivstoffe*. 10. Aufl. John Wiley & Sons, 2012.
- [13] Peter Kurzweil und Paul Scheipers. *Chemie*. 9. Aufl. Vieweg+Teubner Verlag /Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, 2012.
- [14] A. Sasoh, T. Ogawa und K. Takayama. „Use of ammonium nitrate-alcohol (ANA) for ballistic range propellant“. In: *Shock Waves* 9 (1999), S. 291–294.
- [15] E. Riedel. *Anorganische Chemie*. 2. Aufl. de Gruyter, 1990.
- [16] M. Es-Souni, Mar. Es-Souni und M. Dietze. „A universal, template-free approach to porous oxide and polymer film processing“. In: *RSC Adv.* 1 (4 2011), S. 579–583. DOI: [10.1039/C1RA00200G](https://doi.org/10.1039/C1RA00200G).
- [17] J. A. Marsella. „Dimethylformamide“. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. American Cancer Society, 2013, S. 1–9. DOI: [10.1002/0471238961.0409130513011819.a01.pub2](https://doi.org/10.1002/0471238961.0409130513011819.a01.pub2).
- [18] A. Krüger. *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung*. 1. Aufl. Teubner Studienbücher: Chemie. B.G. Teubner Verlag, 2007.
- [19] W.D. Callister und D.G. Rethwisch. *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung*. Hrsg. von M. Scheffler. Übers. von F. Scheffler, M. Krüger und H.J. Möhring. 1. Aufl. Wiley VCH Verlag GmbH, 2013.
- [20] K.P.C. Vollhardt und N.E. Schore. *Organische Chemie*. Hrsg. von H. Butenschön. 4. Aufl. Wiley-VCH, 2009.
- [21] K. Bobzin. *Oberflächentechnik für den Maschinenbau*. 1. Aufl. Wiley, 2013.

- [22] Guoping Wang, Lei Zhang und Jiujun Zhang. „A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors“. In: *Chem. Soc. Rev.* 41 (2 2012), S. 797–828. DOI: [10.1039/C1CS15060J](https://doi.org/10.1039/C1CS15060J).
- [23] A.J. Bard, G. Inzelt und F. Scholz. *Electrochemical Dictionary*. Springer, 2008.
- [24] B.E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, 1999.
- [25] F. Béguin, E. Frąckowiak und G. Q. M. Lu, Hrsg. *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*. 1. Aufl. New Materials for Sustainable Energy and Development. Wiley-VCH Verlag, 2013.
- [26] Franz Wosnitzer und Hans Gerd Hilgers. *Energieeffizienz und Energiemanagement. Ein Überblick heutiger Möglichkeiten und Notwendigkeiten*. SpringerLink : Bücher. Vieweg+Teubner Verlag, 2012.
- [27] M. Jammal. *Stand der Technik und Anwendung von Superkondensatoren*. Diplomarbeit. GRIN Verlag, 2010.
- [28] M. Trzesniowski. *Rennwagentechnik*. 3. Aufl. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Vieweg, 2012.
- [29] H.H. Braess. *Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik*. Hrsg. von U. Seiffert. 7. Aufl. ATZ/MTZ-Fachbuch. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.
- [30] C.H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. 4. Aufl. John Wiley & Sons Australia, Limited, 2005.
- [31] S. Srinivasan. *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*. Springer, 2006.
- [32] B. Ladewig u. a., Hrsg. *Materials for Low-Temperature Fuel Cells*. Wiley-VCH Verlag, 2015.
- [33] H. Hofmann und J. Spindler. *Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik: Grundlagen - Vorbehandlung - Oberflächenreaktionen - Schichtabscheidung - Strukturierung - Prüfung*. 2. Aufl. Hanser Fachbuchverlag, 2010.
- [34] M. Es-Souni und D. Schopf. „Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications“. In: *Chem. Commun.* 51 (2015), S. 13650–13653.
- [35] N. Akiya und P. E. Savage. „Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water“. In: *Chem. Rev.* 102 (2002), S. 2725–2750.
- [36] W. Weißbach. *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. 16. Aufl. Springer, 2007.
- [37] R. A. Zahoransky. *Energietechnik: Systeme zur Energieumwandlung. Kompaktwissen für Studium und Beruf*. 3. Aufl. Springer, 2007.

- [38] M. Kaltschmitt, H. Hartmann und H. Hofbauer. *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*. 3. Aufl. Springer, 2016.
- [39] M. L. O'Shea, C. Morterra und M. J. D. Low. „Spectroscopic studies of carbons. XVII. Pyrolysis of Polyvinylidene fluoride“. In: *Mater. Chem. Phys.* 26 (1990), S. 193–205.
- [40] J. Lonfei, W. Jingling und X. Shuman. „Mechanisms of pyrolysis of fluoropolymers“. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 10 (1986), S. 99–106.
- [41] D. Gryzlov u. a. „Behavior of LiFePO₄/CPVDF/Ag-based cathode materials obtained using polyvinylidene fluoride as the carbon source“. In: *Mater. Des.* 104 (2016), S. 95–101.
- [42] Y. Sun u. a. „In Situ Chemical Synthesis of Lithium Fluoride/Metal Nanocomposite for High Capacity Prelithiation of Cathodes“. In: *Nano Lett.* 16 (2016), S. 1497–1501.
- [43] H. Schumann und H. Oettel. *Metallografie: mit einer Einführung in die Keramografie*. 14. Aufl. Wiley-VCH-Verlag, 2005.
- [44] H. Czichos, T. Saito und L. Smith. *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*. Springer handbooks. Springer, 2006.
- [45] H. Günzler und Gremlich H.-U. *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. 4. Aufl. Wiley-VCH, 2012.
- [46] A. Serra u. a. „Nanographite assembled films for sensitive NO₂ detection“. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 161.1 (2012), S. 359–365. ISSN: 0925-4005. DOI: [10.1016/j.snb.2011.10.045](https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.045).
- [47] I. U. Vakarelski u. a. „Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces“. In: *Nature* 489 (2012), S. 274–277.
- [48] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter und A. Jerschow. „Solid-State NMR Spectroscopic Methods in Chemistry“. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002), S. 3096–3129.
- [49] C. P. Grey und N. Dupré. „NMR Studies of Cathode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries“. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), S. 4493–4512.
- [50] W. Schmickler. *Grundlagen der Elektrochemie*. Vieweg, 1996.
- [51] Eckard Macherauch und Hans-Werner Zoch. *Praktikum in Werkstoffkunde*. 11. Aufl. Studium Technik. Vieweg Verlag, Friedr. & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 2011.
- [52] Sensortechnik Meinsberg GmbH, Hrsg. *Bedienungsanleitung Meinsberger Korrosionszellen KMZ 3 / KMZ 5*. 2007.
- [53] gaskatel. URL: <https://www.referenzelektrode.info/> (besucht am 07.10.2018).
- [54] R.W. Revie und H.H. Uhlig. *Corrosion and Corrosion Control*. 4. Aufl. Wiley, 2008.

- [55] A. Scheffler. „Elektrochemische und spektroelektrochemische Untersuchungen symmetrischer und unsymmetrischer Spiroverbindungen“. Diss. Universität Kassel, 2011. URL: <https://kobra.bibliothek.uni-kassel.de/bitstream/urn:nbn:de:hebis:34-2012030240854/3/DissertationAynaScheffler.pdf>.
- [56] Kun Liang, Xianzhong Tang und Wencheng Hu. „High-performance three-dimensional nanoporous NiO film as a supercapacitor electrode“. In: *J. Mater. Chem.* 22 (22 2012), S. 11062–11067. DOI: [10.1039/C2JM31526B](https://doi.org/10.1039/C2JM31526B).
- [57] K. Reif und K.E. Noreikat. *Kraftfahrzeug-Hybridantriebe: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. ATZ/MTZ-Fachbuch. Vieweg+Teubner Verlag, 2012.

3 Herstellungsprozess

Dieses Kapitel befasst sich mit der Herstellung von porösen Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokompositen als Schichten auf unterschiedlichen Substraten oder als Pulver und mit der Vorbereitung dieser Materialien für weitere Untersuchungen. Zur Herstellung der Kohlenstoffschichten wird eine poröse Polymerschicht (mit oder ohne weitere Modifizierung) auf einem Substrat erzeugt und dann pyrolysiert, bei der Pulverherstellung wird die Beschichtungslösung in eine Form gegossen. Im Einzelnen erfolgt zunächst die Vorbereitung der Substrate und die Herstellung der Beschichtungslösung, darauf folgt der Beschichtungs- bzw. Herstellungsvorgang und die thermische Vorbehandlung, zum Schluss werden die Proben pyrolysiert. Nach der Pyrolyse werden alle Proben einem Ultraschallbad in Isopropanol unterzogen, danach wird die Oberfläche einiger Schichten mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und/oder Nanopartikeln modifiziert. Die erzeugten Materialien und Schichten werden mit zahlreichen Messmethoden charakterisiert und müssen daher vorbereitet werden. Die einzelnen Schritte dieser Prozesse werden im Folgenden dargestellt. Alle in diesem Herstellungsprozess verwendeten Chemikalien sind in der nachfolgenden Tabelle 3.1 aufgeführt. Bei der Arbeit mit allen Chemikalien sind die jeweiligen Sicherheitsdatenblätter hinzuzuziehen, um zum Beispiel mögliche Gesundheitsgefahren auszuschließen oder um die benutzte Lösung umweltgerecht zu entsorgen.

Name	CAS-Nr.
2-Propanol 99,5 % (Isopropanol)	67-63-0
Ameisensäure	64-18-6
Ammoniumnitrat > 98 %, reinst (NH ₄ NO ₃)	6484-52-2
Carbon nanotube, multi-walled	-
Carbon nanotube, single-walled, PEG functionalized	-
Ethanol 99,8 %	64-17-5
Ethylenglycol	107-21-1
Hexachloroplatinsäure (H ₂ PtCl ₆ · 6 H ₂ O, Hexahydrat)	18497-13-7
Kaliumhydroxid ≥ 85 % p.a. in Plätzchen (KOH)	1310-58-3
Lithiumnitrat (LiNO ₃)	7790-69-4
Methanol	67-56-1
Natriumnitrat (NaNO ₃)	7631-99-4
Nickel(II)-nitrat-Hexahydrat ≥ 99 % p.a. (Ni(NO ₃) ₂)	13478-00-7
N,N-Dimethylformamid (C ₃ H ₇ NO)	68-12-2
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	24937-79-9
Salpetersäure > 69 % (HNO ₃)	7697-37-2
Salzsäure, rauchend 37 % (HCl)	7647-01-0
Schwefelsäure 95-98 % (H ₂ SO ₄)	7664-93-9
Silbernitrat (AgNO ₃)	7761-88-8
Stickstoffgas (99,999 Vol.-%)	-

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien

Zusätzlich werden in der Tabelle 3.2 die wichtigsten in dieser Ausarbeitung verwendeten Geräte dargestellt, dazu werden der Hersteller und das Model des jeweiligen Gerätes aufgeführt.

Gerät	Hersteller	Modell
Kammerofen	Linn Elektro Therm	LM 111.05
Dip-Coater	isel-automation	230501 1000
DC-Sputter-Anlage	Lesker	PVD75
Magnetrührer mit Heizplatte	IKA	C-MAG HS 7
Rohrofen	Linn Elektro Therm	FRH-70/250/1100
Trockenschrank	Memmert	UL30
Ultraschallbad	Bandelin	Sonorex Super

Tabelle 3.2: Eingesetzte Geräte

3.1 Vorbereitung der Substrate

Die bevorzugt eingesetzten Stahlsubstrate werden aus einem gewalzten X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571) Blech ausgeschnitten. Dieser nichtrostende austenitische Chrom-Nickel-Stahl wird in der 20x30x1 mm³ Form zur weiteren Beschichtung eingesetzt. Nach dem Zuschneiden folgt eine sorgfältige Vorbereitung der zu beschichtenden Oberfläche, um eine gute Haftung und Verteilung der Beschichtungslösung zu ermöglichen. Dazu werden die Stahlsubstrate gründlich mit Schwamm und Seife abgewaschen und danach mit Isopropanol im Ultraschallbad für ca. 10 Minuten gereinigt. Um die Wechselwirkungsoberfläche zwischen Substrat und Beschichtung zu erhöhen, werden die Stahlsubstrate zusätzlich gebeizt, dazu wird bei dieser Ausarbeitung eine Lösung aus 5 HCl-Volumenanteilen, 4 H₂O-Volumenanteilen und 1 HNO₃-Volumenanteil benutzt. Die Dauer dieses Beizvorganges beträgt eine Minute, danach werden die Stahlsubstrate mit destilliertem Wasser und Ethanol abgespült. Somit entstehen Substrate mit reproduzierbaren Eigenschaften der Oberfläche für den Beschichtungsprozess. Weiterhin werden auch einige oxidierte Siliciumsubstrate, Objektträgergläser, Aluminium und Titanitrid-beschichtete Stahlsubstrate beschichtet, diese Substrate werden nur durch eine Ultraschallbehandlung im Isopropanol gereinigt.

3.2 Herstellung der Beschichtungslösung

Für die Beschichtungslösung wird ein Lösungsmittel benötigt, welches sowohl das gewählte Polymer als auch die Substanz, die die Porosität bewirkt, löst. Für die Herstellung von Nanokompositen muss das Lösungsmittel auch die weiteren Zusätze (z. B. in Form von Nitraten oder Chloriden) lösen können. Bei dieser Ausarbeitung wird N,N-Dimethylformamid C₃H₇NO (DMF) als Lösungsmittel genutzt, Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Polymer und Ammoniumnitrat NH₄NO₃ (AN) als die Porosität erzeugende Substanz. Für die Herstellung von Nanokompositen werden zusätzlich (oder statt AN) mehrwandige Nanoröhren (MWCNT), Silbernitrat AgNO₃

(AgN), Lithiumnitrat LiNO_3 (LiN) oder Hexachloroplatinsäure zugefügt. Hierbei ist zu beachten, dass diese Lösungen ständig gerührt und temperiert werden müssen und am besten sofort zu benutzen sind. Nach längerem Stehen können sich die Lösungen verändern, alle Bestandteile können zum Teil verdampfen und/oder die Lösungen werden dickflüssig.

Einfache poröse Polymerschichten

Zunächst wird PVDF im Lösungsmittel gelöst. Hierzu werden dem DMF 15 Gew.-% des PVDF beigefügt und solange mit Hilfe einer Heizplatte bei ca. 65 °C gerührt, bis die Lösung klar ist (ca. 1 Stunde). Nachdem das Polymer sich im Lösungsmittel gelöst hat, kann die Lösung dazu genutzt werden Schichten aus reinem PVDF zu erzeugen. Zur Herstellung von porösen PVDF-Schichten folgt die Zugabe von 12 oder 8 Gew.-% des AN und es wird wieder solange gerührt bis die neue Lösung klar ist (ca. 2-3 Stunden). Mit dieser Lösung ist es möglich poröse Polymerschichten zu erzeugen.

Einfache poröse Polymernanokomposite

Für die Herstellung von porösen Nanokompositen mit Silber- oder Platin-Partikeln wird der Lösung bestehend aus PVDF und AN in DMF zusätzlich 12 Gew.-% AgN oder 2 Gew.-% Hexachloroplatinsäure zugefügt. Die Wahl des prozentualen Gewichtsanteils des PVDF, AN und AgN oder der Hexachloroplatinsäure im Lösungsmittel beeinflussen zum Teil die Art und die Größe der Poren sowie die Größe der Partikel. Auch andere Zusätze in Form von Nitraten oder Chloriden sind ohne Weiteres möglich, bisher getestete und funktionsfähige Modifizierungen (nicht weiterverfolgt bzw. nicht explizit in einer Anwendung untersucht): Mangan(II)-Nitrat, Nickel(II)-Nitrat, Eisen(III)-Nitrat und Cobalt(II)-Nitrat. Weiterhin ist auch eine Kombination aus mehreren Zusätzen denkbar und wurde auch zum Teil untersucht.

MWCNT-modifizierte poröse Polymernanokomposite

Zunächst wird 1 Gew.-% MWCNT im DMF dispergiert, danach werden der Lösung 15 Gew.-% des PVDF beigefügt und bei einer Temperatur von ca. 65 °C für ca. eine Stunde gerührt. Darauf folgt die Zugabe von 12 Gew.-% des AN und es wird für weitere drei Stunden gerührt. Mit dieser Lösung ist es möglich MWCNT-modifizierte poröse Polymernanokomposite zu erzeugen. Bei Bedarf können auch diese Komposite mit weiteren Zusätzen wie z. B. mit Silber- oder Platin-Partikeln modifiziert werden, indem der Lösung zusätzlich AgN oder Hexachloroplatinsäure zugefügt wird.

Lithiumnitrat-modifizierte poröse Polymernanokomposite

Auch hierbei wird zunächst PVDF im Lösungsmittel gelöst. Hierzu werden dem DMF 20 Gew.-% des PVDF beigefügt und solange mit Hilfe einer Heizplatte bei ca. 65 °C gerührt, bis die Lösung klar ist (ca. 1 Stunde). Nachdem das Polymer sich im Lösungsmittel gelöst hat, folgt

die Zugabe von 8 Gew.-% des LiN und es wird solange gerührt bis die neue Lösung klar ist (ca. 2 Stunden). Mit dieser Lösung ist es möglich LiN-modifizierte poröse Polymerschichten zu erzeugen. Zusätzliche MWCNT-Modifizierung erfolgt, indem ganz zu Beginn 1 Gew.-% MWCNT im DMF dispergiert wird und danach die restlichen Schritte folgen. Nach dem Entweichen des Lösungsmittels ergeben sich MWCNT- und LiN-modifizierte poröse Polymernanokomposite.

3.3 Materialherstellung bzw. Beschichtung der Substrate

Nach der Vorbereitung der Substrate und der Herstellung der Beschichtungslösung folgt die Materialherstellung bzw. die Beschichtung der Substrate. Zur späteren Pulvererzeugung wird die hergestellte Lösung in eine Form gegossen. Die Beschichtung erfolgt unter anderem mittels eines Dip-Coaters von isel-automation (auch andere Beschichtungsmethoden wie z.B. Rotationsbeschichtung sind möglich), durch diese kontrollierte Tauchbeschichtung wird eine reproduzierbare Beschichtungsqualität ermöglicht. Dazu wird ein Substrat an der Dip-Coater-Halterung befestigt und mit Hilfe der Steuerungssoftware des Dip-Coaters beschichtet. Der wichtigste Eingabeparameter für diesen Beschichtungsvorgang ist die Geschwindigkeit beim Hochfahren. Die Wahl dieser Geschwindigkeit beeinflusst die Schichtdicke, je größer die Geschwindigkeit, desto dicker die Schicht. Es werden relativ hohe Geschwindigkeiten von 2 bis 5 mm/s gewählt, da es sich in den Voruntersuchungen gezeigt hat, dass dickere Schichten bessere Ergebnisse liefern. Die Verweildauer an der unteren Position wird bei 5 s eingestellt, da diese bei den benutzten Beschichtungslösungen in Kombination mit den verwendeten Substraten und nur einer Schicht keine große Rolle spielt, kann jedoch für eine weitere Schicht oder bei anderen Beschichtungslösungen und Kombinationen dieser mit Substraten eine größere Rolle spielen. Während der Beschichtung ist es empfehlenswert die Beschichtungslösung zusätzlich zu temperieren, da der Behälter hierbei offen ist und somit die Gefahr besteht, dass die Lösung an der Oberfläche durch Luftkühlung dickflüssiger wird. Zur Temperierung wird eine Heizplatte (bei ca. 65 °C) eingesetzt, die ein Ölbad, in dem sich der Behälter mit der Beschichtungslösung befindet, erhitzt. Die Lösung wird ständig gerührt, nur während des Dip-Coating-Vorganges wird das Rühren eingestellt. Außerdem ist zu erwähnen, dass bei jedem Beschichtungsvorgang Randeffekte auftreten, an der unteren Kante der Stahlsubstrate ist eine Anhäufung der Beschichtungslösung zu beobachten.

3.4 Thermische Vorbehandlung

Auf die Materialherstellung bzw. Beschichtung der Substrate folgt die thermische Vorbehandlung bzw. die Erzeugung der Porosität. Sobald die Substrate beschichtet sind, empfiehlt es sich diese in einem offenen Ofen für kurze Zeit zu temperieren, um das weitere Verlaufen der Beschichtung zu verhindern. Dazu werden die Substrate mit Hilfe eines Halters für circa 15 Minuten in einen offenen Ofen (bei ca. 95 °C) gehängt. Danach ist es möglich die beschich-

teten Substrate, ohne dass die Schicht verläuft, zu wenden und in einer Halterung in einem geschlossenen Ofen (bei 150 °C) für weitere 12 Stunden auszubrennen. In eine Form gegossene Lösung wird zunächst bei Raumtemperatur unter einem Abzug stehengelassen und kann danach direkt im geschlossenen Ofen behandelt werden. Bei Materialien mit AN erfolgt eine Reaktion des Ammoniumnitrats und des Lösungsmittels, bei dieser Reaktion entstehen Gase, die beim Austreten die Poren erzeugen. Diese Reaktion kann auch bei Raumtemperatur ablaufen, die erzeugten Schichten werden aber zusätzlich temperiert, um die Reaktion zu beschleunigen und um den größten Anteil des Lösungsmittels und des Ammoniumnitrats auszubrennen. Nach der thermischen Vorbehandlung ist das Lösungsmittel nahezu vollständig entweicht und die Materialien weisen je nach Herstellungsmethode unterschiedliche Poren auf.

3.5 Pyrolyse

Die hergestellten Proben und die beschichteten Substrate werden zum Schluss pyrolysiert. Dazu wird ein Rohrofen FRH-70/250/1100 von Linn Elektro Therm genutzt, die unterschiedlichen Parameter wie Aufheizrate, Abkühlrate, Pyrolysetemperatur, Pyrolysedauer und Pyrolyseatmosphäre wurden im Verlauf der Untersuchungen stark variiert, dabei haben sich die folgenden Parameter als optimal herausgestellt:

Pyrolysetemperatur:	550 °C
Pyrolyseatmosphäre:	Stickstoff
Aufheizrate:	in 15 min von RT auf 550 °C (entspricht ca. 35 K min ⁻¹)
Pyrolysedauer:	1 Stunde
Abkühlrate:	in ca. 2 h von 550 auf 150 °C (entspricht ca. 3 K min ⁻¹)
Nachbehandlung:	Nach der Pyrolyse 10 min Ultraschallbad in Isopropanol

Zur Erzeugung der Pyrolyseatmosphäre wird dem Rohrofen ein konstanter Massenstrom des gewählten Fluids 10 Minuten vor der Messung und durchgehend während der Pyrolyse zugeführt. Die Pyrolysetemperatur, Aufheizrate, Pyrolysedauer und Abkühlrate sind vor allem für die vollständige Umwandlung bzw. Zersetzung des Polymers zu einem Kohlenstoffmaterial wichtig, können aber auch die Bildung von weiteren Kohlenstoffformen (z. B. Kohlenstoff-Nanoröhren) oder anderen Materialien wie Lithiumfluorid fördern. Während der Pyrolyse der PVDF-Schichten bildet sich, wie schon erwähnt, unter anderem Fluorwasserstoff, dieses kann z. B. bei Vorhandensein mit Lithiumnitrat zu Lithiumfluorid reagieren. Auch wenn ein Teil des Fluors entweicht, sind die hergestellten Kohlenstoffmaterialien mit bis zu 8 Gew.-% Fluor angereichert. Das Ultraschallbad in Isopropanol nach der Pyrolyse wird eingesetzt, um die Proben zu reinigen.

3.6 SWCNT-Modifizierung

Die Oberfläche der hergestellten Proben aber auch beliebiger anderer thermisch resistenter Substrate (z. B. oxidiertes Silizium, Aluminium, Titannitrid-beschichtete Stahlsubstrate usw.) kann zusätzlich mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren modifiziert werden. Vorbereitend muss eine zusätzliche Lösung hergestellt werden, dazu werden z. B. mittels eines Ultraschallbades 8 mg PEG-funktionalisierte SWCNT in 100 ml H₂O (demineralisiert) dispergiert. Nach dieser Vorbereitung werden die Substrate auf einer Heizplatte auf ca. 310 °C aufgeheizt und sofort in der hergestellten Lösung aus PEG-funktionalisierten SWCNT abgeschreckt. Der Vorgang kann auch mehrmals wiederholt werden, um die Anzahl der SWCNT auf der Oberfläche zu vergrößern. Die Modifizierung der Oberfläche mit SWCNT basiert auf der milden Kavitation in Kombination mit Hochtemperatur-Wasser-Effekten, deren genaue Entstehung, Zusammensetzung und Ablauf wiederum von der Beschaffenheit (in erster Linie von dem Wasserkontaktwinkel) der Oberfläche abhängen. Diese Modifizierung ändert den Wasserkontaktwinkel der hergestellten Kohlenstoffmaterialien bzw. Nanokomposite von 107 bzw. 141 ° zu ca. 21 bzw. 67 ° und erhöht somit auch die spezifische Kapazität ungemein.

3.7 Modifizierung der Oberfläche mit Nanopartikeln

Als weiterer Schritt ist die Modifizierung der Oberfläche mit Nanopartikeln möglich. Die Oberfläche der hergestellten Proben oder auch anderer Substrate kann entweder direkt mit den gewünschten Nanopartikeln modifiziert werden oder erst nach der SWCNT-Modifizierung, letztere Variante liefert die besten Ergebnisse. Auch hierzu wird die Methode basierend auf der milden Kavitation in Kombination mit Hochtemperatur-Wasser-Effekten genutzt, d. h. dass die Substrate auf einer Heizplatte auf ca. 310 °C aufgeheizt und sofort in der gewählten Lösung abgeschreckt werden. Je nach gewählter Lösung entstehen unterschiedliche Partikel, für die Modifizierung mit Platin-Partikeln wird eine 2 mM (1 M entspricht 1 mol Liter⁻¹) Lösung aus H₂PtCl₆ in H₂O benötigt und für die Modifizierung mit Ni(OH)₂-Nanopartikeln wird eine 0,1 M Lösung aus Ni(NO₃)₂ in H₂O benutzt. Weiterhin ist die Modifizierung mit Gold oder Palladium durch den Einsatz von einer 2 mM Lösung aus HAuCl₄ in H₂O oder 2 mM Lösung aus Cl₄K₂Pd in H₂O möglich. Die sequentielle Modifizierung der Oberfläche mittels unterschiedlicher Lösungen nacheinander führt zu Multi-Material-Nanopartikeln (ähnlich einer Core-Shell-Struktur oder auch einfach unterschiedliche Elemente nebeneinander) und die Modifizierung mit Hilfe einer gemischten Lösung (z. B. 2 mM H₂PtCl₆ in H₂O gemischt mit 2 mM HAuCl₄ in H₂O) erzeugt sogar Legierungen.

3.8 Vorbereitungen für weitere Untersuchungen

Die erzeugten Materialien und Schichten werden mit zahlreichen Messmethoden charakterisiert, einige dieser Methoden erfordern eine Vorbereitung der Proben. Zur Feststellung der elektrochemischen Eigenschaften wie der spezifischen Kapazität, der elektrokatalytischen Wirkung sowie des Langzeitverhaltens der erzeugten Schichten mittels der zyklischen Voltametrie und der galvanostatischen Lade- und Entladevorgänge ist die Kenntnis der untersuchten Fläche sowie der beteiligten Masse erforderlich. Aus diesem Grund und um den Einfluss von Randeffekten auszuschließen, werden alle Substrate auf der einen Seite komplett und auf der anderen an den Rändern mit einem Lack oder mit Polystyrol (PS) beschichtet, die Wahl des Abdeckmittels hängt von dem genutzten Elektrolyt ab und wird durch einen Test im jeweils eingesetzten Elektrolyten getroffen. Das Abdeckmittel muss gegenüber dem Elektrolyten chemisch beständig sein und am besten keinen oder nur einen geringen Beitrag zu der elektrochemischen Aktivität leisten. Um die Fläche und damit auch die Masse des an den elektrochemischen Untersuchungen beteiligten Materials zu bestimmen, wird die Probe nach der Pyrolyse und nach dem Beschichten mit dem Abdeckmittel auf einem Millimeterpapierblatt fotografiert. Mit Hilfe eines Bildbearbeitungsprogramms (ImageJ) wird die geometrische Fläche für die gesamte Beschichtung und für die an der elektrochemischen Messung beteiligten Beschichtung ermittelt. Durch die Zuordnung der Gesamtmasse des Materials (durch die Differenz aus der Masse des unbeschichteten und des beschichteten Substrates ermittelt) zu der Gesamtfläche wird mittels des Dreisatzes die Masse des an der Kapazitätsmessung beteiligten Materials berechnet.

Für die Rasterelektronenmikroskopie-Untersuchungen einiger Polymerschichten bzw. Polymernanokomposite wird eine zusätzliche Schicht aus wenigen Nanometern Gold mit einer Sputter-Anlage aufgetragen, um Aufladeeffekte auf der zu untersuchenden Oberfläche zu verringern. Weiterhin müssen verschiedene Elektrolyte für die elektrochemischen Messungen hergestellt werden, deren pH-Wert gemessen und durch Spülen mit einem konstanten Stickstoffmassenstrom von dem gelösten Sauerstoff vor den elektrochemischen Messungen befreit werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Insgesamt werden an die 1000 beschichtete Substrate und Materialien mit unterschiedlichen Parametern hergestellt und charakterisiert. Viele dieser hergestellten Substrate werden vor und nach der Pyrolyse mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht und zwecks Anwendung in Superkondensatoren oder Brennstoffzellen werden elektrokatalytische Eigenschaften, die spezifische Kapazität und das Langzeitverhalten mittels der zyklischen Voltametrie und der galvanostatischen Lade- und Entladevorgänge erforscht. Zur besseren Analyse der Eigenschaften der erzeugten Materialien werden zusätzlich verschiedene Messmethoden wie RAMAN-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie, Messungen des Benetzungswinkels usw. eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in mehreren Veröffentlichungen bei wissenschaftlich weltweit anerkannten Zeitschriften (Peer-Review-Journals) und Konferenzen vorgestellt, dabei beträgt der Eigenanteil des Verfassers bei den Veröffentlichungen deutlich über 50 %. Sowohl Springer Verlag als auch Elsevier und RSC (Verleger der hier dargestellten Veröffentlichungen) räumen den Autoren automatisch oder auf Nachfrage (diese ist mit der Folge einer Erlaubnis erfolgt) das Recht ein, eigene Veröffentlichungen in der eigenen Thesis oder eigenen Dissertation zu benutzen. Im Folgenden werden die Ergebnisse und die zugehörige Diskussion in Form eigener Veröffentlichungen in chronologischer Reihenfolge dargestellt.

4.1 Erste kohlenstoffbasierte Schichten

Die ersten Ergebnisse zu einfachen porösen Kohlenstoffschichten und Kohlenstoffnanokompositen wurden bei RSC Advances veröffentlicht:

Mohammed Es-Souni, **Dimitri Schopf**, Claus-Henning Solterbeck and Matthias Dietze, Novel approach to the processing of meso- macroporous thin films of graphite and *in situ* graphite-noble metal nanocomposites, **RSC Adv.** 4 (2014) 17748-17752, DOI: [10.1039/c4ra00716f](https://doi.org/10.1039/c4ra00716f).

4.1.1 Novel approach to the processing of meso- macroporous thin films of graphite and *in situ* graphite-noble metal nanocomposites

Hierbei wird berichtet wie aus einfachen porösen PVDF-Schichten bzw. porösen PVDF-Silber- oder PVDF-Platin-Nanokompositen durch Pyrolyse poröse Kohlenstoffschichten und Kohlenstoffnanokomposite entstehen. Zusätzlich werden erste Untersuchungen zum Einsatz in Superkondensatoren vorgestellt.



Novel approach to the processing of meso-macroporous thin films of graphite and *in situ* graphite–noble metal nanocomposites†

Mohammed Es-Souni,* Dimitri Schopf, Claus-Henning Solterbeck and Matthias Dietze

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 17748

Received 24th January 2014
Accepted 26th March 2014

DOI: 10.1039/c4ra00716f

www.rsc.org/advances

We report a versatile and novel approach to the processing of supported macro-mesoporous nanographite and *in situ* nanographite–noble metal nanocomposite films. The precursor is a porous PVDF film that is processed template-free from solution. Among the potential applications of our films we show their suitability for high-performance supercapacitors.

Carbon based materials are of paramount importance in various applications, including fuel cells,^{1,2} gas sensing,³ hard coatings⁴ and energy storage.^{1,5–8} Among the flurry of structures and morphologies of these materials graphite in its various forms is probably most familiar and finds widespread applications (see references above and references therein). Additional functionalities may be generated by designing graphite–metal nanocomposites. For instance carbon and diamond-like-carbon (DLC)–Ag-nanoparticles (Ag-NPs) were applied as bactericidal coatings;⁹ Ag-NPs incorporated into DLC were also shown to improve life time in aerospace applications involving oxygen ion bombardment.⁴ Ag–Sn–graphite nanocomposites are suitable as electrodes for fuel cells,¹⁰ and carbon–Pt–nanocomposites are well known as electrocatalyst.^{1,2} Carbon nanomaterials are also particularly suitable for high-performance supercapacitors^{1,6–8,11} because they can exhibit high surface area, adequate mesoporosity and high chemical stability. For instance carbon nanotubes (CNT) were reported with specific capacitances in the range from 100 to 180 F g^{−1}, depending on electrode morphology and on whether the CNT are multi or single walled.¹¹

Today state of the art double layer capacitors rely, however, on activated porous graphite that is unsurpassed both from the point of view of material and production cost. These advantages are however mitigated by the relatively low specific capacitance that can be achieved with this material.^{6,11} The main limiting

factor has been identified in the inadequate pore structure that rather consists of more micropores (pore diameter <2 nm) and less mesopores, thus limiting electrolyte penetration.¹² Designing graphite electrodes with high mesoporosity can therefore boost the performance of these materials while maintaining their cost-effectiveness.

In the present communication we describe a versatile method for preparing supported porous monolithic and *in situ* metal–graphite nanocomposites, starting from porous polyvinylidene fluoride (PVDF). We demonstrate that these films are promising candidates for supercapacitor applications, but other applications, as outlined above, may readily be explored.

For the preparation of porous PVDF films we refer to our previous publication.¹² Briefly, the PVDF powder is dissolved in *N,N*-dimethylformamide (C₃H₇NO, DMF). To this solution we

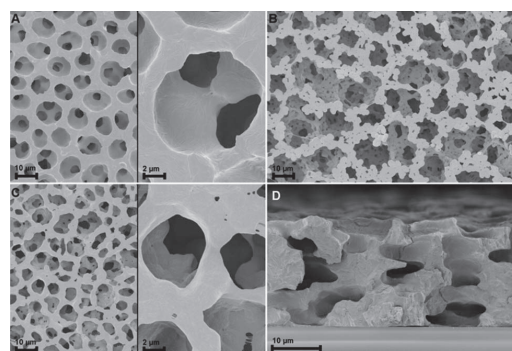


Fig. 1 Secondary electron (SE) micrographs of porous PVDF-films (A) dual magnification SE micrographs of a PVDF–TrFE copolymer film showing ordered, hierarchical porosity; notice that the pore walls are rather smooth. (B) A PVDF film that was processed using a high oxidant concentration and displaying larger pores. (C) A PVDF film that was processed with a smaller oxidant concentration than above; the pores become smaller and ordering increases. (D) Is a cross-section SE micrograph of a PVDF–TrFE film to demonstrate pore connectivity.

Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences, Kiel, Germany. E-mail: mohammed.es-souni@fh-kiel.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4ra00716f



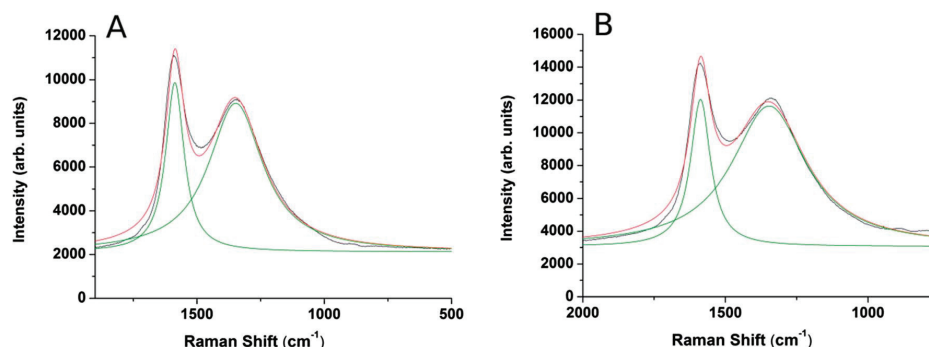


Fig. 2 The Raman scattering spectra of the nanographite films (A) plain graphite film; (B) the graphite–Ag nanocomposite film. The broad peak centred at 1347 cm^{-1} is the D band, the narrower centred at 1586 cm^{-1} is the G band.

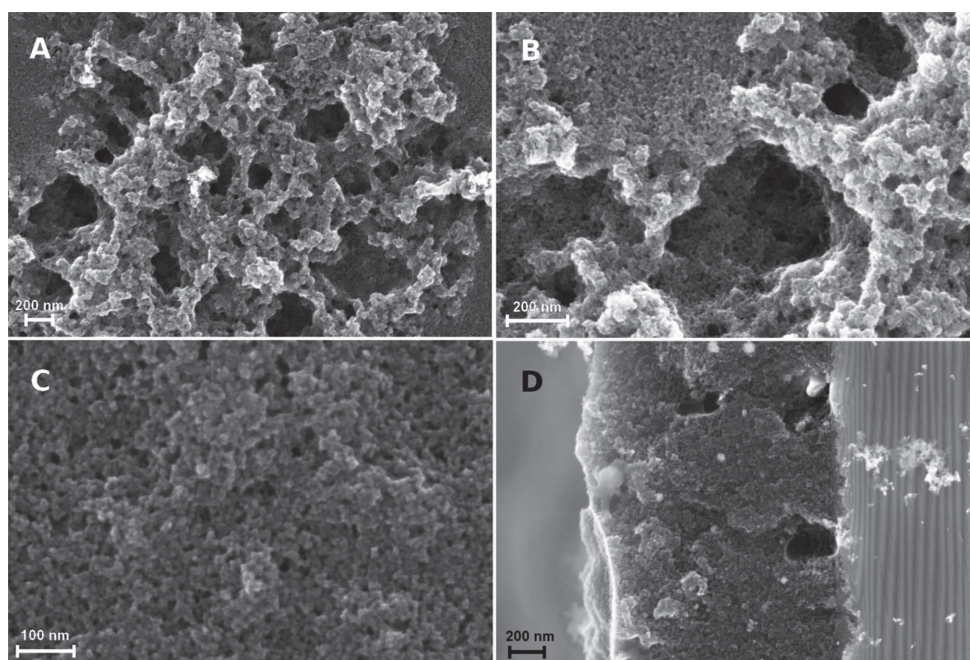


Fig. 3 SEM micrographs of the graphite films: (A) and (B) show the macroporous areas at different magnifications; (C) shows the mesoporous areas and (D) is a cross-section micrograph of a film on oxidized silicon.

add ammonium nitrate (NH_4NO_3 which is also well soluble in DMF). The final solution obtained is clear and has a honey-like viscosity of approximately 280 mPa s . The solution can be applied to a substrate, in our case a stainless steel sheet or oxidized silicon, using solution deposition methods, and may also be screen printed. It is during deposition that the system self-organizes so that specific exothermic reactions occur,¹² giving rise to hierarchical open porosity, as illustrated in Fig. 1. For the *in situ* nanocomposites, either AgNO_3 or chloroplatinic

acid (H_2PtCl_6) is added to the polymeric solution. The films are subsequently pyrolysed in a tube furnace at $550\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 to 60 minutes under flowing nitrogen.

Careful XRD experiments using grazing incidence and long acquisition time (Fig. 1S, ESI†) did not reveal any lines characteristic of graphite or graphite oxides¹³ thus implying that the graphite phase is amorphous. The Raman scattering spectra confirm the findings of XRD, and show the G and D peaks characteristic of amorphous nanographite,³ Fig. 2. The intensity



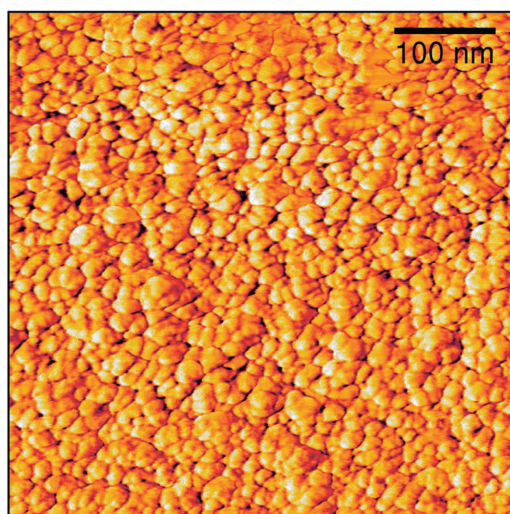


Fig. 4 AFM phase micrograph showing the morphology of the graphite nanoplatelets.

ratio I_D/I_G may help estimating the domain size using the empirical formula devised by:^{3,14}

$$d(\text{nm}) = \frac{560}{E_{\text{laser}}^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right), \quad (1)$$

where E_{laser} (eV) is the energy of the laser excitation, in our case 2.33 eV. The domain size obtained is 22 nm (see below for comparison with microscopic images). The Ag- and Pt-nanocomposites show very similar Raman spectra with negligible changes in the G peak width and the I_D/I_G peak ratio, denoting no remarkable changes in the microstructural dimensions.

The topography of the graphite layer largely replicates that of the porous PVDF film, but there are areas where only mesoporosity can be seen. This might be amenable to partial melting of the PVDF film and collapse of the pores during pyrolysis. Cracks are not present despite the high thermal expansion mismatch between the stainless steel substrate and the graphite film. Fig. 3 shows the topography of the graphite film with its

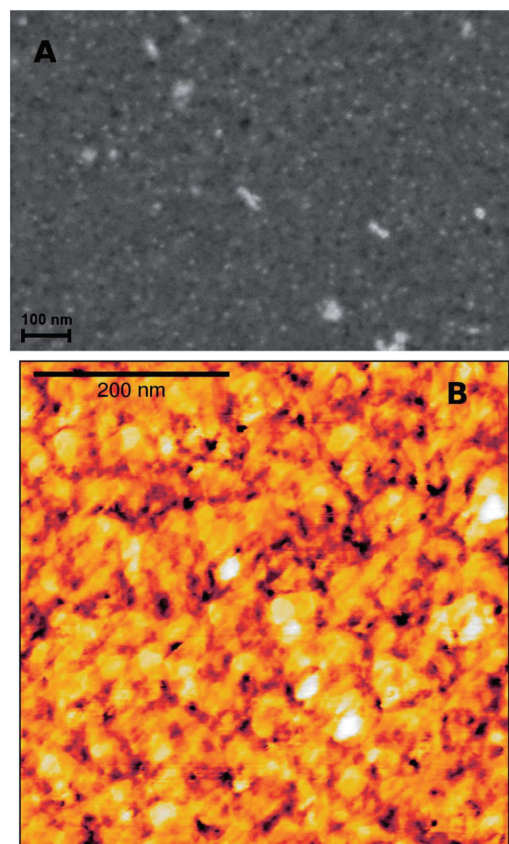


Fig. 6 (A) Backscattered (BS) SEM micrograph the graphite-Pt-nanocomposite film (the bright spots denote chemical (z-number) contrast of the Pt-NPs); (B) is the AFM-phase image showing the distribution of Pt-NPs (black spots).

macro-mesoporous structure with a pore size range from approximately 10 to 250 nm. The cross-section of Fig. 3d shows that the film is approximately 1 μm thick with an overall uniform appearance, and a porosity network throughout the

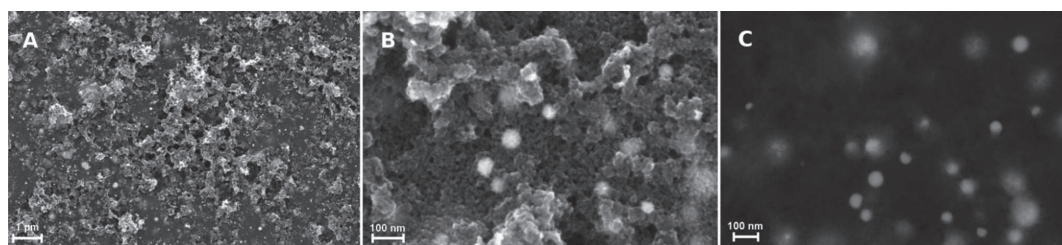


Fig. 5 SEM micrographs of the graphite-Ag-nanocomposite film: (A) at low magnification showing overall film morphology (the bright spots are Ag-NPs); (B) at higher magnification; (C) is a BS SEM micrograph of (B) displaying the morphology of the Ag-NPs (some of them are beneath the surface, hence the diffuse contrast).



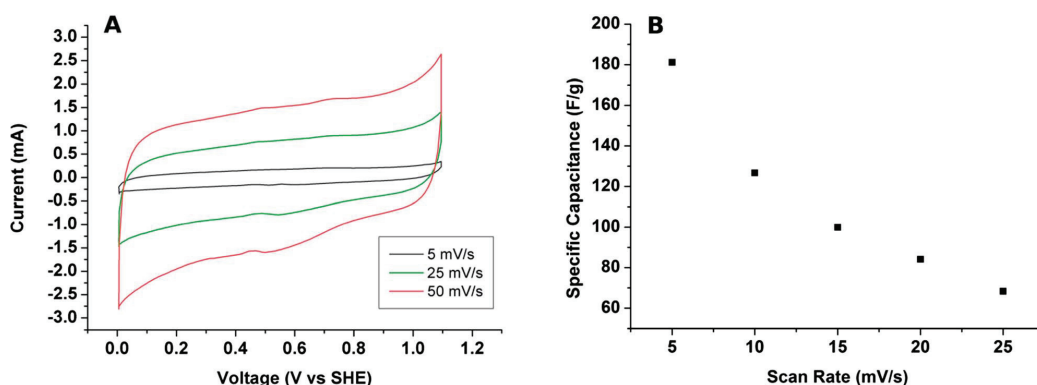


Fig. 7 (A) Current vs. voltage (CV) curves of the graphite films in a 0.5 M H_2SO_4 electrolyte for 3 different voltage scans; (B) plot of the specific capacitance as a function of the scan rate.

film thickness. The grain morphology and the apparent grain size are better revealed by the AFM micrographs shown in Fig. 4. The films consist of stacks of nano-platelets having an almost uniform size distribution with of 20 to 40 nm, rather consistent with the Raman scattering data. Micrographs of the *in situ* nanocomposite of graphite and silver are shown in Fig. 5. The Ag-NPs are scattered throughout the graphite film surface with a broad size range from 20 to 80 nm, but isolated particles with larger size were also observed. It is interesting to note that the Ag-NPs are present not only on the surface but also over the full film thickness. These films are particularly suitable for applications involving abrasion but necessitating a continuous supply of, e.g. Ag-ions, for bactericidal coatings.

The graphite-Pt nanocomposites are characterized by much smaller Pt-NPs as illustrated in Fig. 6 (see also Fig. 1S and 2S, ESI† for XRD and EDS analysis, respectively). Although the SEM micrograph shows large isolated clusters, the overall size determined from the AFM phase image, Fig. 6b, ranges from 10 to 18 nm, in agreement with the size obtained from the XRD 111-Pt peak using the Scherrer formula. Also in this case, the Pt-NPs are present both on the surface and in the regions beneath.

We have chosen to explore the charge storage capacity of the macro-mesoporous graphite films in an aqueous solution of 0.5 M H_2SO_4 . Other applications involving the nanocomposite films will be reported in a later stage. The cyclic voltammograms of the films that have the microstructure shown in Fig. 3 are displayed in Fig. 7. The CV curves are fairly similar to those known for carbon materials, and the specific capacitances of $180 \pm 40 \text{ F g}^{-1}$ obtained lie in the range of those known for porous activated carbon and other carbon nanomaterial electrodes. In comparison to the plain film (see Fig. 3S, on-line ESI†) the specific capacitance increases by approximately three-fold which underscores the role played by the porosity for this specific application. It should, however, be pointed out that our nanographite films did not undergo any activation treatment. Further, because the charge collector (stainless steel) also supports the film during pyrolysis the formation of an oxide scales during this treatment (see Fig. 2S† where the oxide layer

is Fe_3O_4) should lead to a high contact resistance, consequently impacting negatively film performance. We surmise that film performance could be boosted by employing supports with a thin Au-layer and using an activation treatment.

Conclusions

In conclusion we have shown a versatile processing route for porous carbon processing on a substrate, starting from a porous PVDF film. Amorphous nanographite platelets are obtained at the fairly low pyrolysis temperature of 550 °C. The graphite films can be deposited on any thermally resistant substrates making a broad range of applications possible. *Via* the addition of metal salts to the precursor solution we have shown the possibility for *in situ* graphite-metal nanocomposite processing on graphite-Ag-NPs and graphite-Pt-NPs with rather homogeneous distribution of the particles throughout the film thickness. Finally we have shown one potential application of the porous nanographite films for energy storage.

Acknowledgements

Financial support of this work is provided by the European Commission, INTERREG IVA, Southern Denmark-Schleswig-K.E.R.N, Project#111-1.2-12.

Notes and references

- 1 E. Antolini, *Appl. Catal., B*, 2009, **88**, 1–24.
- 2 Y. Shao, J. Liu, Y. Wang and Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 46–59.
- 3 A. Serra, A. Buccolieri, E. Filippo and D. Manno, *Sens. Actuators, B*, 2012, **161**, 359–365.
- 4 F. R. Marciano, L. F. Bonetti, R. S. Pessoa, J. S. Marcuzzo, M. Massi, L. V. Santos and V. J. Trava-Airoldi, *Diamond Relat. Mater.*, 2008, **17**, 1674–1679.
- 5 K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz and J. Machnikowski, *Electrochim. Acta*, 2005, **49**, 515.



- 6 L. L. Zhang and X. S. Zhao, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 2520–2531.
- 7 J. N. Barisci, G. G. Wallace and R. H. Baughman, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **488**, 92–98.
- 8 A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez and S. G. E. de Jager, *Carbon*, 2006, **44**, 441–446.
- 9 M. L. Morrison, R. A. Buchanan, P. K. Liaw, C. J. Berry, R. L. Brigmon, L. Riestler, H. Abernathy, C. Jin and R. J. Narayan, *Diamond Relat. Mater.*, 2006, **15**, 138–146.
- 10 X. Wang, Z. Wen, B. Lin, J. Lin, X. Wu and X. Xu, *J. Power Sources*, 2008, **184**, 508–512.
- 11 T. Chen and L. Dai, *Mater. Today*, 2013, **16**, 272–280.
- 12 M. Es-Souni, M. Es-Souni and M. Dietze, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 579–583.
- 13 A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri and I. Dékány, *Langmuir*, 2003, **19**, 6050.
- 14 D. S. Knight and W. B. White, *J. Mater. Res.*, 1989, **4**, 385–393.

Open Access Article. Published on 31 March 2014. Downloaded on 9/3/2018 1:02:42 PM.
This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.



4.1.2 Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.1.1

Electronic Supplementary Material (ESI) for RSC Advances.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2014

Supplementary on-line material

Novel Approach to the Processing of Meso-macroporous Thin Films of Graphite and *in-situ* Graphite-Noble Metal Nanocomposites†

Mohammed Es-Souni*^a, Dimitri Schopf^a, Claus-henning Solterbeck^a and Matthias Dietze^a

1. Experimental procedure

The porous PVDF films are processed from a solution containing 15% PVDF and 12% NH₄NO₃ (AN) in C₃H₇NO (DMF). For the *in-situ* nanocomposites, 1.2% of AgNO₃ (SN) or 2 % of chloroplatinic acid (H₂PtCl₆) (Pt) were added to the solution under stirring. A clean stainless steel substrate (AISI 316) was used as substrate and the PVDF films were deposited by dip-coating. The films were first allowed to dry for 10 minutes at room temperature and subsequently tempered at 150°C for 12h.

Pyrolysis was performed in a tube furnace at 550°C under flowing nitrogen and a ramp of 2°C/min for both heating and cooling.

The samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) (X'Pert Pro, PANalytical, Holland) in grazing incident geometry with fixed angle of 1.5°, step size 0.05° using monochromatic Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) and a scanning range (2θ) of 10–90°. A Bruker Raman microscope (532 nm laser diode) was used to acquire spectra over a range of 100–3700 cm⁻¹, with a spectral resolution of 3–5 cm⁻¹, using a backscattering configuration with a 20 \times objective. Data were collected on numerous spots on the sample and recorded with a fully focused laser power of 5 mW. Each spectrum was accumulated ten times with an integration time of 15 s. The Raman signal was recorded using a CCD camera. Silicon substrate Raman peak position (520 cm⁻¹) was used to calibrate spectral frequency. The nano-structured surface was characterized using a high-resolution scanning electron microscope (Ultra Plus, ZEISS, Germany). The electrochemical experiments were performed at room temperature in a standard three electrode cell using fresh H₂SO₄ (0.5M) as electrolyte, which is degassed (>30 min.) prior to each experiment. The cyclic voltammetry (CV) measurements, range between 0.2 V and 0.8 V at different scan rates, were recorded using an electrochemical workstation (Zahner, IM6e, Germany). A Pt mesh and Hydroflex probe (Reversible H₂ reference electrode) were used as counter and reference electrodes, respectively. All potentials are referred to normal hydrogen electrode (NHE).

Fig. 1S: XRD patterns in grazing incidence mode of a graphite-Pt-nanocomposite film. The phases are indexed following: Fe₃O₄: 01-076-2948; Pt: 01-087-0646; Substrate: 01-071-4649 (fcc-Fe). Notice that there are no peaks corresponding to crystalline graphite or graphite oxide (see reference 13 in the main manuscript).

Fig. 2S: EDS analysis of the *in situ* graphite-Pt-NP-nanocomposite. The fluorine peak is not from residual PVDF but from fluorine that remains as a constituent in the film.

Fig. 3S: Capacitance vs. scan rate of a plain PVDF film.

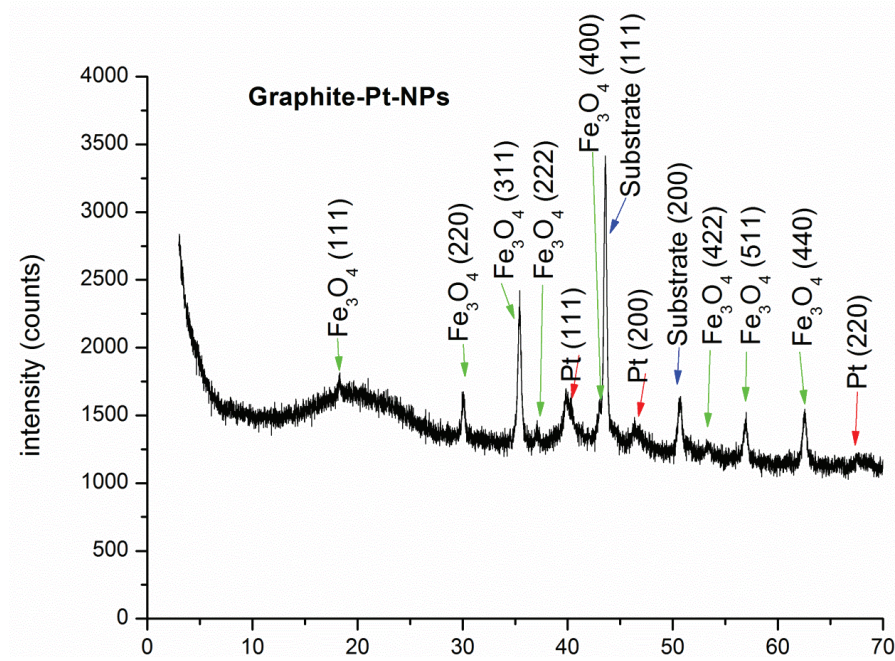


Fig. 1S: XRD patterns in grazing incidence mode of a graphite-Pt-nanocomposite film. The phases are indexed following: Fe₃O₄: 01-076-2948; Pt: 01-087-0646; Substrate: 01-071-4649 (fcc-Fe). Notice that there are no peaks corresponding to crystalline graphite or graphite oxide (see reference 13 in the main manuscript).

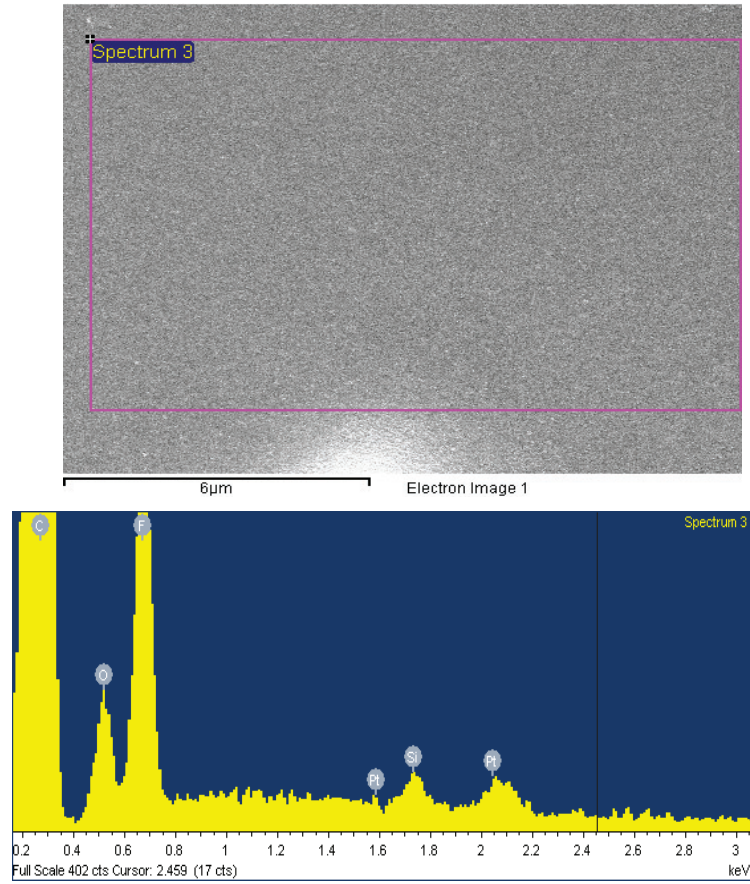


Fig. 2S: EDS analysis of the in situ graphite-Pt-NP-nanocomposite. The fluorine peak is not from residual PVDF but from fluorine that remains as a constituent in the film.

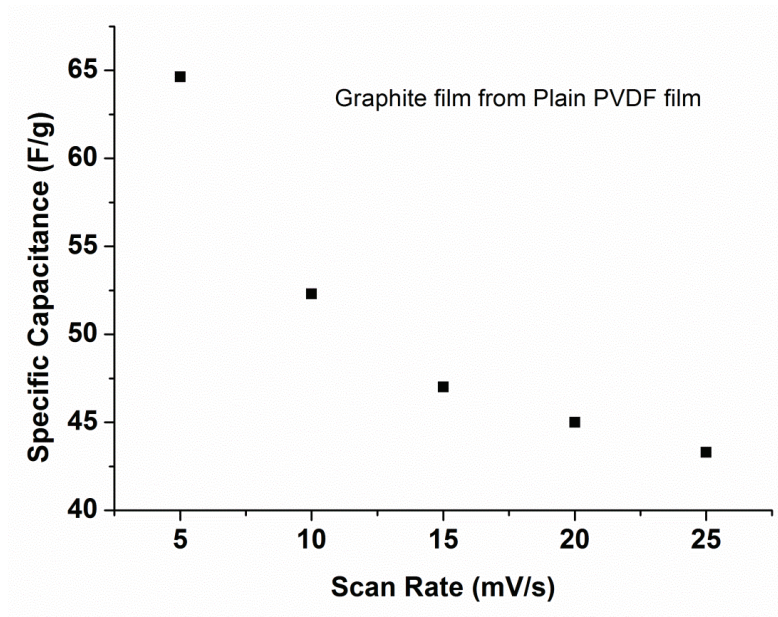


Fig. 3S: specific capacitance of a plain PVDF film as function of the scan rate

4.2 Neue Methode für die Modifizierung der Oberfläche

Bei Chemical Communications wird eine neue Methode für die Oberflächenmodifizierung mit SWCNT und Platin-Nanopartikeln veröffentlicht:

Mohammed Es-Souni and **Dimitri Schopf**, Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications, **Chem. Commun.** 51 (2015) 13650-13653, DOI: [10.1039/c5cc04236d](https://doi.org/10.1039/c5cc04236d).

4.2.1 Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications

Ein neues Verfahren zur Oberflächenmodifizierung poröser Kohlenstoffschichten mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und mit Platin-Nanopartikeln wird beschrieben. Weiterhin werden erste Untersuchungen zum Einsatz in Superkondensatoren und Brennstoffzellen vorgestellt.



Cite this: *Chem. Commun.*, 2015, 51, 13650

Received 22nd May 2015,
Accepted 20th July 2015

DOI: 10.1039/c5cc04236d

www.rsc.org/chemcomm

Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications†

Mohammed Es-Souni* and Dimitri Schopf

An efficient and easy method is described which allows modification of supported nanocarbon films with carbon nanotubes (CNTs) from an aqueous colloidal suspension. Subsequently CNTs can be decorated with Pt-nanoparticles directly from an aqueous solution of Pt ions without the need for reducing agents. High performance supercapacitors and electrocatalysts are obtained.

In a recent article Abdelaziz *et al.* reported on using a levitated Leidenfrost drop as a reactor for the nanofabrication of different functional nanostructures, including plasmonic nanoparticles, directly from the precursors without needing reducing agents.¹ As discussed by them the fascinating nanostructures are the results of complex dynamics that involve among others water self-ionization and charge separation. While this elegant method may be used to fabricate small amounts of nanomaterials, an up-scaling may not be possible to realise because of the constraints related to generating levitated Leidenfrost droplets on a hot substrate. Herein we introduce a variant of the method using the inverse process for large area processing of thin functional films and nanocomposites. The substrate is heated slightly above the Leidenfrost temperature and directly transferred to an aqueous solution of the precursor. Thereby we could process thin films, supported nanostructures and nanocomposites of various materials. The novelty of our method lies in its easy implementation (it is as easy as described) and the ability to process large area films, in contrast to the original method where only tiny amounts of nanomaterials could be processed in a levitating Leidenfrost drop reactor from aqueous solutions of noble metal ions. Moreover, we demonstrate that the method is not only suitable for the processing of metallic nanoparticles (NPs) from aqueous solutions of their ions, but is also most suitable for the processing of thin films from colloidal suspensions of nanomaterials in aqueous solutions, a result that was not reported before. In this communication we will concentrate

on carbon nanomaterials revealing interesting structures of carbon nanotube (CNT) thin films and noble metal nanoparticle decorated CNTs. The thin films are applied as supercapacitors and electrocatalysts, respectively.

The processing route for supported nanocarbon thin films starts from porous PVDF that is subsequently pyrolysed, and has been described in detail in our previous publications.^{2,3} The microstructure is exemplarily shown in Fig. 1a, with a distribution of macro and mesopores. When the nanocarbon film is heated on a hot plate to a temperature slightly above 290 °C and directly transferred to an aqueous solution of PEG functionalized single walled CNTs (SWCNTs), a thin and adherent layer of CNT bundles forms on the nanocarbon surface. This is illustrated in Fig. 1b. Thicker layers may be obtained by repeating the procedure. In the same manner when the CNT covered films are heated and transferred to an aqueous solution containing 2 mM of H₂PtCl₆ the CNT upper layer appears to be fully decorated with a high density of Pt-nanoparticles (NPs) as illustrated in Fig. 1c (see also EDS analysis, Fig. S1, ESI,† and grazing incidence XRD, Fig. S2, ESI†). The AFM amplitude and phase micrographs of Fig. 2 show that Pt-NPs are not just loosely decorating the CNTs but that they are rather tightly adhering to them. Using image analysis software Pt-NPs of size ranging between 5 and 8 nm are obtained corresponding to the particle density of 4.3×10^{11} particle per cm². This corresponds to a total Pt mass of approximately 3 µg in the active area, assuming homogeneously distributed spherical particles of 8 nm diameter and taking into account the density of Pt (21.45 g cm⁻³).

Our results show that adherent CNT layers are transferred to the nanocarbon films from an aqueous suspension, and that the CNT layer can subsequently be decorated with Pt-NPs without the need for a reducing agent. At this moment we can only speculate that adherence of the CNT layer to the nanocarbon is *via* mechanical retention that is favoured by the porous surface, although other mechanisms may also be operating. For instance covalent bonding between CNTs and the nanocarbon surface is quite possible if we consider that the surface of the carbon film may contain defects that originate during pyrolysis of the

Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences, Kiel, Germany. E-mail: mohammed.es-souni@ft-kiel.de

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5cc04236d

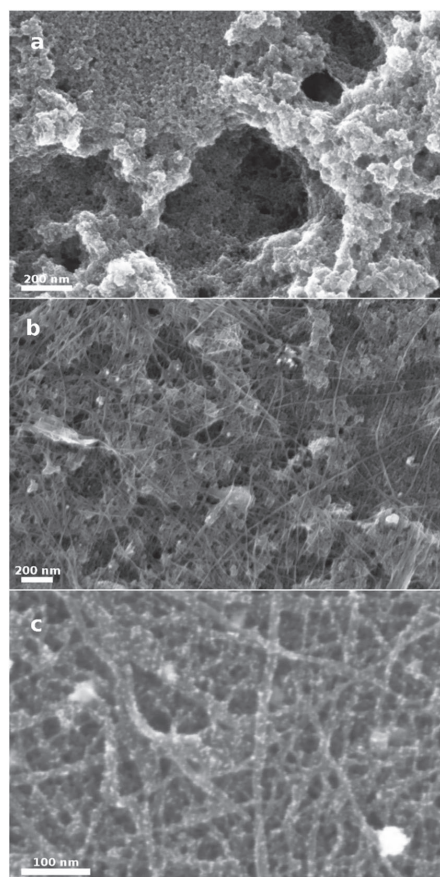


Fig. 1 SEM micrographs of nanocarbon (a), CNT-modified (b) and CNT + Pt-NP modified nanocarbon films (c).

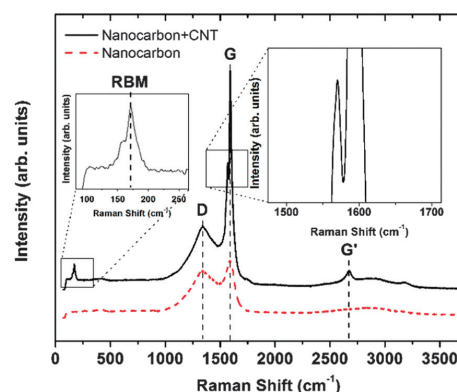


Fig. 3 Raman scattering of the nanocarbon, lower pattern, and the nanocarbon–CNT nanocomposite film, upper pattern. The characteristic vibrations of CNTs are highlighted. RBM: radial breathing mode.

polymeric film, *e.g.* hydroxyl groups. The Raman spectrum of the nanocarbon film (Fig. 3) indeed shows the predominance of the D band which is indicative of the presence of defects in graphite materials.⁴ Taking this into account it is then straightforward to stipulate –C–O–C– bonding between the hydroxylated CNT and nanocarbon with the elimination of water. It should be pointed out that the adhesion of the CNT layer to the surface is so high that their subsequent decoration with Pt-NPs by transferring the modified hot substrate into the aqueous solution of Pt ions does not lead to their detachment from the surface. The reduction of Pt-NPs may follow the mechanism described by Abdelaziz *et al.*¹ where charge separation is stipulated in a Leidenfrost drop, consequently leading to the reduction of metallic ions without the need for reducing agents. Although in-depth investigations on the mechanisms underlying both the formation of the CNT-coating and the decoration of the CNTs with metallic NPs of narrow size, in the range of 5 to 8 nm, are still to be conducted, the method presented here is nonetheless a versatile and quite

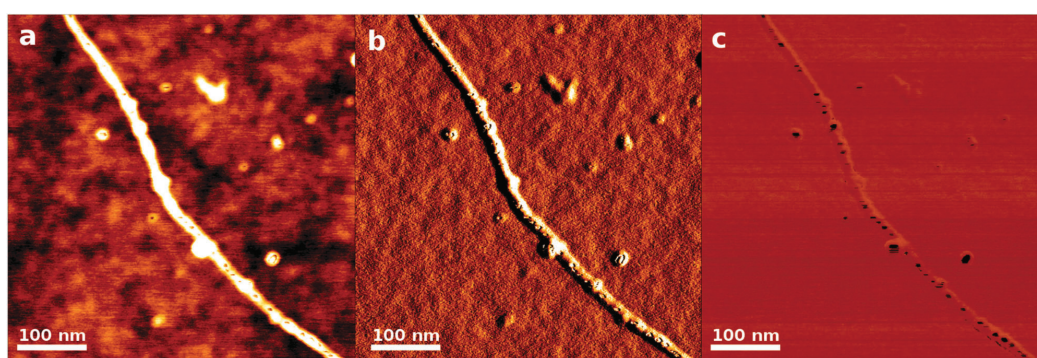


Fig. 2 AFM micrographs of Pt-decorated CNTs using the frequency force modulation mode that traces differences in the elastic properties of the participating materials. (a) Topography, (b) amplitude micrograph and (c) phase micrograph. The micrographs suggest that the Pt-NPs are well anchored to the CNTs.

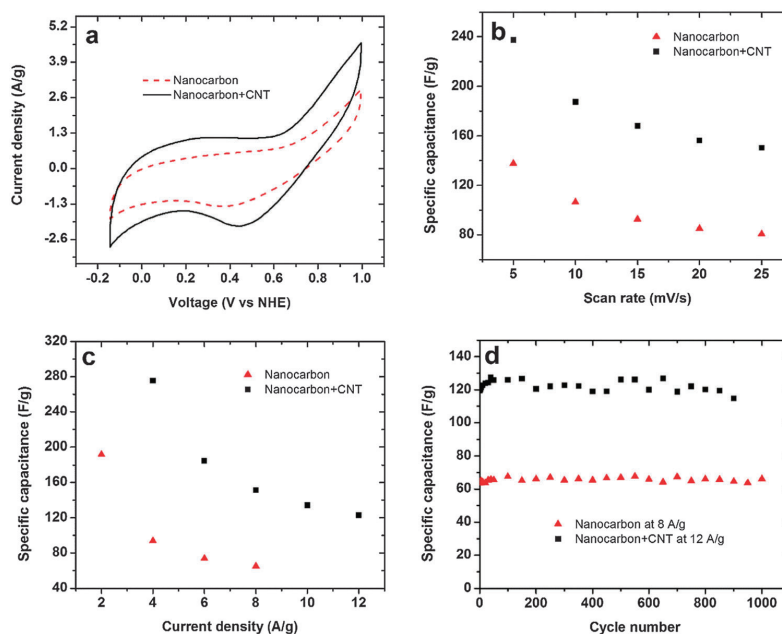


Fig. 4 Comparative electrochemical measurements in 0.5 M H₂SO₄ of bare nanocarbon film and CNT coated film. (a) Cyclic voltammetry (CV) curves at 5 mV s⁻¹; (b) specific capacitance at different scan rates; (c) specific capacitance at different current densities; (d) long term cycling behaviour at indicated current densities. Specific capacitance is calculated using the total mass of nanocarbon and CNTs.

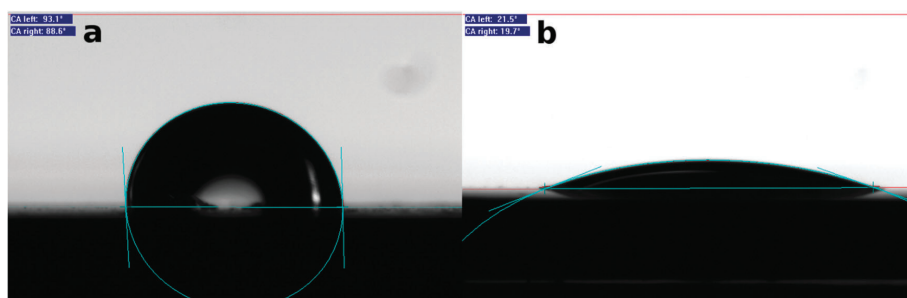


Fig. 5 Water contact angle of (a) nanocarbon and (b) nanocarbon + CNT films.

rapid one for the fabrication of functional surfaces. Below we show that CNTs coated nanocarbon can be used as high performance supercapacitors while nanocarbon films with Pt-NP decorated CNT coatings show outstanding electrocatalysis properties.

Fig. 4a–d compare the capacitive performance of the nanocarbon films with and without a CNT upper layer. The results show that specific capacitance is doubled when the films are modified with CNTs both using CV and galvanostatic measurements. The specific capacitance obtained outperforms the values known for carbon nanotube structures reported in the literature, *e.g.* Chen and Dai⁵ and Bose *et al.*,⁶ and match those obtained for the best of activated carbon that undergoes

complex high temperature treatments in a KOH atmosphere for its activation.⁷ The long term cycling behaviour is also outstanding, Fig. 4d, with no performance loss even at the high current density and the large voltage window employed (see also Fig. S3 and S4, ESI[†]). The increase in performance may be discussed in terms of the high surface area imparted to the films by the CNT layer that should afford a huge density of sites for double layer capacitance both on the CNT layer itself and the carbon layer underneath. Furthermore the wetting behaviour is largely improved with the CNT coating due to the presence of –OH groups (see Fig. S5 for the FTIR spectra, ESI[†]) as illustrated in Fig. 5 where the water contact angle (WCA) decreases from approximately 90° for the bare nanocarbon film to 21° that

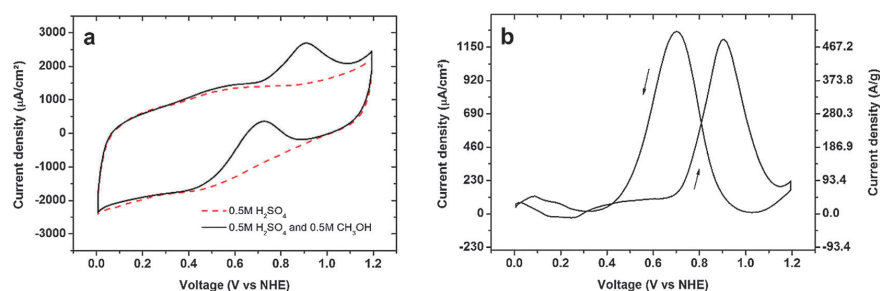


Fig. 6 CV-behaviour of the nanocarbon-CNT-Pt-nanocomposite film; (a) CV curves in 0.5 M H_2SO_4 (dashed-line curve) and in 0.5 M H_2SO_4 + 0.5 M CH_3OH (full-line curve); (b) shows the difference between the two curves in (a). Scan rate: 50 mV s^{-1} .

should lead to better access of the electrolyte to the surface sites. It is thought that both effects, *i.e.* increasing the surface area and wetting, are complementary for imparting the high capacitive performance observed in this work.

The electrocatalytic behaviour of the Pt-modified nanocarbon-CNT film in an aqueous solution containing 0.5 M H_2SO_4 and 0.5 M CH_3OH is displayed in Fig. 6. It shows a forward anodic peak at approximately 0.9 V and a backward anodic peak at 0.7 V corresponding to the electro-oxidation of methanol and removal of carbonaceous species, respectively. With the onset voltage in the range of 0.65 to 0.7 V the Pt-CNT composite nanostructure displays a high electrocatalytic activity with rather high resistance to poisoning by oxidation products that is reflected in the high ratio of the forward peak intensity, J_B , to that of the reverse peak, J_r , that amounts to 0.96.⁸ Maximum current densities of the order of $1200 \mu\text{A cm}^{-2}$ are obtained which lead with the Pt mass of $3 \mu\text{g}$ determined above to a specific current density of approximately 470 A g^{-1} . This reflects a high electrocatalytic performance that surpasses the reported values for Pt-decorated MWCNTs^{9,10} as well as the values of the Pt-nanostructures obtained using ZnO nanotubes¹¹ and nanorods¹² as templates. Also, reported values of Pt in combination with other catalysts on carbon materials are better only in exceptional cases.¹³ The reason for the high electrocatalytic activity of the present structure may first lie in the high surface area offered by the CNT forest structure for the Pt-NPs and the suitable size range of the latter. Secondly, high electrical conductivity is expected for the CNT-Pt-NP composite. McAndrew and Baxendale report that the presence of metal-NPs at CNT nanojunctions leads to increase in the conductivity of CNT films.¹⁴ Taking a closer look at Fig. 1c it should be rather easy to see that most of the CNT junctions are indeed decorated by Pt-NPs. Both the densely and homogeneously distributed Pt-NPs and the higher conductivity of the composite network are thought to be at the origin of the excellent electrocatalytic activity obtained in this work.

In conclusion, a versatile and efficient method for surface modification with nanomaterials has been proposed. It is based on transferring a preheated substrate into an aqueous solution of the desirable material, and is exemplarily shown to be successful with CNT and Pt-nanoparticle modification of a nanocarbon surface. The narrow-size distribution of metal nanoparticles is achieved directly from the aqueous precursor solution without the need for reducing agents. A further advantage of the method lies in its suitability for large area surface functionalization. The films can be advantageously applied for electrochemical energy storage and as electrodes for direct methanol fuel cells, but other applications such as chemical sensors are fully conceivable.

Financial support for this work was provided by the European Commission, Interreg IVA, Southern Denmark-Schleswig-K.E.R.N., Project #111-1.2-12.

Notes and references

- 1 R. Abdelaziz, D. Disci-Zayed, M. K. Hedayati, J.-H. Pöhls, A. U. Zillohu, B. Erkartal, V. S. Kiran Chakravadhanula, V. Duppel, L. Kienle and M. Elbahri, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 2400.
- 2 M. Es-Souni, D. Schopf, C.-H. Solterbeck and M. Dietze, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 17748.
- 3 M. Es-Souni, M. a. Es-Souni and M. Dietze, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 579–583.
- 4 M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio and R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 1276–1291.
- 5 T. Chen and L. Dai, *Mater. Today*, 2013, **16**, 272–280.
- 6 S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim and J. H. Lee, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 767–784.
- 7 K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz and J. Machnikowski, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 515–523.
- 8 E. Yoo, T. Okata, T. Akita, M. Kohyama, J. Nakamura and I. Honma, *Nano Lett.*, 2009, **9**(6), 2255–2259.
- 9 C.-T. Hsieh, Y.-S. Chang and K.-M. Yin, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 15478–15486.
- 10 S. Zhang, Y. Shao, G. Yin and Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2826–2830.
- 11 R. Minch and M. Es-Souni, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 6284–6286.
- 12 R. Minch and M. Es-Souni, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4182–4188.
- 13 H. Huang and X. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 6266–6291.
- 14 C. F. McAndrew and M. Baxendale, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 305202.

4.2.2 Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.2.1

Electronic Supplementary Material (ESI) for ChemComm.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2015

Electronic supplementary information

Modified nanocarbon surfaces for high performance supercapacitor and electrocatalysis applications

Mohammed Es-Souni and Dimitri Schopf

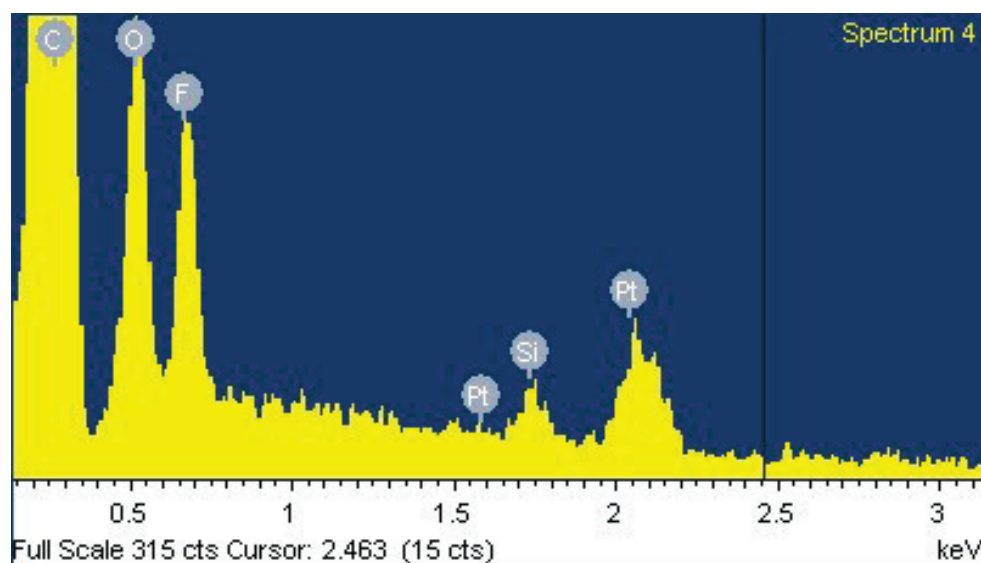


Fig. 1S: EDS analysis of the Nanocarbon-CNT-Pt-nanocomposite film

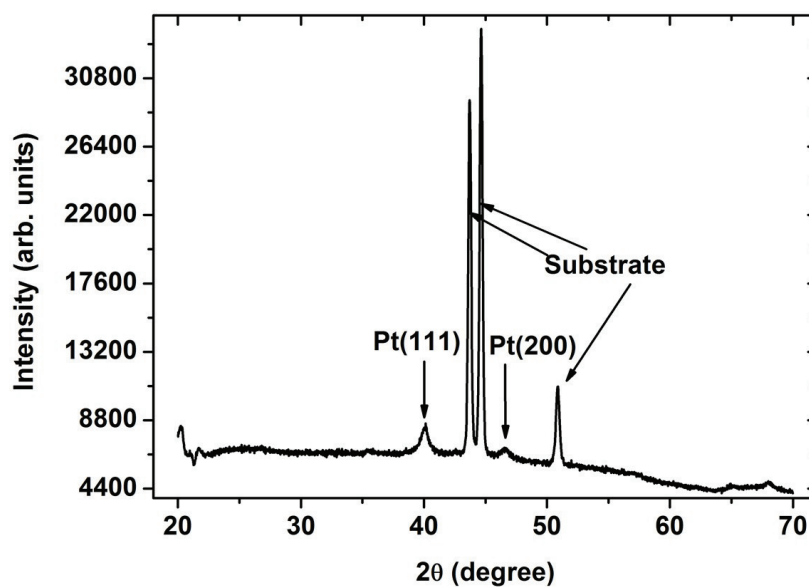


Fig. 2S: XRD patterns in grazing incidence mode of the Nanocarbon-CNT-Pt-nanocomposite film

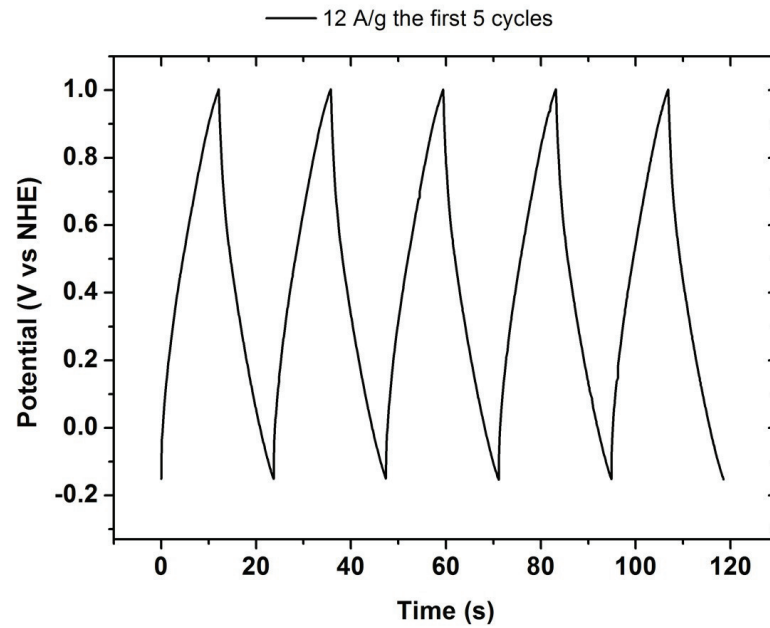


Fig. 3S: The first 5 cycles of the galvanostatic charge/discharge curves at 12 A/g of the Nanocarbon-CNT-nanocomposite film

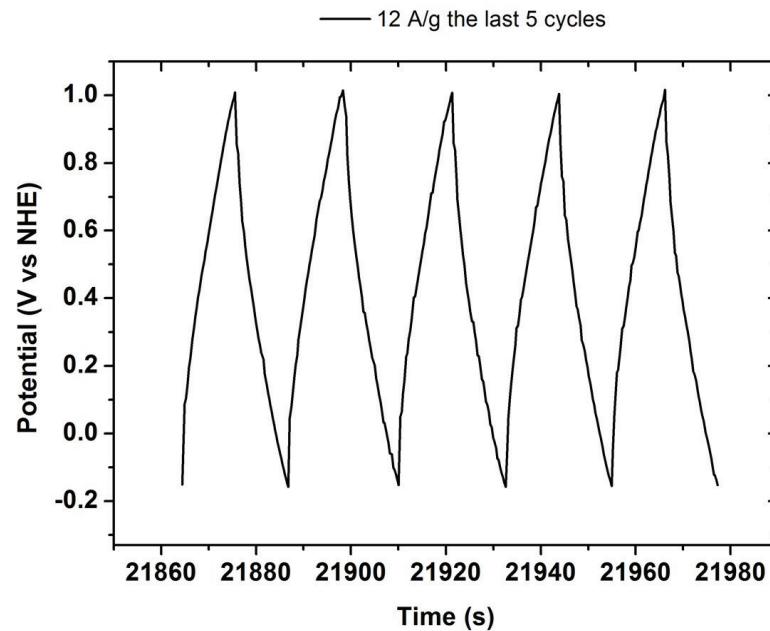


Fig. 4S: The last 5 cycles of the galvanostatic charge/discharge curves at 12 A/g of the Nanocarbon-CNT-nanocomposite film

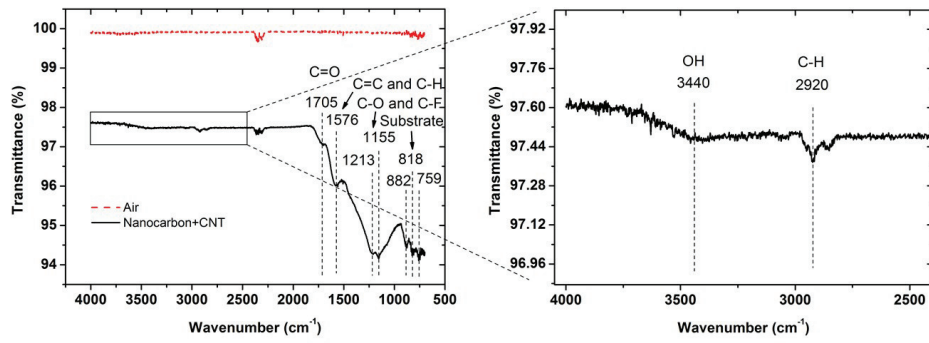


Fig. 5S: FTIR analysis of the Nanocarbon-CNT-nanocomposite film

4.3 Modifizierung des Grundmaterials mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, veröffentlicht als „Supported porous carbon and carbon-CNT nanocomposites for supercapacitor applications“

Bei Applied Physics A wird die Modifizierung des Grundmaterials der porösen Kohlenstoffschichten mit mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren veröffentlicht:

Dimitri Schopf, Mohammed Es-Souni, Supported porous carbon and carbon-CNT nanocomposites for supercapacitor applications, **Appl. Phys. A** 122:203 (2016), DOI: [10.1007/s00339-016-9730-6](https://doi.org/10.1007/s00339-016-9730-6).

Die Entstehung poröser Kohlenstoffnanokomposite aus porösen PVDF-MWCNT-Nanokomposite mittels Pyrolyse wird beschrieben. Zusätzlich werden weitere Untersuchungen zum Einsatz dieser Schichten im Vergleich zu den einfachen porösen Kohlenstoffschichten in Verbindung mit einem 1 M KOH in H₂O Elektrolyt zur Anwendungen in Superkondensatoren vorgestellt.



Supported porous carbon and carbon–CNT nanocomposites for supercapacitor applications

Dimitri Schopf¹ · Mohammed Es-Souni¹

Received: 26 September 2015 / Accepted: 28 September 2015 / Published online: 29 February 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Supported porous carbon and porous carbon–MWCNT–nanocomposite films are produced by pyrolysis of porous polyvinylidene fluoride (PVDF) or porous PVDF–MWCNT–nanocomposite films on thermally resistant substrates. All films are characterized by SEM, RAMAN and XRD. The application of these films as supercapacitors is explored with outstanding supercapacitance values ranging from 80 to 120 F g⁻¹ (up to 70 mF cm⁻²) in a three-electrode set-up in 1 M KOH, depending on microstructure. Additionally, the implementation of porous nanocarbon–MWCNT–nanocomposite films as electrodes in a symmetrical supercapacitor device is investigated. In all cases, long-term charge–discharge stability is demonstrated.

1 Introduction

Carbon-based materials are currently under intense research as electrode materials for electrochemical supercapacitors. Supercapacitors store energy either through electrostatic charge separation at the electrode–electrolyte interface (electrical double-layer capacitance, EDLC) or charge transfer through fast and reversible Faradaic redox reactions (pseudocapacitance). In general, carbon-based materials are EDL capacitors the performance of which largely depends on surface area and type of porosity [1, 2]. Supercapacitors work with higher energy density than

(conventional) dielectric capacitors and higher power density than batteries. Reported specific capacitance values for different carbon materials, such as activated carbon powder/fabrics, carbon nanotubes (CNTs), graphene-based materials and carbon aerogels, achieve up to 400 F g⁻¹ and 30 mF cm⁻² in aqueous electrolytes in a three-electrode set-up [2–4]. The costs for these materials are often too high, for example through required high temperatures for activation or materials cost (CNT, graphene).

In the present work, we introduce a sustainable and cost-effective fabrication method of supported porous carbon and porous carbon–MWCNT–nanocomposite films. The method relies on pyrolysis of porous polyvinylidene fluoride (PVDF) or porous PVDF–MWCNT–nanocomposite films under nitrogen atmosphere at a temperature of 550 °C. The application of these films as high-performance supercapacitor electrode materials was tested using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge–discharge (cycling) measurements at room temperature in 1 M KOH aqueous electrolytes.

2 Experimental methods

2.1 Reagents

Ammonium nitrate (AN, NH₄NO₃), potassium hydroxide (KOH), nitric acid (HNO₃) and hydrochloric acid (HCl) were obtained from Carl Roth, Germany. N,N-Dimethylformamide (DMF, C₃H₇NO) was purchased from Fluka, Germany. Polyvinylidene fluoride (PVDF) was supplied by Goodfellow. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs, >90 % carbon basis) and isopropyl alcohol were purchased from Sigma-Aldrich, Germany. All solutions were prepared with deionized water.

✉ Mohammed Es-Souni
mohammed.es-souni@fh-kiel.de

¹ Institute for Materials and Surface Technology, University of Applied Sciences, Kiel, Germany

2.2 Fabrication process

$3 \times 2 \times 0.1 \text{ cm}^3$ mill-finish stainless steel substrates were etched in a solution of nitric acid, hydrochloric acid and deionized water, followed by sonication in isopropyl alcohol and drying at $60 \text{ }^\circ\text{C}$. In principle, every thermal resistant substrate can be used, e.g. aluminium. A precursor solution consisting of 15 % PVDF and 12 % AN dissolved in DMF is applied to the substrates by dip coating; other solution deposition methods are also possible, for example coating by a doctor blade (tape casting). Through tempering at $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (at room temperature the reaction time is longer), exothermic reactions occur and a template-free porous PVDF film is achieved, as described previously [5]. To yield porous PVDF-MWCNT-nanocomposite films, the precursor solution can be easily modified with MWCNT; in our case, 1 % MWCNT is added to the precursor solution. Subsequent pyrolysis of these films under nitrogen atmosphere at the fairly low temperature of $550 \text{ }^\circ\text{C}$ leads to amorphous porous nanocarbon films, as reported in our previous publication [6], or porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposites. The process steps for film fabrication are schematically displayed in Fig. 1.

2.3 Characterization

The structure of prepared films was characterized by X-ray diffraction (XRD, X'Pert Pro diffractometer PANalytical, Holland) in grazing incidence diffraction geometry with constant $\theta = 1^\circ$ using monochromatic $\text{Cu K}\alpha$ radiation with $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ and a scanning range between 10° and 90° (2θ). In addition, Raman scattering was used to investigate the structure on a Raman microscope (Senterra, Bruker,

Germany) operating at a laser wavelength of 532 nm and 0.2 mW laser power. A $20\times$ microscope objective in a backscattering configuration using a CCD detector and 20 accumulations with 20-s integration time were used in the wave number range from 70 to 3700 cm^{-1} with a spectral resolution of $3\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$. The microstructure and morphology of the samples were analysed with a high-resolution scanning electron microscope (Ultra Plus, ZEISS, Germany).

The electrochemical performance was tested using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge (cycling) measurements at room temperature in 1 M KOH aqueous electrolytes. An electrochemical workstation (ZAHNER IM6e, Kronach, Germany) was used for CV and Source Meter 2400 (Keithley, Cleveland, OH, USA) for cycling. The experiments were performed in a three-electrode set-up with a Pt mesh and HydroFlex (reversible H_2 reference electrode) as counter and reference electrodes, respectively. All potentials in three-electrode measurements are referred to the normal hydrogen electrode (NHE). The implementation of two porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite films as electrodes in a symmetrical supercapacitor device was investigated in a two-electrode set-up with a distance of 1 cm between the two electrodes with approximately same mass and surface area.

The specific capacitance C_{sp} (F g^{-1}) was calculated from CV curves using Eq. (1); Eq. (2) was used to obtain specific capacitance values from galvanostatic charge-discharge curves [1, 2]:

$$C_{\text{sp}} = \frac{A_I}{2 \cdot \Delta V \cdot \frac{dV}{dt} \cdot m} \quad (1)$$

$$C_{\text{sp}} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

ΔV is the voltage window (V), m is the mass of the film (g), dV/dt is the scan rate (V s^{-1}), A_I is the integrated area (VA) of the CV curve in one cycle, and I is the applied current (A) and Δt the discharge time (s). The mass of the prepared films was calculated by difference of the weight measurements, using a balance (ABT 320-4M, Kern, Germany), before coating and after pyrolysis. For the specific surface capacitance, the mass was replaced by the geometrical surface area. In the case of a supercapacitor device (two-electrode set-up), energy density E_d (Wh kg^{-1}) and power density P_d (W kg^{-1}) were additionally calculated by using Eqs. (3) and (4) [1, 2]:

$$E_d = \frac{1}{2} \cdot C_{\text{sp}} \cdot (\Delta V)^2 \quad (3)$$

$$P_d = \frac{E_d}{\Delta t} \quad (4)$$

where C_{sp} is the specific capacitance obtained from charge-discharge measurements in a two-electrode set-up

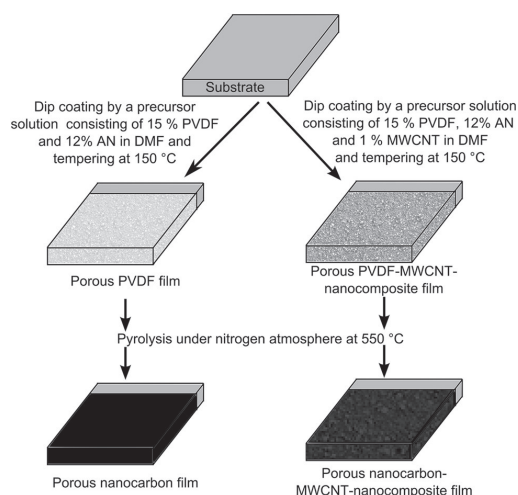


Fig. 1 Process steps for fabricating supported porous carbon films

with the mass of both films ($F g^{-1}$), ΔV is the voltage window (V) and Δt is the discharge time (s).

3 Results and discussion

3.1 Structural investigations

The XRD patterns of the as-processed films, MWCNT powder and uncoated substrate are shown in Fig. 2a. Due to the fact that the prepared films are thin, the patterns contain also substrate reflections. No reflexes characteristic of graphite or graphite oxides were obtained, except the multi-walled carbon nanotubes peak at 26.3° (2θ) for the porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite film. This implies that the carbon matrix is amorphous. The Raman scattering spectra of the porous nanocarbon films and porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposites, displayed in Fig. 2b, confirm the findings of XRD. For the porous nanocarbon film, the Raman measurements reveal a broad and predominant peak centred at 1344 cm^{-1} (defect characteristic D band) and a narrower peak centred at 1585 cm^{-1} (the sp^2 network, G band). For the nanocarbon-MWCNT-nanocomposite film, a peak at 2703 cm^{-1} (G' band, overtone of the D band) is additionally detected. The theoretical fundamentals of the G, D and G' bands have been explained in detail by other authors [7, 8].

3.2 Microstructure and morphology

As already reported, the $1\text{-}\mu\text{m}$ -thick porous nanocarbon films show a macro-mesoporous structure with a pore size range from approximately $10\text{--}250\text{ nm}$ [6]. The microstructure of the porous PVDF and porous nanocarbon films is exemplarily illustrated in Fig. 3a, c. The microstructure of the porous PVDF-MWCNT-

nanocomposite films shows a homogeneous distribution MWCNT where the polymeric phase is seen to completely wrap the individual MWCNT. The resulting macro-porosity is substantially finer than in the monolithic PVDF films, Fig. 3b. For the porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposites, the macro-mesoporous structure is additionally supplemented with MWCNT throughout the porosity network (Fig. 3d).

3.3 Electrochemical performance

The application of the porous nanocarbon and porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite films as supercapacitors was explored using cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge–discharge (cycling) measurements in a three-electrode set-up as well as in two-electrode set-up. Figure 4a shows the cyclic voltammetry curves of the porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite electrode at different scan rates in 1 M KOH in a three-electrode set-up after 1000 galvanostatic charge–discharge cycles. The CV curves with a stable potential window between -0.7 and 0.2 V vs NHE are different from those of the electric double-layer capacitive materials; a minimum of current near $V = 0$ is observed. The V-shaped (butterfly-shaped) CV scans have been discussed in [2] and are thought to result from defects in the material structure with more free electrons being available to behave as a gas [2]. The specific capacitance values calculated from the CV curves using Eq. (1) and displayed in Fig. 4b are approximately equal before and after cycling. The achieved specific capacitances for a porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite film are 121 F g^{-1} and 70 mF cm^{-2} at 1 mV s^{-1} . These values are higher than those of the porous nanocarbon films that show specific capacitance of 82.6 F g^{-1} and 18.2 mF cm^{-2} at 1 mV s^{-1} . Galvanostatic charge–discharge curves at different current densities are

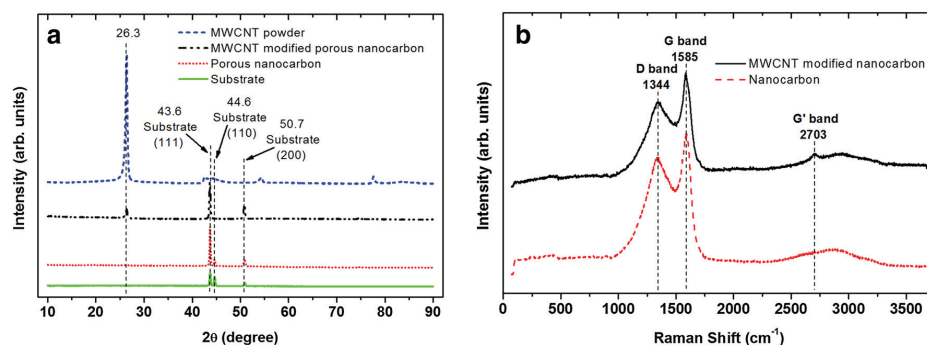


Fig. 2 a XRD patterns of the porous nanocarbon films, porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposites, MWCNT powder and uncoated substrate, b Raman scattering spectra of the porous nanocarbon films and porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposites

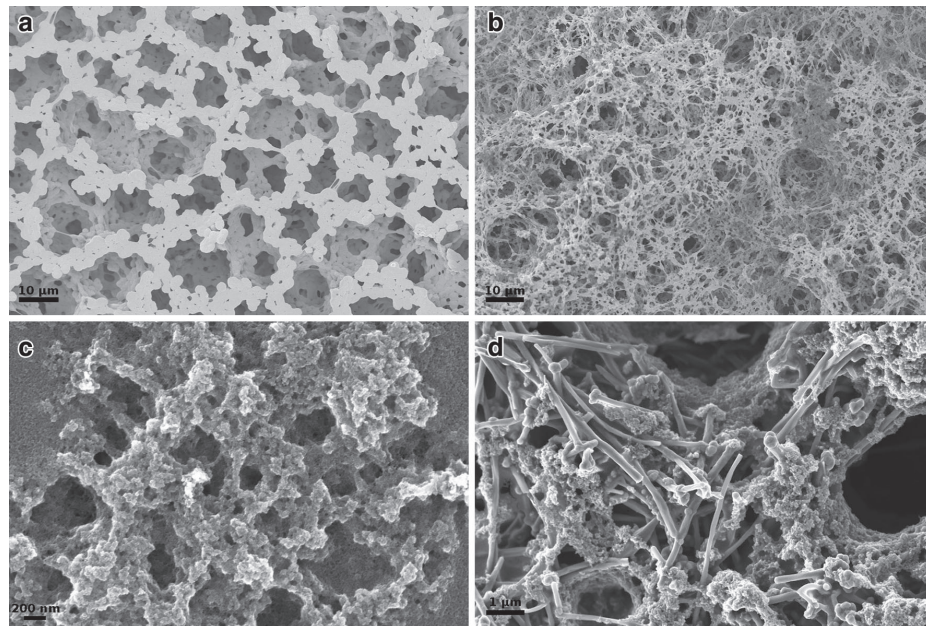


Fig. 3 SEM micrographs of prepared films: **a** porous PVDF, **b** porous PVDF-MWCNT-nanocomposite, **c** porous nanocarbon with macro- and mesoporous areas, and **d** porous nanocarbon-MWCNT-

nanocomposite with a macro-mesoporous structure supplemented with MWCNT throughout the porosity network

illustrated in Fig. 4c, d. The specific capacitance values calculated from discharge curves using Eq. (2) are shown in Fig. 4e; the values are similar to those obtained from CV measurements. The long-term charge–discharge stability of a porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite film over 1000 cycles at 8 A g^{-1} is demonstrated in Fig. 4f.

The properties of a symmetrical supercapacitor device were investigated in a two-electrode set-up with porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite films as electrodes with approximately the same mass and surface area. Figure 5a, b shows the cyclic voltammetry curves of such a supercapacitor device at different scan rates in 1 M KOH before and after 10000 galvanostatic charge–discharge cycles. Before cycling, a weak pseudocapacitive behaviour, indicated by faradaic oxidation/reduction peaks through hydrogen and oxygen groups on the surface, is observed. After 10,000 cycles, the pseudocapacitive peaks disappear and the specific capacitance values derived from cyclic voltammetry curves using Eq. (1) drop by approximately 30 %, as depicted in Fig. 5c. Before cycling the specific capacitance, values are 12.3 F g^{-1} and 13.6 mF cm^{-2} , and after cycling, they drop to 8.2 F g^{-1} and 9.0 mF cm^{-2} at 1 mV s^{-1} . The specific capacitance values calculated from galvanostatic discharge curves (Fig. 5d) are shown in Fig. 5e. The long-term charge–discharge performance of

the symmetrical supercapacitor device over 10,000 cycles at 1.7 A g^{-1} is demonstrated in Fig. 5f. It can be seen that the decrease in the specific capacitance occurs during the first 1000 cycles most probably because the pseudocapacitive contribution vanishes; for longer cycling time, the capacitance remains nearly constant. Using Eqs. (3) and (4), energy and power densities were additionally calculated and are depicted in Fig. 5g, h. The supercapacitor device achieves an energy density of 2.1 Wh kg^{-1} at 0.4 A g^{-1} and a power density of 0.8 kW kg^{-1} at 1.7 A g^{-1} .

Above we demonstrated a versatile fabrication method for supported porous carbon and porous carbon-MWCNT-nanocomposite films through pyrolysis of porous PVDF or porous PVDF-MWCNT-nanocomposite films under nitrogen atmosphere at a temperature of $550 \text{ }^\circ\text{C}$ and achieved specific gravimetric capacitances of up to 120 F g^{-1} and outstanding specific surface capacitance of 70 mF cm^{-2} in a three-electrode set-up in 1 M KOH. In comparison, activated carbon materials are prepared by pyrolysis of a precursor material, washing process and a further chemical or thermal activation followed by another washing process. In the case of a waste tire as the precursor material, the required pyrolysis temperature is $840 \text{ }^\circ\text{C}$ or higher [9]. Furthermore to apply the produced activated carbon

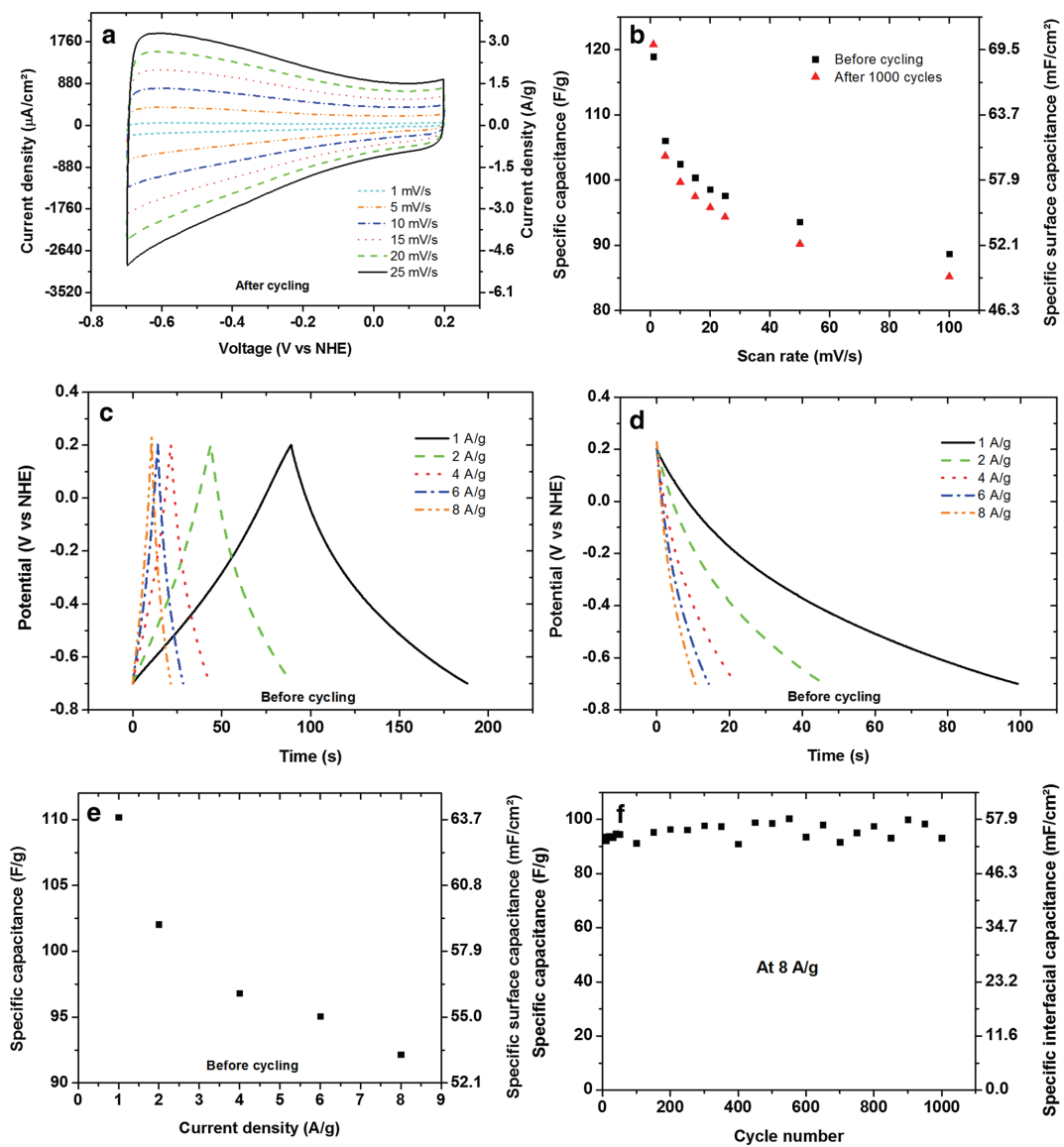
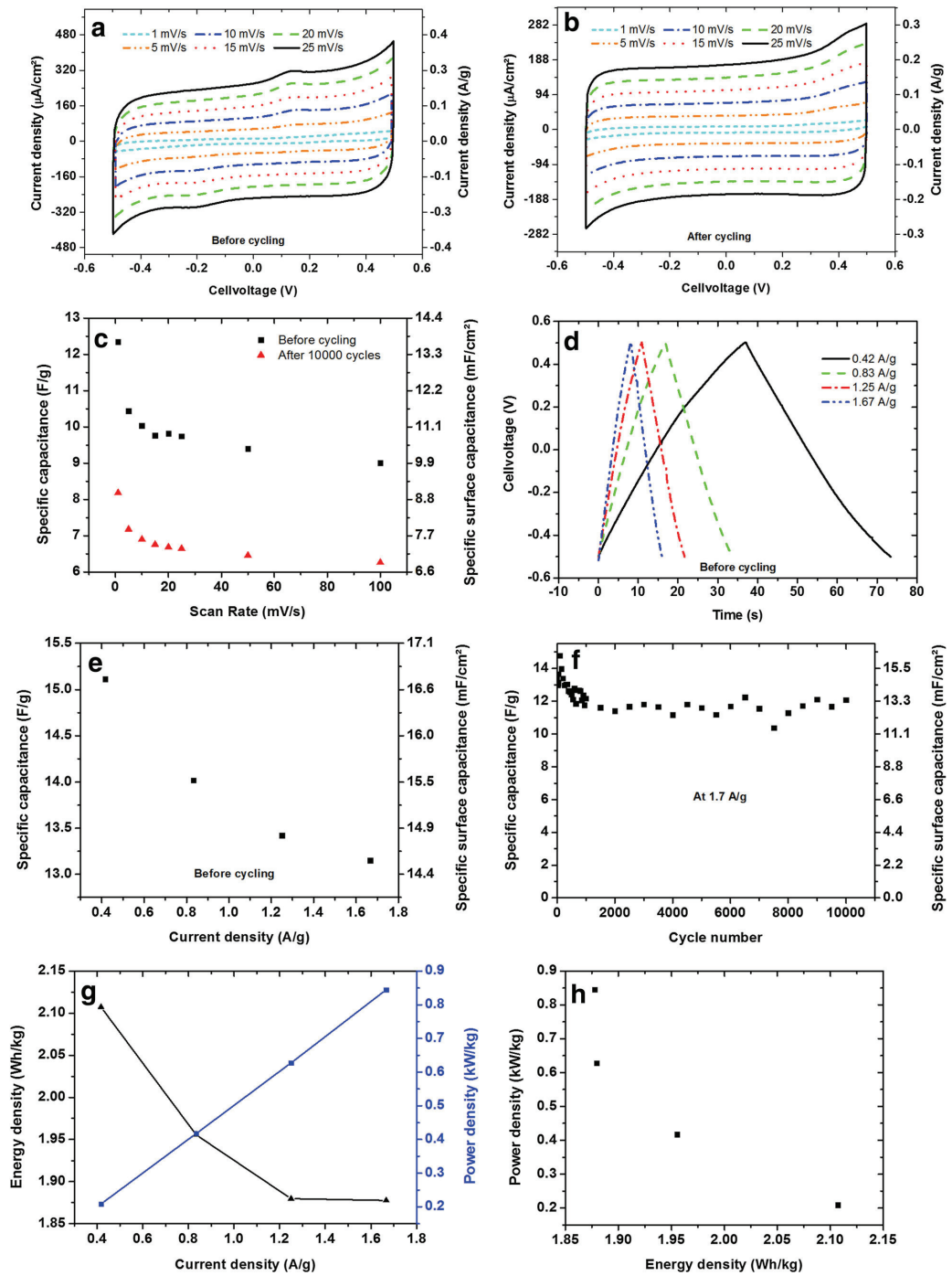


Fig. 4 Electrochemical performance of the porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite film in 1 M KOH in a three-electrode set-up. **a** Cyclic voltammograms at different scan rates after cycling, **b** specific capacitance calculated from cyclic voltammograms at different scan rates before and after cycling, **c** galvanostatic charge–

discharge curves at different current densities, **d** galvanostatic discharge curves at different current densities, **e** specific capacitance calculated from discharge curves at different current densities and **f** cycling performance over 1000 cycles

powder to a current collector, it is usually mixed with a binder (often PVDF) and dissolved in a solvent. Reported specific capacitance values for activated carbon powder achieve in general up to 400 F g^{-1} and 30 mF cm^{-2} in

aqueous electrolytes in a three-electrode set-up [2–4]. For instance, activated carbon electrodes from waste tires achieve up to 106.4 F g^{-1} (900 °C pyrolysis temperature and H_3PO_4 activation) in 6 M KOH [9]. CNT powder



◀ **Fig. 5** Electrochemical performance for the implementation of the porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite films in a symmetrical supercapacitor device (a two-electrode set-up) in 1 M KOH. **a**, **b** Cyclic voltammetry curves at different scan rates before and after cycling, **c** specific capacitance calculated from cyclic voltammetry curves at different scan rates before and after cycling, **d** galvanostatic charge–discharge curves at different current densities, **e** specific capacitance calculated from discharge curves at different current densities, **f** cycling performance over 10,000 cycles, **g** energy and power densities at different current densities and **h** Ragone plot for a symmetrical porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite supercapacitor

demonstrates up to 180 F g^{-1} and graphene up to 350 F g^{-1} [2–4], but both are expensive materials and are also usually used together with a binder. The advantages of our method lie in its simplicity, low production cost, direct deposition on a metal collector and the possibility to coat large areas in a continuous process while achieving properties that are comparable to those reported for activated carbon. Additionally, the precursor solution can be easily modified by metal salts, as already reported [6], or other nanoparticles to achieve nanocomposites with higher performance.

4 Conclusion

A sustainable and cost-effective method for producing high-performance supercapacitor electrodes was developed. The demonstrated electrode materials achieve through highly porous structures specific capacitances of

up to 120 F g^{-1} and 70 mF cm^{-2} in a three-electrode set-up in 1 M KOH and show a stable cycling performance over 1000 cycles. A symmetrical supercapacitor device made of nanocarbon-MWCNT-composite electrodes is also demonstrated.

Acknowledgments Financial support of this work is provided by the European Commission, Interreg IVA, Southern Denmark-Schleswig-K.E.R.N., Project #111-1.2-12. Thanks are due to Matthias Dietze (IMST) for SEM micrographs of porous PVDF and to Kevin R. Moonosawmy for discussions.

References

1. B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999)
2. F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2013)
3. T. Chen, L. Dai, *Mater. Today* **16**, 272–280 (2013)
4. S. Bose, T. Kuila, A.K. Mishra, R. Rajasekar, N.H. Kim, J.H. Lee, *J. Mater. Chem.* **22**, 767–784 (2012)
5. M. Es-Souni, M. Es-Souni, M. Dietze, *RSC Adv.* **1**, 579–583 (2011)
6. M. Es-Souni, D. Schopf, C.-H. Solterbeck, M. Dietze, *RSC Adv.* **4**, 17748–17752 (2014)
7. D.S. Knight, W.B. White, *J. Mater. Res.* **4**(2), 385–393 (1989)
8. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* **409**, 47–99 (2005)
9. M. Zhi, F. Yang, F. Meng, M. Li, A. Manivannan, N. Wu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**(7), 1592–1598 (2014)

4.4 Erweiterte Studie zu der Modifizierung des Grundmaterials mit mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren und zu der Modifizierung der Oberfläche mit einwandigen Kohlenstoffnanoröhren und Nanopartikeln

Bei Carbon wird eine erweiterte Studie zur Modifizierung des Grundmaterials mit mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und zur Modifizierung der Oberfläche mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren sowie Nickel(II)-hydroxid-Nanopartikeln veröffentlicht:

Dimitri Schopf, Mohammed Es-Souni, Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications, *Carbon* 115 (2017) 449-459, DOI: [10.1016/j.carbon.2017.01.027](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.027).

4.4.1 Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications

Die Entstehung der porösen Kohlenstoffnanokomposite aus porösen PVDF-MWCNT-Nanokomposite mittels Pyrolyse wird weitergehend untersucht. Zusätzlich wird die Oberflächenmodifizierung poröser Kohlenstoffschichten und poröser Kohlenstoffnanokomposite mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren und Nickel(II)-hydroxid-Nanopartikeln analysiert. Weiterhin werden weitere vergleichende Untersuchungen zum Einsatz dieser Schichten in Verbindung mit 1 M KOH in H₂O und 1 M NaNO₃ in Ethylenglycol als Elektrolyte zur Anwendung in und als Superkondensatoren vorgestellt.



Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications



Dimitri Schopf, Mohammed Es-Souni*

Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Grenzstrasse 3, 24149 Kiel, Schleswig-Holstein, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 November 2016

Received in revised form

2 January 2017

Accepted 9 January 2017

Available online 10 January 2017

ABSTRACT

Porous nanocarbon and carbon-multi walled carbon nanotubes (MWCNT)-nanocomposite films are processed on stainless steel collectors for high performance supercapacitor applications. The processing of these films starts with a solution-based fabrication of porous polyvinylidene fluoride (PVDF) or porous PVDF-MWCNT-nanocomposite films on the collector, followed by pyrolysis under nitrogen atmosphere at the moderate temperature of 550 °C. The resulting films replicate the porous structure of the parent films yielding a range of hierarchical pore sizes. The surface properties and chemistry of the films are tuned via surface modification with single walled CNT (SWCNT) and Ni(OH)₂-Nanoparticles using a novel method that is based on reactions taking place at the interface between the substrate and a Leidenfrost layer. The electrochemical properties of the different film structures are characterized in 1 M KOH aqueous electrolyte and in ethylene glycol based electrolytes. Single electrodes (three-electrode setup) with outstanding specific capacitance values of up to 689 F g⁻¹ (597 mF cm⁻²) are obtained. Supercapacitors in ethylene glycol based electrolytes deliver energy densities of up to 10.2 Wh kg⁻¹ and power densities of up to 5 kW kg⁻¹ with a potential working range of 2 V. In all cases, long-term charge-discharge stability is demonstrated.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Today's state of the art electrical double layer (EDL) supercapacitors rely on activated carbon that is advantageous both from the point of view of material and production cost. These advantages are however mitigated by the relatively large scatter in capacitance values reported so far [1–6]. The main reason is believed to be the disparity of pore size distribution obtained upon activation that can follow customized thermal steps. Also the presence of functional groups may strongly influence the capacitor performance. Kierzek et al. report on KOH activated carbon from different sources, and show that the gravimetric capacitance is largely dependent on BET surface area with values of up to 300 F g⁻¹ (in 1 M H₂SO₄ at 2 mV s⁻¹) for the sample with highest BET surface area [5]. In a more systematic study by Raymundo-Piñero et al. the gravimetric capacitance was shown to evolve almost linearly with BET surface area both in acidic and basic electrolyte (1 M H₂SO₄ and 6 M KOH) [6]. However, as pointed out by these authors an adequate pore size with the abundance of ultramicropores controls the magnitude of specific capacitance (capacitance per unit geometric surface area)

[6]. The presence of functional groups such as oxygen that arise from low activation temperatures may cause high leakage currents thus limiting long term performance of the supercapacitor [6]. Various strategies may help boosting the supercapacitance performance of carbon materials. For instance Zhang et al. report on thermally activated carbon fibre cloth using a sequential treatment at 800 and 1100 °C with capacitance values of up to 187 F g⁻¹ (in 6 M KOH, at 2 mV s⁻¹) and high cycling performance [2]. Advantage may also be taken from the particular structure of carbon nanotubes (CNT) and nanocomposites thereof. Pressed Multiwall CNT (MWCNT) electrodes have been used for symmetric EDLC with a capacitance of up to 52 mF cm⁻² (in 6 M KOH at 25 mV s⁻¹) [1] that outperforms the capacitance of activated carbon reported by Kierzek et al. [5] which suggests that this type of electrodes may possess suitable surface area and adequate pore size. The same authors report further almost double the capacitance values using pressed MWCNT microspheres, although it is not yet clear what mechanisms are leading to this increase in performance [1]. More work on CNT based supercapacitors include CNT-carbon composite films pressed on stainless steel current collector [3], and vertically aligned three dimensional CNT grown by CVD and containing Co₃O₄ particles [4], both are from the same group but showing rather different values of supercapacitance. This short review shows the large scatter of the results, also among those of the same groups,

* Corresponding author.

E-mail address: mohammed.es-souni@fh-kiel.de (M. Es-Souni).<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.027>

0008-6223/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

and suggests that control of the electrode structure is paramount for achieving reproducible results.

In the present paper the focus will be on supported porous nanocarbon films and nanocomposites thereof and their applications as electrode materials for EDL supercapacitors. The films are processed starting from porous polyvinylidene fluoride (PVDF) or porous PVDF-MWCNT-nanocomposite thin films on metallic substrates that are subsequently pyrolysed at temperatures below 600 °C. Details of porous PVDF film processing as well as the ensuing structure after pyrolysis can be found in our earlier papers [7,8]. We extend this work by modifying the films using a novel method for surface modification with SWCNT and decoration with Ni(OH)₂ nanoparticles (NPs). The processing methods are simple, easy to reproduce and lead to reproducible capacitance results with performances at the high end of what was published so far. We report the results of single electrodes using three electrodes setups and those of asymmetric capacitors. Single electrodes were characterized using an aqueous solution of KOH as electrolyte whereas asymmetric capacitors were also characterized in a solution of NaNO₃ in ethylene glycol (EG) to extend the operating voltage range.

2. Experimental

2.1. Preparation and characterization

Stainless steel substrates were coated with a precursor solution consisting of 15% PVDF and 12% ammonium nitrate (AN, NH₄NO₃) dissolved in *N,N*-dimethylformamide (DMF, C₃H₇NO) using dip-coating, and tempered at 150 °C to achieve a porous PVDF film [7]. For porous PVDF-MWCNT composite films, the precursor solution was additionally modified by 1% MWCNT. Pyrolysis of these films under nitrogen atmosphere at 550 °C results in supported porous nanocarbon [8] and porous nanocarbon-MWCNT-nanocomposite films. Surface modification by single walled carbon nanotubes (SWCNT) was achieved through preheating the carbon films to a temperature slightly above 290 °C and subsequent transfer to an aqueous solution containing PEG-functionalized SWCNT-suspension. Further surface customization by Ni(OH)₂-Nanoparticles (Ni(OH)₂-NPs, see below) was accomplished in a similar way, with preheated SWCNT-modified nanocarbon films being transferred to an aqueous solution of 0.1 M Ni(NO₃)₂. All processing steps for these films are schematically depicted in Fig. 1.

The microstructure and morphology of the films were analysed using a 3D optical surface metrology system digital microscope (Leica DCM8, Leica, Germany) as well as a high-resolution scanning electron microscope (SEM, Ultra Plus, ZEISS, Germany), equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy package (INCA, Oxford, UK). The structure of films was characterized using Raman scattering (Raman microscope, Senterra, Bruker, Germany) and X-ray diffraction (XRD, X'Pert Pro diffractometer PANalytical, Holland). The water contact angle was observed using a contact angle measuring and contour analysis system (OCA 15EC, Data-Physics Instruments, Germany). Electrochemical Atomic force microscopy (EC-AFM) investigations were conducted using an AFM (NanoWizard, JPK Instruments, Germany) together with a customized 3-electrode electrochemical cell with an Ag/AgCl reference electrode and Pt-wire as counter electrode. The images were obtained in force modulation mode.

2.2. Electrochemical measurements

Cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were performed with an electrochemical workstation (ZAHNER IM6e, Kronach, Germany) and

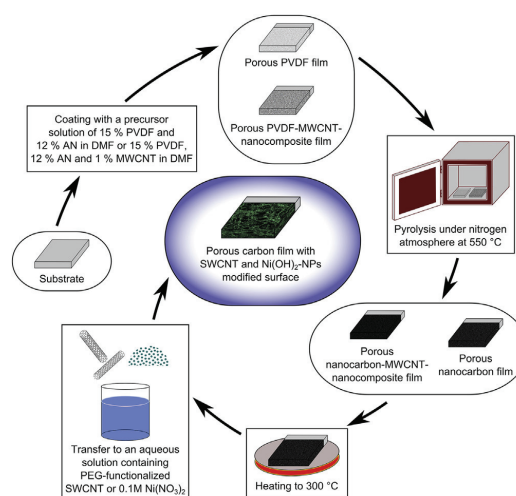


Fig. 1. Schematic of the preparation steps of the porous carbon films and surface modification of them with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs. (A colour version of this figure can be viewed online.)

galvanostatic charge-discharge (Cycling) measurements with the Source Meter 2400 (Keithley, Cleveland, OH, USA). The electrochemical performance of the different electrodes was characterized in 1 M KOH aqueous electrolyte at room temperature using a three-electrode setup with a Pt mesh as counter and HydroFlex (reversible H₂ reference electrode) as reference electrodes. All potentials in three-electrode measurements are referred to the normal hydrogen electrode (NHE). The performance of the prepared films as supercapacitors was investigated in a two-electrode setup in both 1 M KOH and 1 M NaNO₃ in ethylene glycol with 5 vol% of water.

The specific capacitance C_{sp} (F g⁻¹) was calculated from CV curves using Equation (1) [9,10]:

$$C_{sp} = \frac{A_I}{2 \cdot \Delta V \cdot \frac{dV}{dt} \cdot m} \quad (1)$$

and Equation (2) was used to obtain specific capacitance values from galvanostatic charge-discharge curves [9,10]:

$$C_{sp} = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (2)$$

where m is the mass of the film (g), dV/dt the scan rate (V s⁻¹), A_I the integrated area (VA) of the CV curve in one cycle, I the applied discharge current (A), Δt the discharge time (s) and ΔV is the voltage window (V), in the case of a supercapacitor the voltage drop over the current inversion is excluded. The mass of the prepared films was calculated by difference of the substrate weight measurements before coating and after pyrolysis/surface modification, using a high precision balance (ABT 320-4 M, Kern, Germany). For the specific surface capacitance, the geometrical surface area was used instead of the mass. For supercapacitor devices (two-electrode setup) energy density E_d (Wh kg⁻¹) and maximum deliverable power density P_d (W kg⁻¹) were additionally calculated by using Equations (3) and (4) [9,10]:

$$E_d = \frac{1}{2} \cdot C_{2sp} \cdot (\Delta V)^2 \quad (3)$$

$$P_d = \frac{(\Delta V)^2}{4 \cdot R_S \cdot m} \quad (4)$$

C_{2sp} is the specific capacitance obtained from charge-discharge measurements in a two-electrode setup related to the mass of both films ($F g^{-1}$), R_S the internal resistance (Ω), m the mass of both films and ΔV is the voltage window (V) without the voltage drop over the current inversion. The internal resistance R_S (Ω) or also called equivalent series resistance (ESR) of the supercapacitor devices was computed from galvanostatic charge-discharge curves using Equation (5) [9,10]:

$$R_S = \frac{V_d}{I_1 - I_2} = \frac{V_d}{I \cdot 2} \quad (5)$$

V_d (V) is the voltage drop over the current inversion and I_1 , I_2 the applied currents before and after current inversion. For the same charge and discharge currents the difference $I_1 - I_2$ is equal to the doubled discharge current I (A).

3. Results and discussion

3.1. Microstructures and water contact angle

The microstructure of the starting porous PVDF films and the subsequently obtained porous nanocarbon films was reported before [8], but, for comparison purpose, the microstructure of the supported porous nanocarbon is depicted in Fig. 2a. Surface modification with PEG-functionalized SWCNT leads to a network of well adherent SWCNT bundles on the surface (Fig. 2b), conferring hierarchical porosity to the films surface and changing their water contact angle (WCA) from approximately 100° (porous nanocarbon film) to below 30° (porous nanocarbon with a SWCNT modified surface), see also Table 1. Further modification with Ni(OH)₂-NPs is

achieved from an aqueous solution of Ni(NO₃)₂. It leads to the microstructure shown in Fig. 2c where the SWCNT appear to be decorated with Ni(OH)₂-NPs of approximately 10 nm mean diameter (see also the EDS analysis in Fig. 2d).

Mixing PVDF with MWCNT (as purchased) in DMF leads to a homogeneous solution that can be easily dip cast on the steel collector substrate. The microstructure of the starting PVDF-MWCNT-composite films is shown in Fig. S1. Essentially a macro-porous structure is obtained with the MWCNTs being wholly wrapped with the PVDF phase. The hydrophobic nature of both components favours this behaviour and translates in highly hydrophobic films with water contact angles in the range of 135° (see also Table 1). Upon pyrolysis, the macro-porous structure is replicated in the porous nanocarbon-MWCNTs composite (C-MWCNT-composite) films, Fig. 3. The WCA of the C-MWCNT-composite decreases through SWCNT surface modification from 141° (porous C-MWCNT-composite) to approximately 67° , Table 1. SWCNT bundles form a network on the surface of the C-MWCNT-composite and create floating connections over pores and between MWCNTs (Fig. S2a). These nanocomposite films can be similarly decorated with Ni(OH)₂-NPs, as described above, and depicted in the high resolution back-scattered electron micrograph shown in Fig. S2c.

In Fig. 3 we examine the porous C-MWCNT-composite more closely. Fig. 3a and b compare the microstructure obtained for these films. The cartoon in Fig. 3c shows close-up SEM micrographs of the different film areas and illustrates the different pore sizes encountered in the film with predominance of mesoporosity in the connecting bridges of the nanocarbon phase that builds up from the original PVDF phase. Moreover, the basket weave structure of the nanocarbon phase that probably replicate the fibrous structure of the parent PVDF phase can be clearly seen, and adds to the high surface area of the films. Unfortunately, a quantitative BET surface area analysis and pore size distribution was not possible because the method is not suitable for supported thin films of approximately $2 \mu m$ thickness. Further because the films very well adhere to the substrate surface, any attempt to peel or scratch them did not yield materials amounts that could be handled easily.

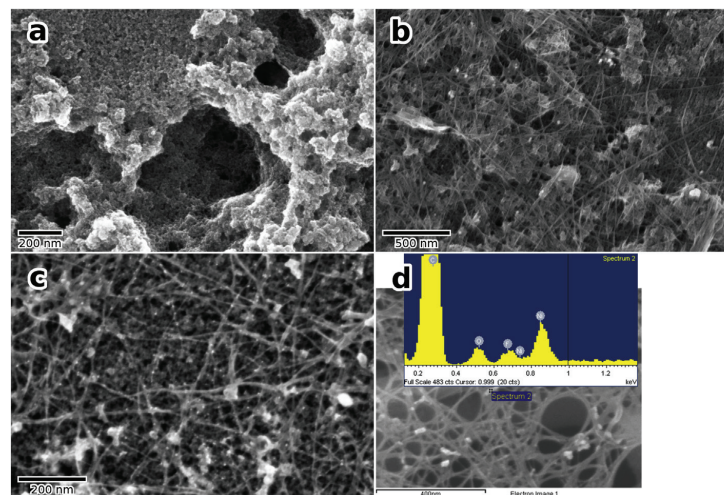


Fig. 2. SEM micrographs of the porous nanocarbon films: (a) after pyrolysis (non-modified); (b) surface modified with SWCNT; (c) surface modified both with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs (bright spots decorating the SWCNT bundles); (d) EDS spectrum and corresponding micrograph of an area of a sample with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs modified surface; for this analysis, an area with slightly coarser particles (bright spots) was chosen. (A colour version of this figure can be viewed online.)

Table 1
WCA of supported porous carbon films and modification of these films with SWCNT.

WCA Before Pyrolysis	WCA After Pyrolysis	WCA After SWCNT modification
131° ± 3° (Porous PVDF)	107° ± 13° (Porous nanocarbon)	21° ± 7° (Porous nanocarbon with SWCNT modified surface)
136° ± 1° (Porous PVDF-MWCNT-composite)	141° ± 3° (Porous C-MWCNT-composite)	67° ± 18° (Porous C-MWCNT-composite with SWCNT modified surface)

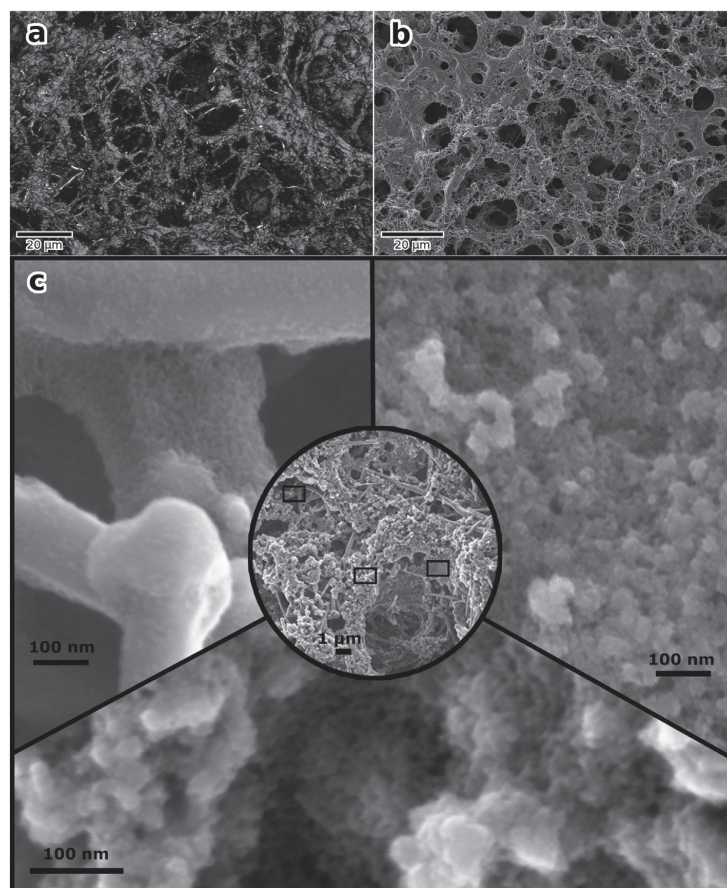


Fig. 3. (a) Fully focused image from an optical microscope of the porous nanocarbon-MWCNT-composite film. SEM micrographs (b) of the porous nanocarbon-MWCNT-composite film and (c) cartoon of the porous nanocarbon-MWCNT-composite film at different magnifications.

The amorphous nature of the nanocarbon films was reported before [8]. When the surface is modified with SWCNT the Raman spectrum shows characteristic vibrations of SWCNTs [11] with the radial breathing mode (RBM) at 171 cm^{-1} , the multi-peaks characterizing the tangential mode (G-band) and the presence of the G' mode, Fig. 4a. The Raman scattering spectrum of the C-MWCNT-composite is very similar to that of the nanocarbon film (unmodified), apart from the presence of a weak G' peak, Fig. 4a. The XRD patterns in grazing incidence mode shown in Fig. 4b confirm the amorphous nature of the porous nanocarbon film. The C-MWCNT-nanocomposite shows in addition to the substrate peaks, solely the 100 reflexion (at 26.4°) of graphite that arises from the presence of MWCNT (see Fig. 4b which compares the XRD patterns of all the

participating materials). Surface modification with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -NPs from an aqueous solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ yields extremely fine particles distribution and size as demonstrated above. Additional diffraction peaks are observed at (2θ) 12.8° , 33.5° , 35.7° as well as a broad one at 59.5° , Fig. 4b. According to Hall et al. [12], all these diffraction peaks (slightly shifted through water molecules and intercalated impurities) match the more disordered α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and are attributed to (001), (110), (111) and (301) reflexes (compare also to JCPDS PDF 00-022-0444). After 1000 galvanostatic charge-discharge cycles in 1 M KOH α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles are partially transformed to β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Fig. 4b, as suggested by the broadened peak at 12.8° (remainder of the α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ phase) and new broad diffraction peaks at 20.8° and 62.6° . Especially the (001) peak at

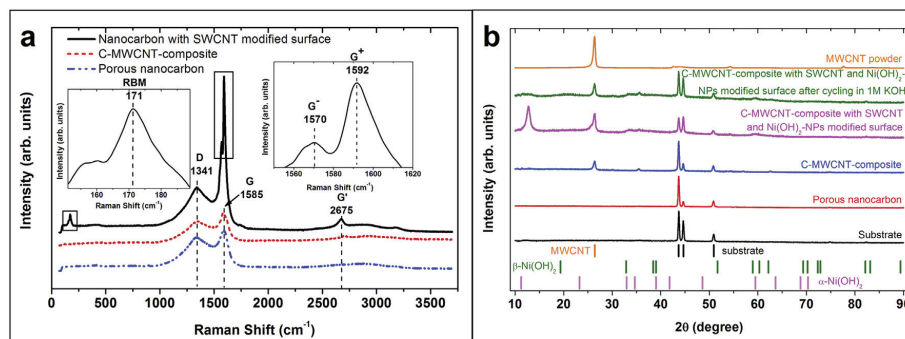
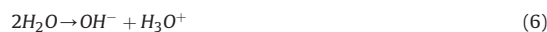


Fig. 4. (a) Raman scattering spectra of the porous nanocarbon films, C-MWCNT-composites and porous nanocarbon films with SWCNT modified surface, (b) normalized XRD patterns of the porous nanocarbon films, porous C-MWCNT-composites, porous C-MWCNT-composites with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs modified surface before and after cycling in 1 M KOH, MWCNT powder and uncoated substrate. Vertical bars at the bottom denote the standards for α- and β-Ni(OH)₂, as well as substrate peaks and the 100 reflex of graphite associated with MWCNTs. (A colour version of this figure can be viewed online.)

20.8° indicates the presence of β-Ni(OH)₂, in accordance with Hall et al. [12] and JCPDS PDF 00-059-0462.

A short discussion ensues now, essentially on the mechanisms behind surface modification using the process depicted in the experimental section. The results above show an easy but reproducible process for making supported porous carbon films starting from a PVDF precursor solution. MWCNT may be added to the solution to increase the porosity of the final film microstructure, which, as will be shown below, lead to a measurable improvement in capacitance. Surface modification of the films is conducted using a novel process that consists of quenching a substrate from approximately 300 °C into an aqueous solution of SWCNT (colloidal suspension) and eventually subsequently in Ni²⁺ ions. In the first case a well adherent network of SWCNT bundles forms on the surface and in the second the SWCNT bundles become decorated with Ni(OH)₂-NPs. This results in customized surfaces with improved wetting properties. The mechanisms underlying these processes are complex, and entails the formation of bubbles at the substrate/solution interface as well as water ionisation phenomena at the same interface. As mentioned above, we start with a highly hydrophobic porous surface with a WCA of approximately 140°. According to Vakarelski et al. [13] such surfaces show a stable Leidenfrost film down to room temperature, i.e. without Leidenfrost transition and nucleate-bubble, when quenched in water from a temperature above 300 °C. We could witness such a phenomenon on our samples when they are quenched for the first time in the colloidal aqueous solution of SWCNT. However, a second time quenching results in bubble evolution and collapse on the surface. This is only possible if the surface becomes hydrophilic according to the findings of Vakarelski et al. and others. The only way for changing the amphiphilic character of our surface is via transfer of the SWCNT, which means that SWCNT are transported through the Leidenfrost layer onto the surface where they form an adherent network, as evidenced by SEM micrographs, e.g. Fig. 2b. We surmise that attachment of SWCNT on the surface is via micro retention because of the rough and porous morphology of the surface, but covalent bonding might also be operating, due to the possibility of radical formation and water molecule ionisation discussed in Refs. [14,15]. Decoration of the SWCNTs with Ni(OH)₂-NPs from an aqueous solution of Ni(NO₃)₂ may be discussed in terms of Ni(OH)₂ formation, also invoking water ionisation, following a possible reaction path depicted in Equations (6) and (7), followed by particle nucleation and growth:



However, in a thermal analysis of nickel nitrate hydrate Brockner et al. [16] had shown thermal decomposition takes place at approximately 150 °C yielding a hydroxylated nickel nitrate compound with the release of NO₂. While the formation of such compounds in small quantities cannot be ruled out in our case, our results rather point to the formation of Ni(OH)₂ following the reactions above.

The kind of microstructure and pore arrangement as well as surface modification with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs described above is reproducible over tens of specimens processed so far, and as seen later translates in reproducible capacitance properties.

3.2. Supercapacitance properties for 3 electrodes set-ups in KOH electrolyte

The electrochemical capacitance properties are first described for 3 electrodes set-ups in a 1 M aqueous solution of KOH. The CV curves of C-MWCNT-composites are very similar to those of non-modified porous nanocarbon films, and show a minimum of current near to V = 0. No distinct faradaic peaks were observed. Fig. 5a shows exemplary CV curves for the C-MWCNT-composite with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs modified surface, the CV loop changes from V-shaped (unmodified C-MWCNT-composite) to a slightly tilted loop with a very broad peak. Also the galvanostatic charge-discharge behaviour changes to a more pseudocapacitive behaviour, Fig. 5b. In Fig. 6 we compare the specific capacitance, calculated from CV and Cycling curves using Equations (1) and (2), of all fabricated films as well as EIS behaviour with and without Ni(OH)₂-NPs modification.

As depicted in Fig. 6a and b, modification with MWCNT (throughout film thickness) leads to capacitance increase in comparison to the non-modified film, especially due to higher porosity (compare Figs. 2a and 3). Actually, beyond surface area improvement MWCNT provide also higher electrical conductivity. The MWCNT network is acting as a conductive additive for the surrounding matrix as reported by other authors for different additives [17,18]. Furthermore, there is a decrease in capacitance for higher scan rates and current densities, which is more pronounced in the

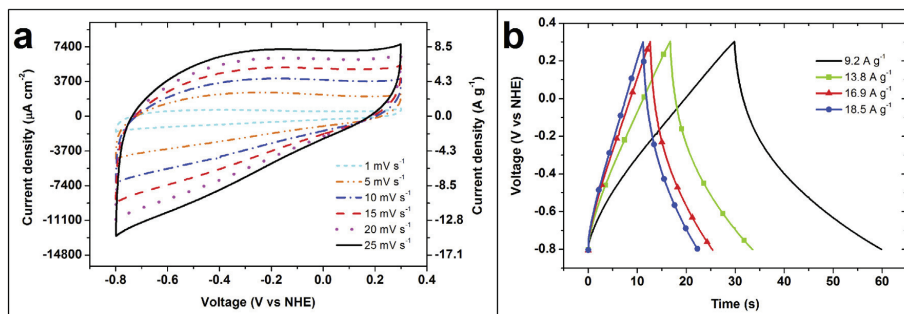


Fig. 5. Electrochemical performance of the porous C-MWCNT-composite with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs modified surface in 1 M KOH in a three-electrode setup: (a) Cyclic voltammetry curves at different scan rates after cycling, (b) galvanostatic charge-discharge curves at different current densities. (A colour version of this figure can be viewed online.)

case of the surface modified films. The reason here probably lies in the predominance of surface site charging over bulk, i.e. due to the ohmic drop for higher current densities, because not all the pores in the bulk of the film are accessible to the electrolyte ions [19]. This is not surprising since only the film surface is modified. The higher relaxation time constant that results is also dependent on pore morphology and pore size distribution, and slower faradaic processes (case of Ni(OH)₂ modified film) [10,20–22], although the pore size distribution contribution to the capacitance is still controversially discussed in literature [20–22]. But other factors also contribute to this phenomenon, among them conductivity of the bulk material in the thin film, conductivity of the electrolyte (this holds for NaNO₃ in EG, but is irrelevant for KOH) and the interfacial resistance between thin film and collector (this should play a role in case that oxide scales build up at the interface during pyrolysis) [20,23]. We surmise that all these factors are contributing to the results observed in this work both in the case of non-modified and surface modified films.

The values obtained from films without Ni(OH)₂-NPs (240.6 F g⁻¹ and 173.8 mF cm⁻² at 5 mV s⁻¹) outperform those in H₂SO₄ electrolyte (180 F g⁻¹ at the same scan rate [8] as well as what is known for carbon materials in KOH electrolyte (Zhang et al. [2]: 187 F g⁻¹ in 6 M KOH at 2 mV s⁻¹; Gao et al. [1]: 52 mF cm⁻² in 6 M KOH at 25 mV s⁻¹), despite the fact that the KOH concentration used in the present work is six fold smaller than the usual 6 M. In general, supercapacitance increases with increasing specific conductivity of the electrolyte, and KOH is reported with maximum conductivity at 6 M concentration in aqueous media [24].

Surface modification of the films with SWCNT results in a relative increase of up to 200% of the specific gravimetric capacitance that can be ascribed to better wetting and higher surface area. But the highest increase in supercapacitance is achieved when the surface SWCNT are decorated with Ni(OH)₂-NPs, Fig. 6c and d. The specific capacitance increases to approximately 689 F g⁻¹ (597 mF cm⁻²) after 1000 galvanostatic charge-discharge cycles (taking into account the whole mass of the film). This huge improvement mainly stems from the faradaic redox reaction of Ni(OH)₂-NPs, most probably the well-known Ni(OH)₂/NiOOH couple [12,25]. This can be hinted from the shape of the CV curve displayed in Fig. 5a; the absence of distinct redox peaks can be explained by the very small contribution of the Ni(OH)₂ particles (just a few μg) to the complete mass (on average 1 mg). The strong double-layer behaviour of the pristine carbon film is concealing the pseudocapacitive behaviour. Furthermore, comparison of the electrochemical impedance spectroscopy measurements in Fig. 6f shows that the faradaic interfacial charge-transfer resistance of the

Ni(OH)₂ surface modified film is higher than that of the pristine film, but this difference is rather low as a further hint to the minimal changes on the surface, which nevertheless substantially improved capacitance.

The charge-discharge cycling behaviour of the electrodes described above is displayed in Fig. 6e. As can be seen, the specific capacitance of the surface modified electrodes increases during cycling with relative rates that are dependent on the electrode. This is confirmed by CV measurements conducted after cycling which all yield specific capacitances greater than the pristine electrodes. The reasons for this increase might be found in some sort of activation of the nanocarbon film through prolonged exposure to KOH and/or presence of functional groups on the nanocarbon surface sites, which may lead to continuous increase in capacitance [26]. Moreover, in the case of Ni(OH)₂-NPs modified surface, progressing conversion of the α-Ni(OH)₂ to β-Ni(OH)₂ could lead to the observed continuous capacitance improvement (see the XRD discussion above).

Electrochemical AFM measurements of the nanocarbon electrodes were conducted in order to reveal cycling effects on the nanocarbon surface. Although at present these are preliminary measurements they nevertheless clearly show changes in the surface morphology during CV cycling experiments, as depicted in Fig. 7, which displays electrode surfaces before and after cycling. There is an evolution of pores which suggests protracted activation of nanocarbon that in turns could explain the observed capacitance increase during charge-discharge cycling.

3.3. Supercapacitors in KOH

A capacitor consisting of C-MWCNT-composite films modified with SWCNT (negative electrode) and SWCNT-Ni(OH)₂-NPs (positive electrode) was investigated in a two electrodes set-up in 1 M KOH with 1 V voltage window (Hybrid devices consisting of carbon versus nickel hydroxide (on Ni-substrate) electrodes in aqueous solution of an alkali-metal carbonate were already used before [27,28]). The CV curves are displayed in Fig. 8a, and show a slightly tilted CV loop. The specific capacitance obtained after cycling is 77.9 F g⁻¹ at 1 mV s⁻¹ (related to the mass of both electrode materials), corresponding to surface capacitances (capacitance/geometric surface area) of 112.5 mF cm⁻² (Fig. 8b). For galvanostatic charge-discharge measurements a small voltage drop over the current inversion is observed, Fig. 8c, leading to an internal resistance of 3.4 Ω. The calculation of the specific capacitance from discharge curves yields comparable values to those obtained from CV (Fig. 8d). The observed capacitance drop for increasing current

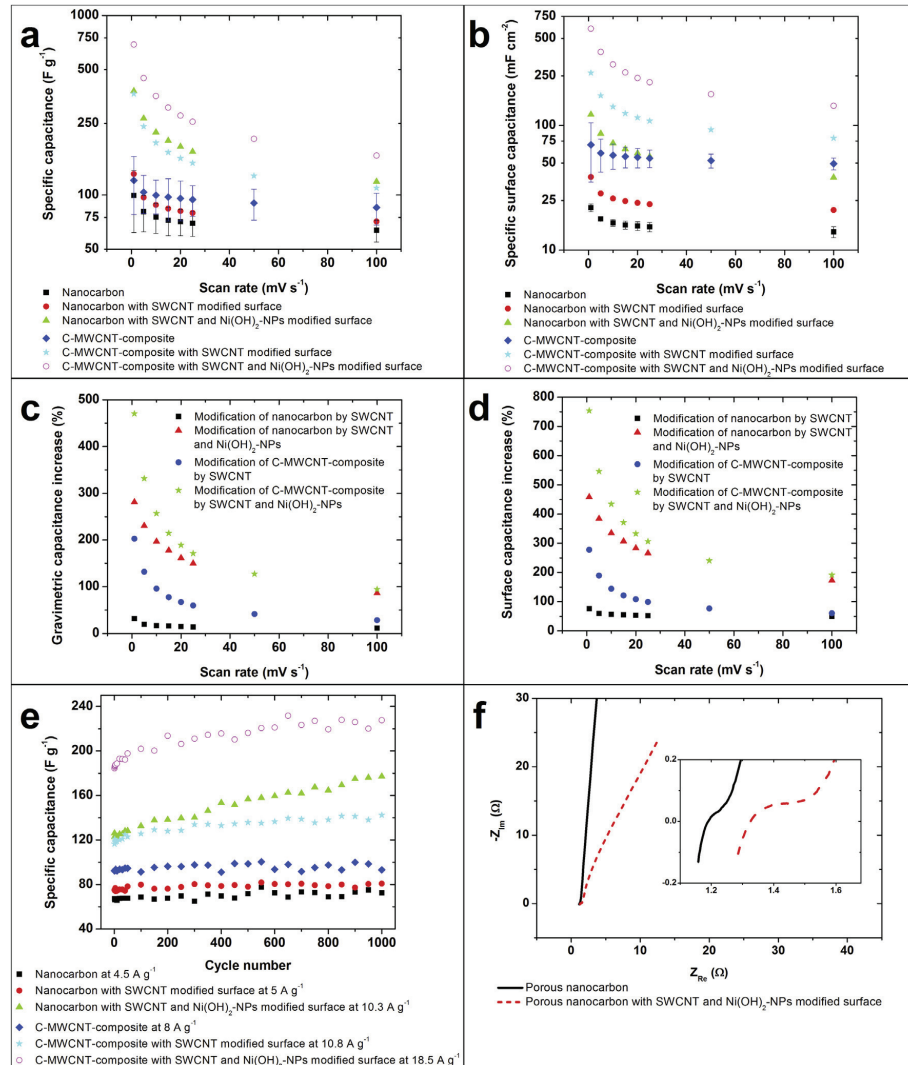


Fig. 6. Electrochemical performance in 1 M KOH in a three-electrode setup for all fabricated films: (a) Specific gravimetric capacitance and (b) specific surface capacitance calculated from cyclic voltammetry curves at different scan rates, after cycling; (c) and (d) gravimetric and surface capacitance increase related to the films without surface modification; (e) cycling performance over 1000 cycles at different current densities. (f) Comparison of the Nyquist plots for the porous nanocarbon with and without surface modification. (A colour version of this figure can be viewed online.)

or scan rate values in Fig. 8b and d can be explained by the time-limited accessibility of pores by ions as well as by slower Faradaic interfacial charge-transfer processes, as discussed above. Cycling shows no distinct change of capacitance, as shown in Fig. 8e. The energy density calculated using Equations (3) and (4) amounts to a maximum of 5.3 Wh kg^{-1} and the power density to 27.1 kW kg^{-1} , Fig. 8f. Values above 5 Wh kg^{-1} and 15 kW kg^{-1} are reported in the literature for activated carbon electrodes in non-aqueous and oxygen sensitive electrolytes [10]. We achieve values close to the reported one using aqueous KOH electrolyte.

Symmetric capacitors without surface modification show an

almost ideal behaviour with a square CV loop (at higher scan rates). These supercapacitors show also a very low voltage drop over the current inversion at galvanostatic charge-discharge measurements but yield capacitance values smaller than the preceding capacitor. The cycling behaviour of such a capacitor shows no marked decrease of capacitance over 10000 cycles (see Fig. S3).

3.4. Supercapacitors in ethylene glycol-based electrolyte

Aqueous electrolytes have the advantage of high ionic conductivities but unfortunately work in small voltage windows to prevent

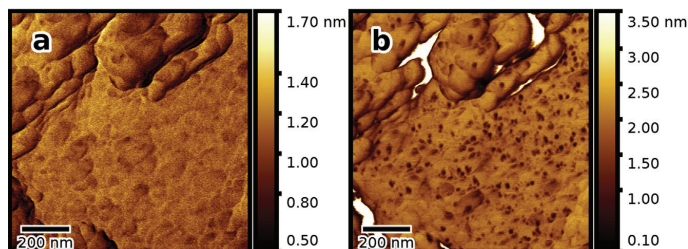


Fig. 7. AFM force modulation amplitude micrographs of porous nanocarbon before (a) and after (b) cycling. (A colour version of this figure can be viewed online.)

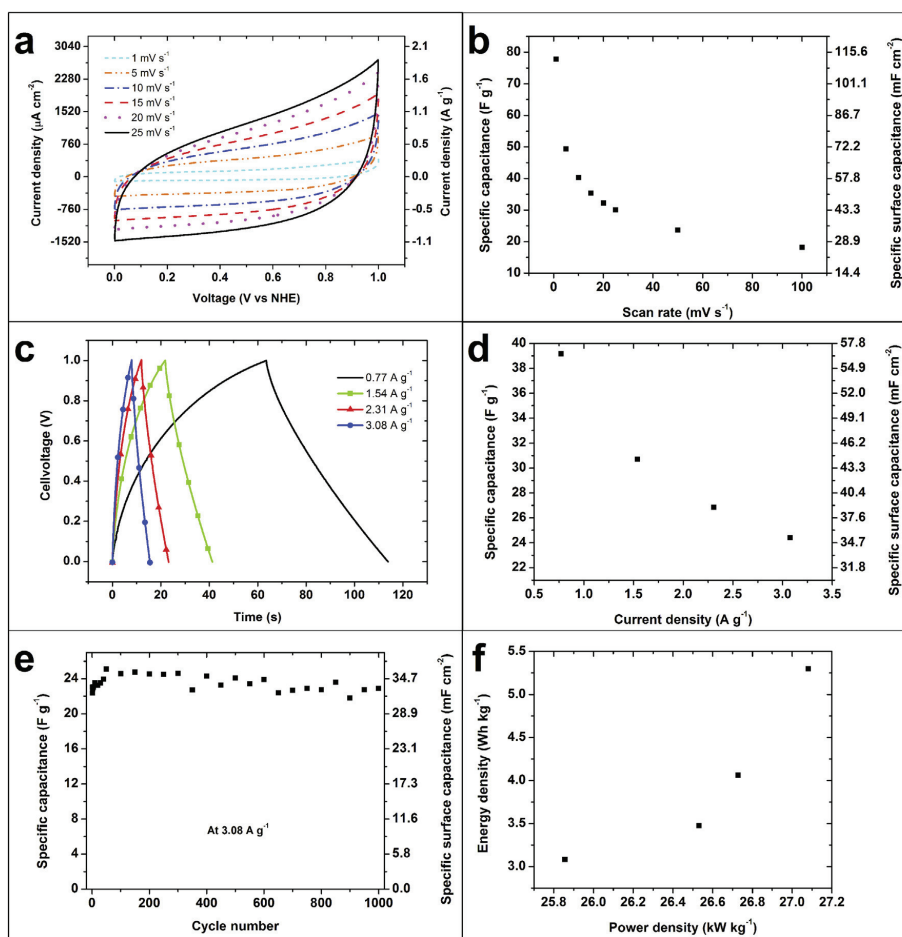


Fig. 8. Electrochemical performance of a supercapacitor consisting of C-MWCNT-composite films modified with SWCNT (negative electrode) and SWCNT-Ni(OH)₂-NPs (positive electrode) in 1 M KOH. (a) Cyclic voltammetry curves at different scan rates after cycling, (b) specific capacitance calculated from CV curves at different scan rates after cycling, (c) galvanostatic charge-discharge curves at different current densities, (d) specific capacitance calculated from discharge curves at different current densities, (e) cycling performance over 1000 cycles at 3.08 A g⁻¹, (f) Ragone plot of energy density vs. power density. The specific capacitance, energy, power and current density values are related to the mass of both electrode materials. (A colour version of this figure can be viewed online.)

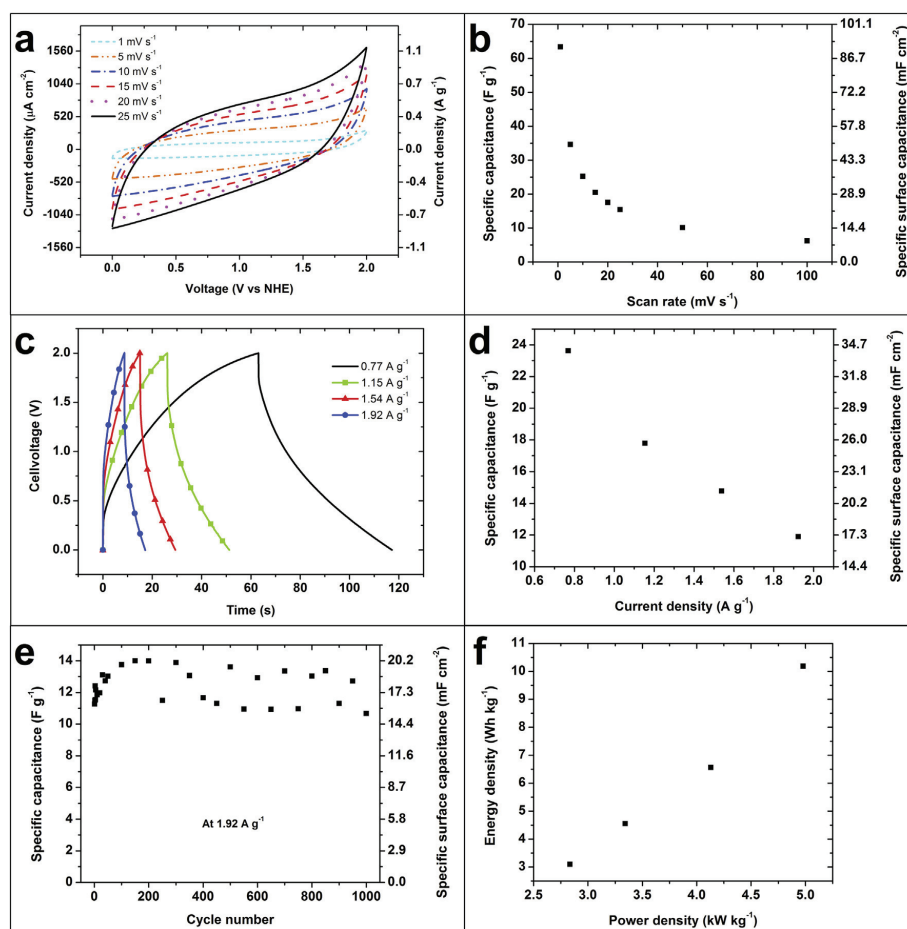


Fig. 9. Electrochemical performance of a supercapacitor consisting of C-MWCNT-composite films modified with SWCNT (negative electrode) and SWCNT-Ni(OH)₂-NPs (positive electrode) in 1 M NaNO₃ in EG + 5% H₂O. (a) CV curves at different scan rates after cycling; (b) specific capacitance calculated from CV curves after cycling; (c) galvanostatic charge-discharge curves at different current densities; (d) specific capacitance at different current densities; (e) cycling performance over 1000 cycles at 1.92 A g⁻¹; (f) Ragone plot with energy and power densities at different current densities. The specific capacitance, energy, power and current density values are related to the mass of both electrode materials. (A colour version of this figure can be viewed online.)

hydrogen viz. oxygen evolution. This limits the energy density achievable with these electrolytes. Furthermore, the long-term stability of devices using these electrolytes is an issue because of corrosion both of electrodes and most seriously of collector materials. The search of electrolytes with wider potential range and less impact on device integrity is therefore of paramount importance in the development of supercapacitors. An ethylene glycol (EG) based electrolyte may prove as an interesting alternative to aqueous electrolytes as reported by Ramasamy et al. [29]. However, EG has half the dielectric constant of water and a higher viscosity, which results in lower ionic mobility [30,31] and increase in equivalent series resistance that in turn should lead to lower power density. The dielectric constant of EG can be increased by water addition [32], but higher water contents will also decrease the voltage window. In the following, we investigate a supercapacitor consisting of C-MWCNT-composite films modified with SWCNT

(negative electrode) and SWCNT-Ni(OH)₂-NPs (positive electrode) in a 1 M solution of NaNO₃ in ethylene glycol. To increase conductivity 5 vol% of water are eventually added to the solution.

The performance of the supercapacitor in the EG based electrolyte containing 5% water is depicted in Fig. 9. The CV curves show a slightly tilted square CV loop in the working potential range of 2 V, and yield values of 63.4 F g⁻¹ (91.6 mF cm⁻²) at 1 mV s⁻¹, Fig. 9a and b. The charging-discharging curves show a potential drop over the current inversion due to high internal resistance, in this case 62.5 Ω, Fig. 9c. The potential drop increases for higher current densities, and thus the internal losses through heat are also increased. The charging-discharging curves yield specific capacitance values comparable to CV results. An outstanding energy density of up to 10.2 Wh kg⁻¹ and a power density of up to 5 kW kg⁻¹ are obtained at a current density of 0.8 A g⁻¹, Fig. 9d and f. These values are in the range of those obtained by Ramasamy

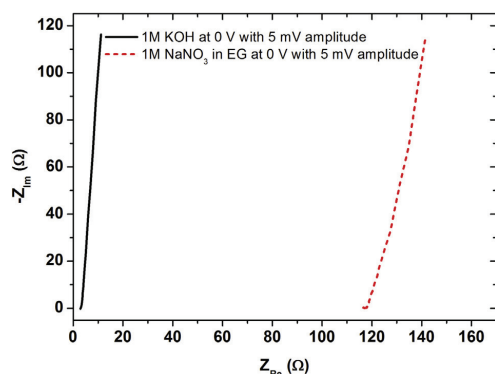


Fig. 10. Comparative nyquist plots of a symmetrical supercapacitor consisting of porous C-MWCNT-composite films in 1 M KOH and in 1 M NaNO₃ in EG at 0 V with 5 mV amplitude between 100 kHz and 100 mHz. (A colour version of this figure can be viewed online.)

et al. (16 Wh kg⁻¹ and 0.5 kW kg⁻¹) with activated carbon electrodes in comparable EG based electrolytes [29]. However, our values are outperformed by capacitors made from vertically aligned CNT arrays and graphene materials reported by Chen and Dai [33]. The long-term stability over 1000 cycles is shown in Fig. 9e. It should, however, be pointed out that ESR is dramatically increased in particular through higher electrolyte resistance as shown in Fig. 10, which compares the EIS curves of the capacitors in 1 M KOH and EG based electrolyte. The search for an electrolyte with higher ionic conductivity and voltage working range while maintaining low cost is therefore a prerequisite to take advantage from the nanocomposite electrodes presented in this work, particularly the surface modified ones, which are characterized by the best properties ever reached for this type of materials. But further improvement of electrode and capacitor properties are possible, e.g. through additional nitrogen doping of the prepared films and by usage in hybrid-type supercapacitors (lithium-ion battery electrode in combination with a supercapacitor electrode) as reported recently [34].

4. Conclusion

Supported supercapacitor electrodes consisting of porous carbon and porous carbon-MWCNT-nanocomposites can be obtained using a simple processing method, starting from a polymer or polymer-MWCNT-solutions that are dip-cast on a metal collector. Pyrolysis of the films at the relatively low temperature of 550 °C leads to porous nanocarbon films that replicate the structure of the nanocomposite polymer films. The wetting properties and the chemistry of the surface can optionally be modified using PEG modified SWCNT and Ni(OH)₂-NP decorated SWCNTs. Electrochemical characterization in 1 M KOH aqueous electrolyte yielded specific supercapacitance values of up to 689 F g⁻¹ (597 mF cm⁻²) in a three-electrode setup. Energy densities of up to 5.3 Wh kg⁻¹ and power densities of up to 27.1 kW kg⁻¹ were obtained with a supercapacitor device. To increase the potential working range and thus the energy density, asymmetrical supercapacitor devices were tested in 1 M NaNO₃ in ethylene glycol based electrolytes. Using supercapacitor consisting of C-MWCNT-composite films modified with SWCNT (negative electrode) and SWCNT-Ni(OH)₂-NPs (positive electrode) electrodes in this electrolyte points the way towards higher performance supercapacitors with an energy density of up

to 10.2 Wh kg⁻¹ and a power density of up to 5 kW kg⁻¹. To boost the performance of these devices, more work is necessary to improve both electrode property and electrolyte conductivity.

Acknowledgements

Financial support of this work is provided by the European Commission, Interreg IVA, Southern Denmark-Schleswig-K.E.R.N., Project #111-1.2-12.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.027>.

References

- [1] S. Gao, K. Wang, Z. Du, Y. Wang, A. Yuan, W. Lu, et al., High power density electric double-layer capacitor based on a multi-walled carbon nanotube microsphere as a local electrolyte micro-reservoir, *Carbon* 92 (2015) 254–261.
- [2] T. Zhang, C.H.J. Kim, Y. Cheng, Y. Ma, H. Zhang, J. Liu, Making a commercial carbon fiber cloth having comparable capacitances to carbon nanotubes and graphene in supercapacitors through a “top-down” approach, *Nanoscale* 7 (2015) 3285–3291.
- [3] Y. Rangom, X. Tang, L.F. Nazar, Carbon nanotube-based supercapacitors with excellent ac line filtering and rate capability via improved interfacial impedance, *ACS Nano* 9 (7) (2015) 7248–7255.
- [4] M. Mazloumi, S. Shadmehr, Y. Rangom, L.F. Nazar, X. Tang, Fabrication of three-dimensional carbon nanotube and metal oxide hybrid mesoporous architectures, *ACS Nano* 7 (5) (2013) 4281–4288.
- [5] K. Kierzek, E. Frackowiak, G. Lota, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, Electrochemical capacitors based on highly porous carbons prepared by KOH activation, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 515–523.
- [6] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, Relationship between the nanoporous texture of activated carbons and their capacitance properties in different electrolytes, *Carbon* 44 (2006) 2498–2507.
- [7] M. Es-Souni, M. Es-Souni, M. Dietze, A universal, template-free approach to porous oxide and polymer film processing, *RSC Adv.* 1 (2011) 579–583.
- [8] M. Es-Souni, D. Schopf, C.-H. Solterbeck, M. Dietze, Novel approach to the processing of meso-macroporous thin films of graphite and in situ graphite-metal nanocomposites, *RSC Adv.* 4 (2014) 17748–17752.
- [9] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [10] F. Béguin, E. Frackowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [11] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, *New J. Phys.* 5 (2003) 139, 1-139.17.
- [12] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A* 471 (2015), <http://dx.doi.org/10.1098/rspa2014.0792>, 20140792.
- [13] I.U. Vakarelski, N.A. Patankar, J.O. Marston, D.Y.C. Chan, T. Thoroddsen, Stabilization of Leidenfrost vapour layer by textured superhydrophobic surfaces, *Nature* 489 (2012) 274–277.
- [14] M. Takahashi, K. Chiba, P. Li, Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 1343–1347.
- [15] R. Abdelaziz, D. Disci-Zayed, M.K. Hedayati, J.-H. Pöhls, A.U. Zillohu, B. Erkartal, et al., Green chemistry and nanofabrication in a levitated Leidenfrost drop, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2400, <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3400>.
- [16] W. Brockner, C. Ehrhardt, M. Gjikaj, Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O, *Thermochim. Acta* 456 (2007) 64–68.
- [17] D. Weingarth, D. Cericola, F.C.F. Mornaghini, T. Hucke, R. Kötz, Carbon additives for electrical double layer capacitor electrodes, *J. Power Sources* 266 (2014) 475–480.
- [18] F. Pico, C. Pecharroman, A. Ansón, M.T. Martínez, J.M. Rojo, Understanding carbon-carbon composites as electrodes of supercapacitors: a study by AC and DC measurements, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A579–A586.
- [19] C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon, E. Flahaut, C. Laberty-Robert, High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4174–4181.
- [20] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science* 313 (2006) 1760–1763.
- [21] T.A. Centeno, O. Sereda, F. Stoeckli, Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm: a regular pattern, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 12403–12406.
- [22] J.A. Fernández, S. Tension, O. Kozynchenko, F. Rubiera, F. Stoeckli, T.A. Centeno, Effect of mesoporosity on specific capacitance of carbons,

- Carbon 47 (2009) 1598–1604.
- [23] P.L. Taberna, P. Simon, J.F. Fauvarque, Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A292–A300.
- [24] R.J. Gilliam, J.W. Graydon, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 359–364.
- [25] S. Deabate, F. Fourgeot, F. Henn, Electrochemical behaviour of the $\beta(\text{II})\text{-Ni}(\text{OH})_2/\beta(\text{III})\text{-NiOOH}$ redox couple upon potentiodynamic cycling conditions, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5430–5437.
- [26] D. Qu, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, *J. Power Sources* 109 (2002) 403–411.
- [27] I. Varakin and A. Stepanov, RU Patent 2058054 (1992).
- [28] A. Stepanov, I. Varakin and V. Menukhov, Double-layer Capacitor, US Patent 5986876 (1999).
- [29] C. Ramasamy, J.P. del Val, M. Anderson, An analysis of ethylene glycol-aqueous based electrolyte system for supercapacitor applications, *J. Power Sources* 248 (2014) 370–377.
- [30] C.A. Kraus, R.M. Fuoss, Properties of electrolytic solutions. I. Conductance as influenced by the dielectric constant of the solvent medium, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 23–36.
- [31] R.M. Fuoss, C.A. Kraus, Properties of electrolytic solutions. II. The evaluations of Δ_0 and of K for incompletely dissociated electrolytes, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 476–488.
- [32] G. Åkerlöf, Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139.
- [33] T. Chen, L. Dai, Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors, *Mater. Today* 16 (2013) 272–280.
- [34] B. Li, F. Dai, Q. Xiao, L. Yang, J. Shen, C. Zhang, et al., Nitrogen-doped activated carbon for a high energy hybrid supercapacitor, *Energy Environ. Sci.* (2016), <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE03149D>.

4.4.2 Ergänzende Materialien zu Kapitel 4.4.1

Supplementary Information

Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications

Dimitri Schopf^a and Mohammed Es-Souni^{a,*}

^aInstitute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Grenzstrasse 3, 24149 Kiel, Schleswig-Holstein, Germany.

*Corresponding author: mohammed.es-souni@fh-kiel.de (M. Es-Souni)

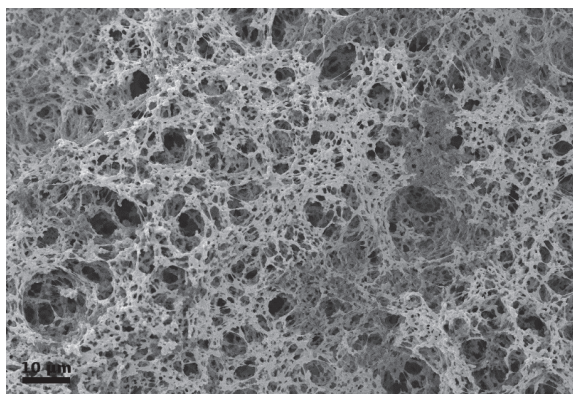


Figure S1 SEM micrograph of the porous PVDF-MWCNT-composite film.

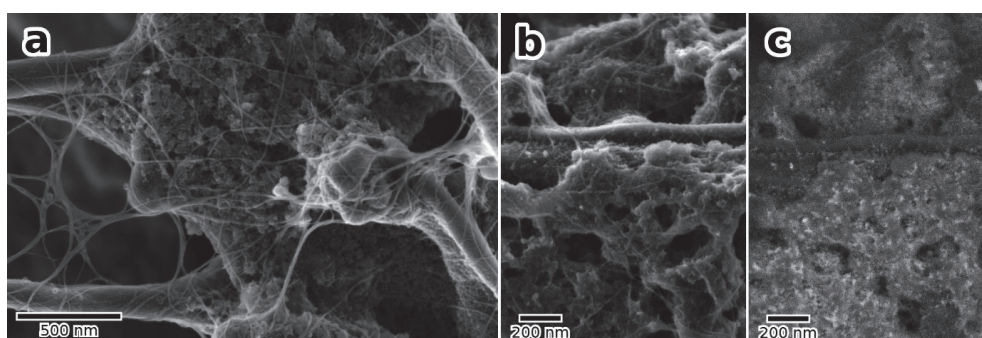


Figure S2 SEM micrographs of the porous nanocarbon with a MWCNT modified bulk and with a SWCNT modified surface (a) and porous nanocarbon with MWCNT modified bulk and with SWCNT and Ni(OH)₂-NPs modified surface (b). (c) Backscattered electron (BSE) micrograph of (b), the bright spots denote chemical (z-number) contrast of the Ni(OH)₂-NPs.

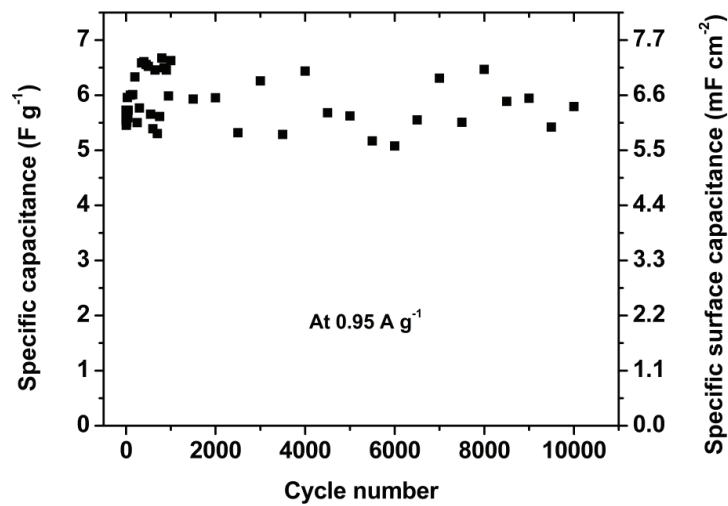


Figure S3 Electrochemical cycling performance of a symmetrical supercapacitor consisting of C-MWCNT-composite films over 10000 cycles at 0.95 A g^{-1} in 1M KOH.

4.5 Kompositwerkstoff bestehend aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid, veröffentlicht als „*In situ* processing of fluorinated carbon-Lithium fluoride nanocomposites“

Bei Materials and Design wird die Herstellungsmethode eines Kompositwerkstoffes bestehend aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid veröffentlicht:

Dimitri Schopf, Ulla Gro Nielsen, Mohammed Es-Souni, *In situ* processing of fluorinated carbon–Lithium fluoride nanocomposites, **Mater. Des.** 158 (2018) 106-112,
DOI: [10.1016/j.matdes.2018.08.021](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.08.021).

Aus porösen PVDF-Schichten oder PVDF-MWCNT-Nanokompositen jeweils zusätzlich angereichert mit LiNO_3 entstehen mittels Pyrolyse Kompositwerkstoffe aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid. Der Herstellungsvorgang, Charakterisierung und die thermodynamischen Prozesse während der Pyrolyse werden beschrieben. Es werden auch erste Untersuchungen zum Einsatz in Superkondensatoren vorgestellt sowie der Einsatz in Li-Ionen-Akkumulatoren angedeutet.



In situ processing of fluorinated carbon–Lithium fluoride nanocomposites

Dimitri Schopf^a, Ulla Gro Nielsen^b, Mohammed Es-Souni^{a,*}

^a Institute for Materials & Surface Technology, University of Applied Sciences Kiel, Grenzstrasse 3, 24149 Kiel, Schleswig-Holstein, Germany

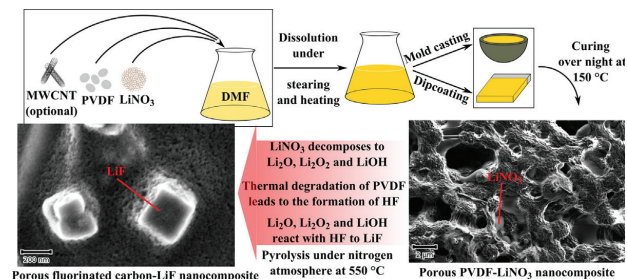
^b Department of Physics, Chemistry and Pharmacy, University of Southern Denmark, Campusvej 55, 5230 Odense M, Denmark



HIGHLIGHTS

- Fluorinated carbon - lithium fluoride powder and thin films are *in situ* fabricated.
- Polymer matrix is present before pyrolysis and fluorinated carbon after pyrolysis.
- Lithium nitrate particles with up to 1 μm size are observed before pyrolysis.
- Lithium fluoride particles with a mean size of 200 nm are detected after pyrolysis.
- Thermodynamic mechanisms and formation of intermediate products are discussed.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 28 May 2018
Received in revised form 7 August 2018
Accepted 8 August 2018
Available online 09 August 2018

Keywords:
Lithium fluoride
Fluorinated carbon
Lithium nitrate
Nanocomposite
Pyrolysis
Preolithiation

ABSTRACT

Lithium fluoride (LiF) and fluoride additives in carbon-based materials are currently under research as electrode materials for energy storage applications. Herein we demonstrate a simple and novel method for the *in situ* fabrication of fluorinated carbon-LiF nanocomposites both as powder and as supported thin films. The starting solution of polyvinylidene fluoride (PVDF) and lithium nitrate (LiNO_3) in *N,N*-Dimethylformamide is poured into a mould or applied to a thermally resistant substrate as a thin film. Pre-tempering and further pyrolysis at 550 °C yield LiF doped amorphous and fluorinated carbon (AC) powder or film. The precursor solution can be additionally modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to yield porous AC-MWCNT-LiF-nanocomposites. Structural and morphological characterization (scanning electron and energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction as well as solid-state ^7Li magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy) show a fine dispersion of faceted LiF-nanoparticles in the carbon matrix or decorating the MWCNTs. The formation mechanism involves the thermally activated reaction of Li-ions with the fluorine of the polymer during pyrolysis thus allowing an *in situ* nanocomposite to be obtained. Finally the electrochemical capacitance properties in a two-electrode set-up using LiNO_3 in ethylene glycol as electrolyte are reported and discussed in comparison to LiF-free electrodes.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Porous materials are of a paramount importance for energy applications. Their microstructures may be tailored using myriad processes, including tape and gel-casting [1,2], de-alloying [3], templating and many more [4]. In particular, the design of 3D-carbon-based materials with

* Corresponding author.
E-mail address: mohammed.es-souni@fh-kiel.de (M. Es-Souni).

controlled pore size and their doping with different elements can boost their energy storage capabilities, e.g. as supercapacitors [5,6], or improve their properties for other applications such as the desalination of water [7,8]. Carbon-based materials containing lithium fluoride (LiF) and different metals are being investigated as electrode (mainly cathode) materials for Li-ion batteries. Fluoride additives lower the initial loss in specific capacity as well as energy density and improve cycling performance of Li-ion batteries [9,10]. LiF is also well known as an interesting material for optical applications, e.g. as radiation detector material [11,12] or in organic solar cells [13]. A possibility to achieve the so-called prelithiation (adding of a Li-source into the electrode material to compensate the loss after the first cycle) of Li-ion batteries is the use of nanocomposites consisting of LiF and carbon materials that are doped with different metals, e.g. Co and Fe [9,14–16]. Sun et al. [9] describe a processing method of LiF/Fe and LiF/Co based on the chemical reactions of molten lithium and CoF_3 or FeF_3 powder. The active materials of LiF/Co or LiF/Fe obtained are then mixed with carbon black and polyvinylidene fluoride (PVDF) as binder to achieve electrode materials [9]. Other processing methods consist of the pyrolysis at 700 °C of a mixture of LiF and cobaltocene or ferrocene [14,15]. The crystallite size of LiF used for the production of these nanocomposites seems to affect capacity with a favourable effect of smaller crystallite size [17]. Pure LiF can be produced using hydrofluoric acid together with an aqueous solution of lithium hydroxide or carbonate [13,18,19] as well as using evaporation methods to achieve LiF films [20,21].

In the present study, we introduce a simple and novel method for the *in situ* fabrication of fluorinated carbon-LiF nanocomposites starting from a solution. The method is akin to gel-casting and is template free, allows nevertheless to process both porous LiF-nanocarbon-nanocomposites in the form of powder and supported thin films. In a previous work we have demonstrated a versatile method for the processing of porous PVDF and nanocarbon films starting from a precursor solution of PVDF that was modified with ammonium nitrate (NH_4NO_3) [22,23]. Carbon materials produced in this way are slightly fluorinated after the pyrolysis and so the question then has arisen as to whether a similar approach could result in making *in situ* nanocomposites of nanocarbon and metal fluorides, e.g. by replacing ammonium nitrate in the PVDF precursor solution with metal nitrates. An obvious system to start with is the nanocarbon-LiF nanocomposite, taking advantage from PVDF as the fluoride source, and using lithium nitrate (LiNO_3) as the lithium source. With this strategy the formation of the *in situ* nanocomposite is expected during pyrolysis of the organic phase that sets fluorine free which then reacts with lithium ions to form LiF (the free energy of formation of this compound is exothermic, see below). For this purpose, PVDF and LiNO_3 are dissolved in *N,N*-Dimethylformamide (DMF) yielding a clear precursor solution that can be applied to any thermally resistant substrate as a thin film using solution deposition methods, e.g. dip-coating, or poured into a mould to obtain bulk materials. Self-ordering of the salt-solvent droplets in the polymer matrix and subsequent evaporation of the solvent during tempering generate a porous polymer structure with a fine distribution of LiNO_3 -nanoparticles. Further pyrolysis under a nitrogen atmosphere at 550 °C leads to the formation of a fine distribution of LiF-nanocrystallites in a matrix of amorphous and fluorinated carbon (AC). We demonstrate also that the precursor solution can be easily modified with multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) to generate AC-MWCNT-LiF-nanocomposites.

2. Experimental

2.1. Reagents

N,N-dimethylformamide ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) were obtained from Carl Roth, Germany. Goodfellow supplied polyvinylidene fluoride granule. Lithium nitrate and multi-walled carbon nanotubes (>90% carbon basis) were purchased from Sigma-Aldrich, Germany.

2.2. Preparation

For the preparation of the precursor solution, first 20 wt% of PVDF is dissolved in DMF under stirring and heating (65 °C). Upon dissolution of PVDF (ca. 1 h) 8 wt% of LiNO_3 is added and the whole is stirred for further 2 h until the solution becomes clear. The prepared solution is poured into a mould or applied by dip coating (other solution deposition methods are also possible, e.g. spin or tape coating) to a thermally resistant substrate, in our case mill-finish stainless steel, as a thin film. Additionally we use a versatile and recently reported [24,25] method for the precursor solution modification with MWCNTs to achieve nanocomposites containing a MWCNT network. For this purpose, first 1 wt% of MWCNT is added to DMF followed by dissolution of PVDF and finally LiNO_3 as described above. Curing was conducted over night at 150 °C, and pyrolysis was performed under flowing nitrogen at 550 °C for 60 min.

2.3. Characterization

The microstructure and morphology of the materials were analysed using a high-resolution scanning electron microscope (SEM, Ultra Plus, ZEISS, Germany), equipped with an energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) package (INCAx-act, Oxford Instruments, UK). The structure was characterized using Raman scattering (Raman microscope, Senterra, Bruker, Germany) and X-ray diffraction (XRD, X'Pert Pro diffractometer PANalytical, Holland). Raman spectroscopy was performed at a laser wavelength of 785 nm in a backscattering configuration using a CCD detector in the wave number range from 70 to 3700 cm^{-1} with a spectral resolution of 3–5 cm^{-1} . XRD measurements were done in grazing incidence diffraction mode with constant $\theta = 1^\circ$ using monochromatic $\text{Cu K}\alpha$ radiation with $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ and a scanning range between 20° and 70° (2 θ). Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy was performed on a PerkinElmer Frontier ATR-FTIR spectrometer (Waltham, USA) at a resolution of 4 cm^{-1} in the range from 400 to 4000 cm^{-1} . In addition, single pulse ^7Li solid-state nuclear magnetic resonance (SS NMR) was performed on a 600 MHz Agilent NMR spectrometer using a triple resonance 3.2 mm magic angle spinning (MAS) NMR probe and are referenced to 1.0 M LiCl ($\delta(^7\text{Li}) = 0.0 \text{ ppm}$). The relaxation delay was optimized for each sample to ensure full relaxation. Spinning speeds in the range of 15 to 17 kHz were employed. The electrochemical performance of the supported films was investigated in a two-electrode setup in 1 M LiNO_3 in ethylene glycol (EG) using an electrochemical workstation (ZAHNER IM6e, Kronach, Germany). The specific capacitance C_{sp} (F g^{-1}) of the prepared supercapacitors was calculated from cyclic voltammetry (CV) curves using Eq. (1) [26,27]:

$$C_{sp} = \frac{A_I}{2 \cdot \Delta V \cdot \frac{dV}{dt} \cdot m} \quad (1)$$

where m is the mass of both electrodes in g, dV/dt the scan rate in V s^{-1} , A_I the integrated area in VA of the CV curve in 1 cycle and ΔV is the voltage window in V. The mass of the prepared films was calculated by difference of the substrate weight measurements before coating and after pyrolysis, using a high precision balance (ABT 320-4M, Kern, Germany). For the specific surface capacitance, the geometrical surface area was used instead of the mass.

3. Results and discussion

3.1. Structural investigations

The presence of LiNO_3 makes the materials highly hygroscopic after tempering at 150 °C. This manifests by a thin watery film that appears on the porous polymer surface already after a short time at laboratory atmosphere. The FT-IR spectra of Fig. 1a show in comparison to the pure PVDF film an additional broad vibration peak centred at

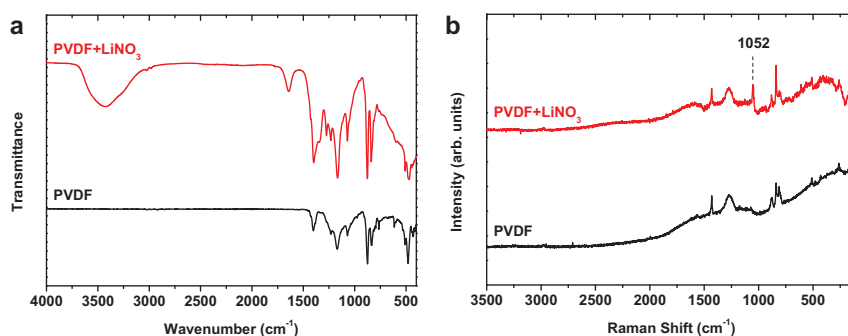


Fig. 1. a) FT-IR transmittance spectra and b) Raman scattering spectra of a porous PVDF-LiNO₃ film compared to a pure PVDF film. The vibration for LiNO₃ at 1052 cm⁻¹ is marked.

3424 cm⁻¹ and a sharper one at 1642 cm⁻¹ in the LiNO₃ containing film. These additional vibrations are characteristic for OH group pertaining to pure water [28]. The most important difference in the Raman spectra displayed in Fig. 1b is the appearance of an additional vibration peak at 1052 cm⁻¹ that can be attributed to LiNO₃ [29,30] which confirm the presence of this compound in our materials before pyrolysis. Further differences are mainly caused by the presence of H₂O molecules as well as further minor LiNO₃ vibration peaks.

The XRD patterns of the pyrolysed (under nitrogen atmosphere at 550 °C) and reference materials are displayed in Fig. 2a–c. Pyrolysis of

the polymer samples containing LiNO₃ leads to additional reflection peaks at (2θ) 38.7 (Fig. 2b), 45.0 (a shoulder at a substrate reflection) and 65.6 (Fig. 2c) that can be attributed to the 111, 200 and 220 reflections from LiF (JCPDS PDF 01-071-4681). For the nanocomposites containing MWCNT the graphite reflection peak at 26.3° (2θ) is present in addition to the LiF reflections. No reflections characteristic of graphite or graphite oxides were obtained in the MWCNT free films. The mean LiF particle size calculated using Scherrer formula and the 111 reflection ranges from 26 to 34 nm. ⁷Li NMR spectra of both AC-LiF and AC-MWCNT-LiF powder contain an intense resonance at (LiF) δ(⁷Li) =

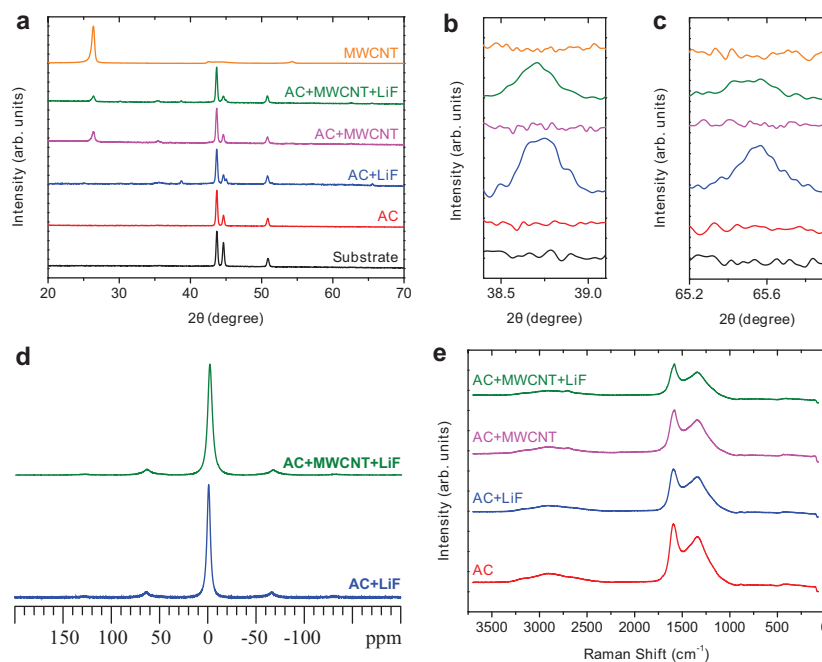


Fig. 2. a)–c) Normalized XRD patterns of the porous amorphous carbon (AC) films with and without LiF, the porous AC-MWCNT and AC-MWCNT-LiF-composites; The XRD patterns of MWCNT powder and the uncoated substrate are also shown for comparison; b) and c) are enlargements of the reflections corresponding to LiF. d) Solid state ⁷Li MAS NMR spectra of AC-LiF and AC-MWCNT-LiF-composites. e) Raman scattering spectra of the prepared films after pyrolysis.

–1.4(2) ppm with a few spinning sidebands from LiF, Fig. 2d. The two materials have quite different T_1 relaxation times of 120 and 1200 s for AC-LiF and AC-MWCNT-LiF powder, respectively. This implies a large difference in crystallinity (particle size). No other Li species could be identified in the SS NMR spectra. Raman spectra displayed in Fig. 2e show in the case of AC with or without LiF the G and D vibration peaks, proving the amorphous nature of the nanocomposites. Modifying with MWCNT yields an additional weak G' vibration.

3.2. Morphological and elemental analysis

Examination of the samples before pyrolysis reveals a porous polymer structure with a homogeneous distribution of LiNO_3 -nanoparticles for both PVDF- LiNO_3 and PVDF- LiNO_3 -MWCNT. The latter shows that the PVDF matrix wraps the MWCNT network, and that the pore size is determined by the MWCNT-network random arrangement with the pore size ranging between 500 nm and 5 μm (compare Fig. 3a–c). The LiNO_3 -precipitates are randomly distributed with a particle size ranging from few tens of nanometre to 1 μm , as exemplary depicted in Fig. 3a–c. EDS area measurements show the presence of carbon, nitrogen, oxygen and fluorine, and point measurements on a LiNO_3 -nanoparticle reveal only oxygen and nitrogen (Li cannot be revealed by EDS), Fig. 3d. The polymer matrix shows neither oxygen nor nitrogen.

Lithium fluoride nanocrystals with a cubic shape can be observed throughout the material after pyrolysis under nitrogen atmosphere at 550 $^\circ\text{C}$, as shown in Fig. 4b, which is a backscattered electron micrograph corresponding to Fig. 4a. The bright spots (due to chemical

contrast) indicate a homogeneous distribution of LiF crystals on the materials surface. In addition, EDS area measurements yield a much higher fluorine to carbon ratio in AC-LiF nanocomposites (up to 1.40) than in pristine AC (0.08). EDS point measurements in a LiF-nanoparticle yield up to 100% fluorine concentration (the Li energy is too low to be detected in the EDS spectrum). The LiF-nanoparticles size is similar to that of LiNO_3 before pyrolysis and amounts to few tens of nanometre up to 1 μm with an average size of approximately 200 nm. Comparison to crystallite size obtained using Scherrer equation shows that individual particles consist of several nano-crystallites or domains. Porous PVDF- LiNO_3 composites lead upon pyrolysis to AC-LiF nanocomposites with a porosity mainly in the range of up to 20 nm, as exemplary shown in Fig. 4d. AC-MWCNT-LiF exhibits a larger porosity range of up to few micrometres, Fig. 4a. As mentioned earlier, the MWCNT network is mainly responsible for the macroporosity while finer porosity is confined to the AC matrix, Fig. 4c and d. Further pore size adjustments may be beneficial to the accessibility of the electrolyte ions and are the subject of future investigations.

3.3. LiF formation process

The formation mechanism of the *in situ* carbon-LiF-nanocomposites can be inferred from the results above as follows: when the PVDF- LiNO_3 solution in DMF (with or without MWCNT) is applied to a substrate or poured into a mould, a self-ordered structure consisting of salt-solvent micro-droplets forms during gelation of the polymer matrix (phase separation), because LiNO_3 is not soluble in PVDF. The temperature induced

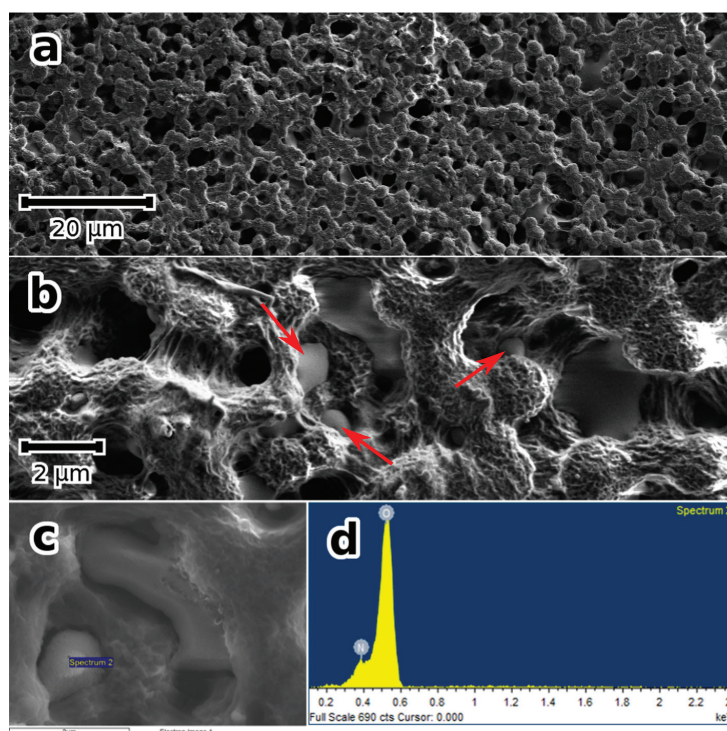


Fig. 3. a)–c) Secondary electron (SE) micrographs of a porous PVDF- LiNO_3 -MWCNT-nanocomposite film and d) EDS spectrum corresponding to the point measurement in c). In b) LiNO_3 particles (red arrows) embedded in the polymer matrix can be seen. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

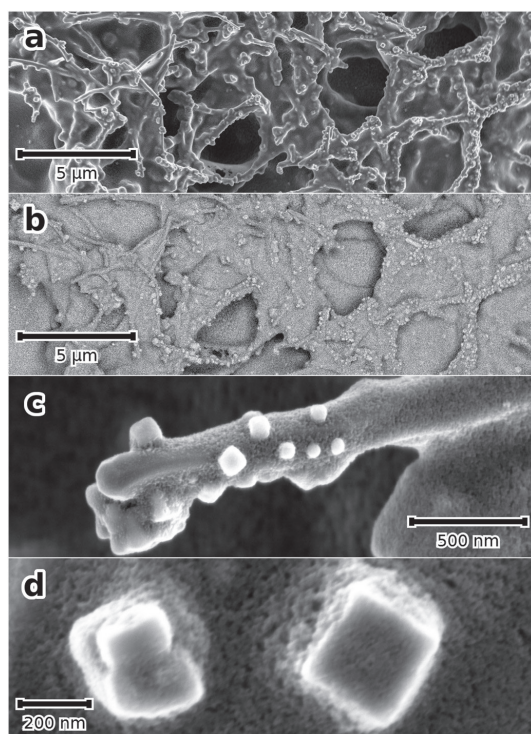
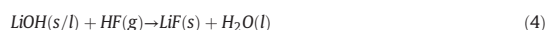
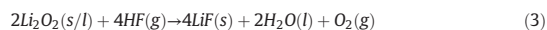
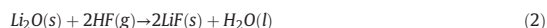


Fig. 4. a), c) and d) SE micrographs of a porous AC-LiF-MWCNT-nanocomposite film at different magnifications. b) Backscattered electron micrograph of a) with LiF particles as bright spots denoting chemical contrast. In c) a MWCNT that is wrapped with finely porous AC and decorated with faceted LiF-NPs can be seen.

evaporation of the solvent in the salt-solvent droplets leads to the exothermic formation of gas and leaves, after gas expansion, a porous polymer structure and LiNO_3 -nanoparticles, as evident by SEM, EDS, Raman and FT-IR. During the following heating step to 550 °C LiNO_3 starts to melt at 247 °C and decomposes, starting from 485 °C, to lithium oxide (Li_2O), peroxide (Li_2O_2) [31] or hydroxide (LiOH). Thermodynamic consideration of the enthalpies of formation of the different compounds ($-597.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Li_2O), $-633.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Li_2O_2) and $-484.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (LiOH) [32]) points rather to the preferential formation of Li_2O , but the simultaneous formation of the other two compounds, *i.e.* Li_2O_2 and LiOH , cannot be ruled out because of the fast heating rate of 30 K min^{-1} used in this work which implies that not only the thermodynamics but also kinetics should be considered. For instance, Li_2O_2 and LiOH start to decompose thermally at 340 °C and 471 °C, respectively, and may constitute the precursors to Li_2O [33]. The continuous rise of the pyrolysis temperature to 550 °C leads at the same time to the thermal degradation of PVDF and the formation of hydrogen fluoride (HF) [34,35]. The released HF reacts with Li_2O , Li_2O_2 or LiOH to lithium fluoride and water following the reaction paths depicted in Eqs. (2), (3) and (4). The fast heating rate may imply that the reactants do not have enough time to react, *e.g.* some of the hydrogen fluoride may also outflow during pyrolysis without reaction due to the very short time available. A lower heating rate can increase the crystallite size but also the amount of available hydrogen fluoride. At this moment, we do not have enough data for a reliable statement about the effect of the change in the heating rate and thus about the kinetics during

pyrolysis. The current result is a porous fluorinated carbon-LiF nanocomposite as shown above. A schematic depiction of the whole process is illustrated in Fig. 5.



3.4. Electrochemical properties

Electrochemical investigations using two-electrode setup consisting of AC-MWCNT-nanocomposite film (negative electrode) and AC-MWCNT-LiF-nanocomposite (positive electrode) in 1 M LiNO_3 in ethylene glycol show similar behaviour to the setup reported in [25], *i.e.* a decrease in capacitance for higher scan rates, Fig. 6. A different electrolyte was used in order to expand the maximum voltage range, because it does not contain water. However, the achieved capacity is lower and the resistance is higher than for a symmetrical setup consisting of two AC-MWCNT-nanocomposite electrodes (in 1 M NaNO_3 in ethylene glycol with 5 vol% H_2O) pointing to the importance of fluorine in the carbon matrix. Indeed, it was reported that a low content of fluorine in the carbon matrix leads to an increase of the electrical conductivity by an order of magnitude over carbon alone with a maximum increase between 5 and 18 at.% of fluorine (depending on the carbon source used) [36]. The pristine AC film is characterized by a carbon to fluorine ratio of up to 0.08 (EDS area measurements) while the preferential formation of LiF reduces the fluorine available for carbon doping by approximately 20%, assuming that all lithium atoms (from LiNO_3) react with fluorine to form LiF. The lower fluorine to carbon ratio in the surrounding matrix of LiF is probably responsible for the lower electrical conductivity of the nanocomposite leading to a higher material resistance. In general, fluorides or rather transition metal fluorides (*e.g.* FeF_3) have a high theoretical specific capacity but a low electronic conductivity [16]. As a result, lithium fluoride also contributes to poorer conductivity and higher material resistance. Moreover, a higher electrolyte resistance is evident from the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements shown in Fig. 6c that is amenable to the absence of water and to a lower dissociation rate of LiNO_3 in EG. Both the higher electrolyte and material resistance are thought to be responsible for the tilted cyclic voltammetry (CV) curves in Fig. 6a and the capacitance values in Fig. 6b.

One more prospective application of our material could be for Li-ion batteries. Fluorinated carbon coating on the cathode material of a Li-ion battery (*e.g.* LiFePO_4) has been reported to increase the battery performance in comparison to other non-fluorinated carbon sources (*e.g.* sucrose) [37]. Further, LiF in combination with Co, Fe or in general with a metal can work as a prelithiation material [9]. Consequently, a thin coating of our material on any Li-ion cathode material could result in an increase in the battery performance through fluorinated carbon coating and could additionally compensate the Li-loss after the first cycle through prelithiation, provided a suitable metal as a reaction partner is present. This design allows two improvements in one process and points the way to a versatile route to nanocomposites with potential applications for lithium-ion batteries.

4. Conclusion

In the present work, we designed a novel *in situ* nanocomposite of fluorinated carbon-LiF using a simple but efficient fabrication method. The nanocomposites can be processed in the form of powder or supported films. The precursor solution consisting of PVDF and LiNO_3 dissolved in DMF is applied to a substrate or cast into a mould. After

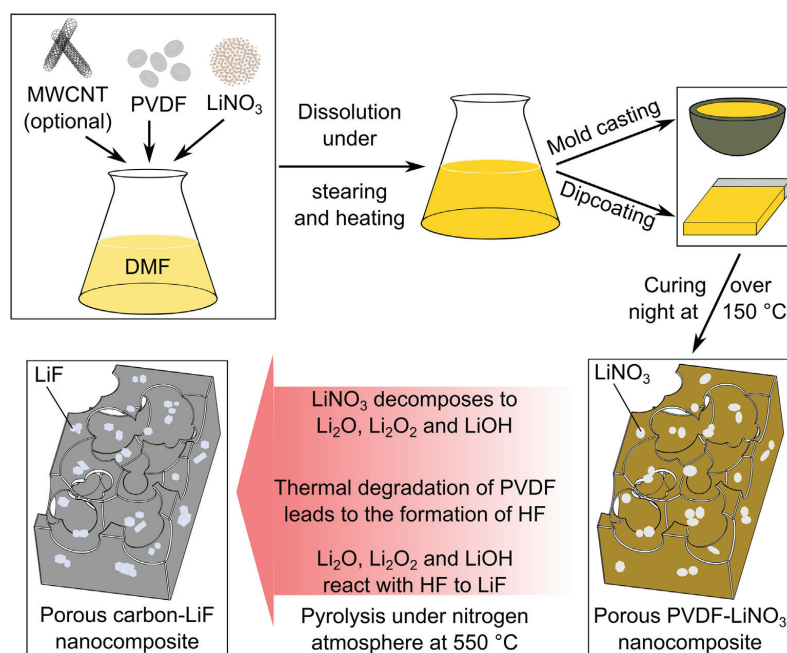


Fig. 5. Schematic LiF formation process.

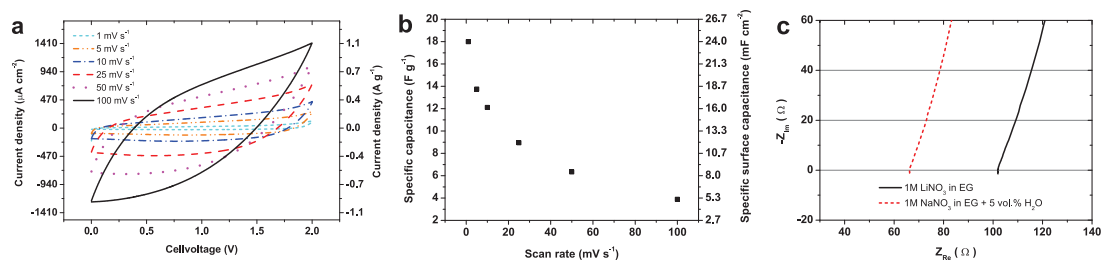


Fig. 6. Electrochemical performance of a two-electrode setup consisting of AC-MWCNT-nanocomposite (negative electrode) and AC-MWCNT-LiF-nanocomposite (positive electrode) supported on a stainless steel substrate in 1 M LiNO₃ in ethylene glycol: a) CV curves at different scan rates; b) specific capacitance calculated from the CV curves. The specific capacitance and current density values are related to the mass of both electrode materials. c) Comparative Nyquist plots of two Pt-electrodes in 1 M LiNO₃ in EG and in 1 M NaNO₃ in EG + 5 vol% H₂O at 0 V with 5 mV amplitude between 100 kHz and 100 MHz.

tempering at 150 °C a porous polymer matrix containing a fine dispersion of LiNO₃ particles is obtained. Pyrolysis under nitrogen atmosphere at 550 °C leads to the formation of a homogeneous distribution of faceted LiF nanocrystals with an average size of approximately 200 nm in the amorphous and fluorinated carbon powder or film, as demonstrated by SEM, EDS, XRD and ⁷Li SS NMR. The same procedure can be applied to obtain AC-MWCNT-LiF-nanocomposites *via* modification of the precursor solution with MWCNT. The formation mechanism is discussed, and involves the formation of Li₂O, LiOH and Li₂O₂ during pyrolysis. These compounds are thought to react at later stages with HF that originates from the thermal decomposition of PVDF to form a fine dispersion of the LiF nanocrystals observed in this work. The electrochemical behaviour of AC-MWCNT-LiF nanocomposites in a LiNO₃-ethylen glycol electrolyte shows a tilted CV curve that is thought to arise from a higher electrolyte resistance and a decreased conductivity of the carbon matrix because of fluorine depletion due to the formation of LiF.

Acknowledgement

UGN acknowledges the financial support from the Villum Foundation via the “Villum Young Investigator Programme” (grants VKR022364 and 600 MHz NMR (Villum Center for Bioanalytical Services)). The authors are grateful to Mr. Nicolai Daugaard Jensen (SDU) for support during the NMR measurements.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to technical or time limitations.

CRedit author statement

Dimitri Schopf: Conceptualization, Methodology, Validation, Formal Analysis, Investigation, Data Curation, Writing – Original Draft,

Writing – Review & Editing, Visualization, Project Administration. **Ulla Gro Nielsen**: Formal Analysis, Investigation, Resources, Writing – Review & Editing. **Mohammed Es-Souni**: Conceptualization, Methodology, Resources, Data Curation, Writing – Review & Editing, Supervision, Project Administration.

References

- [1] S. Haj Ibrahim, M. Neumann, F. Klingner, V. Schmidt, T. Wejrzanowski, Analysis of the 3D microstructure of tape-cast open-porous materials via a combination of experiments and modelling, *Mater. Des.* 133 (2017) 216–223.
- [2] C. Zou, C. Zhang, B. Li, S. Wang, F. Cao, Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering, *Mater. Des.* 44 (2013) 114–118.
- [3] D. Barsuk, A. Zadick, M. Chatenet, K. Georgarakis, N.T. Panagiotopoulos, Y. Champion, A.M. Jorge Jr., Nanoporous silver for electrocatalysis application in alkaline fuel cells, *Mater. Des.* 111 (2016) 528–536.
- [4] M.E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* 417 (2002) 813–821.
- [5] R.T. Woodward, F. Markoulidis, F. De Luca, D.B. Anthony, D. Malko, T.O. McDonald, M.S.P. Shaffer, A. Bismarck, Carbon foams from emulsion-templated reduced graphene oxide polymer composites: electrodes for supercapacitor devices, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 1840–1849.
- [6] L. Yan, D. Li, T. Yan, G. Chen, L. Shi, Z. An, D. Zhang, N,P,S-codoped hierarchically porous carbon spheres with well-balanced gravimetric/volumetric capacitance for supercapacitors, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 5265–5272.
- [7] H. Duan, T. Yan, G. Chen, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, A facile strategy for the fast construction of porous graphene frameworks and their enhanced electroadsorption performance, *Chem. Commun.* 53 (2017) 7465–7468.
- [8] S. Zhao, T. Yan, H. Wang, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, Creating 3D hierarchical carbon architectures with micro-, meso-, and macropores via a simple self-blowing strategy for a flow-through deionization capacitor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 18027–18035.
- [9] Y. Sun, H.-W. Lee, G. Zheng, Z.W. She, J. Sun, Y. Li, Y. Cui, In situ chemical synthesis of lithium fluoride/metal nanocomposite for high capacity prelithiation of cathodes, *Nano Lett.* 16 (2016) 1497–1501.
- [10] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 939–954.
- [11] P. Bilski, B. Marczewska, Fluorescent detection of single tracks of alpha particles using lithium fluoride crystals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 392 (2017) 41–45.
- [12] M. Piccinini, F. Ambrosini, A. Ampollini, M. Carpanese, L. Picardi, C. Ronsivalle, F. Bonfigli, S. Libera, M.A. Vincenti, R.M. Montreali, Solid state detectors based on point defects in lithium fluoride for advanced proton beam diagnostics, *J. Lumin.* 156 (2014) 170–174.
- [13] T. Aytun, A. Turak, I. Baikie, G. Halek, C.W. Ow-Yang, Solution-processed LiF for work function tuning in electrode bilayers, *Nano Lett.* 12 (2012) 39–44.
- [14] C. Wall, R. Prakash, C. Kübel, H. Hahn, M. Fichtner, Synthesis of [Co/LiF/C] nanocomposite and its application as cathode in lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.* 530 (2012) 121–126.
- [15] R. Prakash, A.K. Mishra, A. Roth, C. Kübel, T. Scherer, M. Ghafari, H. Hahn, M. Fichtner, A ferrocene-based carbon-iron lithium fluoride nanocomposite as a stable electrode material in lithium batteries, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1871–1876.
- [16] R. Ma, Y. Dong, L. Xi, S. Yang, Z. Lu, C. Chung, Fabrication of LiF/Fe/graphene nanocomposites as cathode material for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 892–897.
- [17] C. Wall, A. Pohl, M. Knapp, H. Hahn, M. Fichtner, Production of nanocrystalline lithium fluoride by planetary ball-milling, *Powder Technol.* 264 (2014) 409–417.
- [18] G. Kraft, H. Beck, Patent US 3326631 A (1967).
- [19] M. Boll, W. Ebenbeck, E. Kuckert, Patent EP 2855357 A1 (2015).
- [20] D. Lin, Y. Liu, W. Chen, G. Zhou, K. Liu, B. Dunn, Y. Cui, Conformal lithium fluoride protection layer on three-dimensional lithium by nonhazardous gaseous reagent Freon, *Nano Lett.* 17 (2017) 3731–3737.
- [21] R.M. Montreali, G. Baldacchini, S. Martelli, L.C.S. Do Carmo, LiF films: production and characterization, *Thin Solid Films* 196 (1991) 75–83.
- [22] M. Es-Souni, Mar. Es-Souni, M. Dietze, A universal, template-free approach to porous oxide and polymer film processing, *RSC Adv.* 1 (2011) 579–583.
- [23] M. Es-Souni, D. Schopf, C.-H. Solterbeck, M. Dietze, Novel approach to the processing of meso-macroporous thin films of graphite and in situ graphite-noble metal nanocomposites, *RSC Adv.* 4 (2014) 17748–17752.
- [24] D. Schopf, M. Es-Souni, Supported porous carbon and carbon-CNT nanocomposites for supercapacitor applications, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 122 (2016) 203.
- [25] D. Schopf, M. Es-Souni, Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications, *Carbon* 115 (2017) 449–459.
- [26] B.E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [27] F. Béguin, E. Frąckowiak, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- [28] S.Y. Venyaminov, F.G. Prendergast, Water (H₂O and D₂O) molar absorptivity in the 1000–4000 cm⁻¹ range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions, *Anal. Biochem.* 248 (1997) 234–245.
- [29] D.J. Gardiner, R.E. Hester, W.E.L. Grossman, Infrared and Raman spectra of lithium and ammonium nitrate solutions in liquid ammonia, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 175–184.
- [30] R.E. Miller, R.R. Getty, K.L. Treuil, G.E. Leroi, Raman spectrum of crystalline lithium nitrate, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 1385–1389.
- [31] M.L. Ruiz, I.D. Lick, M.I. Ponzi, E.R. Castellón, A. Jiménez-López, E.N. Ponzi, Thermal decomposition of supported lithium nitrate catalysts, *Thermochim. Acta* 499 (2010) 21–26.
- [32] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, 6th edition Pergamon Press, New York, 1993.
- [33] H. Beyer, S. Meini, N. Tsiouvaras, M. Piana, H.A. Gasteiger, Thermal and electrochemical decomposition of lithium peroxide in non-catalyzed carbon cathodes for li-air batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 11025–11037.
- [34] M.L. O'Shea, C. Morterra, M.J.D. Low, Spectroscopic studies of carbons. XVII. Pyrolysis of polyvinylidene fluoride, *Mater. Chem. Phys.* 26 (1990) 193–209.
- [35] J. Lonfei, W. Jingling, X. Shuman, Mechanism of pyrolysis of fluoropolymers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 10 (1986) 99–106.
- [36] A.M. Panich, Nuclear magnetic resonance study of fluorine-graphite intercalation compounds and graphite fluorides, *Synth. Met.* 100 (1999) 169–185.
- [37] D. Gryzlov, S. Novikova, T. Kulova, A. Skundina, A. Yaroslavtsev, Behavior of LiFePO₄/C₇₀DF/Ag-based cathode materials obtained using polyvinylidene fluoride as the carbon source, *Mater. Des.* 104 (2016) 95–101.

5 Fazit und Ausblick

Zusammenfassend werden im Verlauf dieser Ausarbeitung mehrere Methoden zur Herstellung sowie Modifizierung der Oberfläche poröser Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokomposite vorgestellt, untersucht und weiterentwickelt. Die Herstellung bzw. Beschichtung des Grundmaterials erfolgt mittels einer einfachen Lösungsmittel-basierten Methode, Polyvinylidenfluorid wird in N,N-Dimethylformamid (DMF) gelöst und nach Zugabe weiterer gewünschter Substanzen wie Ammoniumnitrat (AN), mehrwandiger Nanoröhren (MWCNT), Silbernitrat AgNO_3 (AgN), Lithiumnitrat LiNO_3 (LiN) oder Hexachloroplatinsäure können poröse Polymerschichten bzw. -Kompositmaterialien mit Hilfe von Beschichtungsverfahren wie Rotationsbeschichtung, Tauchbeschichtung (Dip-Coating), Sprühbeschichtung oder auch durch Gießen in Formen erzeugt werden. Diese Lösungsmittel-basierte Herstellung erlaubt die Beschichtung von beliebig großen Oberflächen, einzige Voraussetzung ist, dass die benutzten Werkstoffe Temperaturen von $550\text{ }^\circ\text{C}$ überstehen können. Denn die Pyrolyse dieser Materialien bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Stickstoffatmosphäre führt zu porösen Kohlenstoffmaterialien und Kohlenstoff-Nanokompositen, im einfachsten Fall (PVDF und AN in DMF) zu Kohlenstoffmaterialien mit einem hohen Anteil an sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff, die in einer turbostratischen Anordnung der Graphenlagen vorliegen. Die so erzeugten Kohlenstoffmaterialien sind mit bis zu 8 Gew.-% Fluor angereichert und weisen kleinste Poren im Bereich von 2 bis 8 nm sowie durch die Zugabe von Ammoniumnitrat erweiterten Bereich zwischen 10 und 250 nm auf. Weitere Modifizierung des Grundmaterial mit mehrwandigen Nanoröhren erhöht die Leitfähigkeit und auch die Porosität. Zusätzliche Modifizierung des Grundmaterials mit Platin oder Silber eröffnet den Einsatz in anderen Anwendungsbereichen wie Brennstoffzellen und Medizintechnik.

Außerdem wird bei dieser Ausarbeitung eine universelle und einfache Methode, welche auf der milden Kavitation in Kombination mit Hochtemperatur-Wasser-Effekten wie Dampffilm durch den Leidenfrost-Effekt und der Bildung von Radikalen beruht, zur Oberflächenmodifizierung mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWCNT) und unterschiedlichen Nanopartikeln wie Platin- oder $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Nanopartikeln vorgestellt. Die Modifizierung der Oberfläche mit SWCNT ändert den Wasserkontaktwinkel der hergestellten Kohlenstoffmaterialien bzw. Nanokomposite von 107 bzw. 141 ° zu ca. 21 bzw. 67 ° . Platin-Nanopartikel ermöglichen den Einsatz in Brennstoffzellen und erhöhen durch effiziente Materialnutzung die elektrokatalytische Wirkung beträchtlich. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Nanopartikel auf der Oberfläche der porösen Kohlenstoffmaterialien steigern die spezifische Kapazität bei einer Anwendung in Superkondensatoren nochmal beachtlich. Zum Schluss wird durch den Zusatz von Lithiumnitrat zu der Ausgangslösung die Herstellung eines Kompositwerkstoffes aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid demonstriert und damit der Einsatz der hergestellten Materialien in Li-Ionen-Akkumulatoren angedeutet.

Die hergestellten Materialien werden zwecks Anwendung in Superkondensatoren mittels elektrochemischer Untersuchungen charakterisiert. Die elektrochemische Charakterisierung der erzeugten Materialien zusammen mit passendem Elektrolyt erfolgt nicht nur als einzelne Elektrode, sondern auch als ein fertiger Superkondensator. Die spezifische Kapazität einzelner einfacher Schichten (basierend auf PVDF und AN in DMF) erreicht 180 F g^{-1} bei 5 mV s^{-1} in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ in H_2O und bis zu 100 F g^{-1} bei 1 mV s^{-1} in 1 M KOH in H_2O . Mit MWCNT modifizierten Schichten erzielen 120 F g^{-1} bei 1 mV s^{-1} in 1 M KOH in H_2O . Die einfacher Schichten mit einer SWCNT-modifizierten Oberfläche erbringen 240 F g^{-1} bei 5 mV s^{-1} in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und bis zu 140 F g^{-1} bei 1 mV s^{-1} in 1 M KOH in H_2O . MWCNT Modifizierung des Grundmaterials und SWCNT Modifizierung der Oberfläche führt zu 380 F g^{-1} bei 1 mV s^{-1} in 1 M KOH in H_2O und bei einer zusätzlichen Oberflächenmodifizierung mit Ni(OH)_2 -Nanopartikel werden sogar 690 F g^{-1} bei 1 mV s^{-1} in 1 M KOH in H_2O erreicht. Insgesamt folgt hieraus, dass die Modifizierung des Grundmaterials mit MWCNT die spezifische Kapazität durch bessere elektrische Leitfähigkeit steigert und vor allem für die weitere Oberflächenmodifizierung mit SWCNT Vorteile schafft, durch die letztere wird die Benetzung der Oberfläche verbessert und damit ist eine Erhöhung der spezifischen Kapazität um bis zu 200% möglich. Die besten Ergebnisse werden durch Ni(OH)_2 modifizierte Oberflächen und den damit verbundenen größeren Anteil an Pseudokapazität erreicht. Alle Schichten zeigen ein stabiles Verhalten bei einer Belastung mit 1000 galvanostatischen Lade- und Entladevorgängen, Ni(OH)_2 modifizierte Oberflächen zeigen sogar eine Steigerung der spezifischen Kapazität durch Umwandlungsprozesse. Asymmetrische Superkondensatoren in 1 M KOH in H_2O können Energiedichten von $5,3 \text{ Wh kg}^{-1}$ und Leistungsdichten von $27,1 \text{ kW kg}^{-1}$ und in 1 M NaNO_3 in Ethylenglycol sogar Energiedichten von $10,2 \text{ Wh kg}^{-1}$ und Leistungsdichten von 5 kW kg^{-1} liefern.

Des Weiteren wird der Einsatz der mit Platin-Nanopartikeln modifizierten Materialien in Niedertemperatur-Brennstoffzellen mit dem Brennstoff Methanol mittels der zyklischen Voltammetrie überprüft. Mit SWCNT und Platin-Nanopartikeln modifizierte Oberflächen liefern maximale Oxidationsstromdichten von 470 A g^{-1} bzw. $1200 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei $0,9 \text{ V}$ in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und $0,5 \text{ M CH}_3\text{OH}$ in H_2O . Für den Kompositwerkstoff bestehend aus Kohlenstoff, Fluor und Lithiumfluorid wird zudem der Einsatz in Li-Ionen-Akkumulatoren angedeutet, denn Lithiumfluorid in Kombination mit Kobalt oder Eisen kann den Verlust von Lithium bei dem ersten Lade- und Entladezyklus eines Li-Ionen-Akkumulatoren ersetzen bzw. verringern (prelithiation).

Insgesamt wird aufgezeigt, dass PVDF prädestiniert ist, um als Ausgangsmaterial für Kohlenstoffmaterialien zu fungieren, denn zum einen kann dieses Polymer sehr gut in mehreren Lösungsmitteln (z. B. in N,N-Dimethylformamid oder N-Methyl-2-pyrrolidon, NMP) gelöst werden und zum anderen bleiben nach der Pyrolyse bis zu $35 \text{ Gew.}\%$ an Pyrolyseruß, der zusätzlich mit $8 \text{ Gew.}\%$ Fluor angereichert ist, übrig. Gerade der Zusatz von 5 bis $18 \text{ Gew.}\%$ an

Fluor kann die elektrische Leitfähigkeit von Kohlenstoffmaterialien um ein vielfaches steigern. Weiterhin entstehen bei der Pyrolyse des PVDF kleinste Poren im Bereich von 2 bis 8 nm auf der Oberfläche des erzeugten Kohlenstoffmaterials und erzeugen damit eine vergrößerte Oberfläche (Diese Poren können jedoch bei Benutzung von organischen Elektrolyten nur bedingt genutzt werden, da hier zum Teil ein mittlerer Porendurchmesser von $d > 5$ nm gefordert wird). Die weitere Modifizierung der Oberfläche mit unterschiedlichen Nanopartikeln mittels der hier erörterten Methode hat eindrucksvoll die Eigenschaften der jeweiligen Materialien nochmals um ein vielfaches verbessert und gleichzeitig den Anteil an seltenen Materialien durch effizientere Nutzung verringert. Sowohl die Herstellung des Grundmaterials als auch die Oberflächenmodifizierung erfolgen durch eine einfache Lösungsmittel-basierte Methode und erlauben damit die Beschichtung von beliebig großen Oberflächen, einzige Voraussetzung ist, dass die benutzten Substrate Temperaturen von 550 °C für die Herstellung des Grundmaterials und 310 °C für die Oberflächenmodifizierung überstehen können.

Für die Zukunft wird in erster Linie eine weitergehende Untersuchung der Lithiumfluorid Komposite in Kombination mit Kobalt oder Eisen für den Einsatz in Li-Ionen-Akkumulatoren empfohlen. Weiterhin können die Erforschung der Entstehung anderer Fluoride (durch Zugabe von verschiedenen Nitraten in Kombination) und der Einsatz dieser in weiteren Anwendungen (z. B. in Strahlungsdetektoren oder organischen Solarzellen) interessant sein. Bei der Oberflächenmodifizierung mit dem hier vorgestellten Verfahren muss unbedingt zum einen die Kombination aus unterschiedlichen Substraten und der benutzten Lösung weiter untersucht werden und zum anderen weitere Salze (z. B. der Elemente Silber, Kupfer und Vanadium) oder auch andere Substanzen auf Eignung für den Einsatz in der Beschichtungslösung geprüft werden.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Hybridorbitale des Kohlenstoffes	7
2.2	Schichtfolge des Graphits	8
2.3	Elementarzelle des kubischen Diamanten	9
2.4	Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Superkondensators mit Doppelschicht- und Pseudokapazität	12
2.5	Einfacher Aufbau eines Superkondensators	14
2.6	Röntgenbeugung an Atomebenen	22
2.7	Spannungsverhältnisse an der 3-Phasengrenze eines Flüssigkeitstropfens auf einem Festkörper (nach Young)	26
2.8	Elektrochemischer Messaufbau aus drei Elektroden	30
2.9	Pourbaix-Diagramm des Wassers	32
2.10	Cyclovoltammogramm mit Pseudo- und Doppelschichtkapazität	33
2.11	Potential-Zeit-Kurven der galvanostatischen Lade- und Entladevorgänge mit Pseudo- und Doppelschichtkapazität	35
2.12	Spezifische Kapazitäten über der Zyklenzahl mit einer Ausgleichskurve	36
2.13	Ragone-Diagramm mit verschiedenen Energiespeichermedien und -wandlern	37

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte Eigenschaften des Polyvinylidenfluorides	5
2.2	Ausgewählte Eigenschaften des Ammoniumnitrates	6
2.3	Eigenschaften von Graphit und Diamant	9
2.4	Eigenschaften von Batterien, Standardkondensatoren und Superkondensatoren	11
2.5	Eingesetzte Messgeräte	20
2.6	Typische RAMAN-Signale für Kohlenstoffmaterialien	24
3.1	Verwendete Chemikalien	43
3.2	Eingesetzte Geräte	44

Danksagung

Der Großteil der vorliegenden Arbeit ist am Institut für Werkstoff- und Oberflächentechnologie der Fachhochschule Kiel entstanden. Hiermit möchte ich dem Institutsleiter Prof. Dr. Mohammed Es-Souni für das Ermöglichen meiner Forschungsarbeit am Institut und für das damit entgegengebrachte Vertrauen, die Zusammenarbeit, die zahlreichen Anregungen aber auch für die Kritik meinen Dank aussprechen. Außerdem danke ich den Mitgliedern des Instituts für die tatkräftige Unterstützung und aufschlussreiche Diskussionen. Namentlich möchte ich besonders Matthias Dietze, Claus-Henning Solterbeck und Dr. Kevin R Moonosawmy hervorheben, die mich unter anderem in Röntgendiffraktometrie, Rasterelektronenmikroskopie und elektrochemische Untersuchungen eingeführt haben. Weiterhin möchte ich mich bei meinem Betreuer an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Prof. Dr. Franz Faupel bedanken.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Familie, meinen Eltern und meiner Schwester, die mir Rückhalt gegeben haben und immer an mich geglaubt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer, nach Inhalt und Form selbständig verfasst habe. Weder diese Arbeit noch Teile dieser Arbeit haben in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile der Arbeit wurden veröffentlicht und als solche kenntlich gemacht. Die Ausarbeitung entstand unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Kiel, 29. Mai 2019

Ort, Datum

Dimitri Schopf