

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren – Energiespeicherung in kapazitiven Oberflächeneffekten chemisch sichtbar machen

Marco Oetken, Matthias Ducci, Martin Hasselmann, Dennis Lücke

Der sich schnell entwickelnde Markt für mobile elektronische Endgeräte und ein stetig wachsendes Bewusstsein für die Notwendigkeit einer CO₂-emissionsreduzierenden Energiepolitik weisen der Erforschung effizienter elektrochemischer Energiespeicher eine große Relevanz zu. Mit eben solchen elektrochemischen Energiespeichern sind jedoch nicht nur die in den meisten Technologien dominierenden Batterien, sondern auch die elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (Electrochemical double-layer capacitors, ECDLC) angesprochen [6]. ECDLC zählen zu den Superkondensatoren und begründen ihr Vermögen zur Energiespeicherung in der Ausbildung der namensgebenden elektrochemischen Doppelschichten. Da die elektrochemischen Doppelschichten lediglich auf kapazitiven Oberflächeneffekten beruhen, weisen ECDLC hohe Leistungsdichten sowie besonders kurze Lade- und Entladezeiten auf [1]. Ihr heutiges Anwendungsfeld erstreckt sich daher von stationären Energie-Backup-Systemen bis hin zu mobilen Anwendungen, wie der Bremskraftrückgewinnung von Bussen und Bahnen oder dem Beschleunigen von Hybrid- und Elektrofahrzeugen.

ECDLC sind also effiziente Speichersysteme für Energie. In Anwendungen, bei denen schnell viel elektrischer Strom gespeichert oder bereitgestellt werden muss, sind ECDLC den Batterien vorzuziehen [6]. Trotz ihrer Aktualität in Forschung und Wirtschaft können ECDLC mit einfachen Mitteln selbst nachgebaut werden. Dabei lässt sich sogar die der Energiespeicherung zugrundeliegende, in kapazitiven Effekten begründete elektrochemische Doppelschicht chemisch nachweisen und sichtbar machen.

Herstellung von Superkondensatorelektroden aus Bleistiftminen

Um einen elektrochemischen Doppelschichtkondensator kostengünstig und einfach zu bauen, werden als Graphit-Elektrodenmaterial Bleistiftminen verwendet. Das vom Hersteller zugeführte Bindemittel in den Minen reduziert deren Oberfläche jedoch erheblich, was dazu führt, dass der Einsatz unbehandelter Bleistiftminen kaum Lade- bzw. Entladeströme liefert. Um die Elektrodenoberfläche zu erhöhen, wird das Bindemittel daher zunächst durch das Ausglühen über einer Brennerflamme ausgetrieben. Zurück bleibt ein poröses Graphitgerüst mit großer Oberfläche, das ideal für den Einsatz als Elektrodenmaterial in ECDLC geeignet ist.

Geräte und Chemikalien:

Zwei Bleistiftminen (Faber Castell, Härte 6B, $\varnothing = 3,15\text{mm}$), Gasbrenner, Feuerzeug, Tiegelszange.

Durchführung:

Die Bleistiftminen werden mit der Tiegelszange in die rauschende Flamme eines Gasbrenners gehalten.

Beobachtung und Auswertung:

Bereits nach kurzer Zeit tritt das Bindemittel unter Blasenbildung aus der Bleistiftmine aus, tropft ab und verbrennt. Nach längerem Erhitzen beginnt der Graphit zu glühen. Das Bindemittel ist dann vollständig ausgetrieben (Abbildung 1).



Abbildung 1: Ausglühen einer Bleistiftmine.

Bau eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators im Low-Cost-Ansatz

Geräte und Chemikalien:

Zwei ausgeglühte Bleistiftminen, vier Krokodilklemmen, Verlängerungskabel, Spannungsquelle, Voltmeter, Kunststoffgefäß (z.B. tic tac®-Dose), Lüsterklemme, Schraubendreher, Wasser,

Natriumsulfatlösung (0,5M), Verbraucher (z.B. Opitec Solarmotor RF 300 mit Luftschraube, Anlaufstrom 12mA, Anlaufspannung 0,45V).

Herstellung des Elektrolyten:

Zur Herstellung einer 0,5 molaren Salzlösung werden 7,1 Gramm Natriumsulfat in einen 100 Milliliter Messkolben gegeben und bis zum Eichstrich mit Wasser aufgefüllt. Es wird solange gerührt, bis sich das Natriumsulfat vollständig gelöst hat.

Durchführung:

Das Kunststoffgefäß wird zu etwa zwei Dritteln mit Elektrolyt befüllt. Die Graphitelektroden werden so in der Lüsterklemme fixiert, dass sie möglichst tief in den Elektrolyten eintauchen. Beide Elektroden werden mit der Spannungsquelle verbunden (Abbildung 2). Der Doppelschichtkondensator wird für 30 bis 60 Sekunden bei 1,6 Volt geladen. Die Ladespannung wird mittels Voltmeter kontrolliert. Anschließend wird der Doppelschichtkondensator über einen Verbraucher entladen.

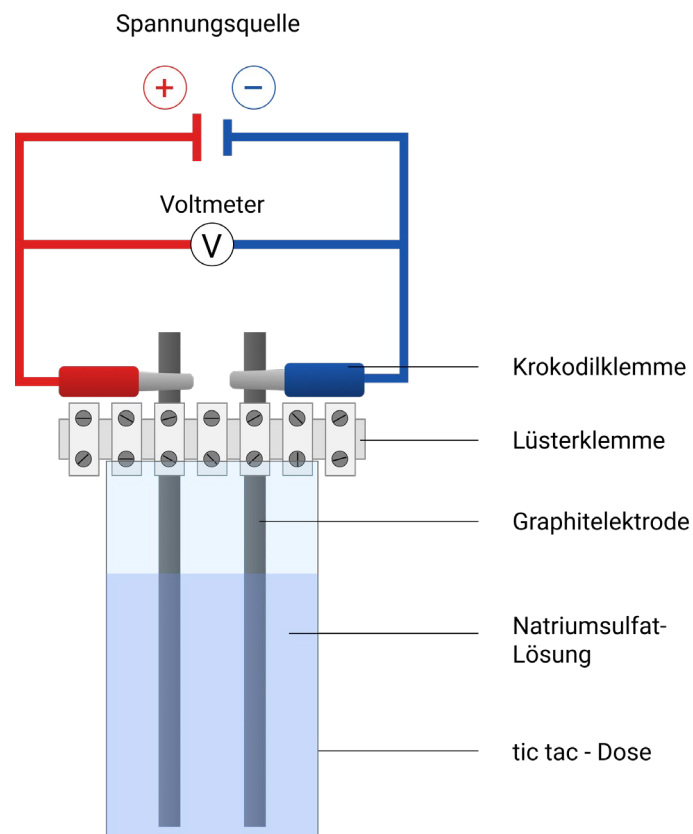


Abbildung 2: Aufbau des elektrochemischen Doppelschichtkondensators mit Low-Cost-Materialien.

Beobachtung und Auswertung:

Weder während des Ladevorgangs noch während des Entladens werden Veränderungen am Doppelschichtkondensator beobachtet. Das Entladen mittels Verbrauchers veranschaulicht jedoch die funktionierende Energiespeicherung (Abbildung 3).

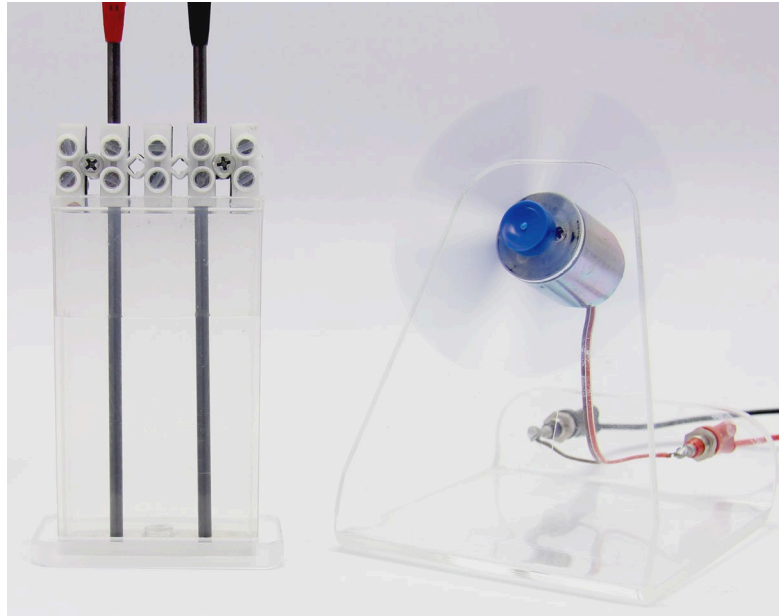


Abbildung 3: Entladen des Doppelschichtkondensators mittels Verbrauchers.

Der Energiespeicherung liegen zwei sich gegenseitig bedingende Phänomene zu Grunde: Die Polarisierung der Graphitelektroden durch das Anlegen der Ladespannung und die aus dieser Polarisierung resultierende Ausbildung der elektrochemischen Doppelschichten. Beim Anlegen einer Ladespannung werden die Kondensatorelektroden gegensätzlich polarisiert. Die Elektrolytionen streben einen Ausgleich der neuen Ladungsverhältnisse an und adsorbieren mitsamt ihrer Solvathülle an der Elektrode, die die ihnen konträre Ladung aufweist. Innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht bildet sich über den Abstand d der getrennten Ladungen ein Elektrisches Feld aus, in dem die zugeführte Energie gespeichert wird (Abbildung 4) [4, 5].

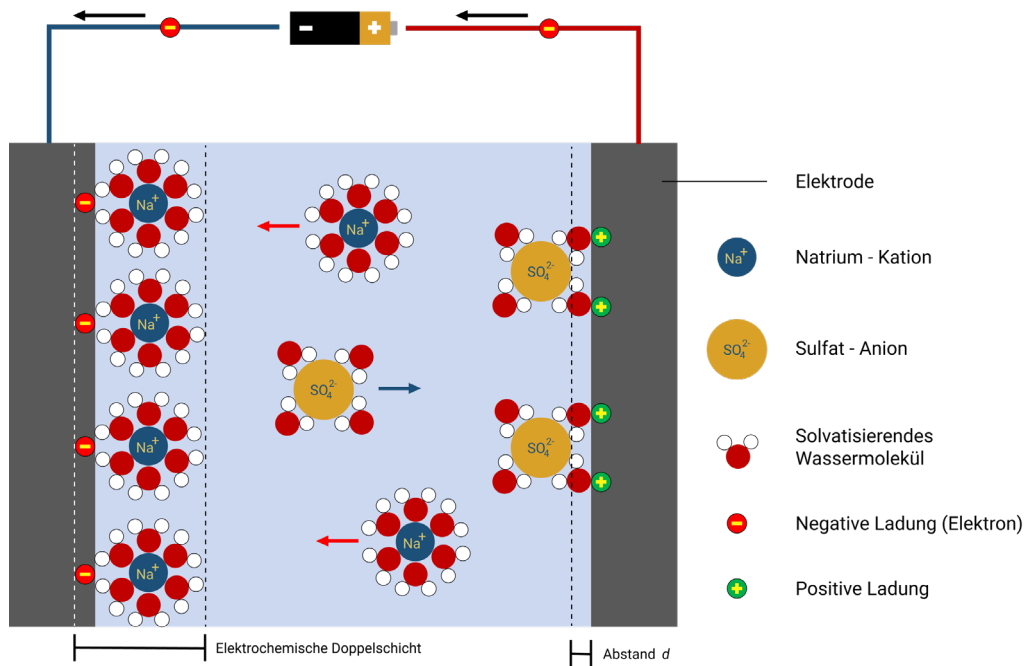


Abbildung 4: Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht durch das Anlegen einer Ladespannung.

Beim Entladen laufen die Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ab: Elektronen der negativ polarisierten Elektrode gelangen über den äußeren Stromkreis in die positiv polarisierte Elektrode, bis ein Ladungsausgleich zwischen den Polen erreicht ist. Folglich wird das elektrische Feld in der elektrochemischen Doppelschicht abgebaut und die Ionen desorbieren von der Elektrodenoberfläche [4, 5].

Messung der Elektrodenpotentiale in Abhängigkeit von der Ladespannung

Geräte und Chemikalien:

Zwei ausgeglühte Bleistiftminen, Kupferstab, acht Krokodilklemmen, Verlängerungskabel, Spannungsquelle, zwei Voltmeter, Kunststoffgefäß (z.B. tic tac®-Dose), Lüsterklemme, Schraubendreher, Natriumsulfatlösung (0,5M).

Durchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abbildung 5 aufgebaut. Der Superkondensator wird bei Spannungen zwischen 0,2 Volt und 1.2 Volt für je 30 Sekunden geladen. Nach Abschluss jedes Ladevorgangs werden die Potentiale von Pluspol und Minuspol durch Spannungsmessungen gegen die Referenzelektrode bestimmt und dokumentiert.

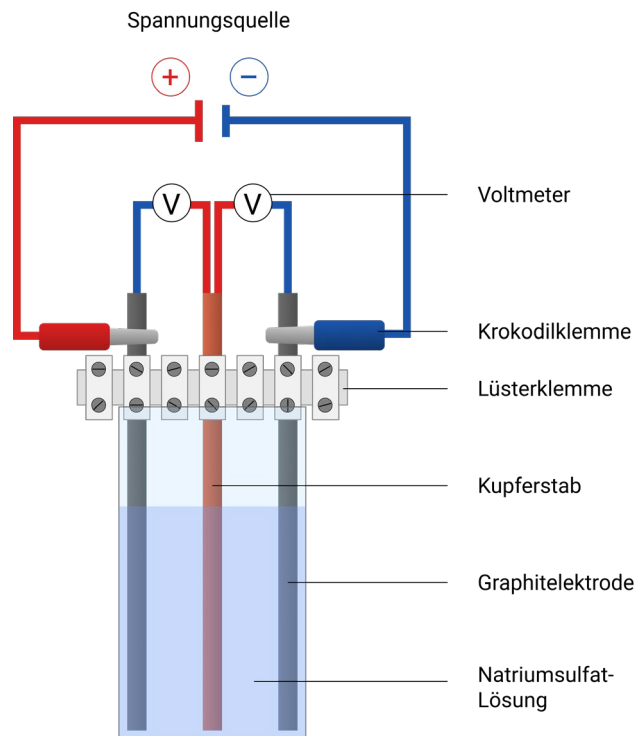


Abbildung 5: Aufbau zur Bestimmung der Elektrodenpotentiale des elektrochemischen Doppelschichtkondensators.

Beobachtung und Auswertung:

Durch das Auftragen der Elektrodenpotentiale über der Ladespannung lassen sich die Potentialverschiebungen der Graphitelektroden zeigen. Das Potential des Minuspols verschiebt sich mit zunehmender Ladespannung in den negativeren Bereich, während sich das des Pluspols in den positiven Bereich verschiebt. Die Differenz der Einzelpotentiale entspricht der zuvor angelegten Ladespannung (Abbildung 6). Die beobachtbare linear-proportionale Potentialverschiebung der beiden Elektroden ist charakteristisch für den Ladevorgang symmetrischer ECDLC, solange die angelegte Ladespannung die Zersetzungsspannung des Elektrolyten nicht überschreitet [2]. Akkumulatoren, deren Funktionsweise auf faraday'schen Prozessen beruht, zeigen in Abgrenzung zu den ECDLC auch bei steigenden Ladespannungen gleichbleibende Elektrodenpotentiale, deren Differenz der Standardpotentiale der verwendeten redoxaktiven Spezies entspricht.

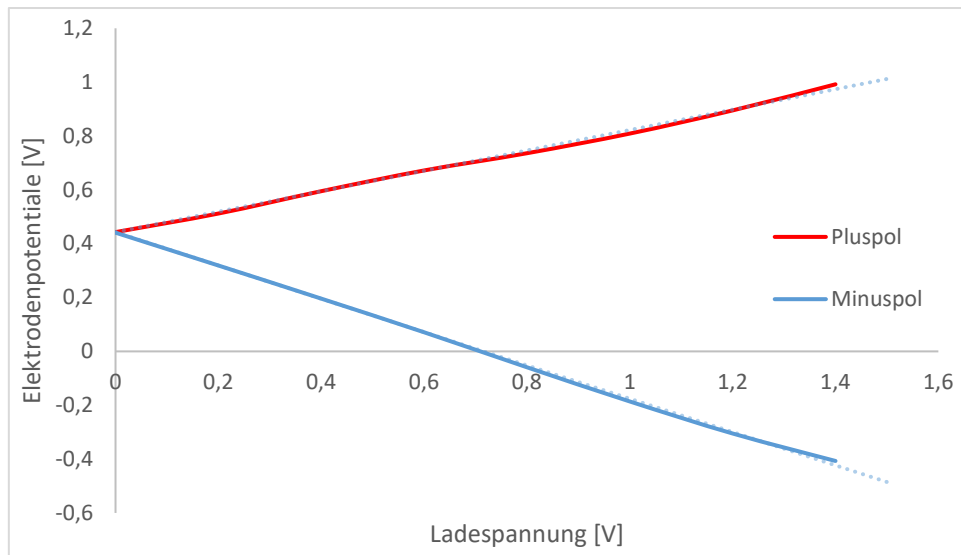


Abbildung 6: Potentialverschiebung der Graphitelektroden in Abhängigkeit von der Ladespannung.

Die Polarisation der ECDLC-Elektroden durch das Anlegen einer Ladespannung kann wie oben gezeigt messtechnisch ermittelt werden. Die Potentialverschiebungen erlauben aber auch die Durchführung chemischer Reaktionen, die mit unpolarisiertem Graphit nicht möglich sind.

Nachweis der negativen Elektrodenpolarisation mittels Silberabscheidung

Geräte und Chemikalien:

Zwei ausgeglühte Bleistiftminen, zwei Krokodilklemmen, Verlängerungskabel, Spannungsquelle, Kunststoffgefäß (z.B. tic tac®-Dose), Lüsterklemme, Schraubendreher, Reagenzglas, Wasser, Natriumsulfatlösung (0,5M), Silbernitratlösung (0,1M).

Herstellung der Analyselösung:

Zur Herstellung der Analyselösung für den Nachweis der negativen Polarisation der Kondensatorelektrode werden 1,7 Gramm Silbernitrat (H272, H290, H314, H410) in 100 Millilitern Wasser gelöst.

Durchführung:

Der selbstgebaute elektrochemische Doppelschichtkondensator wird wie in Abbildung 2 beschrieben aufgebaut und für eine Minute bei 1,6 Volt geladen. Anschließend wird die als Minuspol geschaltete

Elektrode aus der Apparatur entnommen und in ein mit wenigen Millilitern Silbernitratlösung gefülltes Reagenzglas überführt.

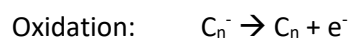
Beobachtung und Auswertung:

Unmittelbar nach dem Eintauchen der polarisierten Elektrode in die Silbersalzlösung ist eine weißgraue Abscheidung an der Elektrodenoberfläche zu beobachten (Abbildung 7).



Abbildung 7: Silberabscheidung an der negativ polarisierten Superkondensator-Elektrode.

Die Silberionen in der Analyselösung liegen als einfach positiv geladene Kationen vor. Silber ist ein sehr edles Metall. Es liegt daher bevorzugt reduziert vor. Der nach dem Ladevorgang negativ polarisierte Graphit ist in der Lage Elektronen an die Silberkationen abzugeben und diese so in ihren reduzierten festen Zustand zu überführen.



Nachweis der positiven Elektrodenpolarisation mittels Iodidoxidation

Geräte und Chemikalien:

Zwei ausgeglühte Bleistiftminen, zwei Krokodilklemmen, Verlängerungskabel, Spannungsquelle, Kunststoffgefäß (z.B. tic tac®-Dose), Lüsterklemme, Schraubendreher, Reagenzglas, Natriumsulfatlösung (0,5M), Kaliumiodidlösung (1M).

Herstellung der Analyselösungen:

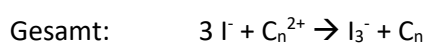
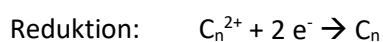
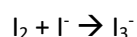
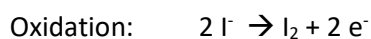
Zur Herstellung der Kaliumiodidlösung für den Nachweis der positiven Polarisation des Pluspols werden 16,6 Gramm Kaliumiodid (H372) in 100 Millilitern Wasser gelöst.

Durchführung:

Der elektrochemische Doppelschichtkondensator wird für eine Minute bei 1,6 Volt geladen. Nach dem Ladevorgang wird die als Pluspol geschaltete Graphitelektrode entfernt und in ein mit wenigen Millilitern mit Kaliumiodidlösung gefülltes Reagenzglas überführt.

Beobachtung und Auswertung:

Kurze Zeit nach dem Überführen des Pluspols in die Analyselösung zeigen sich rotbraune Schlieren an der Elektrode (Abbildung 8). Durch das Laden des Superkondensators bei 1,6 Volt verschiebt sich entsprechend der symmetrischen Spannungsaufteilung (Abbildung 6) das Elektrodenpotential des Pluspols um 0,8 Volt in den positiven Bereich. Das reicht aus, um die gelösten Iodidionen der Analyselösung zu elementarem Iod zu oxidieren. Das Iod bildet mit Iodidionen das Triiodid I_3^- , das in wässrigen Lösungen rotbraun erscheint.



Die Färbung lässt sich durch die Zugabe weniger Tropfen einer einprozentigen Stärkelösung intensivieren. Der resultierende Iod-Stärkekomplex weist dann eine dunkelblaue bis schwarze Färbung auf.

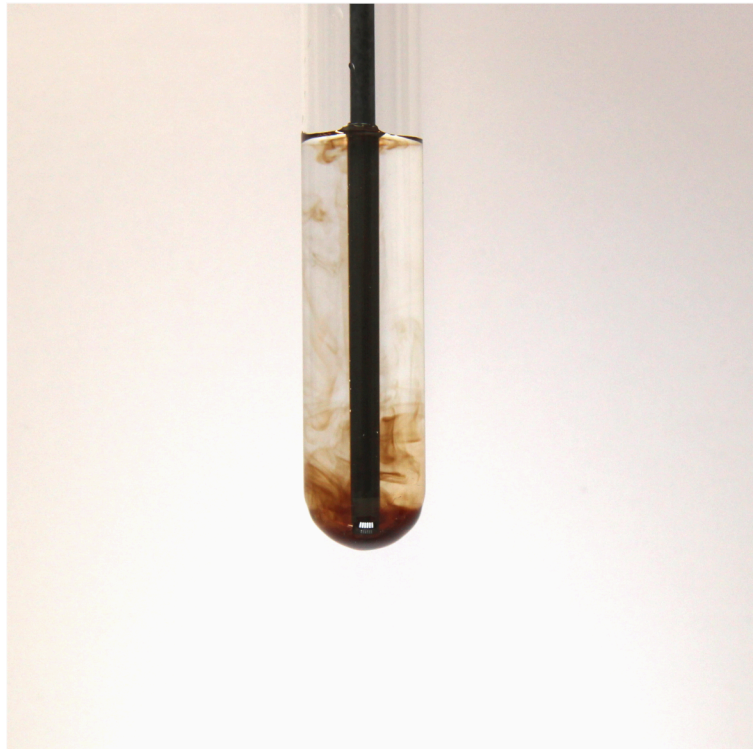


Abbildung 8: Iodidoxidation durch eine positiv polarisierte Superkondensatorelektrode.

Die elektrische Doppelschicht, die der Energiespeicherung von ECDLC zugrunde liegt, besteht aus den Ladungen der polarisierten Elektroden und den adsorbierten solvatisierten Ionen. Die Elektrodenpolarisation ließ sich bereits dadurch sichtbar nachweisen, dass mit den Elektroden Redoxreaktionen durchgeführt wurden, die mit unpolarisiertem Graphit nicht möglich sind. Im Folgenden kommen farbige Ionen im ECDLC-Elektrolyten zum Einsatz, um auch Adsorption visuell zugänglich zu machen.

Visualisierung der adsorbierten Ionen elektrochemischer Doppelschichten

Geräte und Chemikalien:

Zwei ausgeglühte Bleistiftminen, zwei Krokodilklemmen, Verlängerungskabel, Spannungsquelle, zwei Kunststoffgefäße (z.B. tic tac®-Dosen), Lüsterklemme, Schraubendreher, Becherglas (500ml), Küchenpapier, Natriumsulfatlösung (0,5M), Farbstoffelektrolyt, destilliertes Wasser.

Herstellung des Farbstoffelektrolyten:

Zur Herstellung des Farbstoffelektrolyten werden 10 Gramm Cochenillerot A (E124) und 0,25 Gramm Methylenblau in einem 100 Milliliter Messkolben vorgelegt und bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

Durchführung:

Eines der Kunststoffgefäße wird zu zwei Dritteln mit dem Farbstoffelektrolyten befüllt, das andere mit zu gleicher Füllhöhe mit Natriumsulfatlösung. Das destillierte Wasser wird in das Becherglas gegeben. Die ausgeglühten Bleistiftminen werden in der Lüsterklemme fixiert und in den Farbstoffelektrolyten gestellt. Das System wird für eine Minute bei 1,6 Volt geladen. Anschließend werden die in der Lüsterklemme fixierten Elektroden bei weiterhin angelegter Ladespannung aus der Farbstofflösung genommen und kurz in destilliertem Wasser geschwenkt, um nichtadsorbierte Farbstoffionen abzuspülen. Nach einem kurzen, vorsichtigen Abtupfen mit Küchenpapier können die Elektroden in die farblose Natriumsulfatlösung überführt werden. Dort wird der Doppelschichtkondensator mittels Kurzschlussstrom entladen (Abbildung 9).

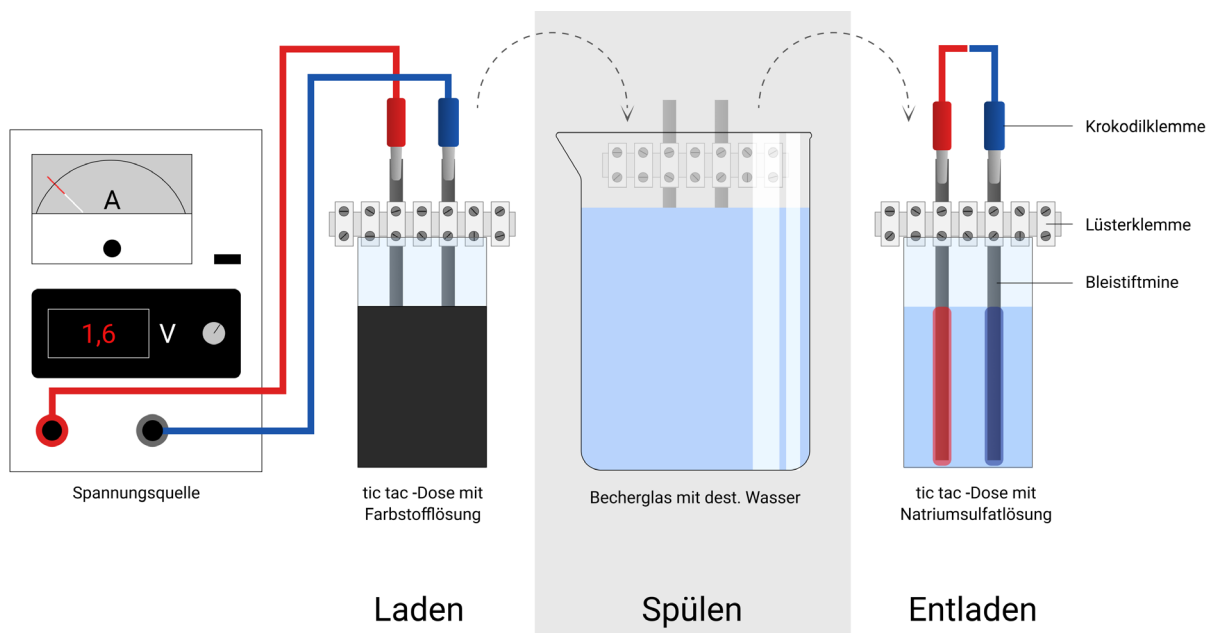


Abbildung 9: Versuchsaufbau für den Nachweis adsorbierter Ionen.

Beobachtung und Auswertung:

Nach kurzer Zeit werden während des Entladens rote Farbschlieren am Pluspol sichtbar während am Minuspol eine Blaufärbung zu erkennen ist (Abbildung 10a). Durch ein kurzes Bewegen der Elektroden zeigen sich die Farbstoffe deutlich in Elektrodennähe (Abbildung 10b).

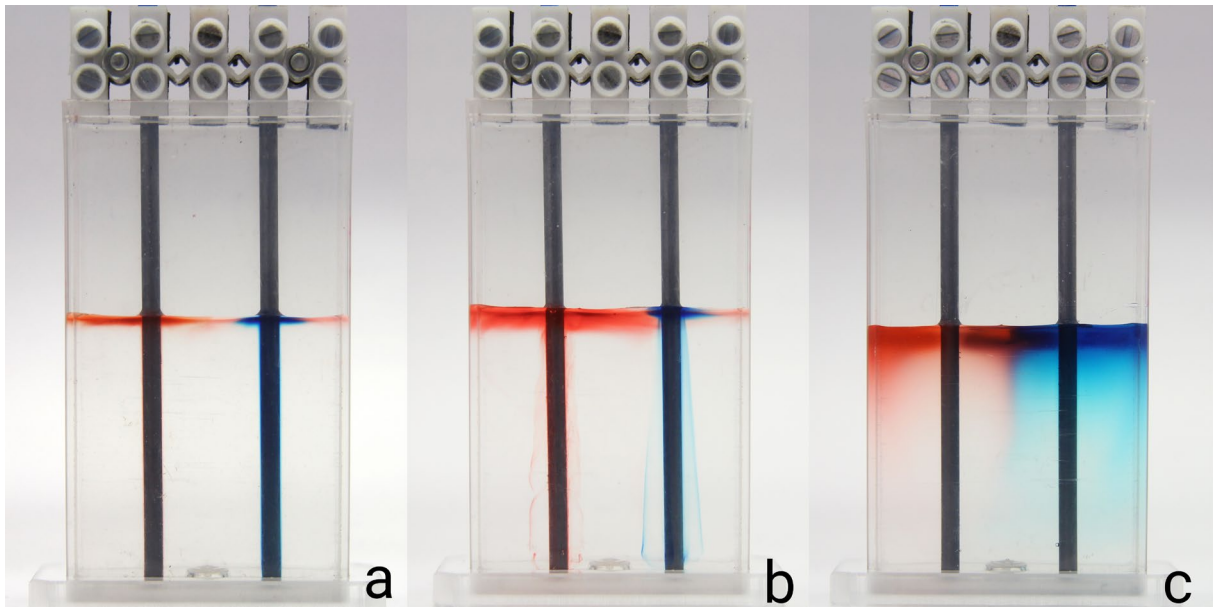


Abbildung 10: Entladen des in Farbstoffelektrolyten geladenen Doppelschichtkondensators in farbloser Natriumsulfatlösung. Nach a) 3 Minuten, b) einem kurzen bewegen der Elektroden nach 5 Minuten und c) 20 Minuten Standzeit.

Nach längerer Standzeit intensivieren sich die Farbeindrücke durch diffusionsgesteuerte Ionenverteilung (Abbildung 10c).

Während des Ladevorgangs in dem Farbstoffelektrolyten kommt es zur Ausbildung von elektrochemischen Doppelschichten. Die an der jeweiligen Doppelschicht beteiligten Ionen weisen dabei stets die gegenteilige Ladung der zugehörigen polarisierten Elektrode auf. Cochenillerot A ist ein anionischer Azofarbstoff [3], der aufgrund seiner drei negativ geladenen Sulfitsubstituenten am Pluspol adsorbiert. Methylenblau ist ein kationisches Phenothiazin-Derivat und adsorbiert am Minuspol.

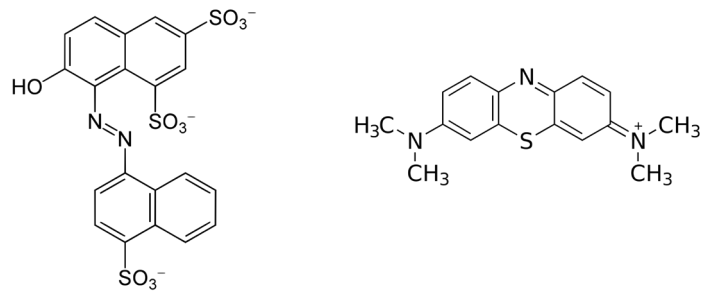


Abbildung 11: Strukturformeln von Cochenillerot A (links) und Methyleneblau (rechts).

Die adsorbierten Ionen werden beim Wechsel der polarisierten Elektroden in die Natriumsulfatlösung mit überführt. Wird der Doppelschichtkondensator dort entladen, depolarisieren dessen Elektroden. Folglich wird das elektrische Feld der elektrochemischen Doppelschicht abgebaut woraufhin die ladungsbedingt getrennten Farbstoffionen desorbieren (Abbildung 12).

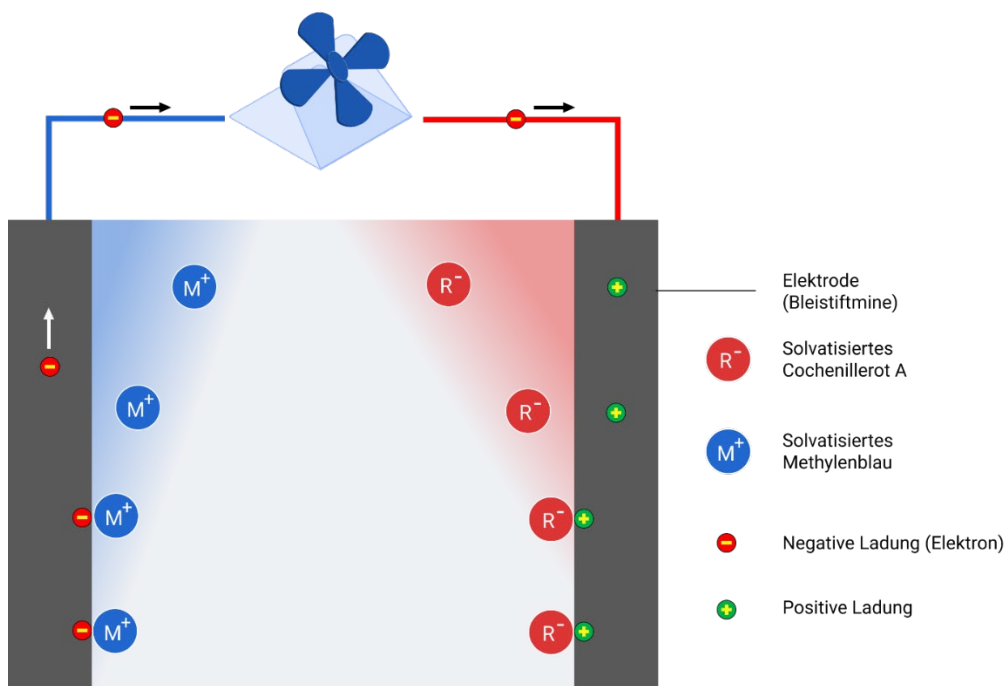


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Desorption von Ionen während des Entladens eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators.

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren sind effiziente Speichersysteme für elektrische Energie und lassen sich mit einfachen Mitteln selbst nachbauen. Ihr Energiespeichervermögen beruht auf der Ausbildung der namensgebenden elektrochemischen Doppelschichten, bestehend aus den Ladungen der polarisierten Elektroden und denen der adsorbierten Ionen. Während die Durchführung einfacher Redoxreaktionen die Polarisation der

Elektroden sichtbar macht, kann die Ionenadsorption direkt durch die Verwendung farbiger Ionen im Elektrolyten gezeigt werden.

Literatur

- [1] **Burke, A. et al.:** Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. Journal of Power Sources 91, 2000
- [2] **Béguin, F. et al.:** Carbons and Electrolytes for Advanced Supercapacitors. Advanced Materials 14, 2014.
- [3] **Flint, A. et al.:** Chemie fürs Leben – Elektrochemie. https://www.didaktik.chemie.uni-rostock.de/storages/uni-rostock/Alle_MNF/Chemie_Didaktik/Forschung/Elektrochemie/Elektrochemie1.pdf, 2019
- [4] **Gu, W. et al.:** Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. WIREs Energy Environ 3, 2014
- [5] **Kötz, R. et al.:** Principles and applications of electrochemical capacitors. Electrochimica Acta, 45, 2000
- [6] **Pal, B. et al.:** Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review. Nanoscale Adv, 1, 2019