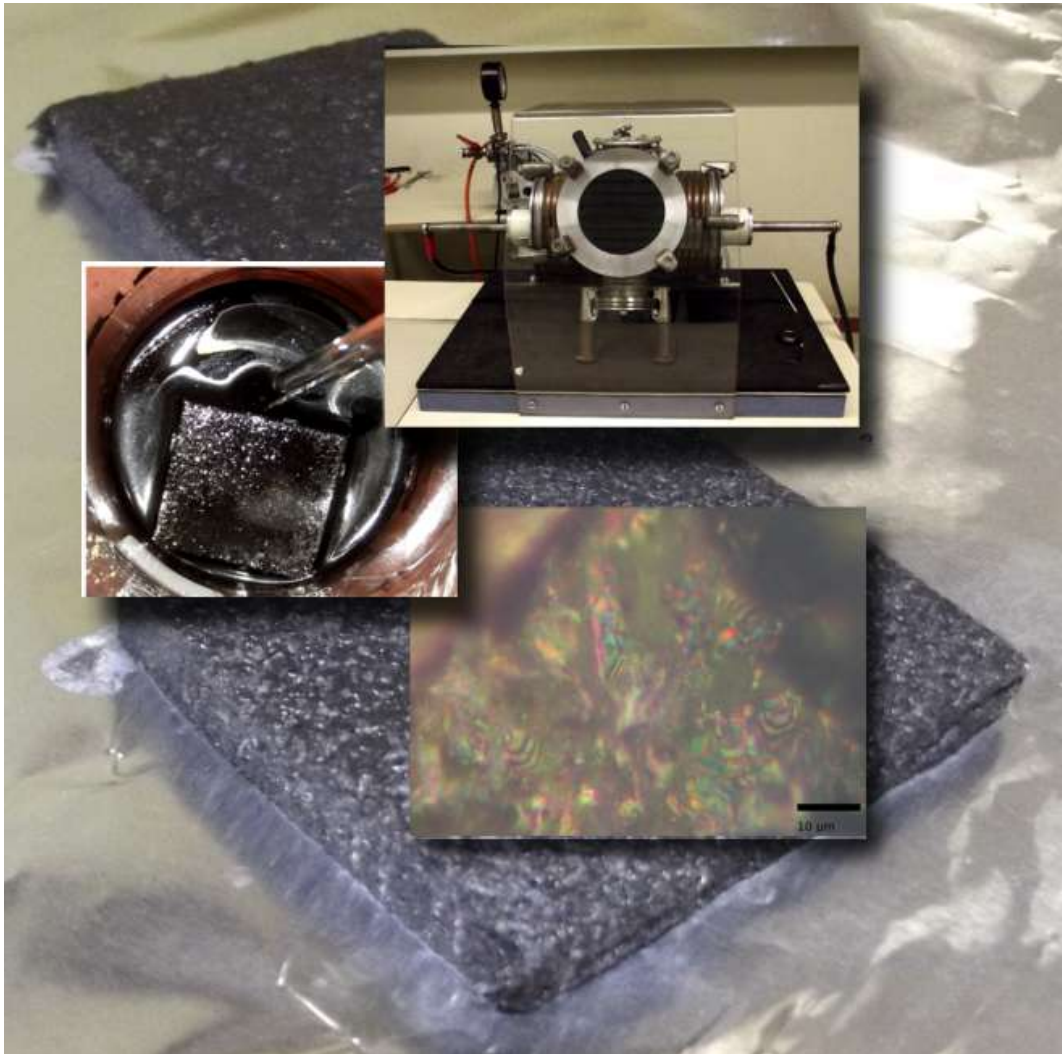


Nanotechnologie zur Verbesserung von Energiespeichern



Eine Jugend-forscht-Arbeit von
Sebastian Klick
St. Michael-Gymnasium
Bad Münstereifel
2012

Inhalt

1. Kurzfassung.....	3
2. Zielsetzung.....	4
3. Graphenbeschichtete Elektroden.....	5
3.1 Herstellung einer Graphensuspension.....	5
3.2 Test der Elektroden.....	6
3.3 Fehleranalyse und zweiter Versuch	7
4. Carbon-Nanotubes.....	8
5. Vergleich der hergestellten Elektroden.....	10
6. Experimente mit Redox-Flow-Zellen.....	11
7. Ausblick.....	13
8. Danksagung.....	13
9. Link- und Literaturliste.....	13

1. Kurzfassung

In dieser Arbeit beschäftige ich mich mit dem Einsatz von Nanotechnologie zur Verbesserung von Energiespeichern. Durch Oberflächen, die mit Nanotechnologie vergrößert werden, steigt auch die Fläche an denen eine elektrochemische Reaktion stattfindet und Elektronen abgegeben, bzw. aufgenommen werden. Somit steigt auch die Leistung dieser Energiespeicher.

Ich behandelte Elektroden auf verschiedene Art und Weise und konnte letztendlich eine deutliche Leistungssteigerung erzielen. Bei den Experimenten zur Übertragung der Ergebnisse auf eine Redox-Flow-Zelle kam ich zu einigen verblüffenden Ergebnissen.

2. Zielsetzung

Nachdem ich mich in den letzten Jahren im Rahmen meiner Jugend-forscht-Projekte sowohl mit Energiespeichern („Die Redox-Flow-Zelle“ und „Die Redox-Flow-Zelle 2.0“) als auch mit der Nanowelt („Kleine Kugeln – ganz groß“, und „Photonische Flüssigkristalle“) beschäftigt habe, möchte ich nun meine Erfahrungen aus den beiden Welten zusammenführen. Denn Energiespeicher können von der Nanotechnologie und insbesondere der Nanostrukturierung stark profitieren. So können nanostrukturierte Oberflächen sehr viel größer sein als normale Oberflächen, was die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Leistung von elektrochemischen Energiespeichern erhöhen kann.

Leistungsfähige Energiespeicher werden zunehmend wichtiger, da der Anteil erneuerbarer Energien nicht nur in Deutschland steigen wird. Da jedoch die meisten erneuerbaren Energien nicht kontinuierlich und planbar verfügbar sind, muss Energie gespeichert werden. Dafür werden leistungsfähige Speichertechnologien benötigt. Auch im Bereich der Mobilität werden Elektroautos immer wichtiger, da die Ressourcen, wie zum Beispiel Öl und Gas, knapper werden. Dafür werden besonders leistungsfähige Energiespeicher benötigt um ausreichende Ströme für den Elektromotor liefern zu können.

Die gängigsten Akkumulatoren sind heutzutage Blei- und Lithium-Ionen-Akkus. Dabei werden Lithium-Ionen-Akkus allgemein als zukunftsfähiger angesehen, da sie eine höhere Energiedichte aufweisen. Bei den meisten heute verwendeten Lithium-Ionen-Akkus wird Grafit als Elektrodenmaterial eingesetzt. Diese Akkus können durch den Einsatz von Kohlenstoffnanoröhrchen verbessert werden, da die Nanoröhrchen die Lithium-Ionen besser aufnehmen als Grafit. Allerdings werde ich mich in dieser Arbeit weniger mit Lithium-Ionen-Akkus beschäftigen, da mir nur die begrenzten Möglichkeiten einer Schule zur Verfügung stehen. Dennoch werde ich versuchen, Kohlenstoffnanoröhrchen zur Vergrößerung der Elektrodenoberfläche einzusetzen. Diese Oberflächenvergrößerung werde ich zunächst über eine einfache Elektrolysereaktion überprüfen, um anschließend die Ergebnisse auf die Redox-Flow-Zelle, die ich 2010 gebaut habe zu übertragen. Aber nicht nur durch Kohlenstoffnanoröhrchen lassen sich Energiespeicher verbessern, sondern auch durch Graphen bzw. Graphenoxid. Daher werden auch diese relativ „neuen“ Kohlenstoffverbindungen in dieser Arbeit eine Rolle spielen.

3. Graphenbeschichtete Elektroden

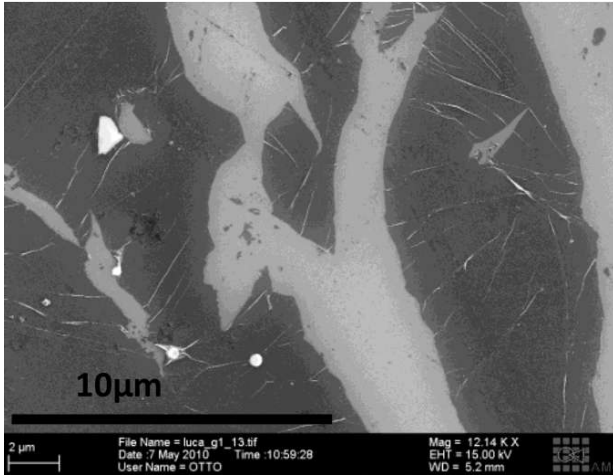


Abb.3.1: Graphen von Luca und Michael hergestellt unter einem Elektronenmikroskop (Quelle: [1])

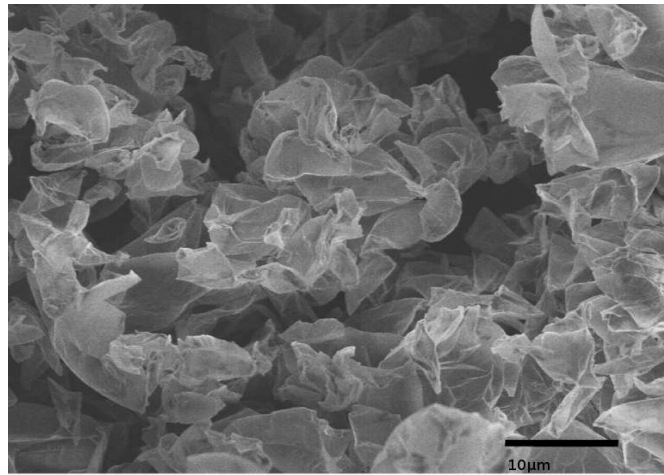


Abb.3.2: Curved Graphene Sheets unter einem Elektronenmikroskop (Quelle: [2])

Graphen ist chemisch sehr stabil und weist zudem eine hohe Leitfähigkeit auf. Zur Vergrößerung der Elektrodenfläche ist dieses Material also gut geeignet. Jedoch bildet Graphen nach den mir bekannten Herstellungsmethoden (Scotch-Tape-Verfahren und CVD-Verfahren) zweidimensionale Flakes aus, die die Oberfläche also nicht signifikant vergrößern können (Abb.3.1). Bei meiner Internetrecherche stieß jedoch ich auf eine Elektronenmikroskop-Aufnahme, die gebogene Graphenblättchen zeigt (Abb. 3.2). Ich beschloss also diese Art von Graphen zur Oberflächenvergrößerung einzusetzen. Doch wie lassen sich diese gebogenen Graphenstücke herstellen?

Die Verfahren, welche von Luca Banzerus und Michael Schmitz an unserer Schule erfolgreich eingesetzt wurden, liefern wie oben erwähnt lediglich 2-dimensionale Graphenstrukturen. Zudem stellt sich die Frage, wie ich das Graphen an die Elektrode anlagern kann. Ich musste also ein Verfahren suchen, mit dem ich die in Abbildung 3.2 gezeigten „Curved Graphene Sheets“ herstellen konnte.

3.1 Herstellung einer Graphenoxidsuspension

Bei meiner Internetrecherche stieß ich auf die Möglichkeit eine Graphenoxidsuspension herzustellen. Dazu werden 5g Naturgraphit und 2,5g Natriumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dabei wird die Lösung im Eiswasserbad gekühlt. Dann wird langsam 15g Kaliumpermanganat hinzugefügt. Diese Mischung wird dann über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird die Lösung mit 30%igem Wasserstoffperoxid verdünnt, sodass eine grünlich-gelbe Lösung entsteht. Diese Lösung sollte nun getrocknet werden und das Graphenoxid sollte dabei zurückbleiben. Durch Zugabe von Hydrazin kann das Graphenoxid zu Graphen reduziert werden. Aus Sicherheitsgründen verzichte ich jedoch auf diese Reduktionsreaktion. Das Graphenoxid weist zwar eine geringere Leitfähigkeit auf als das Graphen jedoch ist diese geringere Leitfähigkeit

ausreichend, da die Ströme keine großen Strecken durch das Graphenoxid zurücklegen müssen.

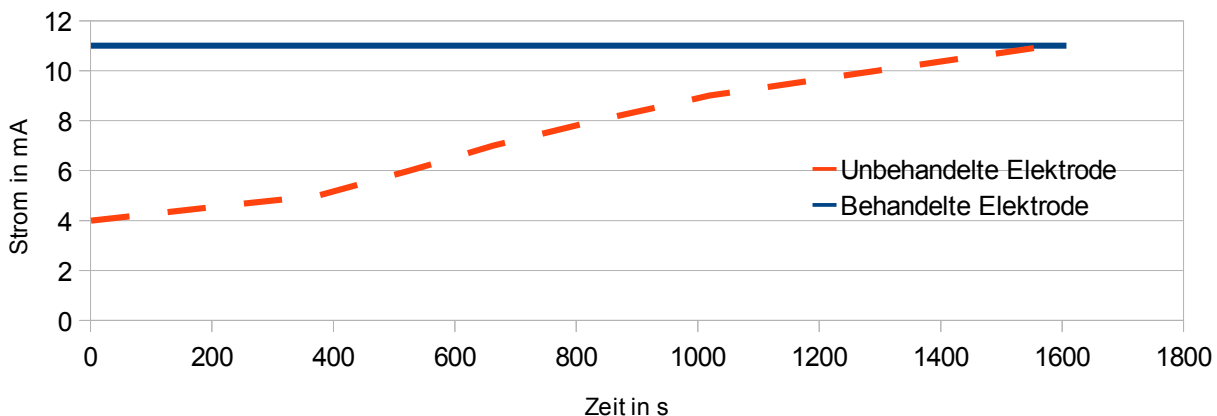
Ich setzte diesen Versuch in die Praxis um. Allerdings führte die Zugabe von Wasserstoffperoxid nur zu einer sehr schwachen Reaktion und es entstand keine grünlich-gelbe Lösung, sondern eine schwarze Flüssigkeit. Ich ließ sie einige Tage stehen, um zu beobachten, ob sich ein Bodensatz bildete. Tatsächlich bildete sich ein Bodensatz, aus dem kleine Bläschen aufstiegen. Eine Reaktion fand also nach wie vor statt, wenn auch sehr langsam. Ich entschied mich trotzdem diese Suspension auf ihren Einfluss auf die Elektroden hin zu testen. Dazu rührte ich die Suspension um und legte die Grafitfilzelektroden hinein. Nachdem sie vollgesaugt waren, ließ ich sie trocknen. Dann konnten meine Tests beginnen.

3.2 Test der Elektroden

Meine ersten Versuche mit diesen Elektroden Wasser elektrolytisch zu zersetzen zeigten, dass durch die behandelten Filze bei gleicher Spannung von 6V ein höherer Strom fließt. Allerdings stieg der Strom der unbehandelten Elektroden im Laufe der Zeit an, wohingegen der Strom der behandelten Elektroden konstant blieb. Somit war der Strom, der durch die Elektroden floss nach einiger Zeit gleich.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich folgern, dass die behandelten Elektroden zwar schneller benetzt werden, allerdings keine erhöhte Leistung mit sich bringen. Dabei stellt sich die Frage, ob tatsächlich Graphen in die Elektrode eingelagert werden konnte, oder ob dieser Effekt auf den Einfluss der sauren Lösung zurückzuführen ist. Somit muss ich eine andere Möglichkeit finden, die Oberfläche der Elektroden zu vergrößern.

Diagramm 1: Vergleich der ersten Graphenbeschichteten Elektroden mit Unbeschichteten



3.3 Fehleranalyse und zweiter Versuch



Abb.3.3: Elektrode (rot eingerahmt) in der Graphenlösung



Abb.3.4: Die Filzelektroden auf der Heizplatte

Auf der Suche nach möglichen Fehlern stieß ich auf das Wasserstoffperoxid. Diese Substanz zerfällt im Laufe der Zeit und hat ein „Verfallsdatum“. Dieses Datum war allerdings um einige Monate überschritten worden, sodass hier der Fehler liegen könnte. Ich musste den Versuch also erneut mit „frischem“ Wasserstoffperoxid durchführen. Bei der Wiederholung des Versuchs lief die Reaktion nach der Zugabe des Wasserstoffperoxids um einiges heftiger und unter starker Wärmeentwicklung ab. Zudem bildete sich zwar erneut eine schwarze Flüssigkeit, allerdings setzte sich diesmal kein Bodensatz ab. Ich legte also erneut Grafitfilze (Abb. 3.3) in die Lösung

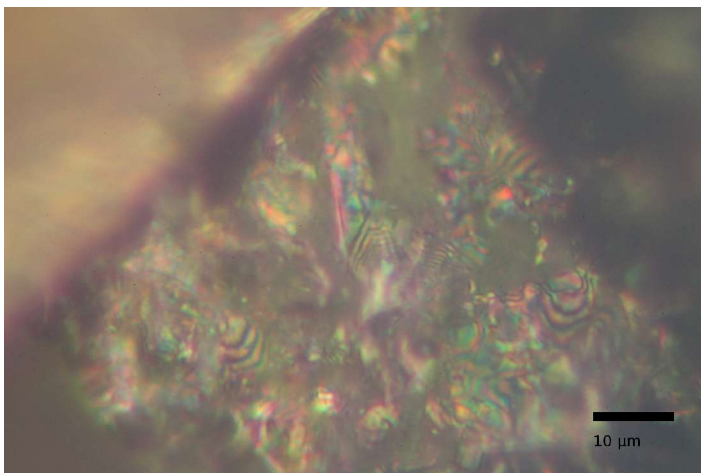


Abb.3.5: meine graphenbeschichteten Elektroden unter dem Auflichtmikroskop

und wartete ca. 15min bis sie sich voll gesogen hatten. Ich trocknete die Elektroden auf einer Heizplatte (Abb. 3.4) und testete sie erneut. Bei ersten Vorversuchen zeigte sich ein höherer Strom als bei unbehandelten Elektroden. Da ich beide Elektroden vor dem Versuch in Wasser getränkt habe, fällt auch der Effekt der schnelleren Oberflächenbenetzung als Erklärung für diesen höheren Strom weg. Unter einem Auflichtmikroskop zeigten sich zudem noch Interferenzmuster (siehe Abbildung 3.5), welche auf Strukturen im Nanobereich hinweisen. Solche Strukturen waren bei den unbehandelten Filzen nicht zu sehen.

4. Carbon-Nanotubes

Eine weitere Möglichkeit große Elektrodenoberflächen zu erzeugen stellen Kohlenstoff-Nanoröhrchen, auch Carbon-Nanotubes genannt dar. Diese röhrenförmige Kohlenstoffmodifikation ist ebenfalls leitfähig und bietet aufgrund ihrer Struktur eine sehr große Oberfläche. 2004 wurden an unserer Schule im Rahmen einer Jugend-forscht-Arbeit Nanoröhrchen hergestellt. Ich konnte zwar die Reaktionskammer und einige Reste der benötigten Chemikalien finden, allerdings brauchte ich zur Herstellung der Nanoröhrchen ein Schweißgerät. Zudem musste ich die Reaktionskammer (siehe Abb. 4.1) in Stand setzen, um sicherzustellen, dass sie wieder luftdicht und sauber ist.

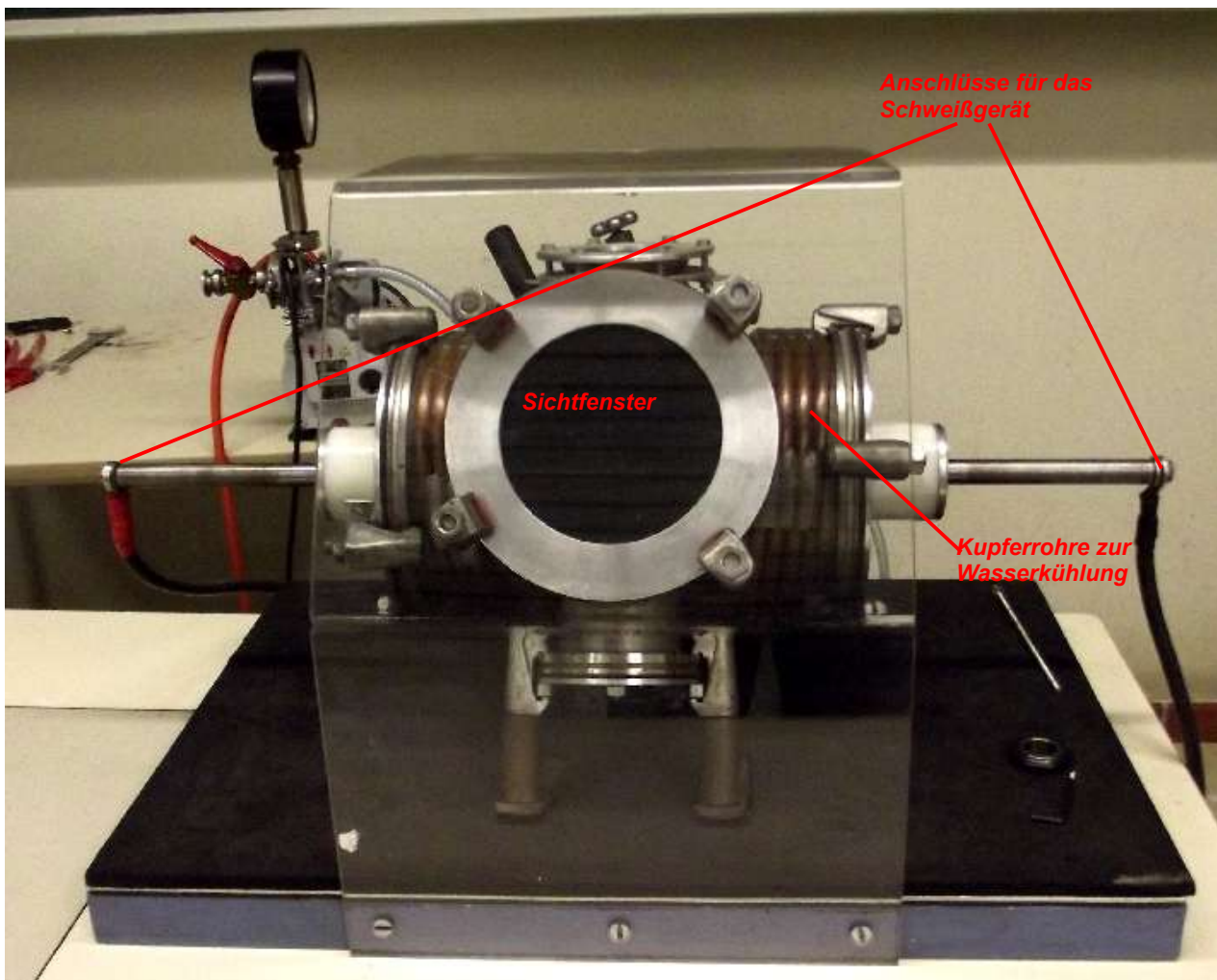


Abb.4.1: Die Reaktionskammer

Die Herstellung der Kohlenstoffnanoröhrchen funktioniert wie folgt:

Kohlenstoff wird durch einen Lichtbogen verdampft. Der Kohlenstoff verlässt die Dampfphase jedoch sehr schnell wieder, da es in der Kammer insgesamt nicht heiß genug ist. Durch die Katalysator-Mischung ordnen sich die Kohlenstoff-Atome in der Form von Kohlenstoffnanoröhrchen an. Diese setzen sich dann an den Wänden der Kammer ab.

Mit einem ersten Versuch wollte ich sicherstellen, dass ich tatsächlich mit der Kammer die benötigten Nanoröhrchen herstellen kann. Dazu bereitete ich Grafit-Stäbe vor, indem ich die Mitte

der Stäbe herausbohrte und die entstehenden Löcher mit der Katalysatormischung aus Yttrium, Nickel und Graphit füllte. Diese Stäbe werden nun in die Halterungen der Kammer eingesetzt. Dabei muss beachtet werden, dass die Spitzen sehr nah aneinander liegen, ohne sich jedoch zu berühren. Der nächste Schritt besteht im Entlüften der Kammer. Dazu wird mit einer Vakuumpumpe die Luft abgesaugt und die Kammer dann mit Helium gefüllt. Dieser Schritt wird einige Male wiederholt um sicher zu stellen, dass kein Sauerstoff mehr in der Kammer ist. In der mit Helium gefüllten Kammer wird dann zwischen den Grafitstäben ein Lichtbogen gezündet. Dabei verdampft der Kohlenstoff.

Zum Nachweis der Kohlenstoff-Nanoröhrchen kann die Blitzprobe verwendet werden. Dabei werden die Nanoröhrchen mit einem Kamerablitz angeblitzt und verbrennen dadurch. Ich entnahm der Kammer also etwas des schwarzen Niederschlags, der sich an den Wänden gebildet hatte, und blitzte ihn mit einem Blitzgerät an. Die Nanoröhrchen verbrannten, somit hatte ich Nanoröhrchen hergestellt (Abb.4.2)!



Abb.4.2: Die Blitzprobe in Videobildern

Nachdem ich erfolgreich Nanoröhrchen herstellen konnte, begann ich mit den Versuchen, diese auf meinen Elektroden aufzutragen. Die erste Idee war, die Elektrode mit in die Reaktionskammer zu legen, um so die entstehenden Nanoröhrchen direkt mit der Elektrode aufzufangen. Als ich nach der Reaktion die Kammer öffnete, hatten sich die Elektroden verbogen und waren sehr brüchig. Ich fragte mich, warum sich die Platten so verändert hatten.

Auf der Suche nach der Ursache fand ich heraus, dass die Elektroden-Platten Kunststoff enthielten um die chemische und mechanische Stabilität zu verbessern. Dieser Kunststoff war nun aufgrund der Hitze in der Kammer ausgegast.

Die Frage war nun, ob der ausgasende Kunststoff die Entstehung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen verhindert hatte. Ich führte die Blitzprobe durch. Dabei zeigte sich jedoch keine Reaktion. Ich hatte also keine Kohlenstoff-Nanoröhrchen hergestellt.

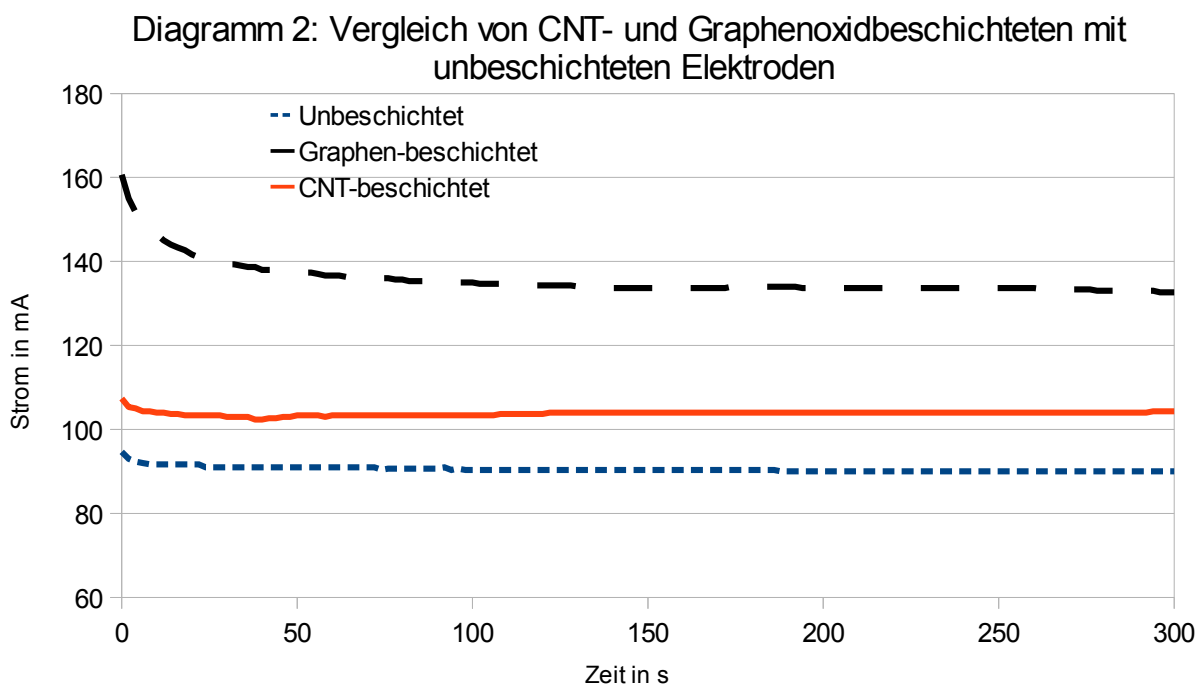
Ich überlegte nun, wie ich Nanoröhrchen herstellen und nach der Herstellung auf eine Elektrode auftragen konnte ohne den oben beschriebenen Störeffekt zu erhalten. Dabei kam ich auf das Grafit-Filz, welches ich auch bei meinen Versuchen mit Graphen benutzt habe. Ich stellte also Kohlenstoffnanoröhrchen in der Kammer her und wischte mit den Filz-Elektroden über die entstandenen Nanoröhrchen. Um diese Nanoröhrchen jetzt weiter in Filz hinein zu bekommen beträufelte ich die Seite mit den Nanoröhrchen mit Wasser und wartete, bis dieses Wasser vom Filz aufgesaugt wurde. Die Nanoröhrchen, so meine Erwartung, würden dadurch mit in das Filz gesaugt und können sich so besser verankern. Bei kurzen Tests, bei denen ich ebenfalls die behandelten wie auch die unbehandelten Elektroden vor dem Versuch in Wasser tauchte, stellte sich ein etwas

höherer Strom bei den behandelten Elektroden heraus. Nun war es an der Zeit belastbare Vergleichsmessungen durchzuführen.

5. Vergleich der hergestellten Elektroden

Für belastbare Aussagen muss ich selbstverständlich mehrere Messungen durchführen, um sicherzustellen, dass die Ergebnisse reproduzierbar sind. Ich entschied mich zunächst jeweils drei Messungen über je 5 Minuten mit jeder Elektrode (Graphenoxid-, Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT)-beschichteten, sowie unbeschichteten Elektroden) durchzuführen. Der Messaufbau besteht dabei aus einem Glasbehälter, der zu Beginn jeder Messung mit 50ml Wasser gefüllt ist. Um die Leitfähigkeit des Wassers zu erhöhen, mischte ich es mit Schwefelsäure. Dabei verwendete ich für jeden Versuch die gleiche Mischung, die 6% Schwefelsäure enthält. Diese Lösung verwendete ich für jede Messung. Bei allen Versuchen legte ich eine Spannung von 6,0 V an. Ich wählte eine vergleichsweise hohe Spannung und Säurekonzentration, um Stromunterschiede besser messen zu können.

Aus dem Diagramm geht hervor, dass bei allen Messungen zu Beginn eine leichte Abnahme des Stroms stattfindet. Dies lässt sich zum einen dadurch erklären, dass die Elektroden vorher alle in Wasser getränkt waren, jedoch während des Versuchs nur zur Hälfte im Wasser standen. Somit nimmt die mit Wasser benetzte Fläche in der Elektrode ab. Zudem sinkt der Wasserspiegel in dem Gefäß durch die Elektrolyse des Wassers weiter ab. Auch dies ist eine Erklärung für den abnehmenden Strom. Der Graph gibt das jeweilige arithmetische Mittel der drei Messungen an. Wie klar zu erkennen ist, war der Strom bei dem Versuch mit den graphenoxidbeschichteten Elektroden am höchsten. Er lag knapp 50% über dem Strom der Standard-Elektrode und selbst die Minimalwerte der einzelnen Messungen lagen deutlich über den Maximalwerten der Standard-Elektrode. Somit ist diese Elektrode deutlich leistungsfähiger als eine nicht behandelte Elektrode. Bei der mit Kohlenstoffnanoröhrchen- (CNT-)beschichteten Elektrode sieht das Ergebnis weniger



deutlich aus. Zwar ist der Mittelwert um über 10% höher als der Mittelwert der Vergleichselektrode, jedoch überschneiden sich die Messwerte teilweise. Dennoch ist nach diesen Messungen eine Tendenz zu erkennen, die zeigt, dass auch die Nanoröhrchen Potenzial haben die Elektrode zu verbessern.

6. Experimente mit Redox-Flow-Zellen

Nach meinen Experimenten mit den verschiedenen Elektroden zur Wasserelektrolyse wollte ich nun die Elektroden in einem Energiespeicher testen. Dazu verwendete ich eine Redox-Flow-Zelle, wie ich sie im Rahmen der Arbeit „Die Redox-Flow-Zelle 2.0“ entwickelt habe. Damit ich die Messung exakter und mit weniger Zeitaufwand durchführen konnte, entwickelte ich mit LabView ein Programm, welches die Zelle automatisch lädt, bzw. entlädt und gleichzeitig die Messwerte erfasst. Bei diesen Versuchen wollte ich die Zelle mit einer konstanten Spannung laden und danach mit konstantem Strom entladen. Das Ende des Ladevorgangs wird durch das Unterschreiten des Ladeschlussstroms definiert. Der Entladevorgang ist beendet, wenn die Entladeschlussspannung unterschritten wird.

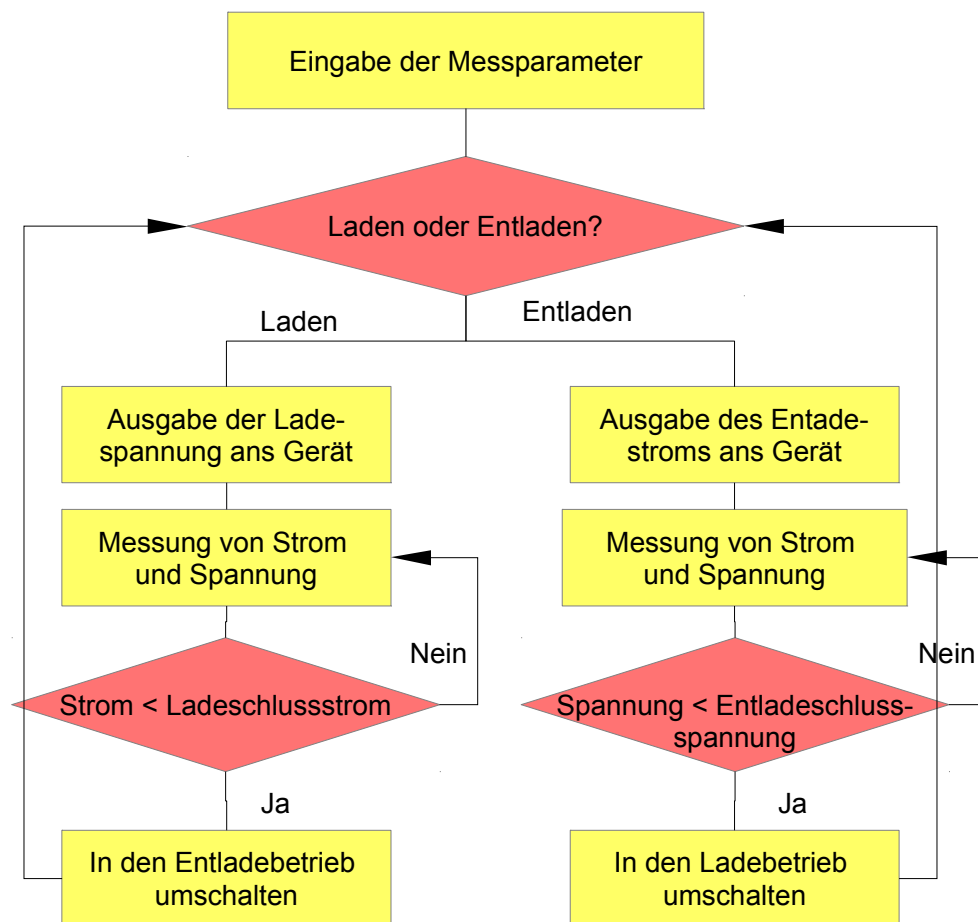
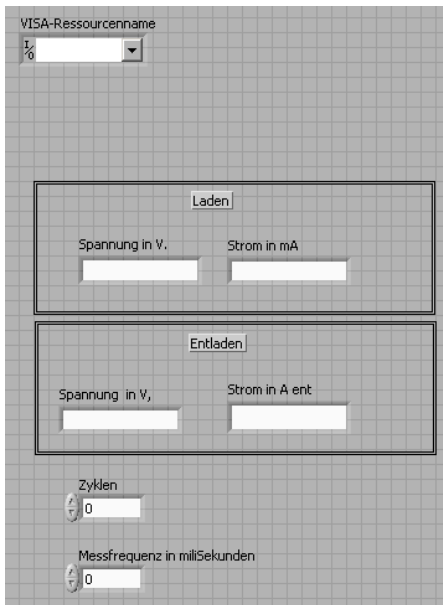


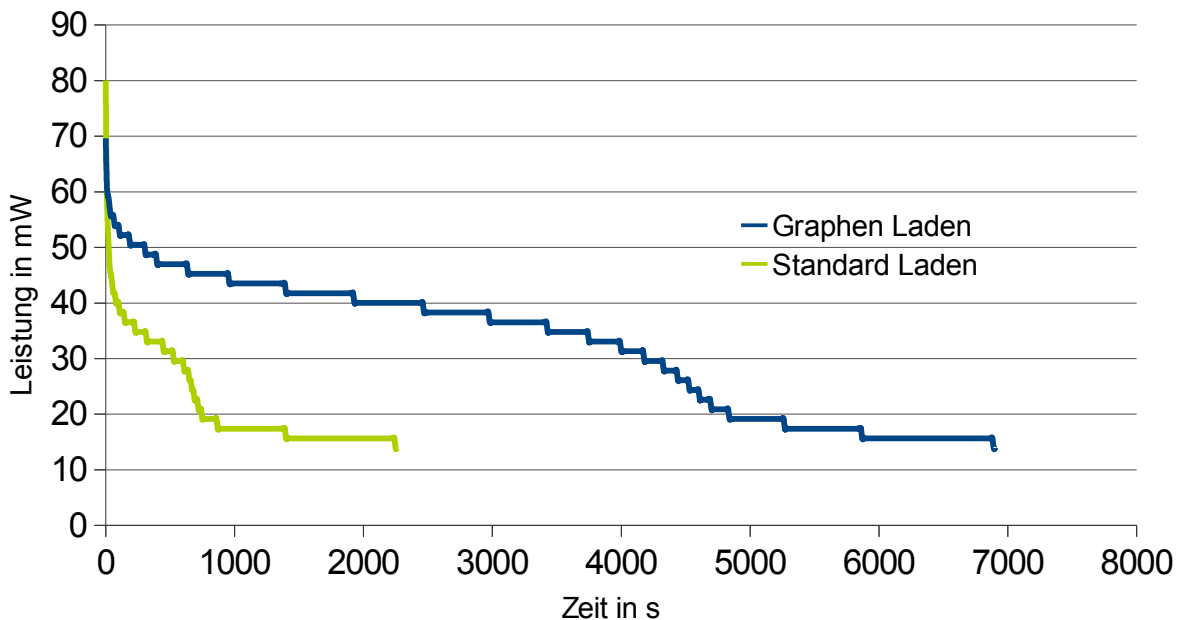
Abb. 6.1: Flussdiagramm des Messvorgangs



Ich führte nun mehrere Messungen mit den Graphenbeschichteten (drei Messungen) und den Standardelektroden (fünf Messungen) durch. Dabei stellte ich fest, dass die Ladeleistung mit graphenbeschichteten Elektroden um 40% höher lag als bei Unbeschichteten. Auch die Entladeleistung lag bei gleichem Entladestrom um 6,5% höher. Der Wirkungsgrad stieg durch die Graphenbeschichtung um 7,5% an. Dass diese Parameter bei Elektroden mit größerer Oberfläche höher liegen, hatte ich erwartet. Allerdings stellte sich heraus, dass die Energie, die ich in der Zelle gespeichert habe bei den graphenbeschichteten Elektroden deutlich höher lag als bei den Standardelektroden. Da die Energie bei einer Redox-Flow-Zelle in der Elektrolytflüssigkeit gespeichert wird, hatte ich bei diesem sehr bedeutenden Parameter keine Veränderung erwartet. Es stellte sich also die Frage, warum die Elektroden einen so großen Einfluss auf die Energiedichte haben können.

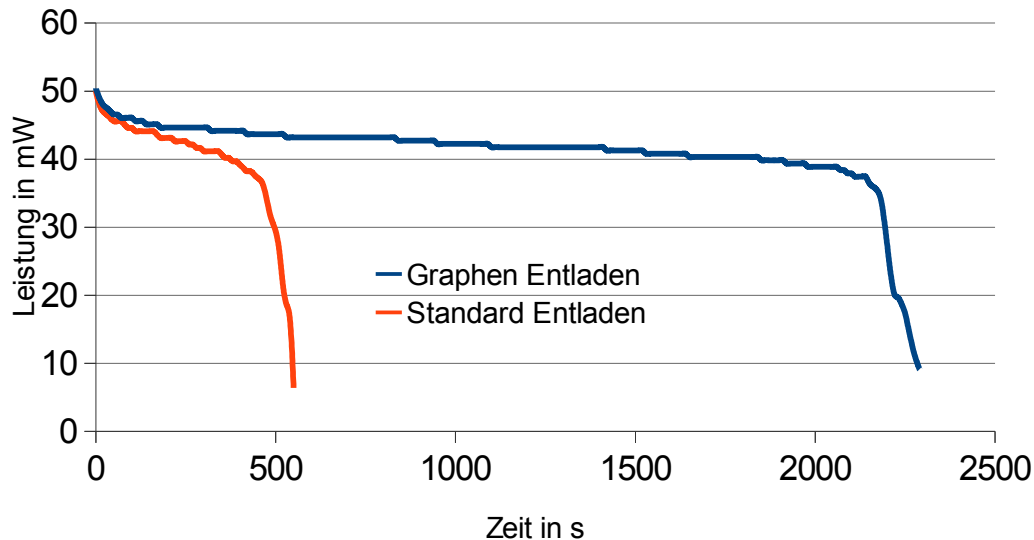
Abb. 7.2: Die Eingabemaske meines Programms

Diagramm 3: P-t-Kurve einer Lademessung



Auf der Suche nach einer Antwort betrachtete ich die Kurven meiner Messungen im P-t-Diagramm noch einmal genauer. Dabei stellte ich fest, dass die Kurve zunächst stark abfällt, dann einen Teil mit geringerem Abfall zeigt und zum Ende hin wieder stark fällt (siehe Diagramm 3). Bei den Standardelektroden fiel der Strom und damit die Leistung deutlich früher ab als bei den behandelten Elektroden. Somit bewirkt die höhere Oberfläche auch eine bessere Ausnutzung der theoretisch möglichen Energiedichte. Das zeigte sich auch bei der Entlademessung (siehe Diagramm 4).

Diagramm 4: P-t-Kurve einer Entlademessung



7. Ausblick

Die Ergebnisse der Experimente weisen eindeutig drauf hin, dass ich durch Nanotechnologie die Leistungsfähigkeit der Redox-Flow-Zelle erhöhen konnte. Bis zum Landeswettbewerb bleibt dennoch einiges zu tun. So werde ich weitere Messungen durchführen, um mehr Messergebnisse zu erhalten.

Außerdem werde ich durch eine Raman-Spektroskopie überprüfen, ob es sich tatsächlich um Graphenoxid handelt.

8. Bis zum Wettbewerb

Ich führte weitere Messungen durch, die die bisherigen Messergebnisse grundsätzlich bestätigen, allerdings nimmt der Unterschied zwischen den behandelten und unbehandelten Elektroden ab. Dies lässt sich durch eine noch nicht optimale Stabilität der Graphenoxid-Beschichtung zurückführen. Hier bieten sich noch weitere Ansätze für Forschungsarbeiten. Dennoch blieb die Leistung und nutzbare Energiedichte auch nach vielen Messungen deutlich höher. Zudem konnte ich Dank Herrn Plötzling eine Raman-Spektroskopie durchführen. Das Ergebnis zeigt anhand der Verschiebung der Peaks, dass auf den behandelten Filz-Elektroden tatsächlich Graphenoxid vorhanden ist. Es gibt allerdings auch in diesen Filzen Stellen, an denen kein Graphenoxid nachgewiesen werden konnte.

Es stellen sich also weitere interessante Fragen für künftige Forschungsarbeiten: Wie kann das Graphenoxid stärker an die Elektrode gebunden werden und wie kann die Elektrode flächendeckend beschichtet werden?

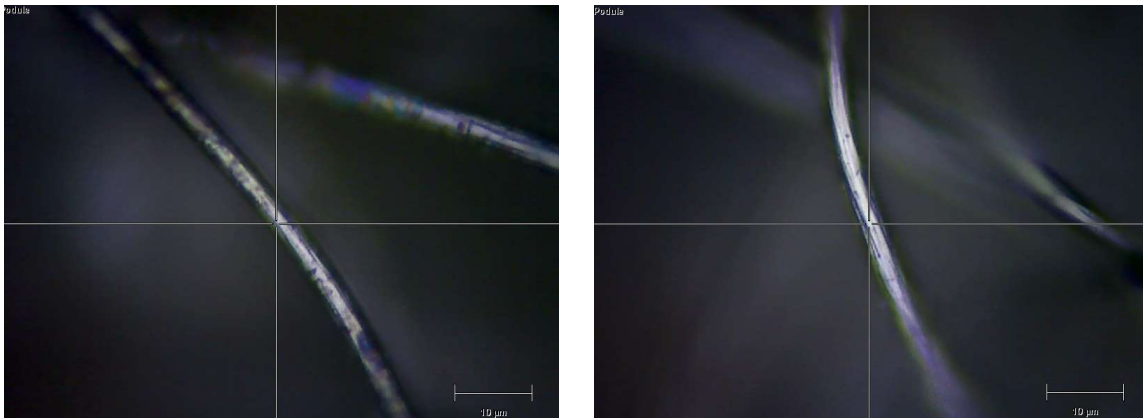
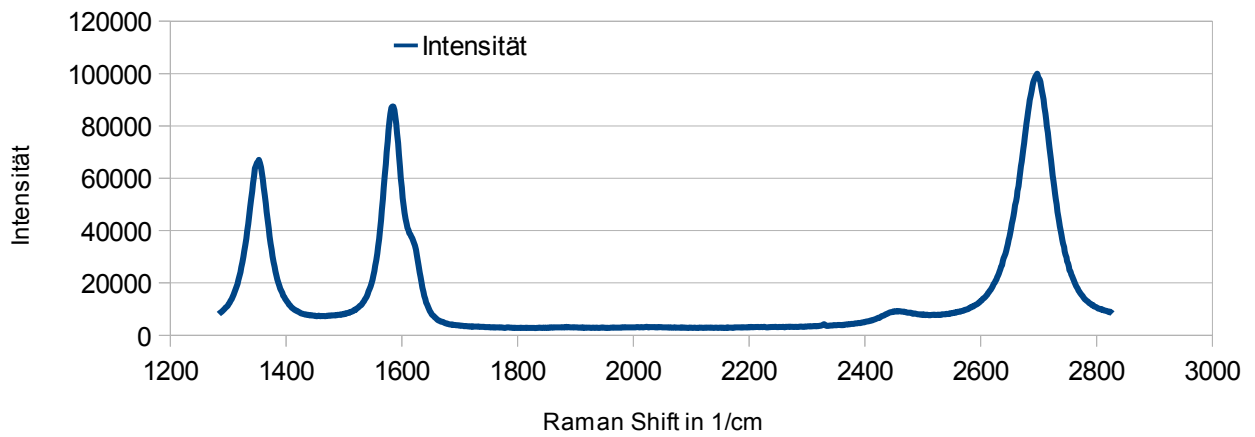


Abb. 8.1: Grafitfz mit Graphenoxid (links) und ohne (rechts). In der Mitte der Bilder wurde die Ramanspektroskopie durchgeföhrt

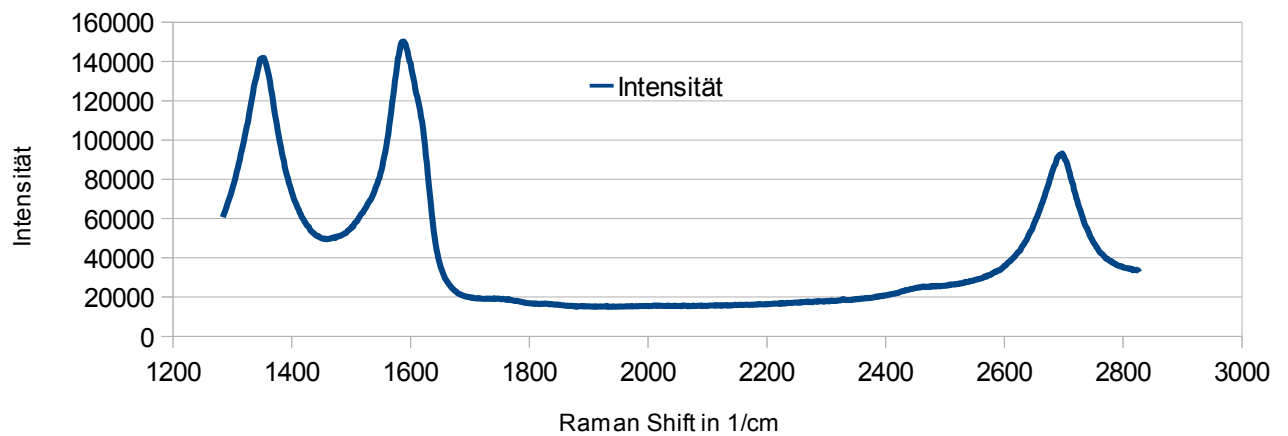
Ramanspektroskopie

Unbehandelte Filzelektrode



Raman Spektroskopie

Behandelte Elektrode



8. Danksagung

Zum Abschluss der Arbeit möchte ich mich bei all denen bedanken, die diese Arbeit ermöglicht haben. Dazu zählt ganz besonders Walter Stein als mein Betreuungslehrer. Aber auch Herr Lorbach, der mich mit Rat und einem Schweißgerät unterstützt hat. Zudem gilt mein Dank Herrn Plötzing, der es mir ermöglicht hat eine Raman-Spektroskopie der Elektroden durchzuführen.

9. Link- und Literaturliste

- [1]: Luca Banszerus, Michael Schmitz „Graphene Sensoring“ 2010, Bad Münstereifel
<http://www.jufo.stmg.de/2010/Graphene/Graphene.pdf>
- [2]: Chenguang Liu, Zhenning Yu, David Neff, Aruna Zhamu, and Bor Z. Jang, „Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density “
- [3]: NanoLetters 2010, 10: Chenguang Liu, Zhenning Yu, David Neff, Aruna Zhamu, and Bor Z. Jang, „Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density “
- [4]: Benedikt Lorbach, „Kohlenstoffnanoröhrchen“ 2004, Bad Münstereifel
<http://www.jufo.stmg.de/2004/>