

Kohlenstoffpräkursoren für die Herstellung  
strukturierter Mikro-Superkondensatoren und  
multifunktionaler Energiespeicher

# Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

dem Bereich Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

**M.Sc. Stefanie Lochmann**

Geboren am 05.11.1993 in Torgau

Eingereicht am 19.01.2021

Die Dissertation wurde in der Zeit von September 2017 bis Dezember 2020  
im Institut für Anorganische Chemie I angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Habil. Stefan Kaskel
2. Gutachter: Prof. Dr. Inez Weidinger

*It is often the SMALL things that no one sees  
that result in the BIG things that everyone wants.*

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich, bei den Menschen bedanken, die mich während der letzten drei Jahre in jeglicher Weise unterstützt haben. Zuerst möchte ich mich bei Prof. Dr. Stefan Kaskel für die Aufnahme in dem Arbeitskreis und der Möglichkeit an meinem Thema aus der Masterarbeit weiter zu arbeiten. Ich bin dankbar für die unzähligen sehr effektiven und kritischen Diskussionen und die Offenheit immer neue Ideen zu testen.

Ein besonderer Dank gilt auch für Julia Grothe, für die Aufnahme in die Nanogruppe und die Einführung in wissenschaftliches Arbeiten. Du hast stets versucht dich in alle Probleme einzudenken und Lösungen mit mir zu diskutieren.

Damit möchte ich auch bei allen Kleinkünstlern der Nanogruppe aus Labor 491 und Büro 484 und Kerstin für die stets entspannte und gut gelaunte Arbeitsatmosphäre bedanken. Es war nie langweilig mit euch und ich denke gerne an all unsere wissenschaftlichen, sportlichen und einfach schönen Nanoseminare zurück. Besonderer Dank gilt auch Yannik und Vincent für den unerbittlichen Nachschub an neuen Elektroden und die sonstige Unterstützung bei der Laborarbeit.

Weiterhin ist mein Schreibbuddy Lydia zu nennen. Ohne dich als Leidensgenossin wäre die Schreibe nie so einfach gewesen. Du hast außerdem in den letzten drei Jahren einen wichtigen Teil meines Umfeldes, sowohl privat als auch auf Arbeit, ausgefüllt und hattest stets ein offenes Ohr und einen unerschütterlichen Ideenreichtum. Danke für die zahlreichen wissenschaftlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und die Skate-Runden an der Elbe. Bedanken möchte ich mich auch bei Leisan und Francesco für den Rückhalt und ein offenes Ohr zu allen Zeiten. Ihr drei habt mich motiviert, meine Arbeitszeit versüßt und mich auf andere Gedanken gebracht.

Ein großer Dank geht auch an Kai und Desi, welche mich in alle Geheimnisse der Elektrochemie und des Druckens eingeweiht haben und mir vor allem zu Beginn immer zur Seite standen. Bedanken möchte ich mich auch bei Friedrich für die REM-Messungen und bei Christian für die Raman-Messungen. Auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises gilt mein größter Dank für die schöne Zeit. Nicht zu vergessen sind die zahlreichen Gönner-Donnerstage, welche uns durch den #letztenSommer gebracht haben.

Zu guter Letzt darf auch die jahrelange Unterstützung meiner Familie nicht vergessen werden. Ihr habt mich in den letzten Jahren bei allen Schritten unterstützt und immer hinter mir gestanden und mir aus manchem Tiefpunkt geholfen. Kevin du hast mir stets den Rücken freigehalten, meine Launen ertragen, mich motiviert und aufgeheitert. Auch deine fachliche Unterstützung und der nüchterne Blick auf die Dinge haben mir sehr geholfen. Danke, dass Ihr immer für mich da seid.

Vielen Dank!

## Inhaltsverzeichnis

1	Motivation .....	1
2	Theorie und Stand der Forschung .....	5
2.1	Superkondensatoren .....	5
2.1.1	Grundlagen der Energiespeicherung .....	6
2.1.2	Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren .....	6
2.1.3	Elektrolyte in Superkondensatoren .....	6
2.1.4	Pseudosuperkondensatoren .....	9
2.2	Multifunktionale, intelligente Energiespeicher .....	9
2.2.1	Elektrolytgesteuerte Transistoren .....	9
2.2.2	Multifunktionale Architekturen .....	11
2.3	Poröse Kohlenstoffe .....	14
2.3.1	Aktivierung von Kohlenstoffmaterialien .....	15
2.3.2	Kohlenstoffe aus Templatverfahren .....	15
2.3.3	Heteroatomdotierte Kohlenstoffe .....	15
2.4	Miniaturisierung .....	15
2.4.1	Lithographische Methoden .....	15
2.4.2	Softlithographie .....	16
2.4.3	Additive Druckmethoden .....	18
2.4.4	Mikro-Superkondensatoren .....	20
2.5	Elektrochemische Charakterisierung von Superkondensatoren .....	23
2.5.1	Dynamische Analysemethoden .....	23
2.5.2	Elektrochemische Impedanzspektroskopie .....	23
3	Experimentelle Daten .....	24
3.1	Chemikalien .....	24
3.2	Präkursorsynthese .....	25
3.2.1	Saccharose-Präkursor .....	25
3.2.2	Resol-basierter Präkursor .....	25
3.2.3	PAN-Polymerpräkursor .....	26
3.3	Substratvorbereitung .....	26
3.4	Kompakte Schichten mittels Rotationsbeschichtung .....	26
3.5	Nanoprägelithographie .....	27

3.5.1	μ-Kontakt Drucker .....	27
3.5.2	PDMS-Stempel .....	28
3.5.3	Interdigitalstrukturen .....	28
3.6	Piezoelektrischer Inkjet-Druck .....	29
3.7	Pyrolyse der Präkursoren .....	30
3.8	Mikro-Superkondensatoren .....	30
3.8.1	Gel-Elektrolyte .....	30
3.8.2	EDLCs aus kompakten Kohlenstoffschichten .....	31
3.8.3	Mikro-EDLCs aus Kohlenstoff-Interdigitalstrukturen.....	32
3.8.4	Schaltbarer EDLC mit 3-Elektroden-Aufbau .....	32
3.9	Charakterisierungsmethoden.....	33
3.9.1	Materialcharakterisierung .....	33
3.9.2	Charakterisierung der Mikrostrukturen und Schichten .....	34
3.9.3	Elektrochemische Charakterisierung .....	35
4	Auswertung .....	37
4.1	Mikro-Superkondensatoren auf Basis Saccharose-abgeleiteter Kohlenstoffe .....	37
4.1.1	Präkursorcharakterisierung .....	37
4.1.2	N-dotierte Saccharose-abgeleitete Kohlenstoffe .....	38
4.1.3	Präkursoroptimierung in der Nanoprägelithographie .....	38
4.1.4	Mirko-Superkondensatoren .....	43
4.2	Mikro-Superkondensatoren aus Resol-basierten Kohlenstoffen .....	43
4.2.1	Templatierte Resol-basierte mesoporöse Kohlenstoffe.....	44
4.2.2	Präkursoroptimierung in der Nanoprägelithographie .....	44
4.2.3	Mikro-Superkondensatoren .....	44
4.3	Mikro-Superkondensatoren auf Basis von PAN-abgeleiteten Kohlenstoffen .....	44
4.3.1	Präkursorcharakterisierung .....	45
4.3.2	Anwendung in der Nanoprägelithographie.....	46
4.3.3	Mikro-Superkondensatoren .....	47
4.3.4	Integration von Polymer-Hohlkugeln .....	49
4.4	Einordnung und Literaturvergleich.....	53
4.5	Schaltbare Mikro-Superkondensatoren mit drei Aktivelektroden.....	55
4.5.1	Elektrodencharakterisierung.....	56
4.5.2	Optimierung des Messaufbaus .....	56
4.5.3	Grundlegendes Schaltverhalten des W-Caps.....	58

---

4.5.4	Konditionierung der Elektroden .....	61
4.5.5	Einfluss verschiedener Schaltparameter .....	63
4.5.6	Schaltmechanismus .....	67
4.5.7	Variation des Elektrolyten.....	67
4.5.8	Ausblick.....	70
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	72
6	Formelverzeichnis .....	76
7	Literaturverzeichnis .....	78
8	Erklärung gemäß §5 ABS. 1 Punkt 5.....	XI



## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

$\mu\text{cp}$	<i>micro contact printing</i> / Mikrokontaktdruck
3D	dreidimensional
BMIM-BF <sub>4</sub>	1-Butyl-3-methylimidazol-tetrafluoroborat
CC	<i>contour crafting</i>
CDC	<i>carbide-derived carbon</i> / Karbid-abgeleiteter Kohlenstoff
C <sub>diff</sub>	Kapazität der diffusen Schicht
C <sub>dl</sub>	Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht
CE	<i>counter electrode</i> / Gegenelektrode
CH	Kapazität der Helmholtzschicht
CNT	<i>carbon nanotube</i> / Kohlenstoffnanoröhre
CPE	<i>constant phase element</i>
C <sub>spez</sub>	spezifische Kapazität
CV	Zyklovoltammetrie, Zyklovoltammogramm
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> / chemische Gasphasenabscheidung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
EDLC	elektrochemischer Doppelschichtkondensator
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EISA	<i>evaporation induced self-assembly</i>
EMIM-BF <sub>4</sub>	1-ethyl-3-methylimidazol-tetrafluoroborat
ESR	<i>equivalent series resistance</i> / serieller Widerstand
FDM	<i>fused deposition modeling</i> / Schmelzschichtungsverfahren
FET	Feldeffekttransistor
GCD	galvanostatisches Laden und Entladen
GO	Graphenoxid
HER	<i>hydrogen evolution reaction</i> / Wasserstoffbildungsreaktion
IDE	Interdigitalelektrode
IR-drop	<i>internal resistance drop</i> / serieller Widerstandssprung
L	Induktion
MIMIC	<i>micromolding in capillaries</i> / Mikroformen in Kapillaren
MOF	<i>metal-organic framework</i> / Metallorganische Gerüstverbindung
MSC	Mikro-Superkondensator
n	negativ
NA	numerische Apertur
NIL	<i>nanoimprint lithography</i> / Nanoprägelithographie

---

OER	<i>oxygen evolution reaction/</i> Sauerstoffbildungsreaktion
PAN	Polyacrylnitril
PANI	Polyanilin
PDMS	Polydimethylsiloxan
p-Dotierung	positive Dotierung
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-polystyren sulfonat
PEG	Polyethylenglycol
PEO	Polyethylenoxid
PFPE	perfluorierter Polyether
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMMS	Poly-[(3-mercaptopropyl)-methylsiloxan]
PPy	Polypyrrol
PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PVP	Polyvinylpyrrolidon
RE	Referentelektrode
rGO	reduziertes Graphenoxid
Rs	innerer serieller Widerstand
SA-NIL	<i>solvent assisted NIL/</i> Lösungsmittelunterstützte NIL
SAXS	<i>small angle X-ray scattering/</i> Kleinwinkelröntgenbeugung
SLM	<i>selective laser melting/</i> selektives Laserschmelzen
SLS	<i>selective laser sintering/</i> selektives Lasersintern
TEA-BF <sub>4</sub>	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TEMA-BF <sub>4</sub>	Triethylmethyltetrafluoroborat
UV	ultraviolett
WE	<i>working electrode/</i> Arbeitselektrode
Φ	Phasenwinkel
W-Cap	<i>working-capacitor</i>
G-Cap	<i>gate-capacitor /</i> schaltbarer Superkondensator

# 1 Motivation

Smartphones, Tablets und digitale Medizinprodukte sind aus dem Bereich des täglichen Lebens nicht mehr wegzudenken. Das moderne digitale Leben bringt eine stetig steigende Nachfrage an immer kleineren kompakten Geräten mit höheren Anforderungen an die Leistungsfähigkeit und Multifunktionalität mit sich. Die Unterhaltungs- und Kommunikations-elektronik bestimmen hierbei eine immer schnellere Entwicklung elektronischer Bauteile. Der in diesem Zusammenhang fortschreitende Prozess der Miniaturisierung findet damit in immer mehr Bereichen Anwendung. Ein wesentlicher Gesichtspunkt liegt hierbei bei mobilen Geräten, wie Smartphones, Uhren oder Fitnessstrackern. Gerade bei der Aufzeichnung von Vitalparametern sind flache, flexible Geräte, welche sich am Körper oder der Kleidung tragen lassen, von großer Bedeutung.<sup>[1-3]</sup> Desweiteren sind *in vivo* Anwendungen als medizinische Implantate und biotechnologische Applikationen von großem Interesse.<sup>[4]</sup> Sie übernehmen hierbei vor allem therapeutische, diagnostische und regenerative Funktionen, sowie die Steuerung neuronaler Prozesse oder eine gezielte Arzneimitteldosierung.<sup>[5-7]</sup>

Die Miniaturisierung selbst lässt sich als eine dreidimensionale Größenverkleinerung bei gleichzeitigem Erhalt aller Eigenschaften definieren, wobei das fertige Bauteil am Ende eine Größenskalierung im Millimeter- bzw. Zentimeterbereich besitzt.<sup>[8]</sup> Der aktuelle Trend geht hierbei zu immer kleineren autonomen Systemen, welche vor allem einen wartungsfreien Betrieb mit guter Langlebigkeit garantieren sollen. Vor allem in der Medizintechnik ist dies essenziell, da ein Austausch dieser Systeme über invasive Operationen vermieden werden soll. Für den autonomen Betrieb sind hierzu neben den eigentlichen Arbeitseinheiten, wie Sensoren oder Wirkstoffbereitstellern, auch Transmittereinheiten für die Datenübertragung und Energieerzeuger notwendig.<sup>[9,10]</sup> Für Nanosensoren und ihre Transmittereinheiten gibt es bereits weitreichende Forschungsansätze und auch kommerziell etablierte Systeme (Abbildung 1).<sup>[1]</sup> Diese Sensoreinheiten können beispielsweise physiologische Stimulationen, wie Dehnung, elektrische Signale und Temperaturen, oder auch Konzentrationsänderungen bestimmter Ionen oder Proteine detektieren.<sup>[11-13]</sup> Die benötigten Energien zum Betrieb der Sensoreinheiten liegen im Mikro- und Milliwatt-Bereich und können demnach aus der physischen Umgebung des Systems gewonnen werden.<sup>[9]</sup> In diesem Zusammenhang werden auch verschiedene Ansätze für die Energiegewinnung durch Nanogeneratoren über mechanische, thermische oder auch solare Energiequellen diskutiert. Hierbei werden beispielsweise tribo- oder piezoelektrische Effekte genutzt, um Bewegungsenergie zu speichern. Weiterhin können Körperwärme oder die Abwärme anderer elektrischer Geräte mittels pyroelektrischer Generatoren nutzbar gemacht werden.<sup>[14-16]</sup>



Abbildung 1: Anwendung von *ex vivo* und *in vivo* Sensoren und der Aufbau eines autonomen Implantates.

Der finale Zusammenschluss der einzelnen Einheiten bringt oft Kompatibilitätsprobleme mit sich, da die Sensor- und Übertragungseinheiten beispielsweise noch sehr hohe Ströme benötigen, welche vom Nanogenerator nicht dauerhaft zur Verfügung gestellt werden können. Die kontinuierlich produzierte Energie muss somit gesammelt und zwischengespeichert werden. Hierbei kommt die Integration von zusätzlichen Energiespeichereinheiten zum Einsatz (Abbildung 1). Diese können die produzierte Energie aufnehmen und anschließend als Stromschub für den kurzzeitigen Betrieb der Sensoreinheiten wieder bereitstellen. Mikroskalige Akkumulatoren sind in diesem Zusammenhang etablierte Systeme, da bereits Ende der 1990er Jahre weitgreifende Forschung auf dem Gebiet von Mikro-Lithiumionenakkus durchgeführt wurde.<sup>[17–19]</sup> Im Vergleich zu herkömmlichen Akkumulatoren liegt der Fokus hier nicht auf der Entwicklung neuer Materialien sondern auf der Integration bekannter Systeme in Mikrostrukturen und der damit verbundenen Architekturoptimierung.<sup>[20,21]</sup> Wie auch großskalige Akkumulatoren können die Mikro-Batterien große Energiemengen bezogen auf ihr Volumen speichern, was vor allem bei begrenzten Größenskalierungen vorteilhaft ist. Mit der Miniaturisierung bleiben jedoch die Nachteile der Akkumulatorsysteme hinsichtlich der Lebensdauer (1.000 Zyklen) und der bereitgestellten Leistung erhalten. Gerade für die kurzzeitige Bereitstellung von relativ großen Energiemengen sind jedoch hohe Leitungsdichten erforderlich, da z.B. Datenübertragung innerhalb weniger Millisekunden erfolgt und dabei den größten Energiebedarf aufweist.<sup>[22]</sup> Genau für diese Anwendung eignen sich vor allem Mikro-Superkondensatoren (MSC). Die so genannten elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren (EDLCs) können durch ihren rein elektrostatischen Energiespeichermechanismus innerhalb weniger Sekunden mit einer hohen Reversibilität vollständig geladen und entladen werden und ermöglichen somit hohe Leistungsdichten bei gleichzeitig hohen Lebensdauern (1.000.000 Zyklen).<sup>[10,21]</sup> Als Elektrodenmaterial für Mikro-Superkondensatoren wird hauptsächlich Kohlenstoff genutzt. Er ist neben seiner guten Verfügbarkeit auch preisgünstig herstellbar und inert gegenüber den meisten biologischen Systemen und stellt damit einen deutlichen Vorteil für *in vivo* Anwendungen dar.<sup>[23]</sup>

Eine Miniaturisierung kann am effektivsten durch die Erhöhung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses realisiert werden. Weiterhin spielt die Elektrodenarchitektur eine entscheidende Rolle, um eine gute Zugänglichkeit und möglichst kurze Diffusionswege für Elektrolytionen zu

ermöglichen. Aufgrund dieser Herausforderungen sind Techniken zur Oberflächenstrukturierung im Mikrometer- und Submikrometerbereich entscheidend für die Entwicklung von Mikro-Superkondensatoren. Je nach zu strukturierendem Material und der Architektur kann eine Vielzahl von Techniken angewendet werden. Strukturierungen im Mikrometerbereich können vor allem durch additive Druckmethoden (3D-Druck, Inkjet-Druck) realisiert werden, welche zudem eine sehr hohe Variabilität in der Zielgeometrie bieten.<sup>[24,25]</sup> Für höher aufgelöste Strukturierungen bis in den Nanometerbereich werden lithographische Methoden (Photo-, Elektronenstrahlithographie) und Verfahren der Laserstrukturierung angewendet.<sup>[26,27]</sup>

Ein weiteres vielversprechendes Verfahren hinsichtlich hoher Produktionsdurchsätze und einem geringen Preisaufwand stellt die weiche Lithographie (*soft lithography*) dar.<sup>[28]</sup> Sie ermöglicht Drucke mit hoher Auflösung bis in den Nanometerbereich und zudem die Strukturierung von unebenen Oberflächen. Gerade im Hinblick auf die Entwicklung von flexiblen Bauteilen ist dies ein großer Vorteil.<sup>[29–31]</sup>

Aus diesem Grund soll im ersten Teil dieser Arbeit die Nanoprägelithographie als softlithographische Technik für die Herstellung strukturierter Kohlenstoffelektroden genutzt werden. Die gewählten Elektrodenstrukturen zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Auflösung im Sub-Mikrometer-Bereich aus und stellen damit die derzeit kleinsten literaturbekannten interdigitalen Kohlenstoffelektroden dar. Zielstellung dieser Arbeit ist zunächst die Entwicklung verschiedener flüssiger, druckbarer Kohlenstoffpräkursoren. Im Hinblick auf Nachhaltigkeit werden einfache und umweltfreundliche Komponenten, wie Saccharose, Harnstoff und Harze, als Vorläufer genutzt. Die erhaltenen Mikrostrukturen werden anschließend für die Anwendung in MSCs optimiert. Hierbei liegt der Fokus auf der Entwicklung eines passenden festen Elektrolyten und der Untersuchung von Geometrieinflüssen und Oberflächeneigenschaften auf die Leistungsfähigkeit der Mikro-Superkondensatoren.

Im Hinblick auf die Miniaturisierung ist oft die Größenbeschränkung des gesamten Bauteils limitierend für die erreichbare Leistung. Aus diesem Grund liegt der Fokus aktuell auch auf der Entwicklung multifunktionaler Bauteile, welche mehrere Funktionsbereiche umfassen und somit die Anzahl an benötigten Einzelbauteilen minimieren. Hierbei gibt es verschiedene Ansätze hinsichtlich der Entwicklung von elektrochromen Superkondensatoren und der Kombination von EDLCs mit Transistoreigenschaften.<sup>[32,33]</sup> So könnten auch MSC-Strukturen gleichzeitig als ionengesteuerte Transistoren fungieren. Weiterhin geht der Trend in Richtung intelligenter Systeme, welche beispielsweise biologische Prozesse nachahmen können. Gerade im Bereich der elektrolytbasierten MSCs besteht ein großes Potential, da der verwendete Elektrolyt auch durch körpereigene Flüssigkeiten ersetzt werden könnte und somit

in gezielten *drug delivery*- und Signaltransportvorgängen wirken kann.

Im zweiten Teil dieser Arbeit soll auf Basis dieser Entwicklungen ein schaltbarer Mikro-Superkondensator mit typischen Charakteristiken eines Feldeffekttransistors (FET) entwickelt werden. In diesem Sinn werden die Einflüsse verschiedener Kenngrößen untersucht und ein Zusammenhang von Schaltverhalten und Architektur soll gefunden werden. Nach erfolgreicher Umsetzung soll zusätzlich der Einfluss verschiedener Ionen und Materialien untersucht werden.

## 2 Theorie und Stand der Forschung

### 2.1 Superkondensatoren

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren (Superkondensator, *electrochemical double layer capacitor*, EDLC) stellen einen Überbegriff für überwiegend elektrostatische Energiespeichersysteme dar. Vor allem im Hinblick auf die Entwicklung umweltfreundlicher skalierbarer Energiespeicher erlangten sie in den letzten Jahren ein großes Interesse in Industrie und Forschung.<sup>[34]</sup> Dem Mechanismus der Energiespeicherung in Superkondensatoren liegt der des klassischen Kondensators zu Grunde. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an zwei parallel angeordneten Elektroden und dem damit einhergehenden Potentialunterschied kommt es zur Trennung von Ladungsträgern im zwischenliegenden Dielektrikum und somit zur Speicherung von Energie. Die Menge an gespeicherter Energie wird hierbei über die Kapazität charakterisiert. Diese wird durch die gespeicherte Ladungsmenge  $Q$  pro benötigter Spannungseinheit  $U$  definiert:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (1)$$

Die Kapazität wird außerdem von der polarisierten Elektrodenfläche ( $A$ ), dem Abstand beider Elektroden ( $D$ ) und den Eigenschaften des Dielektrikums ( $\epsilon_r$ ) bestimmt.<sup>[35]</sup>

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D} \quad (2)$$

Superkondensatoren unterscheiden sich von konventionellen Kondensatoren durch höhere Elektrodenoberflächen und dünnere Dielektrika (definiert durch die Doppelschicht). Sie können somit eine um mehrere Größenordnungen höhere Energiemenge speichern. Da die Speicherung auf rein elektrostatischen Mechanismen beruht, sind sehr kurze Lade- und Entladezeiten charakteristisch für Superkondensatoren, wodurch innerhalb weniger Sekunden sehr hohe Leistungsdichten ( $15 \text{ kW kg}^{-1}$ ) zur Verfügung gestellt werden können. Diese sind gegenüber klassischen Lithiumionenakkus also deutlich erhöht, wohingegen die erreichten Energiedichten ( $12 \text{ Wh kg}^{-1}$ )<sup>[36]</sup> geringer sind als bei Akkumulatoren mit Lithiumionentechnologie ( $250 \text{ Wh kg}^{-1}$ ).<sup>[37,38]</sup> Sie können so im Bereich der Anwendung die Lücke zwischen klassischen Kondensatoren und Batterien schließen. Da keine chemischen Reaktionen in den Systemen stattfinden, sind die Lade- und Entladevorgänge auch über mehrere Zyklen vollständig reversibel, sodass die EDLCs sehr lange Lebensdauern von mehr als 1.000.000 Zyklen erreichen und dabei nur geringfügige Veränderungen der Speichereigenschaften auftreten.<sup>[39]</sup> Lithiumionenakkus haben hingegen eine maximale

Lebensdauer von fünf bis zehn Jahren und überstehen etwa 1000 Zyklen.<sup>[39]</sup> Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren können zudem in einem weiten Temperaturbereich zwischen -40 °C und 70 °C eingesetzt werden.<sup>[40]</sup>

Mit ihrer Größenflexibilität können Superkondensatoren sowohl in großtechnischen Anwendungen bis 1.000 MW als auch in miniaturisierten Bauteilen mit Kapazitäten im Mikrowatt-Bereich genutzt werden, wodurch sie in verschiedensten technischen Anwendungsbereichen etabliert sind.<sup>[41]</sup> So werden sie beispielsweise als Zwischenspeicher in Generatoren (z.B. Windkraftanlagen) genutzt, um Stromschwankungen auszugleichen und Stromspitzen zu verhindern.<sup>[42]</sup> Das gleiche Prinzip wird auch bei der Stabilisierung von Stromnetzen genutzt.<sup>[43]</sup> Weiterhin finden Superkondensatoren bei der Rückgewinnung kinetischer Energie in Fahrzeugen Anwendung, indem sie beispielsweise Bremsenergie speichern und diese zurück in das System einspeisen.<sup>[44]</sup>

Elektrochemische Kondensatoren können entsprechend ihrer Energiespeichermechanismen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Zum einen gibt es die elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren, welche auf einer rein physikalischen Energiespeicherung basieren. Weiterhin gibt es Pseudokondensatoren, bei denen zusätzlich faradaysche Prozesse mitwirken. Beide Systeme werden zudem in Hybridsuperkondensatoren kombiniert.

### **2.1.1 Grundlagen der Energiespeicherung**

### **2.1.2 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren**

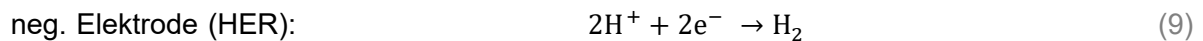
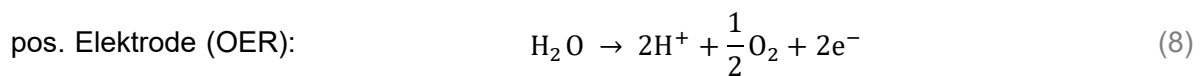
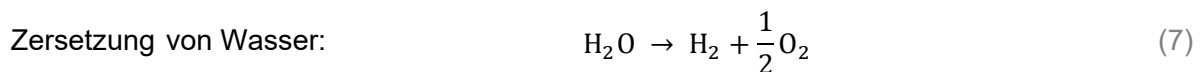
### **2.1.3 Elektrolyte in Superkondensatoren**

Einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften eines Superkondensators hat auch der verwendete Elektrolyt. Dieser sollte eine möglichst hohe Ionenleitfähigkeit aufweisen, da diese entsprechend Gleichung 6 die Leistung des Systems maßgeblich beeinflusst. Die Ionenleitfähigkeit ist unter anderem abhängig von der Ionenkonzentration. Möglichst große Konzentrationen sind vorteilhaft, da ein Ionenüberschuss gleichzeitig die vollständige Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht garantiert.<sup>[68]</sup> Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass mit steigender Ionenkonzentration die Wechselwirkungen der Ionen untereinander zunehmen, was zu einem Abfall der Ionenleitfähigkeit führt.<sup>[69]</sup> Weiterhin ist die Stabilität des Elektrolyten über einen hohen Spannungsbereich wichtig, um entsprechend Gleichung 5 eine hohe Energiedichte zu erhalten.

Die Elektrolyte, welche in klassischen Superkondensatoren verwendet werden, lassen sich je



nach Lösungsmittel in drei Gruppen einteilen: wässrige, organische Elektrolyte und ionische Flüssigkeiten. In wässrigen Elektrolyten werden anorganische Salze, Säuren oder Basen, gelöst in Wasser, genutzt. Hierbei dienen beispielsweise  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$  oder  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  als Leitsalze. Die wässrigen Elektrolyte zeichnen sich durch ihre hohe Ionenleitfähigkeit von bis zu  $1 \text{ S cm}^{-1}$  aus und können somit sehr hohe Leistungsdichten generieren. Nachteilig ist jedoch das begrenzte Spannungsfenster, welches durch die Zersetzung von Wasser auf 1,23 V limitiert ist. Hierbei kommt es an der negativen Elektrode zu Bildung von Wasserstoff (*hydrogen evolution reaction*, HER) und an der positiven Elektrode zur Bildung von Sauerstoff (*oxygen evolution reaction*, OER) (Gleichung 7 – 9). Je nach Elektrodenmaterial und pH-Wert können verschiedene Überspannungen das maximale Spannungsfenster zusätzlich verschieben.<sup>[70]</sup>



In den letzten Jahren wurden zudem so genannte Wasser-in-Salz-Elektrolyte entwickelt, welche Ionenkonzentrationen nahe der Sättigungskonzentration besitzen. Die Anzahl an freien Wassermolekülen ist hier sehr gering, da diese vorrangig zur Ausbildung von Solvathüllen benötigt werden. Aus diesem Grund sind die Zersetzungsreaktionen unterdrückt bzw. zu höheren Potentialen verschoben und der EDLC kann in einem größeren Spannungsbereich zyklisiert werden.<sup>[71,72]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Vergrößerung des Potentialbereiches und zur Generierung größerer Energiedichten besteht in der Nutzung organischer Elektrolyte. Diese sind in Spannungsbereichen bis maximal 2,8 V stabil. Die Stabilität des Elektrolyten wird auch hier durch den Wasseranteil im Lösungsmittel begrenzt. Mit sehr reinen, wasserfreien Lösungsmitteln können die größten Spannungsfenster erreicht werden. Bei diesen Elektrolyten werden organische Salze in organischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Propylencarbonat gelöst. Hierbei werden vorzugsweise quartäre Ammoniumsalze wie Tetraethylammonium-tetrafluoroborat ( $\text{TEA-BF}_4$ ) oder Triethylmethylammonium-tetrafluoroborat ( $\text{TEMA-BF}_4$ ) genutzt. Verglichen mit wässrigen Elektrolyten besitzen die organischen Elektrolyte eine verringerte ionische Leitfähigkeit ( $\sim 50 \text{ mS cm}^{-1}$ ) und erreichen dadurch geringere spezifische Kapazitäten.

Sowohl wässrige als auch organische Elektrolyte weisen aufgrund von Korrosions- und

Verdampfungseffekten einen Nachteil hinsichtlich der Langzeitstabilität und Sicherheit auf. Vor allem durch den Verzicht von Lösungsmitteln, kann der Sicherheitsaspekt verbessert werden. In diesem Sinne sind ionische Flüssigkeiten vorteilhaft, welche auf bei Raumtemperatur flüssigen Salzen (ionische Flüssigkeiten), wie beispielsweise quaternären Ammoniumsalzen (EMIM-BF<sub>4</sub>, BMIM-BF<sub>4</sub>), basieren. Sie können in einem sehr großen Spannungsbereich von 2,6 V bis zu 4,0 V angewendet werden.<sup>[73,74]</sup> Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich vor allem durch ihre sehr hohe Temperaturstabilität aus. Nachteilig sind diese Elektrolyten jedoch aufgrund ihrer hohen Viskosität und einer dadurch bedingten geringeren Ionenleitfähigkeit.<sup>[75]</sup> Alle Elektrolytarten zeigen verschiedene Vor- und Nachteile, sodass die Auswahl eines Elektrolyten passend zum jeweiligen Anwendungsbereich und entsprechend der verwendeten Elektrodenmaterialien individuell erfolgen sollte. Weitere vor allem großtechnische Anforderungen an die Elektrolyten, welche berücksichtigt werden müssen, sind zudem eine gute Verfügbarkeit bei möglichst geringen Anschaffungskosten und hoher Qualität.<sup>[53,76,77]</sup>

Für die Anwendungen in miniaturisierten Systemen stehen vor allem die Flexibilität, Prozessierbarkeit und Auslaufsicherheit im Vordergrund. Aus diesem Grund ist es attraktiv, die vorgestellten Elektrolytsysteme auf so genannte Gel-Elektrolyte zu übertragen. Für MSC sind vor allem Hydrogele etabliert, welche auf wässrigen Elektrolytsystemen basieren. Leitsalz (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH) und Lösungsmittel werden hierbei in eine Polymermatrix eingebettet. Verwendete Polymere sind beispielsweise Polyacrylsäure, Polyethylenoxid (PEO) oder Polyvinylalkohol (PVA), wobei letzteres vor allem für Mikro-Superkondensatoren weit verbreitet ist. Hierbei handelt es sich um ein protonenleitendes Polymer welches hohe Ionenleitfähigkeiten besitzt.

Zur Erklärung der Vorgänge der Protonenleitung in Polymeren gibt es drei verschiedene Ansätze. Der dominierende Mechanismus (*Grotthuss*-Mechanismus) basiert auf dem so genannten „Protonenhopping“. Hierbei werden die Protonen mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen über bindungsfähige Moleküle (z.B. H<sub>2</sub>O) und funktionelle Gruppen transportiert. Der zweite Mechanismus basiert auf Diffusion gebundener Protonen zum Beispiel als Hydroniumionen. Diese Bewegung wird durch Konzentrationsunterschiede gelenkt und durch zusätzliche H-Brücken an weitere Moleküle gehemmt. Sie benötigt höhere Aktivierungsenergien als der *Grotthuss*-Mechanismus und bedingt eine verringerte Protonenbeweglichkeit. Protonen können außerdem direkt über bewegliche Polymerstränge übertragen werden. Diese Vorgänge können nur in der amorphen Phase des Polymers bei Temperaturen über der Glasübergangstemperatur ablaufen. Durch eine starke Vibration der Polymerstränge können Diffusionswege zudem verkürzt werden, was die Übertragung beschleunigt.<sup>[78,79]</sup>

Auch organische Systeme können in Gel-Elektrolyten genutzt werden. Hierzu werden das

organische Salz oder die ionische Flüssigkeit und das Lösungsmittel in einer Polymermatrix, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat (PMMA), PEO oder Polyethylenglycol (PEG) eingebettet.<sup>[80,81]</sup>

#### 2.1.4 Pseudosuperkondensatoren

### 2.2 Multifunktionale, intelligente Energiespeicher

Superkondensatoren sind in vielen Anwendungsbereichen bereits etabliert. Im Hinblick auf Anwendungen im Bereich miniaturisierter Geräte und implantierbarer, biokompatibler Systeme liegt der Fokus zudem auf der Entwicklung komplexerer Superkondensatorarchitekturen und Multifunktionalität. Hinsichtlich einer räumlichen Größenbegrenzung dieser Bauteile ist die Kombination verschiedener Funktionen in einem Bauteil attraktiv.

#### 2.2.1 Elektrolytgesteuerte Transistoren

Zur Erklärung der multifunktionalen Bauteile ist zunächst eine Einführung zum grundlegenden Aufbau von Transistoren notwendig, da diese in den meisten elektronischen Systemen Anwendung finden. Ein Transistor ist ein elektrisches Halbleiterbauteil, welches zur Steuerung in elektronischen Schaltungen genutzt wird. Vor allem in Computer- und Mikroelektronik werden Transistoren als An/Aus-Schalter eingesetzt. Sie werden in bipolare Transistoren und unipolare Feldeffekttransistoren (FET) eingeteilt. Erstere finden vor allem bei der Verstärkung kleiner Ströme Anwendung. Der Ladungstransport in FET erfolgt zwischen der Source- (Quelle) und der Drain-Elektrode (Abfluss) über einen n- oder p-dotierten Halbleiterkanal. Als Halbleitermaterialien werden vorrangig Silizium oder Metalloxide (MOS-FET) genutzt aber auch organische Materialien (OFET) gewinnen immer mehr an Bedeutung. Der Ladungstransport zwischen Source und Drain wird durch das an der Gate-Elektrode induzierte elektrische Feld beeinflusst.<sup>[91]</sup> Durch Anlegen einer Gate-Spannung ( $U_{gs}$ ) wird der elektronenleitende Kanal höherohmisch und es bildet sich eine so genannte Sperrschicht aus. So kann der Stromfluss zwischen Source und Gate kontrolliert werden. In OFETs wird der Halbleiter zusätzlich von einer isolierenden Schicht von der Gate-Elektrode getrennt.

Charakteristisch für jeden Transistor können so genannte Steuerkennlinien gemessen werden (Abbildung 4). Hierbei wird der Strom zwischen Source und Drain in Abhängigkeit von dem am Gate anliegenden Bias-Potential aufgetragen. In Abbildung 4a ist eine Steuerkennlinie für einen selbstleitenden n-Kanal MOS-FET dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass mit Anlegen einer negativen Bias-Spannung ( $-U_{gs}$ ) nahezu kein Strom mehr zwischen Drain und Source

( $I_{ds}$ ) gemessen werden kann. Im Gegensatz dazu steigt die messbare Stromstärke mit Anlegen einer positiven Spannung und der leitende Kanal ist somit geöffnet. Entsprechende Beobachtungen können auch für Anregungskennlinien gemacht werden, bei welchen die am Drain gemessene Stromstärke ( $I_{ds}$ ) gegen die Spannung ( $U_{ds}$ ) aufgetragen wird.

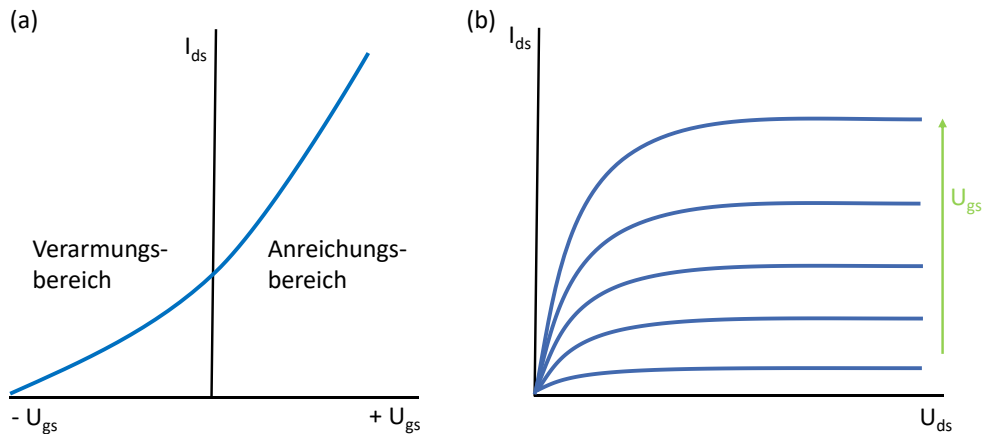


Abbildung 4: Beispielhafte Steuerkennlinie (a) und Anregungskennlinienfeld (b) eines n-Kanal-MOSFET.

Im Hinblick auf die Biokompatibilität und die Nutzung von ionisch gesteuerten Systemen eignen sich elektrolytgesteuerte Transistoren. Im Vergleich zu OFET unterscheiden sie sich im Aufbau (Abbildung 5). Anstatt eines klassischen isolierenden Dielektrikums wird ein flüssiger oder fester Elektrolyt eingesetzt. Der rein ionische Ladungstransport dieser Systeme ist verglichen mit Elektronentransport-basierten Systemen deutlich langsamer aufgrund der begrenzten Mobilität der Ionen. Gleichzeitig ermöglicht die Anwendung von ionischen Elektrolyten jedoch auch Informationstransporte oder gezielte *drug delivery*-Vorgänge. Eine entscheidende Charakteristik ionengesteuerter Transistoren ist die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Oberfläche der Gate-Elektrode und der Halbleiterschicht durch die Elektrolytionen. Die Ionen werden so aus der Lösung entfernt und die Leitfähigkeit im Elektrolyten sinkt, was dementsprechend analog einer sich ausbildenden Sperrschicht gesehen werden kann.

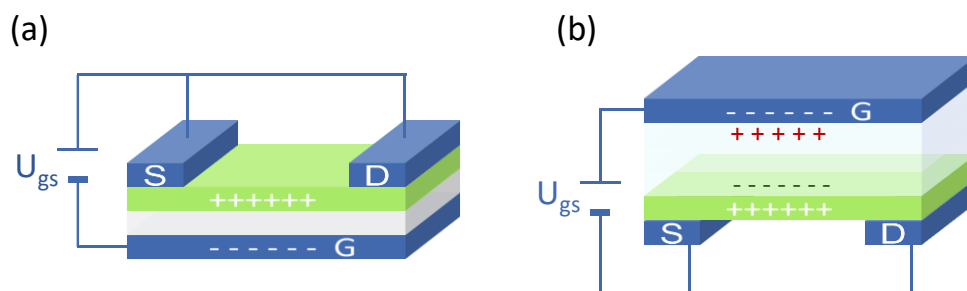


Abbildung 5: Schematischer Aufbau eines OFET (a) und elektrolytgesteuerter Transistor (b) mit den drei Elektroden Source (S), Drain (D) und Gate (G), der Halbleiterschicht (grün) und dem Dielektrikum bzw. dem Elektrolyten.

Mit diesen Systemen kann so eine deutlich höhere Gate-Kapazität erzielt werden als bei klassischen FETs, welche die Nutzung kleinerer Betriebsspannungen ermöglicht. Diese Eigenschaft begünstigt die Nutzung von Spannungen unter 1 V, was eine Kompatibilität mit wässrigen Systemen und somit auch mit einer biologischen Umgebung bedingt.<sup>[92]</sup> Weiterhin ermöglicht eine geringe Betriebsspannung auch einen niedrigeren Stromverbrauch, was in Mikrosystemen sehr vorteilhaft ist. Möglichst große Kapazitäten können analog zu Superkondensatoren unter Nutzung poröser Materialien als Gate-Elektroden erreicht werden. Hierbei sind poröse Kohlenstoffe oder Polymere etabliert.<sup>[93,94]</sup>

### 2.2.2 Multifunktionale Architekturen

In der Literatur werden bereits verschiedene Architekturen zur Multifunktionalität diskutiert. Grundlegende Ansätze für eine höhere Funktionalität von Superkondensatoren sind zum Beispiel die Einbringung von Dehnbarkeit und Flexibilität oder Regenerierbarkeit. Diese Systeme können so zum Beispiel als flexible Energiespeicher in digitalen Kleidungsstücken oder zur Aufbringung auf der Haut genutzt werden.<sup>[4,24,95]</sup> Weiterhin werden Superkondensatoren bereits mit zusätzlichen elektrochromen Eigenschaften ausgestattet, sodass sie ihre Farbe je nach Ladezustand wechseln.<sup>[32,96]</sup> *Chen et. al.* präsentierten außerdem einen Superkondensator mit optischer Sensitivität unter Nutzung von Graphen/CNT/PANI-Kompositelektroden. Die maximale Kapazität der EDLCs kann durch die Bestrahlung mit Licht verdoppelt werden. Gleichzeitig zeigen die Zellen eine hohe Flexibilität und Dehnbarkeit (Volumenänderung bis zu 240 %).<sup>[97]</sup>

Die möglichst einfache Integrierbarkeit der elektronischen Bauteile in biologische Systeme und ihre Interaktion miteinander erfordert den Übergang von elektronischen Systemen zu Ionentransport-basierten Bauteilen.<sup>[98]</sup> Diese sind zwar verglichen mit Elektronen-basierten Systemen in ihrer Übertragungsgeschwindigkeit limitiert, aber sie ermöglichen eine bessere biologische Kompatibilität ohne den zusätzlichen Gebrauch von Umwandlern. Durch die gezielte Abgabe bzw. Aufnahme von Ionen sind Superkondensatoren sehr leicht integrierbare ionengesteuerte Systeme. Weiterhin können auch ionische Dioden oder ionische Transistoren eingesetzt werden.<sup>[94]</sup>

Im Sinne der Multifunktionalität wäre damit eine Kombination ionengesteuerter Funktionen in einem Bauteil der nächste Schritt. Die hoch reversiblen Adsorptionsprozesse während der Energiespeicherung könnten so genutzt werden, dass neben den Speichereigenschaften gleichzeitig ein Schaltverhalten induziert wird. Weiterhin können über eine gezielte Auswahl komplexer Ionen auch biochemische Informationen übertragen werden, welche biologische und neuronale Prozesse steuern.

Eine weitere Idee zur Funktionalisierung von EDLCs wird in vorangegangenen Arbeiten von *En Zhang* gezeigt, bei welchen ein Superkondensator mit Diodeneigenschaften (*CAPode*) entwickelt wurde. Unidirektionelles Laden wird hierbei durch gezieltes Poren- und Elektrolytdesign erzeugt, wobei ein asymmetrischer Elektrodenaufbau mit zwei unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien genutzt wird. Das eine Elektrodenmaterial besitzt dabei sehr kleine Poren ( $< 0,9$  nm) wohingegen der zweite verwendete Kohlenstoff Porengrößen über 2 nm aufweist. Dieser Aufbau wird durch einen Elektrolyten mit sehr großen Kationen ergänzt, welche selektiv nur in den größeren Poren adsorbieren können. Damit kann der Superkondensator nur in einer Spannungsrichtung betrieben werden, sodass zudem das spezifische Verhalten einer Diode erzeugt wird.<sup>[99]</sup>

Wie bereits erwähnt, bilden elektrolytgesteuerte Transistoren eine gute Möglichkeit für die Integration kapazitiver Eigenschaften. In diesen Transistoren fungiert der Elektrolyt als Gate, sodass durch Anlegen einer Spannung an der Gate-Elektrode Ionen durch Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht adsorbiert werden können und sich somit die Leitfähigkeit des Elektrolyten ändert. Der einzige Nachteil gegenüber Elektronen-gesteuerten FETs liegt in limitierten Schaltraten, welche durch die langsameren Diffusionsprozesse der Ionen begrenzt werden.<sup>[100,101]</sup> *Sayago et. al.* kombinierte einen elektrolytgesteuerten Transistor mit einer kapazitiven Gate-Elektrode, welcher als *TransCap* bezeichnet wird. Grundsätzlich basiert der Transistor auf zwei Goldelektroden und dem leitfähigen Polymer Poly(3,4-ethylen-dioxythiophen)-polystyren-sulfonat (PEDOT:PSS) als Kanal. Als Gate-Elektrode wird ein aktivierter Kohlenstoff eingesetzt. Diese Kohlenstoffelektrode kann durch ihre hohe Oberfläche gleichzeitig als EDLC-Elektrode genutzt werden. Das leitfähige Polymer dient als Gegenelektrode und ist über eine ionische Flüssigkeit als Elektrolyt mit der Kohlenstoffelektrode verbunden. Wird der Transistor eingeschaltet, kommt es zur p-Dotierung des Polymers, wodurch es elektrisch leitend wird und ein Strom fließen kann. Gleichzeitig wird der Superkondensator durch Polarisierung beider Elektroden bei der angelegten Gate-Source-Spannung geladen. Mit Ausschalten des Transistors wird der Superkondensator entladen und die freiwerdende Energie kann anderen elektrischen Bauteilen zur Verfügung gestellt werden.<sup>[33,102]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein rein kohlenstoffbasierter Superkondensator mit Schalteigenschaften entwickelt werden. Hierzu wird eine weitere Kohlenstoffelektrode (Gate-Elektrode) integriert, welche bei Anlegen einer Gate-Spannung selektiv Ionen aus dem System entziehen kann (Abbildung 6). Die erreichbare Zellkapazität sollte in diesem Zusammenhang verringert werden. Durch gezieltes Elektroden-Design sollte die Gate-Elektrode im Vergleich deutlich größere Kapazität besitzen, um die Zellkapazität des Superkondensators auf null zu verringern und somit hohe Schaltraten ermöglichen.

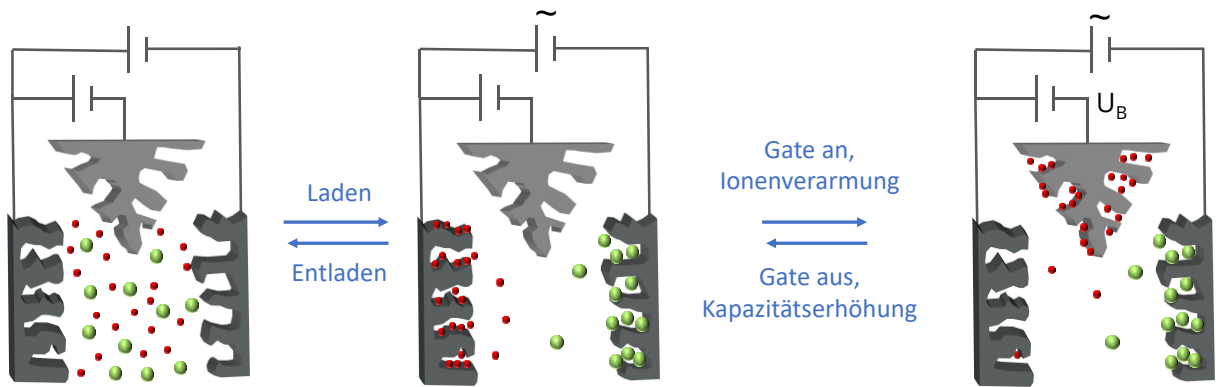


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines schaltbaren Superkondensators und dessen Schaltverhalten.

### 2.3 Poröse Kohlenstoffe

Eines der am häufigsten in Superkondensatoren verwendete Material ist Kohlenstoff. Er kommt in verschiedenen Allotropen vor, welche sich vor allem in der Bindungsart und der Hybridisierung (z.B. Graphit  $sp^2$ , Diamant  $sp^3$ ) und somit auch in den elektrochemischen Eigenschaften unterscheiden. Im Graphit sind die Kohlenstoffe  $sp^2$ -hybridisiert in Sechsringen als zweidimensionale Schichten angeordnet. Aufgrund der hohen Symmetrie und der  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen liegen die Elektronen delokalisiert mit einer hohen Beweglichkeit vor, was die Materialien zu guten elektrischen Leitern macht.<sup>[103]</sup> In porösen Kohlenstoffen finden sich verschiedene vor allem amorphe Formen. Diese können durch Temperaturbehandlung immer weiter graphitisiert werden, sodass sich vermehrt kristalline Bereiche ausbilden.

Die spezifische Oberfläche eines Materials wird durch seine Porosität bestimmt. Poren sind Hohlräume im Material, welche sich je nach Zugänglichkeit und Form charakterisieren lassen.<sup>[104]</sup> Poröse Materialien werden nach IUPAC entsprechend ihrer Porengröße in drei Materialklassen eingeteilt. Mikroporöse Stoffe besitzen die kleinsten Porendurchmesser von weniger als 2 nm.<sup>[105–108]</sup> Stoffe mit Porengrößen zwischen 2 nm und 50 nm werden den mesoporösen Materialien zugeordnet.<sup>[109–111]</sup> Bei Porengrößen über 50 nm wird von makroporösen Materialien gesprochen.<sup>[112–115]</sup> Je nach Morphologie der Poren kann außerdem z.B. in Flaschenhalsporen, Schlitzporen oder geschlossene Poren unterschieden werden (Abbildung 7). Es gibt verschiedene Verfahren, Porosität in Kohlenstoffe einzubringen, wobei in post-synthetische und *in situ*-Verfahren unterschieden werden kann.

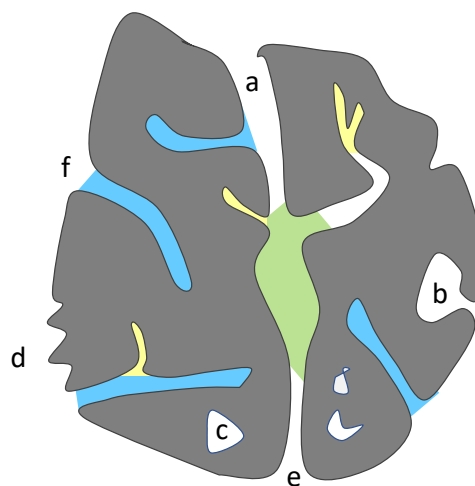


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines porösen Partikels mit unterschiedlichen Porenstrukturen: Makroporen (grün), Mesoporen (blau), Mikroporen (gelb), Transportpore (a), Flaschenhalspore (b), geschlossene innenliegende Pore (c), Oberflächenrauigkeit (d), trichterförmige Pore (e), Schlitzpore (f).



### 2.3.1 Aktivierung von Kohlenstoffmaterialien

### 2.3.2 Kohlenstoffe aus Templatverfahren

### 2.3.3 Heteroatomdotierte Kohlenstoffe

## 2.4 Miniaturisierung

Mit der steigenden Nachfrage an flexiblen, transportablen Geräten und der fortschreitenden Entwicklung intelligenter, implantierbarer Sensoren gewinnt die Miniaturisierung immer mehr an Bedeutung. Sie findet Anwendung im Kommunikationsbereich (Smartphones, Uhren, Kleidung), in der Biotechnologie und in der Medizintechnik, wie bei implantierbaren Sensoren.<sup>[12,23,144,145]</sup>

Mit der Größenverkleinerung sollen möglichst alle Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeiten oder hohe Sensitivitäten der Bauteile, erhalten bleiben. Hierzu gehören eine möglichst hohe Raumerfüllung mit sehr guter Flächenperformance und die Integrierbarkeit in andere Mikrosysteme. Die Herstellung von Mikrobauteilen für biotechnologische Anwendungen erfordert zudem eine zusätzliche Biokompatibilität und Langzeitstabilität bei einem niedrigen Energieverbrauch.<sup>[24,146,147]</sup>

Eine Miniaturisierung bedingt hierbei die gleichzeitige Skalierung aller Bauteile. Für ein autonomes Gerät werden also auch Generatoren, Energiespeicher, Sensoreinheiten, Kommunikationseinheiten und Displays im mikroskaligen Bereich benötigt.<sup>[9]</sup> In der Literatur sind verschiedene Ansätze und Methoden zur Herstellung dieser etabliert.<sup>[1,14,15]</sup> Der Übergang zum miniaturisierten Bauteil kann über mehrere Stufen erfolgen. Zum einen ist eine Größenskalierung in zweidimensionaler Ebene unter Nutzung von Dünnschichttechnologien möglich. Etablierte Dünnschichtverfahren sind hierbei zum Beispiel die *Layer-by-Layer*-Beschichtung, chemische und physikalische Gasphasenabscheidung (CVD, PVD) oder Sprühbeschichtungsverfahren.<sup>[148–151]</sup> Gerade im Bereich elektronischer Bauteile und Sensoren ist auch ein großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis wichtig, um vergleichbare Leistungen zu erbringen. Eine dreidimensionale Strukturierung ist in diesem Fall sinnvoll. Zur Realisierung wurden verschiedenste Strukturierungsmethoden für Oberflächen und Elektroden entwickelt.<sup>[152,153]</sup> Im Folgenden werden verschiedene lithographische Methoden und Verfahren zur additiven Fertigung vorgestellt.

### 2.4.1 Lithographische Methoden

## 2.4.2 Softlithographie

Eine Alternative für die herkömmlichen photolithographischen Methoden zur Herstellung strukturierter Oberflächen stellt die weiche Lithographie (*soft lithography*) dar. Das in den 1990er Jahren von *Whitesides et. al.* entwickelte Verfahren basiert auf Replikationstechniken und bietet die Möglichkeit, Strukturierungen mit einem hohen Durchsatz zu erzeugen.<sup>[159,160]</sup> Anders als bei den photolithographischen Methoden erfolgt die Strukturierung nicht unter Nutzung von Strahlung, sondern mittels elastischer, strukturierter Stempel. Durch die mehrfache Wiederverwendbarkeit der Stempel und den verringerten Geräteaufwand ist die Softlithographie im Vergleich zu den anderen Lithographiemethoden sehr kostengünstig anzuwenden. Zudem ermöglicht die Flexibilität des Stempels auch eine Strukturierung von gekrümmten und unebenen Flächen.<sup>[161]</sup>

Als Stempelmaterialien eignen sich Polymere wie Polydimethylsiloxan (PDMS), Poly-[(3-mercaptopropyl)-methylsiloxan] (PMMS) oder perfluorierte Polyether (PFPE).<sup>[162]</sup> Die Stempel werden durch Abformen eines, mittels photolithographischer Verfahren strukturierten, Siliziummasters hergestellt. Genutzt wird hierzu ein zunächst flüssiges Gemisch aus dem entsprechenden Oligomer mit Quervernetzer und Katalysator, welches durch Temperaturbehandlung aushärtet.<sup>[163]</sup> Die PDMS-Membran des Stempels besitzt nach dem Abtrennen vom Master dessen inverse Struktur. Am häufigsten wird PDMS als Stempelmaterial verwendet. Durch seine chemische Stabilität und eine geringe Oberflächenenergie können die meisten Materialien rückstandslos vom Stempel entfernt werden. Zudem verhindert die starke Hydrophobizität das Quellen des Materials in Gegenwart von Feuchtigkeit und einer Vielzahl organischer Lösungsmittel. PDMS ist weiterhin thermisch stabil bis zu 200 °C <sup>[163]</sup> und durchlässig für Licht mit Wellenlängen zwischen 800 und 300 nm.<sup>[31]</sup> Somit sind sowohl thermische Verfahren als auch eine UV-Behandlung des Präkursors zur Vernetzung und zur Entfernung des Lösungsmittels möglich.<sup>[30]</sup> Je nach Anwendung ist es möglich, entweder das gewünschte Material oder einen Präkursor direkt zu strukturieren oder zunächst eine strukturierte Maske zu erstellen. In diesem Sinne kann die Softlithographie sowohl für *Top-Down*-<sup>[164]</sup> als auch für *Bottom-Up*-Methoden<sup>[165]</sup> genutzt werden. Mit Hilfe der weichen Lithographie können Strukturen mit einer minimalen Auflösung bis 20 nm erzeugt werden. Hierzu wird PFPE als härteres Stempelmaterial genutzt, da dieses eine bessere Formstabilität besitzt. Mit PDMS als Stempelmaterial können Strukturen bis 100 nm gedruckt werden.<sup>[162]</sup> Die softlithographische Strukturierung kann je nach Aufbringungsweise der Tinte auf dem Stempel bzw. auf dem Substrat durch unterschiedliche Verfahrensweisen realisiert werden:

Der **Mikrokontaktdruck** (*micro-contact printing*,  $\mu$ -CP) beschreibt eine der ersten von *Whitesides et. al.* entwickelten Strukturierungsmethoden. Bei diesem Verfahren handelt es

sich um einen Transferprozess, bei welchem der Stempel zunächst mit der Tinte benetzt wird, um diese anschließend auf das Substrat zu übertragen (Abbildung 11a).<sup>[30,166]</sup> Als Ergebnis wird eine dem Stempel analoge Strukturierung erhalten. Die Höhe der Strukturierung ist hierbei von der Menge an übertragbarem Präkursor und der sich am Stempel ausbildenden Schichtdicke begrenzt.

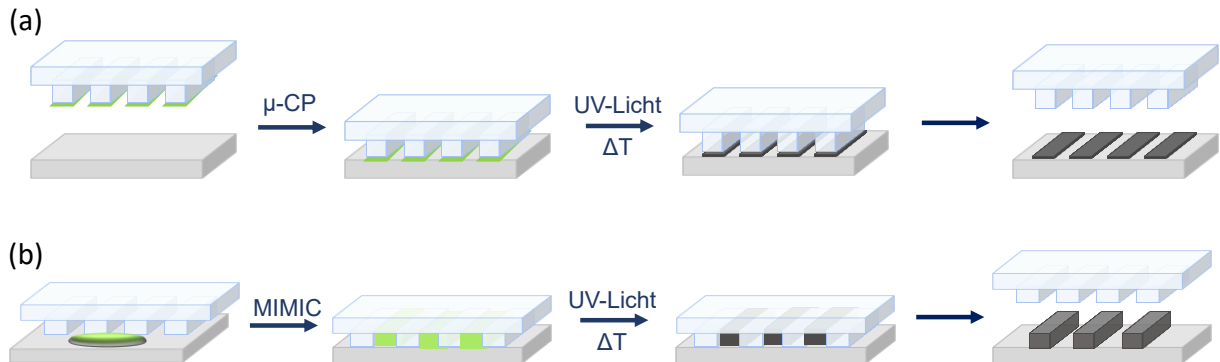


Abbildung 11: Mikrostrukturierung von Oberflächen über  $\mu$ -CP (a) und MIMIC (b).

Beim **Mikroformen in Kapillaren** (*micromolding in capillaries*, MIMIC) wird der Stempel zunächst auf das Substrat gepresst. Die Tinte kann im Anschluss durch Kapillarkräfte in die Zwischenräume gesogen werden (Abbildung 11b). Die entstandene Struktur entspricht dann der Replik des Stempels.<sup>[161,167,168]</sup> Die Linienhöhe wird hierbei vor allem durch die Konzentration des Präkursors und die Strukturtiefe des Stempels bestimmt. Insgesamt lassen sich mit dieser Methode höhere Linien erzeugen als mit dem  $\mu$ -CP-Prozess.

Die beiden genannten Techniken eignen sich nicht nur zur Strukturierung von Oberflächen, sondern auch zur Herstellung von Nanomaterialien. Hierzu wird das gedruckte Material anschließend vom Substrat abgetrennt, wodurch freistehende Nanopartikel oder Nanostäbchen entstehen.<sup>[169]</sup>

**Die Nanoprägelithographie** (*nanoimprint lithography*, NIL) ist ein Verfahren welches von *Chou et. al.* entwickelt wurde.<sup>[170]</sup> Anders als beim Mikrokontaktdruck wird der Stempel hierbei in eine vorher auf dem Substrat aufgebrachte Schicht gepresst (Abbildung 12). Die Beschichtung erfolgt mittels herkömmlicher Beschichtungsverfahren (z.B. Rotationsbeschichtung, Sprühbeschichtung oder CVD-Prozesse). Nach anschließender Temperaturbehandlung und Entfernung des Stempels bleibt die Replik des Stempels auf dem Substrat. Das Verfahren bietet den Vorteil, dass auch Strukturen mit Höhen im Mikrometerbereich erzeugt werden können. Die Nanoprägelithographie findet nicht nur in der weichen Lithographie Anwendung, da ebenfalls harte Stempelmaterialien wie  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiC}$  verwendet werden können. Durch die Variation der Schichtdicke, der Stempelhöhe und des angelegten Drucks kann reguliert werden, ob es nur zu einer oberflächlichen Strukturierung kommt oder

ob die Schicht vollständig strukturiert wird. Bei einer gewünschten vollständigen Verdrängung des Präkursors zwischen den Linien ist zu beachten, dass eventuell Rückstände zwischen der Struktur zurückbleiben. Je nach Anwendung kann zur Entfernung dieser Reste auch ein zusätzlicher Ätzschritt eingeführt werden.<sup>[29,31]</sup>

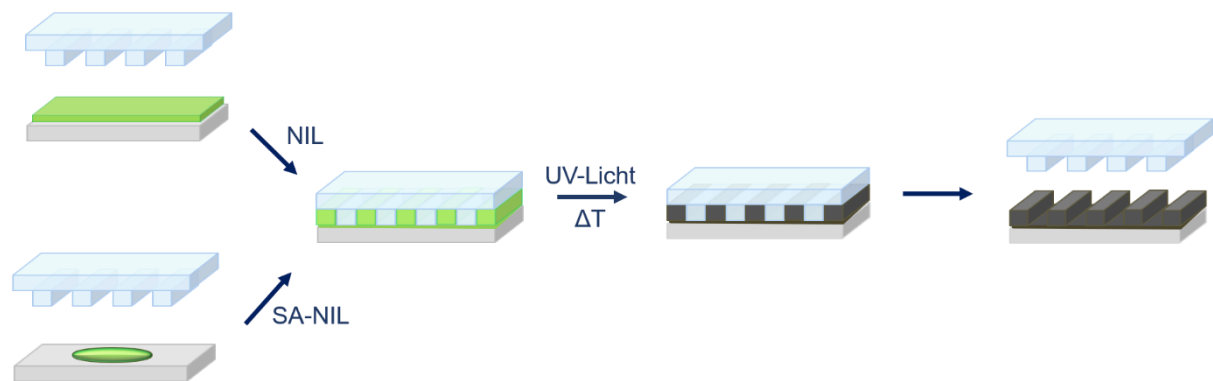


Abbildung 12: Herstellung von mikrostrukturierten Oberflächen über NIL und SA-NIL.

Durch die **lösungsmittelunterstützte Nanoprägelithographie** (*solvent assisted NIL*, SA-NIL) ist es auch möglich, den vorhergehenden Beschichtungsprozess zu umgehen und den Stempel direkt in einen Tropfen flüssiger Tinte zu pressen. Die Lösung wird durch den Druck des Stempels in die Zwischenräume verdrängt. Durch die anschließende Temperaturerhöhung kann das Lösungsmittel komplett aus dem Präkursor entfernt werden. Nach Druckende bleibt eine stabile Replikstruktur des Stempels zurück.<sup>[171]</sup>

### 2.4.3 Additive Druckmethoden

Die additive Fertigung erlangte vor allem in den letzten Jahren sehr große Aufmerksamkeit. Mit Hilfe von 3D-Drucktechniken lassen sich komplexe dreidimensionale Geometrien mit einer hohen Präzision und einem minimalen Materialverlust herstellen. Durch digitale Modellierung ist eine große geometrische Vielfalt möglich, was vor allem bei der Prototypenentwicklung in der Biotechnologie und Elektrotechnik Anwendung findet.<sup>[172]</sup> Die additive Fertigung kann je nach eingesetztem Material durch unterschiedliche Verfahren realisiert werden. Am weitesten verbreitet ist das Schmelzschichtungsverfahren (*fused deposition modeling*, FDM), bei welchem geschmolzene Polymerfilamente über einen Extruder schichtweise angeordnet werden, sodass eine dreidimensionale Struktur entsteht. Die Prozessierung von Pulvern erfolgt über selektives Lasersintern (*selective laser sintering*, SLS) oder Laserschmelzen (*selective laser melting*, SLM). Flüssigkeiten, Suspensionen oder Pasten können über Tintenstrahldruck (*inkjet-printing*) oder *Contour crafting* (CC) strukturiert werden. Das Material wird hierbei über Düsen oder Extruder auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend beispielsweise durch Temperaturerhöhung ausgehärtet.<sup>[25]</sup>

Zur Herstellung mikrostrukturierter Bauteile sind nicht alle genannten Techniken geeignet. Die Limitierung liegt hierbei vor allem in der Partikel- und Extrudergröße, welche entsprechend kleiner als die gewünschte Strukturauflösung sein muss. Sehr gut geeignet für die Mikrostrukturierung sind Inkjet-Verfahren, wie zum Beispiel das piezoelektrische Inkjet-Drucken. Mit Hilfe eines piezoelektrischen Kristalls können in der Extruderspitze Schwingungen erzeugt werden, welche zur mikroskopischen Tropfenbildung in der Tinte führen (Abbildung 13). Hiermit ist es möglich definierte Tropfengrößen zu erzeugen und damit eine gezielte Mikrostrukturierung zu erwarten.

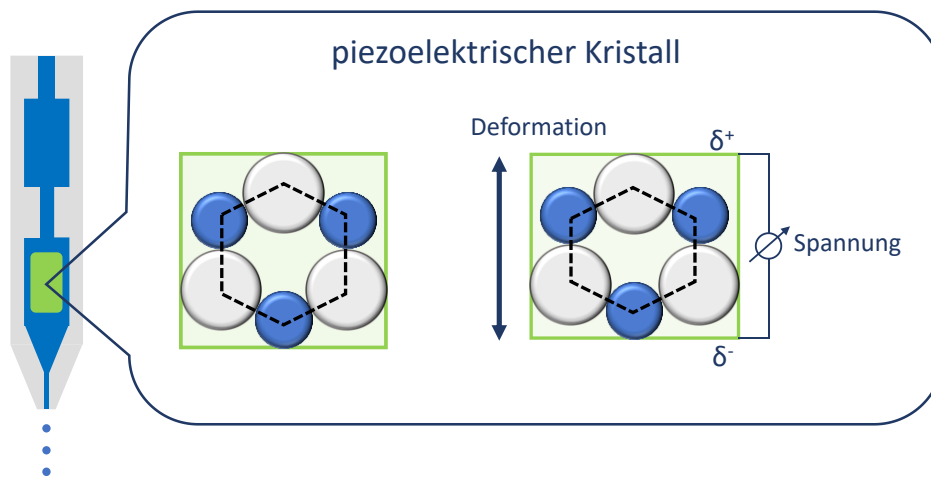


Abbildung 13: Aufbau einer Inkjet-Extruderspitze mit piezoelektrischem Kristall, sowie die schematische Erklärung des piezoelektrischen Effekts.

Genutzt wird hierbei der inverse piezoelektrische Effekt. Durch das Anlegen einer äußeren Spannung an einen piezoelektrischen Kristall, kommt es zu einer veränderten Anordnung von Ladungsschwerpunkten und damit zur Verformung des Kristallgitters, was eine äußere Schwingung hervorruft. Die Limitierung dieser Technik wird nicht nur durch die Tropfengröße und die damit verbundenen Tinteneigenschaften, sondern auch durch die vom Gerät vorgegebene Schrittweite bestimmt. Neben dem piezoelektrischen Drucken sind auch weitere elektrodynamische und elektrostatische Verfahren möglich, um Mikrostrukturen herzustellen.<sup>[26,173,174]</sup>

Auch das selektive Lasersintern kann für die Herstellung von Mikrostrukturierungen genutzt werden. Realisiert wird die Mikrometerauflösung hierbei über eine Optimierung der einzelnen Prozessschritte hinsichtlich einer höheren Auflösung des Lasers und einer definierten Submikrometer-Partikelbettabscheidung. Roy *et. al.* konnten unter Nutzung des  $\mu$ -SLS Metallstrukturen mit einer Auflösung unter 5  $\mu\text{m}$  erzeugen.<sup>[175,176]</sup>

#### 2.4.4 Mikro-Superkondensatoren

Kommerzielle Superkondensatoren sind meist in gerollter oder gestapelter Form aufgebaut. Um eine Miniaturisierung zu erreichen, muss eine Verkleinerung des Gesamtvolumens der Zelle erfolgen. Die erste Stufe in Richtung miniaturisierter Superkondensatoren bilden Dünnschichtzellen. In diesem Fall kann der gestapelte Aufbau beibehalten werden, wobei die einzelnen Komponenten als Dünnschichtmaterialien verarbeitet werden. In der Literatur werden zum Beispiel CDC-Materialien als Dünnschichtelektroden eingesetzt.<sup>[177–179]</sup> Weiterhin werden auch CNTs oder Graphit als Elektrodenmaterialien verwendet.<sup>[180,181]</sup> Um gleichzeitig eine gute Flexibilität und Auslaufsicherheit zu gewährleisten, werden zudem vor allem feste Elektrolyte (Gel-Elektrolyte) genutzt.

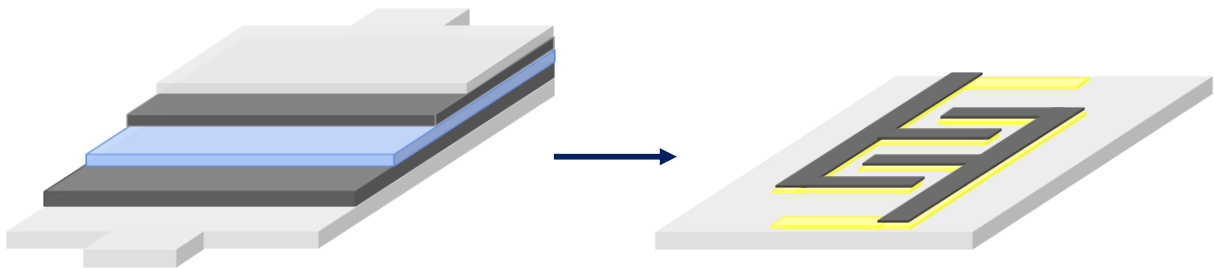


Abbildung 14: Geometrien für Mikro-Superkondensatoren: gestapelter Dünnschichtaufbau (links) und interdigitale zweidimensionale Struktur (rechts).

Die Anforderungen an den möglichst kleinen zweidimensionalen Schichtaufbau limitieren die Größe der Systeme und damit auch die erreichbare Kapazität, welche durch die limitierte Menge an aktivem Elektrodenmaterial begrenzt ist. Um die Performance von Mikro-Superkondensatoren weiter zu erhöhen, wird von der Schichtstruktur zu einer flacheren zweidimensionalen Elektrodenanordnung übergegangen und beide Elektroden werden in einer Ebene miteinander kombiniert (Abbildung 14). Eine sogenannte interdigitale Strukturierung, bei welcher beide Elektroden kammartig ineinandergreifend angeordnet sind, bietet zahlreiche Vorteile. Durch die feste Elektrodengeometrie kann auf einen zusätzlichen Separator verzichtet werden und die Elektroden lassen sich mit einem minimalen Abstand zueinander anordnen. Dadurch können die Diffusionswege deutlich verkürzt und Diffusionslimitierungen minimiert werden. Die fingerartige Struktur erhöht zusätzlich die Elektrodenfläche und die Zugänglichkeit des Elektrodenmaterials, was sich ebenfalls positiv auf den Ionentransport und die Kapazität auswirkt.<sup>[10,182]</sup> Durch selektives Ätzen hergestellte interdigitale Kohlenstoffelektroden basierend auf CDC-Materialien wurden erstmals von *Chmiola et. al.* präsentiert.<sup>[183]</sup> Im Zuge dessen wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung strukturierter Elektroden, wie beispielsweise Siebdruckverfahren<sup>[184]</sup> oder Ätzverfahren<sup>[185–187]</sup>, entwickelt. Weiterhin können Kohlenstoffe auch elektrochemisch auf vorgefertigte Gold-Interdigitalelektroden abgeschieden werden. Zur Abscheidung werden

verschiedenste Kohlenstoffnanopartikel genutzt.<sup>[188,189]</sup>

Auch additive Fertigungsmethoden kommen bei der Herstellung strukturierter Kohlenstoffelektroden zum Einsatz. Ähnlich dem SLS wird ein Laser-unterstütztes Verfahren genutzt, um beispielsweise Graphenoxid (GO) selektiv zu reduziertem Graphenoxid (rGO) umzuwandeln.<sup>[102,190]</sup> Analog hierzu werden auch Polyimidschichten (PI) selektiv zu Kohlenstoff umgesetzt, um interdigitale Elektroden auf dem PI-Substrat zu erzeugen.<sup>[27]</sup> Im Inkjet-Druck kommen vor allem Kohlenstoffsuspensionen zur Anwendung, welche in beliebiger Geometrie gedruckt werden können. Bei dieser Methode bietet sich ein breites Spektrum nutzbarer Materialien, wobei die Voraussetzung für die Anwendbarkeit lediglich in der Bildung stabiler Suspensionen liegt.<sup>[191–193]</sup> Nachteile dieser Methode finden sich in der Verwendung zusätzlicher Additive, wie Bindemitteln und Stabilisatoren, welche für ein homogenes Druckergebnis sorgen. Weiterhin limitiert die Partikelgröße in den Suspensionen die minimale Liniengröße.

Neben der interdigitalen Strukturierung gibt es weitere Möglichkeiten zur Leistungsoptimierung von Mikrosuperkondensatoren. Hierbei wird von einer zweidimensionalen in eine dreidimensionale Struktur übergegangen.<sup>[22]</sup> Dies wird durch eine zusätzliche Strukturierung der Kohlenstoffelektroden realisiert. Es ist beispielsweise möglich, vertikal ausgerichtete CNTs als Elektrodenmaterialien zu verwenden, woraus eine erneute Oberflächenvergrößerung und bessere Diffusionseigenschaften resultieren.<sup>[194]</sup>

In einem weiteren Geometrieansatz ist der MSC nicht an ein Substrat gebunden, sondern liegt in Form von Drähten oder Fasern vor. Als Elektrodenmaterialien werden hierbei Kohlenstofffasern angewendet. Eine solche Faser dient dabei als Elektrode und wird mit einem Gel-Elektrolyt beschichtet. Anschließend wird diese Elektrode mit einer zweiten Elektrode umwickelt. Diese MSCs können in Kleidungsstücke mit elektronischen Sensoren integriert werden.<sup>[195,196]</sup>

Neben den vorgestellten Kohlenstoffelektroden sind auch andere Elektrodenmaterialien für die unterschiedlichen Strukturierungsmethoden etabliert worden. Hierzu zählen beispielsweise MXenes<sup>[197,198]</sup>, leitfähige Polymere<sup>[199,200]</sup> oder Metalloxide.<sup>[86]</sup>

Die gezeigten Mikrosuperkondensatoren liegen meist in einem Größenbereich von 100 – 500  $\mu\text{m}$ . In der dargelegten Arbeit sollen verschiedene Verfahren genutzt werden, um noch höher aufgelöste Strukturen (bis zu 250 nm) zu erzeugen. Die Verfahren basieren dabei auf der Verwendung flüssiger Kohlenstoffpräkursoren, welche ohne den zusätzlichen Einsatz von Bindemitteln auskommen. Die Strukturierung dieser Präkursoren erfolgt zum einen durch additive Fertigung mittels piezoelektrischen Inkjet-Druckes und weiterhin durch die Nanoprägelithographie im sub-Mikrometerbereich. Durch die direkte Strukturierung der Präkursorlösung können in einem Pyrolyseschritt fertige Kohlenstoffelektroden erzeugt werden. Im Vergleich zu den bekannten Methoden können somit zusätzliche Beschichtungs-

oder Suspensionsschritte, sowie eine nachträgliche Strukturierung umgangen werden. Mit Hilfe eines Hydrogel-Elektrolyten sollen im Anschluss stabile *quasi-solid-state* MSCs hergestellt werden.



## 2.5 Elektrochemische Charakterisierung von Superkondensatoren

Zur Einordnung und Bewertung elektrochemischer Energiespeicher ist die elektrochemische Charakterisierung unabdingbar. Neben der Ermittlung spezifischer Kenngrößen wie Leistungsdichten und Energiespeicherkapazitäten können auch Informationen zu ablaufenden Elektrodenreaktionen und kinetischen Vorgängen erhalten werden.<sup>[37]</sup>

Für elektrochemische Messungen wird ein Potential zwischen einer Arbeitselektrode und einer Gegenelektrode angelegt. Messungen können an Vollzellen und an einzelnen Kondensatorelektroden (mit unspezifischer Gegenelektrode) in zwei verschiedenen Konfigurationen durchgeführt werden: Zum einen gibt es den Zwei-Elektroden-Aufbau, bei welchem keine zusätzliche Referenzelektrode (RE) angeschlossen wird (Abbildung 15). Die Messung der Zellspannung erfolgt zwischen der Arbeits- (*working electrode*, WE) und der Gegenelektrode (*counter electrode*, CE). In diesem Aufbau ist es nicht möglich, absolute Potentiale zu ermitteln, es können nur Potentialdifferenzen gemessen werden. Für eine genaue Bestimmung des Zellpotentials ist es notwendig im Drei-Elektroden-Aufbau zu arbeiten. Hierbei wird eine Referenzelektrode angeschlossen, welche die Spannung zur Arbeitselektrode genau bestimmt.<sup>[37]</sup>

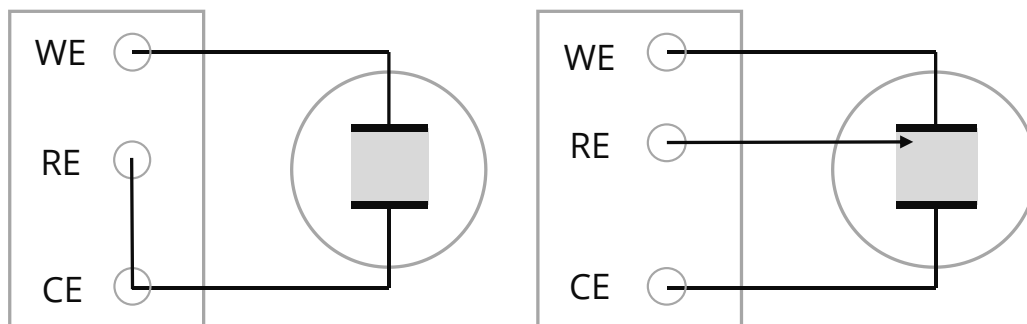


Abbildung 15: Messaufbau in einem Zwei-Elektrodenaufbau (links) und einem Drei-Elektrodenaufbau (rechts).

Die elektrochemische Charakterisierung basiert grundlegend auf zwei verschiedenen Messabläufen: Einerseits kann potentiometrisch die korrespondierende Stromantwort gegenüber einer festgelegten Spannungsänderung aufgezeichnet werden oder es wird im inversen galvanostatischen Modus die Spannung gegenüber einem festgelegten Strom gemessen. Elektrochemische Messungen werden statisch oder dynamisch durchgeführt.

### 2.5.1 Dynamische Analysemethoden

### 2.5.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

### 3 Experimentelle Daten

#### 3.1 Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
Aceton	VWR	99 %
Acetonitril	VWR	99,9 %
Chloroform	Fisher Chemical	99,98 %
Dimethylformamid	Applichem	>99,9 %
EMIMBF <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	>99,9 %
Ethanol	VWR	99 %
Glyoxylsäure	Alfa Aesar	97 %
Harnstoff	Grüssing GmbH	99,50 %
Kohlenstofflack	Henkel AG	-
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Merck	> 99 %
Phloroglucinol	Merck	99 %
Pluronic F127	Sigma Aldrich	
Polyacrylnitril	Polyscience, Inc.	-
Polydimethylsiloxan, Sylgard 184	Dow Chemicals	-
Polymethylmethacrylat	-	-
Polypropylenseparator	Celgard	-
Polyvinylalkohol	Merck	-
Propylencarbonat		
Saccharose	AppliChem	> 99 %
Schwefelsäure	VWR	95 %
Silberleitlack	Ferro GmbH	-
TPABF <sub>4</sub>	Sigma Aldrich	> 99 %
Wasserstoffperoxid	Acros organics	35 %

## 3.2 Präkursorsynthese

### 3.2.1 Saccharose-Präkursor

Zur Herstellung des Präkursors wird zunächst eine Mischung aus 0,15 g (1,53 mmol) Schwefelsäure und 1,24 mL (77,5 mmol) destilliertem Wasser hergestellt. Unter Rühren werden anschließend 1,5 g (4,38 mmol) Saccharose schrittweise zugegeben und im Ultraschallbad behandelt, bis eine klare farblose Lösung entsteht. Zur Verringerung der Viskosität für die NIL werden zusätzlich 0,76 ml (16,5 mmol) Ethanol zugegeben. Zur Homogenisierung erfolgt eine weitere fünfminütige Behandlung im Ultraschallbad.

#### N-Dotierung

Als Stickstoffquelle werden zusätzlich 0,05 g (0,83 mmol) Harnstoff zu der Präkursorlösung gegeben und ebenfalls im Ultraschallbad gelöst.

#### Präkursor für Inkjet-Druck

Für die Nutzung im 3D-Druck wird eine geringere Präkursorkonzentration genutzt. Hierzu werden 0,15 g (1,53 mmol) Schwefelsäure in 4,94 mL destillierten Wasser gelöst. Im Anschluss erfolgt die Zugabe von 1,5 g (4,38 mmol) Saccharose und 1,26 mL Ethanol.

### 3.2.2 Resol-basierter Präkursor

Die Vorläufer werden unter Verwendung von 82 mg (0,65 mmol) Phloroglucinol und 61 mg (0,82 mmol) Glyoxylsäure, gelöst in 1 mL Ethanol, synthetisiert. Im Weichtemplatverfahren werden zusätzlich 161 mg (oder 97 mg für IDE250/1) Pluronic F127 zugesetzt und im Ultraschallbad gelöst.

Die Selbstanordnung der Tenside im Templat-basierten Präkursor kann auf zwei Wegen erfolgen. Bei der Härtung über UV-EISA werden der flüssige Präkursor bzw. prozessierte Schichten unter UV-Einstrahlung (*UV-Box, Hoehnle*, ca. 20 mW cm<sup>-1</sup>) für 20 Minuten bei Raumtemperatur polymerisiert. Im herkömmlichen EISA-Prozess werden die Präkursoren zunächst für 6 Stunden an Luft und anschließend weitere 12 Stunden bei 80 °C zur vollständigen Vernetzung gelagert.

### 3.2.3 PAN-Polymerpräkursor

Als Präkursor wird eine 7 Gew.%ige Lösung von Polyacrylnitril in Dimethylformamid (DMF) genutzt. Hierzu werden 0,07 g PAN ( $150.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) in 0,93 g DMF bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ultraschallbad gelöst.

### Einbettung von Polystyrol-Hohlkugeln

Das PAN kann auch als Polymermatrix für den Druck von Polystyrol-Hohlkugeln genutzt werden. Hierzu werden 53 mg PS-Kugeln in 1,0 g DMF gelöst. Zusätzlich werden 0,05 g PAN zugegeben und im Ultraschallbad so lange behandelt, bis eine homogene und stabile Suspension entsteht.

### 3.3 Substratvorbereitung

Entsprechend der weiteren Verarbeitung werden Boro-Aluminium-Silikatglas (*Corning, Delta Technologies*) mit einer Größe von  $25 \times 25 \times 1,1 \text{ mm}$  oder  $25 \times 15 \times 1,1 \text{ mm}$  verwendet. Die Oberfläche der Substrate wird zunächst für mindestens 20 Minuten in Peroxomonoschwefelsäure (konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (V:V 3:1)) aktiviert. Anschließend erfolgt die Reinigung mit Reinstwasser und Ethanol. Teilweise wird eine zusätzliche Oberflächenaktivierung mittels eines kalten Argonplasmas (*KINPEN Plasmafinger, Neoplas Tools*) vorgenommen. Das Substrat wird hierbei schrittweise abgerastert. Der Argonstrom wird konstant auf einen Fluss zwischen  $4,4$  und  $4,8 \text{ L min}^{-1}$  eingestellt.

### 3.4 Kompakte Schichten mittels Rotationsbeschichtung

Kompakte Schichten werden mittels Rotationsbeschichtung (*Spin 150, ATP GmbH*) hergestellt. Je nach gewünschter Schichtdicke werden jeweils 40 bis  $80 \mu\text{L}$  der Präkursorlösung auf das aktivierte Substrat aufgebracht und leicht verteilt. Bei der anschließenden Rotation wird eine homogene Schicht ausgebildet. Die Beschichtungsparameter Rotationszeit, Beschleunigung und Rotationsgeschwindigkeit werden ebenfalls je nach Viskosität und gewünschter Schichtdicke eingestellt (Tabelle 3). Die Rotationsgeschwindigkeiten liegen zwischen  $2000$  und  $5000 \text{ min}^{-1}$ , während die Rotationszeit hierbei jeweils 30 bis 60 s beträgt. Die benetzten Substrate werden anschließend bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  für 10 Minuten getrocknet.

Tabelle 3: Übersicht über Bedingungen zur Rotationsbeschichtungen je nach Schichtdicke.

gewünschte Schichtdicke	Geschwindigkeit / $\text{min}^{-1}$	Beschleunigung / $\text{min}^{-1}\text{s}^{-1}$	Zeit / s	Probenvolumen / $\mu\text{L}$
> 2 $\mu\text{m}$	2000	1000	30	60 - 80
> 1 $\mu\text{m}$	2000	1000	30	40 - 60
< 1 $\mu\text{m}$	5000	3000	60	40

### 3.5 Nanoprägelithographie

#### 3.5.1 $\mu$ -Kontakt Drucker

Die Strukturierung der Präkursoren erfolgt unter Nutzung eines  *$\mu$ -contact printer 3.0* der Firma GeSiM mittels Nanoprägelithographie. Hierbei werden elastische Stempel aus PDMS verwendet, welche an einem Druckkopf mit flexiblem Trägerarm befestigt werden. Bei Druckbeginn wird der Trägerarm samt Stempel auf das Substrat gefahren. Durch Anlegen eines Druckes  $P_1$  wird die PDMS-Membran des Stempels beim Herabfahren nach außen gewölbt und auf das Substrat gedrückt (Abbildung 21). Neben dem Membrandruck können auch die Temperatur des Heiztisches, die Dauer des Druckprozesses und das Kontaktlevel variiert werden. Das Kontaktlevel bestimmt hierbei die Höhe, auf welche der Trägerarm beim Druckvorgang heruntergefahren wird, sodass der Abstand zwischen Stempel und Substrat verändert werden kann.

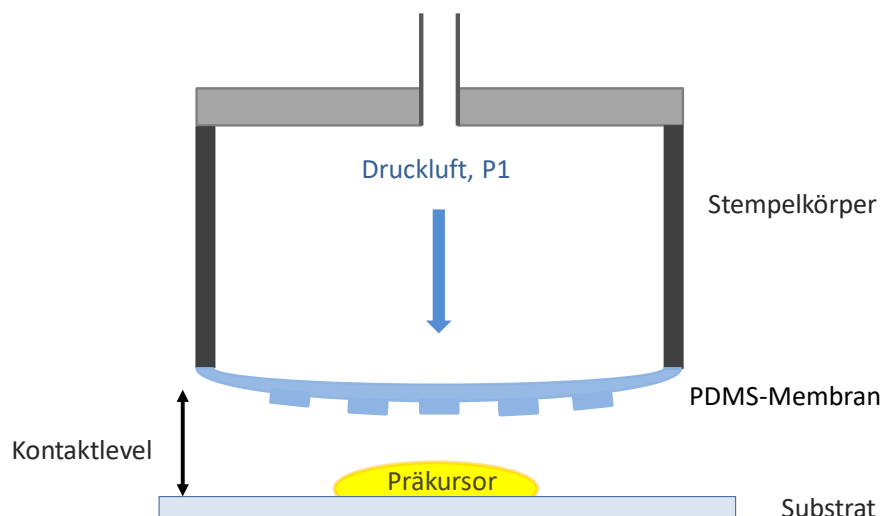


Abbildung 21: Schematischer Aufbau des Druckkopfes inklusive des Stempels mit strukturierter PDMS-Membran.

### 3.5.2 PDMS-Stempel

Für den Druck werden flexible PDMS-Membranen verwendet, welche aus der Synthesemischung *Sylgard 184* (*Dow Corning*) hergestellt werden.<sup>[163]</sup> Das Zweikomponentensystem bestehend aus einem Methylhydrosiloxan-Oligomer und einem vinylfunktionalisierten, platinhaltigen Vernetzer, wird im Massenverhältnis von 9:1 gemischt. Aus dem PDMS-Vorläufer kann anschließend die Stempelmembran geformt werden. Hierzu wird ein aus Polycarbonat bestehender Stempelkörper auf dem gewünschten Siliziummaster befestigt. Ein Abstandshalter zwischen Stempelkörper und Master bestimmt die Dicke der entstehenden PDMS-Membran. Die Polymerisation des Vorläufers erfolgt bei 80 °C für 60 Minuten. Anschließend kann der fertige Stempel rückstandslos vom Master entfernt werden. Dieser besitzt die negative Struktur des Masters.

### 3.5.3 Interdigitalstrukturen

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei Interdigitalstrukturen mit unterschiedlichen Geometrien getestet. Grundlegend basieren alle Strukturen auf zwei unabhängigen interdigitalen Blöcken, welche weiterhin jeweils in 12 Segmente unterteilt sind. Die einzelnen Segmente sind in die eigentliche kammartige Interdigitalstruktur gegliedert, wobei jeweils 200 Elektrodenfinger in einer Reihe angeordnet sind. Alle interdigitalen Blöcke sind parallelgeschaltet und über Kontaktierungslinien miteinander verbunden. Variiert wird jeweils die Linienbreite zwischen 250 und 500 nm und der Linienabstand zwischen 1 und 10 µm.

Der Druck der Interdigitalstrukturen erfolgt auf den entsprechenden gereinigten Substraten. Diese werden auf der kalten Heizplatte des µ-Kontakt-Druckers über Vakuum fixiert. Anschließend werden jeweils 2 µL des Präkursors als Tropfen auf dem Substrat aufgebracht. Mit Beginn des Druckvorganges wird der Stempel in den Präkursortropfen gepresst, sodass die Vorläuferverbindung in die Zwischenräume der Stempelstruktur gedrückt wird. Die Starttemperatur darf hierbei nicht mehr als 80 °C betragen. Erst mit Druckbeginn wird auch die Prozesstemperatur eingestellt, um ein vorzeitiges Aushärten des Präkursors zu vermeiden. Je nach Präkursor wird zusätzlich eine UV-Behandlung vorgenommen. Die Druckzeit variiert je nach Lösungsmittel und Präkursorsystem.

Die optimierten Druckbedingungen sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Tabelle 4: Optimierte Druckbedingungen für die verschiedenen Präkursorssysteme.

Präkursor	Saccharose	Green Resol	templatiertes Resol	PAN
Druckzeit / s	900	900	1800	900
Temperatur / °C	120	120	80	100
UV-Behandlung	-	-	✓	-

Um ein Verlaufen der Strukturen nach dem Druck zu vermeiden, werden diese anschließend bei 100 °C im Trockenschrank gelagert. Mit einem Stempel können mehrere Drucke durchgeführt werden. Um eventuelle Verunreinigungen durch Präkursorreste zu entfernen, werden die Stempel mit Wasser und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend bei 80 °C getrocknet.

### 3.6 Piezoelektrischer Inkjet-Druck

Die Optimierung der Druckparameter und Geometrien erfolgte durch Yannik Bräuniger im Rahmen seiner Masterarbeit.<sup>[208]</sup> Der Inkjet-Druck wird an einem *BioScaffolder 3.2 (GeSiM mbH)* mit dem verdünnten Saccharose-Präkursor durchgeführt. Bei dem piezoelektrischen Inkjet-Druck werden Tropfen im  $\mu\text{L}$ -Bereich der Präkursorlösung durch Nutzung des inversen piezoelektrischen Effekts hergestellt. Durch gezielte Vibrationen des Piezokristalls und die Variation der Frequenz kann die Tropfengröße hierbei definiert werden. Mit Hilfe einer Stroboskopkamera sind die einzelnen Tropfen erkennbar, sodass eine Parameteroptimierung hinsichtlich einer möglichst geringen Tropfenstreuung und Homogenität möglich ist. Die Tropfen werden dementsprechend bei einer optimierten Frequenz von 150 Hz und einer Pulsbreite von 90  $\mu\text{s}$  bei einer Spannung von 55 V erzeugt.

Die gedruckten Interdigitalstrukturen sind hierbei aus drei ineinandergreifenden Elektrodenblöcken mit jeweils 23 Linien aufgebaut. Die verwendeten Substrate werden vor dem Druck auf 120 °C vorgewärmt und die tatsächliche Drucktemperatur beträgt dann 80 °C. Folgende Druckparameter werden verwendet, wobei die vorgegebene Interdigitalstruktur in mit zwei übereinanderliegenden Lagen gedruckt wird:

Tabelle 5: Druckparameter für Inkjet-Druck.

Parameter	Wert
Geschwindigkeit	8 mm s <sup>-1</sup>
Extruderhöhe	1 mm
theoretische Linienbreite	100 µm
theoretische Tropfengröße	1 µm
Punktabstand	100 µm
Schichthöhe	10 µm

### 3.7 Pyrolyse der Präkursoren

Standardisiert werden alle Kohlenstoffe bei 900 °C unter Argon-Atmosphäre mit einer Aufheizrate von 150 K h<sup>-1</sup> pyrolysiert. Hierbei werden sowohl Schichten und Strukturen als auch Referenzpulver analog für zwei Stunden behandelt. Weiterhin werden auch Versuche mit Temperaturreihen zwischen 600 und 1000 °C durchgeführt.

### 3.8 Mikro-Superkondensatoren

#### 3.8.1 Gel-Elektrolyte

##### PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gel-Elektrolyt

Zur Herstellung des Elektrolyten werden zunächst 0,5 g PVA in 7 ml entionisiertem Wasser unter starkem Rühren bei 90 °C gelöst. Im Anschluss werden ebenfalls unter Rühren 0,5 g (5,1 mmol) konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tropfenweise zugegeben. Die Trocknung des Elektrolyten erfolgt bei 35 °C (PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-1,0).

Während der Präkursoroptimierung werden außerdem Elektrolyte mit abweichenden Schwefelsäurekonzentrationen und anderen Leitadditiven hergestellt:



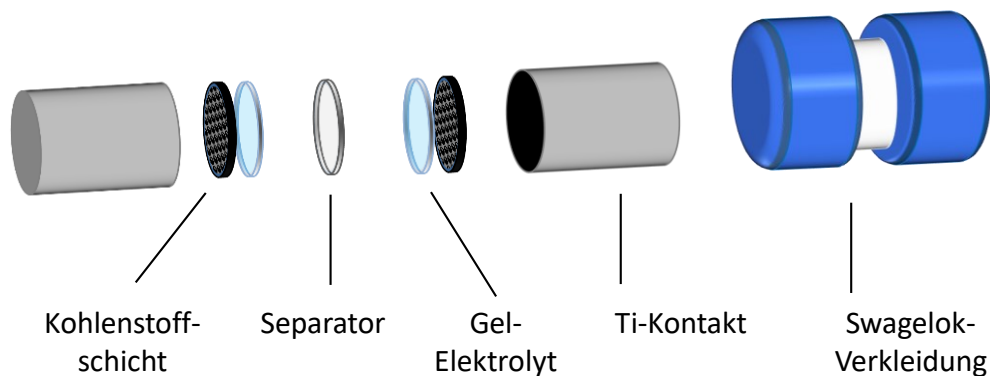
Tabelle 6: Zusammensetzung der verschiedenen Hydrogel-Elektrolyte.

Elektrolyt	m (Leitadditiv) / g	n(Leitadditiv) / mmol	m(Leitadditiv)/m(PVA)
PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,6	0,3	3,1	0,6
PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -0,8	0,4	4,1	0,8
PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1,0	0,5	5,1	1,0
PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -1,2	0,6	6,1	1,2
PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,5	5,1	1,0
PVA/KOH	0,5	8,9	1,0

### 3.8.2 EDLCs aus kompakten Kohlenstoffschichten

Pyrolysierte Schichten mit Schichtdicken über 2  $\mu\text{m}$  lassen sich sehr leicht von dem Substrat ablösen, indem sie in Aceton eingelegt werden. Die mit Lösungsmittel getränkten Schichten werden im Anschluss auf einer 70 °C heißen Platte getrocknet. Es entstehen freistehende, stabile Schichten.

Die Schichten werden auf einen runden Titanstempel ( $\varnothing$  12 mm) mit Hilfe eines Kohlenstofflackes aufgebracht und erneut bei 70 °C getrocknet. Für den EDLC müssen je zwei dieser Stempel präpariert werden. Zur Entfernung von Wasser aus den Poren werden die präparierten Elektroden bei 100 °C unter Vakuum für zwei Stunden aktiviert. Im Anschluss erfolgt auch noch eine Aktivierung mit Argon-Plasma, um die Hydrophilie des Materials zu erhöhen und eine bessere Benetzbarkeit durch den Elektrolyten zu ermöglichen. Der flüssige PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrolyt wird auf beide Elektroden aufgebracht und kurz getrocknet. Anschließend können die beiden Elektroden, getrennt durch einen Polypropylenseparator (*Celgard 2500*), in einer *Swagelok*-Zelle assembliert werden (Abbildung 22). Der Separator besitzt hierbei eine Schichtdicke von 25  $\mu\text{m}$  bei einer Porengröße von 64 nm.

Abbildung 22: Aufbau des Dünnschicht-EDLCs im *Swagelok*-Aufbau.

### 3.8.3 Mikro-EDLCs aus Kohlenstoff-Interdigitalstrukturen

Die pyrolysierten NIL-gedruckten Mikrostrukturen werden zunächst von überschüssigen Kohlenstoffresten um die Elektroden befreit. Anschließend wird der interdigitale Bereich abgeklebt, sodass nur die Stromabnehmer frei sind. An den unmaskierten Stellen wird ein Chrom- und Goldkontakt aufgedampft. Dies erfolgt mittels physikalischer Gasphasenabscheidung in einer Hochvakuum-Bedampfungsanlage (*B30, Malz & Schmidt*). Mit einer Bedampfungsrate von  $15 - 20 \text{ kÅ s}^{-1}$  werden eine ca.  $10 - 15 \text{ nm}$  dicke Chromschicht und anschließend eine etwa  $100 \text{ nm}$  dicke Goldschicht aufgedampft.

Im Anschluss wird eine PMMA-Lösung in Aceton als Ring um die Interdigitalstruktur aufgebracht, um zum einen die Goldkontakte gegen den Elektrolyten zu isolieren und weiterhin ein Reservoir für den Elektrolyten zu schaffen (Abbildung 23). Das Aceton verdampft in wenigen Minuten an Luft, sodass die Elektroden im Anschluss unter Vakuum für 30 Minuten aktiviert werden können. Weiterhin erfolgt eine Aktivierung mittels Argonplasma für eine bessere Benetzbarkeit. Abschließend werden  $10 \text{ µL}$  des Gel-Elektrolyten aufgebracht und bei  $35 \text{ °C}$  getrocknet. Mit den Interdigitalstrukturen aus dem Inkjet-Druck wird analog verfahren.

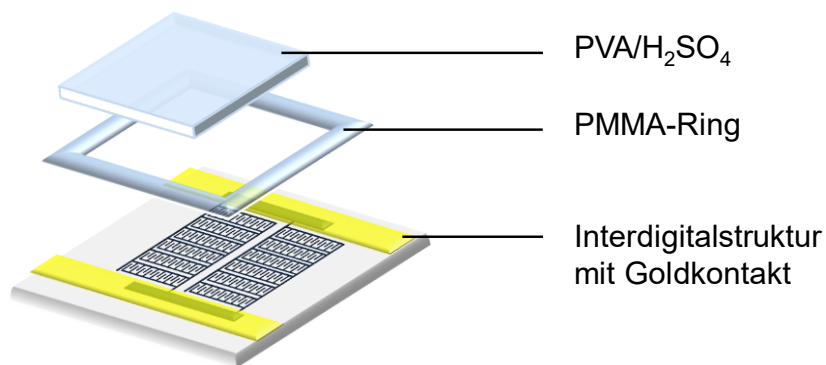


Abbildung 23: Prozessierung der Mikro-Elektroden durch Aufbringung der Goldelektroden, der PMMA-Isolierung und des Gel-Elektrolyten.

### 3.8.4 Schaltbarer EDLC mit 3-Elektroden-Aufbau

Für die schaltbaren Superkondensatoren werden die 3D-gedruckten Interdigitalelektroden auf Basis des Saccharosepräkursors genutzt. Diese werden zunächst mit Silberleitlack kontaktiert und im Anschluss mit *Kapton*-Folie abgeklebt. Die *Kapton*-Folie (Dicke:  $0,5 \text{ mm}$ ) bildet ein Reservoir für den Elektrolyten und sorgt gleichzeitig für die räumliche Trennung der Interdigitalelektroden von der dritten Elektrode (Abbildung 24). Diese dritte Elektrode wird aus einer kompakten Kohlenstoffschicht ( $25 \times 12,5 \text{ mm}$ ) aus Saccharose geschaffen. Hierzu wird die Devicefläche von  $7 \times 5 \text{ mm}$  abgeklebt und die außenliegende Schicht mit Silberleitlack kontaktiert. Sowohl die Interdigitalelektrode als auch die Schichtelektrode werden mittels Argon-Plasma aktiviert und anschließend werden schrittweise  $70 \text{ µL}$  des Elektrolyten auf

beiden Elektroden verteilt. Nach vollständiger Aufbringung des Elektrolyten wird die Schicht mit der Interdigitalelektrode assembliert und der Elektrolyt bei 35 °C getrocknet.

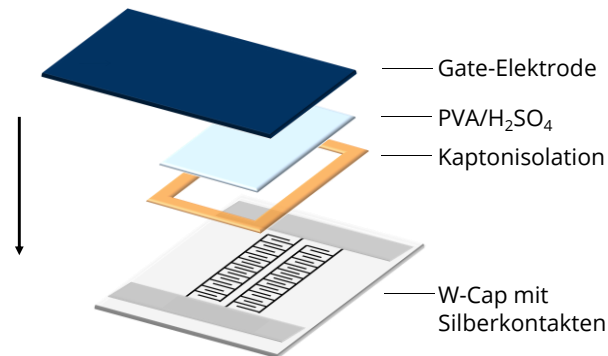


Abbildung 24: Prozessierung des 3D-gedruckten Elektroden: Aufbringung des Silberleitlacks, Abgrenzung mit *Kapton*-Folie, Aufbringung des Elektrolyten und Applikation der dritten Schichtelektrode.

Weitere Versuche werden auch mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt gemacht. Hierbei wird verdünnte Schwefelsäure mit einer Konzentration von 1, 10 und 100 mM genutzt. Die benötigte Elektrolytmenge beträgt hierbei 30  $\mu$ L. Um ein Auslaufen der Schwefelsäure zu vermeiden, wird zusätzlich ein Glasfaserseparator eingebracht, welcher den Elektrolyten aufnimmt. Zwischen die Gate-Elektrode und den *Kapton*-Ring wird zusätzlich Teflonband aufgebracht, welches die Zelle abdichtet.

### 3.9 Charakterisierungsmethoden

#### 3.9.1 Materialcharakterisierung

##### Physisorption

Die Oberflächencharakterisierung wurde mit Hilfe von Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die Messungen wurden an den Geräten „*Quadratorb*“ und „*Autosorb 1C*“ (*Quantachrome*) angefertigt. Stickstoffsorption wurde hierbei bei 77 K durchgeführt. Tiefdruckmessungen wurden mit Argon durchgeführt. Vor der Messung wurden alle Proben bei 150 °C für 12 h im Vakuum aktiviert. Die spezifischen Oberflächen wurden über die *Multi-Point-BET-Methode* bestimmt. Porenradienverteilungen wurden mit Hilfe von DFT-Berechnungen ermittelt. Genutzt wurde hierzu ein QSDFT-Kernel für Schlitzporen bzw. für schlitzförmige zylindrische und sphärische Poren.

### **Raman-Spektroskopie**

Die Raman-Spektren wurden mit einem *RENISHAW inVia Qontor* Raman-Mikroskop mit 50x Objekt (NA = 0,50; 8,2 mm freier Arbeitsabstand) erhalten. Die Wellenlänge für die Messung betrug 532 nm mit 1 bis 5 % Laserleistung, abhängig von der Probe. Die Belichtungszeit betrug 10 s, 3 Akkumulationen wurden gesammelt. Weitere Messungen wurden an einem *DXR Smartraman* von *Thermo Fischer* mit der gleichen Laserwellenlänge aufgenommen. Hierbei wurden 500 Scans mit einer Belichtungszeit von 5 s durchgeführt.

### **Transmissionselektronenmikroskopie**

Zur weiteren Charakterisierung von Pulverproben wurden ebenfalls TEM-Messungen an einem *JEM 1400plus Mikroskop* durchgeführt. Die Pulverproben wurden hierbei auf ein Kupfernetz mit zusätzlicher Kohlenstoffbeschichtung aufgebracht.

### **Kleinwinkelröntgenstreuung**

SAXS-Messungen zur Untersuchung geordneter Porensysteme wurden an einem *Bruker Nanostar* Diffraktometer durchgeführt. Genutzt wurde hierbei Cu K $\alpha$ 1-Strahlung (0,15405 nm).

### **Elementaranalyse C,H,N,S**

Die Stickstoffgehalte in den dotierten Kohlenstoffproben wurden an einem *vario Micro cube* von *Elementary* über Dreifachbestimmung durch Philipp Lange ermittelt.

## **3.9.2 Charakterisierung der Mikrostrukturen und Schichten**

### **Rasterelektronenmikroskopie**

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen wurden an dem Gerät *DSM-982 Gemini* der Firma *Zeiss* von Susanne Goldberg durchgeführt. Für die Messung wurden die Proben auf einem Stahlträger aufgebracht und zur Erhöhung der Leitfähigkeit zusätzlich mit einem Gold/Palladium-*Target* gesputtert und mit Kupferband kontaktiert. Die Messungen wurden mit einer Spannung von 6 kV durchgeführt. Weitere Messungen wurden an einem *Hitachi SU8010 Scanning Electron Microscope* bei 1 – 2 kV von Friedrich Schwotzer durchgeführt.

### **Rasterkraftmikroskopie**

Als weiteres bildgebendes Verfahren wurde die Rasterkraftmikroskopie genutzt, welche zusätzlich Informationen zur Höhenskalierung der Mikrostrukturen liefert. AFM-Messungen wurden dementsprechend zur Bestimmung von Höhenprofilen von Mikrostrukturen und der

Ermittlung von Schichtdicken genutzt. Die Messungen wurden an einem *Dimension 3000 (Digital Instruments)* im *Tapping-Mode* durchgeführt. Hierbei werden Messbereiche zwischen 20 und 40  $\mu\text{m}$  bei Geschwindigkeiten von 10 bis 20  $\mu\text{m/s}$  abgerastert. Die Resonanzfrequenz der Spitze lag hierbei bei ca. 160 Hz und einer Messkraft von etwa 1,2 V.

### Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem *BMS3* Mikroskop von *Breukhoven* angefertigt. Hierbei wurden die folgenden Vergrößerungen genutzt: 100x, 200x, 500x und 800x. Digitale Bilder wurden über eine *UCMOS*-Kamera von *Breukhoven* aufgenommen.

### 3.9.3 Elektrochemische Charakterisierung

#### Vier-Punkt-Widerstandsmessung

Mit Hilfe der Vier-Punkt-Messmethode wurden die Schichtwiderstände der hergestellten Kohlenstoffschichten bestimmt. Dies erfolgte an einem *2401 Source Meter* von *Keithley*. Anschließend erfolgte die Berechnung der spezifischen Widerstände in Bezug auf die jeweiligen Schichtdicken.

#### EDLC-Charakterisierung

Alle Superkondensatoren wurden im Zwei-Elektrodenaufbau an einem *VMP3-Potentiostat (BioLogic)* charakterisiert. Mikro-Superkondensatoren wurden hierbei über einen *Low-Current-Port* angeschlossen, um Ströme bis 1 nA aufzulösen. Je nach Stabilität des Elektrolyten wurde der Spannungsbereich zwischen -0,5 V und 1,0 V festgelegt. CV-Messungen wurden hierbei mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 5 und 100  $\text{mV s}^{-1}$  durchgeführt. Für GCD-Messungen wurden Stromdichten zwischen 0,6 und 11  $\mu\text{A cm}^{-2}$  angelegt. Impedanzmessungen wurden in einem Frequenzbereich zwischen 5 mHz und 100 kHz mit einer Grundspannung von 0 V gemessen. Zusätzlich wurden Selbstentladungsversuche durchgeführt, indem der MSC bei einer konstanten Spannung von 1,0 V für 30 min geladen wurde, um anschließend die Selbstentladung im offenen Stromkreis aufzuzeichnen. Für Langzeitmessungen wurden GCD-Messungen für 5.000 – 10.000 Zyklen durchgeführt.

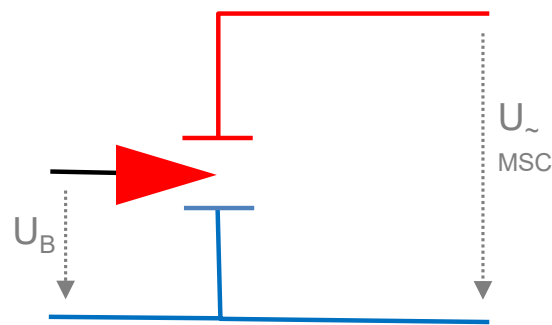


Abbildung 25: Schaltbild zum Messaufbau im *CE-to-Ground*-Aufbau zur Charakterisierung der schaltbaren Superkondensatoren.

Die schaltbaren Superkondensatoren wurden im *CE-to-Ground*-Aufbau gemessen (Abbildung 25). Hierbei kann eine Zählelektrode mit mehreren Arbeitselektroden kombiniert werden. Die Arbeitselektrode wurde in diesem Fall an eine Elektrode des W-Caps angeschlossen. Die beiden anderen Elektroden fungierten als Zählelektroden. Die Zyklisierung des W-Caps wurde zwischen 0 und 0,5 V durchgeführt. An der Gate-Elektrode wurde stets ein konstantes Bias-Potential zwischen -1,2 und + 1,2 V angelegt.

## 4 Auswertung

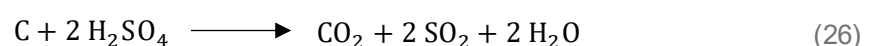
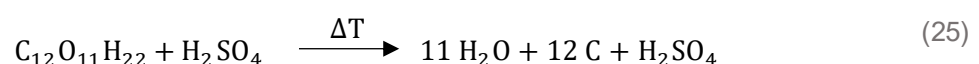
In dieser Arbeit wurden verschiedene flüssige Kohlenstoffpräkursoren entwickelt, welche im Anschluss auch in der Nanoprägelithographie und dem piezoelektrischen Inkjet-Druck angewendet werden sollen.

Für die nasschemischen Prozessierungsmethoden müssen die Präkursoren verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Zunächst ist ein flüssiger Vorläufer mit einstellbarer Viskosität und einem ausreichend hohen Kohlenstoffanteil notwendig. Weiterhin sollte der Präkursor unter moderaten Bedingungen härtbar sein, um die verschiedenen Drucktechniken mit einem möglichst hohen Durchsatz nutzen zu können und so stabile Strukturen zu generieren. Der Vorläufer selbst muss nach dem Druckprozess auch eine hohe Formstabilität aufweisen. Hierbei können während des Druckes induzierte Vernetzungsreaktionen genutzt werden, um den Präkursor zu polymerisieren oder zu gelieren. Die Voraussetzungen der Härtbarkeit und Druckbarkeit bestimmen auch die Auswahl des Lösungsmittels. Dieses sollte möglichst leicht verdampfbar sein ( $T < 100\text{ °C}$ ) und gleichzeitig jedoch nicht mit dem Stempelmaterial oder anderen Gerätekomponenten wechselwirken. Die Anforderungen an das resultierende Kohlenstoffmaterial entsprechen den bereits diskutierten Anforderungen an Elektrodenmaterialien für Superkondensatoren, wie eine gute elektrische Leitfähigkeit und hohe spezifische Oberflächen. Hierbei gilt es herauszufinden, ob die Eigenschaften, welche für das Bulkmaterial bekannt sind, auch auf die mikrostrukturierten Kohlenstoffe übertragen werden können. Es wird auch der Einfluss von Heteroatomdotierung und porengenerierenden Templaten untersucht. Im Folgenden werden drei verschiedene Präkursorsysteme und deren Anwendung in der Nanoprägelithographie vorgestellt.

### 4.1 Mikro-Superkondensatoren auf Basis Saccharose-abgeleiteter Kohlenstoffe

#### 4.1.1 Präkursorcharakterisierung

Saccharose ist durch ihre hohe Verfügbarkeit und Biokompatibilität ein weit verbreitetes Vorläufermaterial zur Herstellung aktivierter Kohlenstoffe.<sup>[209–211]</sup> Die Umsetzung zu Kohlenstoff erfolgt säurekatalysiert mit Hilfe von Schwefelsäure in wässriger Lösung (Gleichung 25).<sup>[212]</sup>



Die Säure ermöglicht zudem eine erhöhte Löslichkeit der Saccharose und damit eine höhere nutzbare Konzentration. Der große Anteil an Sauerstoffatomen in der Saccharose und die Zersetzung der Schwefelsäure induzieren die Entstehung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  während der Pyrolyse (Gleichung 26), welche die Ausbildung von Mikroporen hervorrufen. Das Vorhandensein einer mikroporösen Struktur zeigt sich in den  $\text{N}_2$ -Physisorptionsmessungen durch die Ausbildung einer Typ-I Isotherme (Abbildung 26). Diese ist durch eine starke Volumenaufnahme bei kleinen Relativdrücken ( $< 0,2$ ) und der anschließenden Ausbildung eines Plateaus zu erkennen, welches die Ausbildung einer Monolage des Adsorptivs an der Oberfläche kennzeichnet. Mikroporen sind mit einer Monolage bereits komplett gefüllt, sodass sich ein dauerhaftes Plateau einstellt und keine weitere Adsorption stattfindet.<sup>[213]</sup> In der Porenradienverteilung sind Mikroporen im Bereich zwischen 0,5 nm und 1,2 nm zu erkennen. Der Mikroporenanteil liegt damit bei 95,3 %. Für den Saccharose-abgeleiteten Kohlenstoff ergibt sich eine spezifische Oberfläche von  $735 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

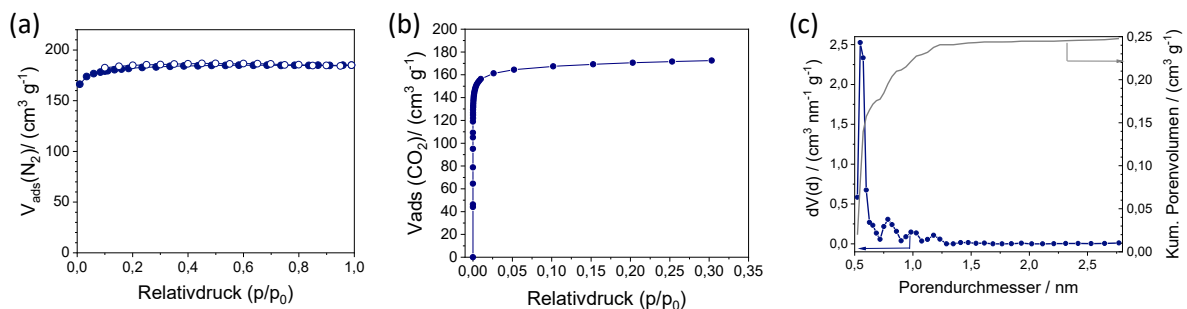


Abbildung 26:  $\text{N}_2$ -Physisorptionsisothermen bei 77 K und  $\text{CO}_2$ -Tiefdruckmessung bei 273 K (a,b) und die zugehörige Porenradienverteilung (c).

Über die Vierpunktmessung an Dünnschichten wird ein spezifischer Widerstand von  $110 \mu\Omega \text{ m}$  bei einer Schichtdicke von etwa  $2 \mu\text{m}$  ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 h) ermittelt. Dieser Wert liegt, wie erwartet noch deutlich über den spezifischen Widerständen von Graphit mit  $2,5 - 5,0 \mu\Omega \text{ m}$  (*ab*-Richtung,  $3,0 \text{ m}\Omega \text{ m}$  in *c*-Richtung) ist aber vergleichbar mit anderen aktivierten Kohlenstoffen.<sup>[75,103]</sup>

#### 4.1.2 N-dotierte Saccharose-abgeleitete Kohlenstoffe

#### 4.1.3 Präkursoroptimierung in der Nanoprägelithographie

Für den erfolgreichen Druck von interdigitalen Elektroden mit Hilfe der SA-NIL müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden. Da die zwei gegensätzlichen Elektroden jeweils als interdigitale Finger ineinandergreifen, sollten die gedruckten Linien vollständig voneinander getrennt sein. Es dürfen keine Präkursorreste zwischen den Linien vorliegen, welche



Kurzschlüsse verursachen könnten. Dies setzt voraus, dass der Präkursor vollständig in die Zwischenräume des Stempels oder nach außen verdrängt wird und nicht vorzeitig aushärtet und so eine kompakte Schicht bildet. Dies kann über eine möglichst niedrige Starttemperatur bei Druckbeginn und die Viskosität der Tinte beeinflusst werden. Für eine vollständige Verdrängung und einen geringen Materialverlust wird für die Drucke ein Volumen von etwa 2  $\mu\text{L}$  verwendet. Weiterhin sollte die resultierende Linienhöhe ausreichend groß sein, um die Wahrscheinlichkeit von Unterbrechungen und Rissen zu vermeiden und gute elektrische Leitfähigkeiten zu generieren. Die Linienhöhe kann hierbei über die Konzentration des Präkursors und die Druckeinstellungen, wie dem Stempel-Substrat-Abstand, optimiert werden. Die verwendete Drucktemperatur richtet sich nach dem Lösungsmittel und eventuellen Vernetzungstemperaturen. Für den Saccharose-basierten Präkursor wird Wasser als Lösungsmittel verwendet. Damit ergibt sich eine optimale Drucktemperatur von 120 °C zur vollständigen Entfernung. Bei dieser Temperatur kommt es zudem bereits zur säurekatalysierten Zersetzung der Saccharose, wodurch die Formstabilität weiterhin erhöht wird. Für wässrige Systeme hat auch die Luftfeuchtigkeit einen großen Einfluss. Bei relativen Feuchten über 40 % ist die Stabilität der Struktur nach Druckende nicht gewährleistet, da der Präkursor sehr hygroskopisch ist. Bei einer Luftfeuchtigkeit unter 20 % wird das Stempelmaterial vom Präkursor angegriffen und ist nicht stabil. Die optimale Luftfeuchtigkeit liegt damit zwischen 20 und 40 %. Die Strukturen werden nach dem Druck bis zur Pyrolyse bei 120 °C trocken gelagert.

Die Druckzeit wird durch die Temperatur und die Verdampfung des Lösungsmittels bestimmt. In diesem Fall ist eine Druckzeit von 15 Minuten ausreichend. Diese vergleichsweise kurze Zeit ist sehr vorteilhaft für einen hohen Durchsatz der Elektrodenherstellung.

Um später den Einfluss der Geometrie der Interdigitalstrukturen auf die elektrochemischen Eigenschaften untersuchen zu können, werden drei verschiedene Strukturen hergestellt und charakterisiert. Sie unterscheiden sich in der Linienbreite und dem Linienabstand:

Tabelle 7: Liniengrößen der verwendeten Interdigitalstrukturen.

Bezeichnung	Linienbreite / nm	Linienabstand / $\mu\text{m}$
500/10	500	10
500/1	500	1
250/1	250	1

Die Struktur 500/10 zeigt eine sehr gute Druckbarkeit (Abbildung 28). Durch die großen

Linienabstände lassen sich vollständig abgetrennte und gleichmäßige Linien drucken. Nach dem NIL-Prozess bei 120 °C besitzen die Strukturen eine durchschnittliche Linienhöhe von 200 nm. Die ursprüngliche Strukturtiefe des Stempels liegt bei 500 nm. Aufgrund zu schwacher Kapillarkräfte und der Verdampfung des Lösungsmittels wird diese Höhe jedoch nicht erreicht. Die leicht abgerundete Linienform lässt auf ein Verlaufen des Präkursors nach Druckende schließen, da dieser durch seine starke Hydrophilie sehr leicht Feuchtigkeit aus der Umgebung aufnehmen kann. Final wird so eine Halbwertsbreite der Linien zwischen 550 und 600 nm erreicht. Nach der Pyrolyse bei 900 °C verbleiben die Linien vollständig und stabil auf dem Substrat. Sie lösen sich nicht ab und bilden keine Risse, sodass die Elektroden funktionsfähig bleiben. Durch die Zersetzung der organischen Matrix zu Kohlenstoff verringert sich die Linienhöhe hierbei um etwa 65 % auf 70 nm. Die Linienform und Linienbreite bleiben annähernd gleich.

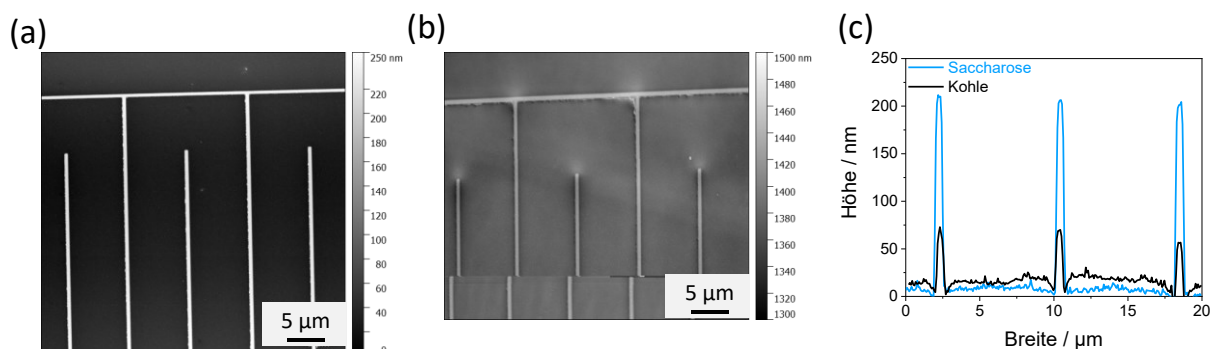


Abbildung 28: AFM-Bilder der IDE500/10 nach dem Druck bei 120 °C (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) sowie die zugehörigen Höhenprofile (c).

Mit dem Saccharosepräkursor können auch die kleineren Strukturen 500/1 und 250/1 fehlerfrei gedruckt werden. Hierbei muss beachtet werden, dass eine starke Linienverbreiterung vermieden wird, da sonst ein Kurzschluss zwischen den Linien mit nur 1 µm Abstand entstehen könnte. Struktur 500/1 zeigt nach dem Druck eine sehr geringe Linienverbreiterung mit Breiten von 520 nm (Abbildung 29). Im Höhenprofil ist noch ein deutliches M-Profil der Linien zu erkennen. Dieses entsteht, wenn der Präkursor durch Adhäsionskräfte mit der Stempelwand, an den Seiten stärker nach oben gezogen wird, sodass sich in der Mitte ein Meniskus ausbildet. Da dieses spezifische Profil noch zu sehen ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Linien nach dem Druck nicht so stark verlaufen sind. Ob dieses M-Profil oder eine abgerundete Linienform entstehen, hängt allein von der Lagerung nach dem Druck und der Luftfeuchtigkeit ab und unterscheidet sich somit je nach Druck.

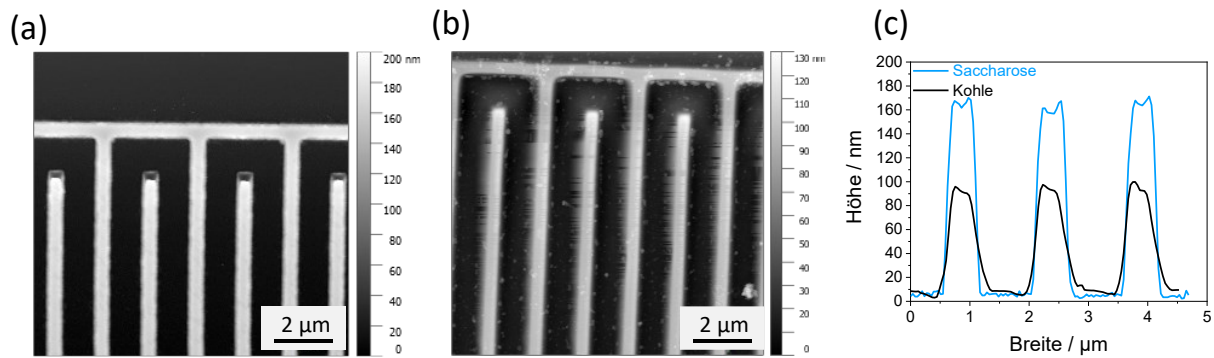


Abbildung 29: AFM-Bilder von IDE500/1 nach dem Druck bei 120 °C (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) sowie die zugehörigen Höhenprofile (c).

In IDE250/1 sind die Linien von theoretisch 250 nm auf 320 – 350 nm verbreitert (Abbildung 30). Diese Verbreiterung liegt jedoch noch in einem akzeptablen Rahmen und hat vermutlich keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Elektroden. Für beide Strukturen können Linienhöhen von etwa 160 nm erreicht werden. Auch nach der Pyrolyse bleiben die Strukturen vollständig erhalten, wobei IDE500/1 einen Höhenverlust von etwa 50 % und IDE250/1 von 70 % aufweist. Eine Korrelation von Volumenverringern und Struktur kann hierbei nicht festgestellt werden, da vor allem die Parameter während der Pyrolyse und die Lage im Gasstrom einen entscheidenden Einfluss besitzen. Der Einfluss verschiedener Pyrolyseparameter wurde bereits in der vorangegangenen Masterarbeit ausführlich diskutiert.<sup>[215]</sup>

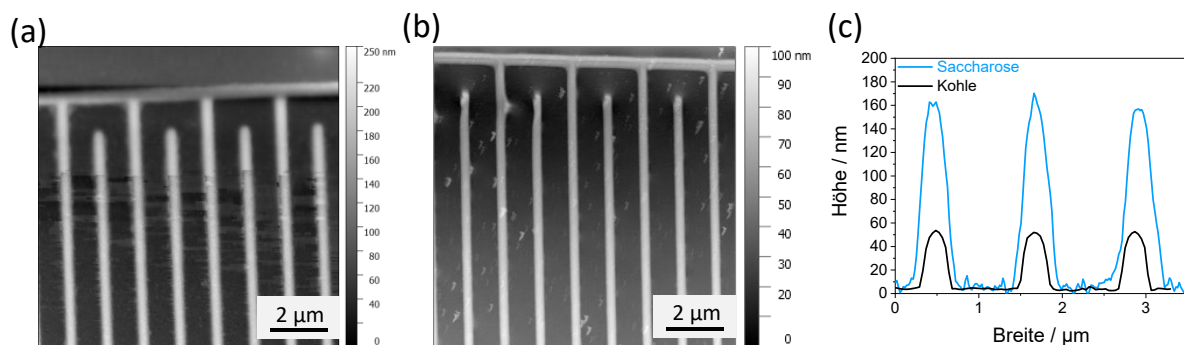


Abbildung 30: AFM-Bilder der IDE250/1 nach dem Druck bei 120 °C (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) sowie die zugehörigen Höhenprofile (c).

Im Hinblick auf die spätere Anwendung in der Elektrochemie zeigen alle Strukturen vielversprechende Eigenschaften mit vollständig getrennten Elektroden. Limitierungen in der Anwendbarkeit und Reproduzierbarkeit könnten jedoch für IDE500/1 auftreten. Der Linienabstand und die Linienbreite sind mit 1 µm und 0,5 µm sehr ähnlich zueinander, sodass die Adhäsion des Präkursors am Stempel während des Drucks stärker ist als beispielsweise für IDE500/10. Aus diesem Grund steigt die Wahrscheinlichkeit von Fehlstellen in der Struktur, welche die elektrochemische Leistung negativ beeinflussen würden.

## Strukturierung des N-dotierten Präkursors

Für den N-dotierten Präkursor können ähnliche Ergebnisse erhalten werden. Auch mit dieser Tinte können alle Strukturen erfolgreich mit einer hohen Homogenität gedruckt werden.

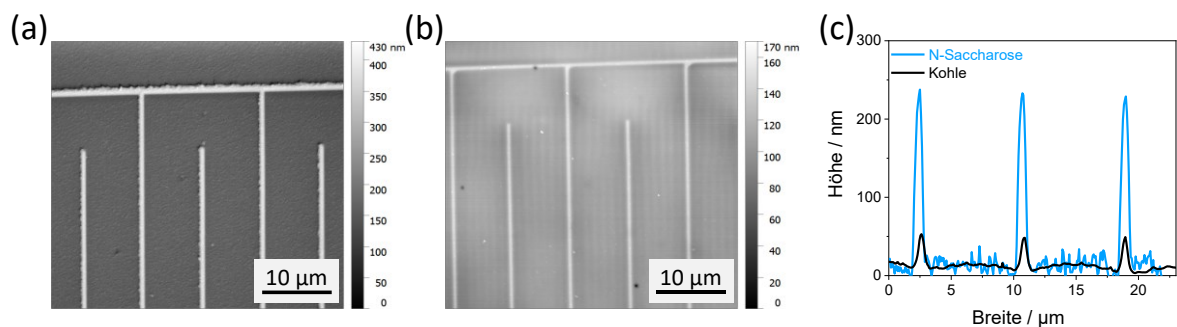


Abbildung 31: AFM-Bilder der N-dotierten IDE500/10 Strukturen nach dem Druck (120 °C) (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) und die zugehörigen Höhenprofile (c).

Nach der Pyrolyse bleiben vollständige und gut voneinander abgegrenzte Linien bestehen. Aufgrund der stärkeren Hydrophilie der Lösung steigt jedoch die Unbeständigkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit, sodass Linienhöhen von 250 nm und Breiten von 600 nm für IDE500/10 erhalten werden (Abbildung 31). Die starke Empfindlichkeit gegenüber der Luftfeuchtigkeit ist auch an der gezeigten IDE500/1 Struktur zu erkennen (Abbildung 32). Nach dem Druck kann hier eine Linienhöhe von 550 nm gemessen werden. Unter Berücksichtigung der eigentlichen Stempeltiefe von 500 nm und der Lösungsmittelverdampfung entspricht der gemessene Wert nicht der erwarteten Linienhöhe nach dem Druck. Durch zu hohe Luftfeuchtigkeit quellen die gedruckten Linien auf. Auch für diese Linien werden dementsprechend Linienbreiten von 600 nm gemessen. Beide Strukturen bleiben nach der Pyrolyse vollständig erhalten und Linienhöhen von 50 nm (IDE500/10) und 150 nm (IDE500/1) werden ermittelt.

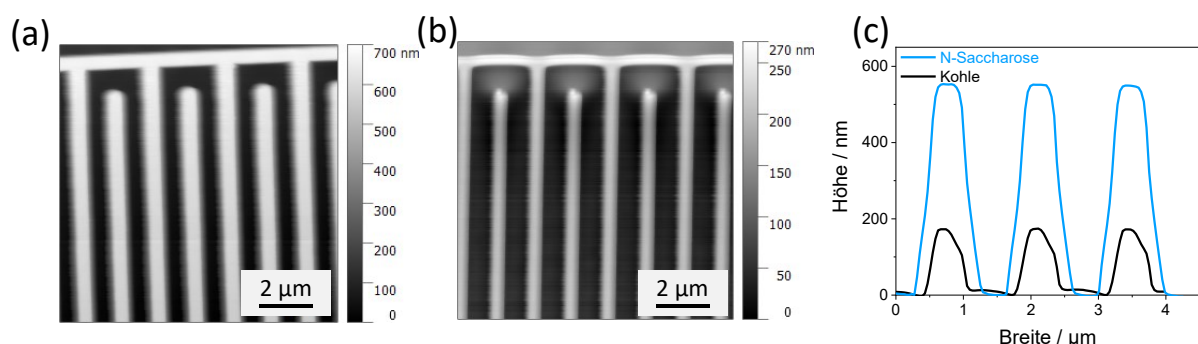


Abbildung 32: AFM-Bilder der N-dotierten IDE500/1 Strukturen nach dem Druck (120 °C) (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) und die zugehörigen Höhenprofile (c).

Für IDE250/1 können eine deutliche Linienverbreiterung und ein kegelförmiges Profil beobachtet werden (Abbildung 33). Dennoch sollten diese Strukturen funktionsfähig sein, solange eine vollständige Trennung der Linien nach der Pyrolyse gewährleistet ist. Nach der

Umsetzung bei 900 °C können Strukturen mit Linienhöhen von 10 nm und einer Halbwertsbreite von 270 nm erhalten werden. Die maximale Linienbreite liegt hierbei bei 700 nm, wobei die Linien am Rand aufgrund der geringen Höhe wahrscheinlich keine effektive elektrische Leitfähigkeit mehr besitzen.

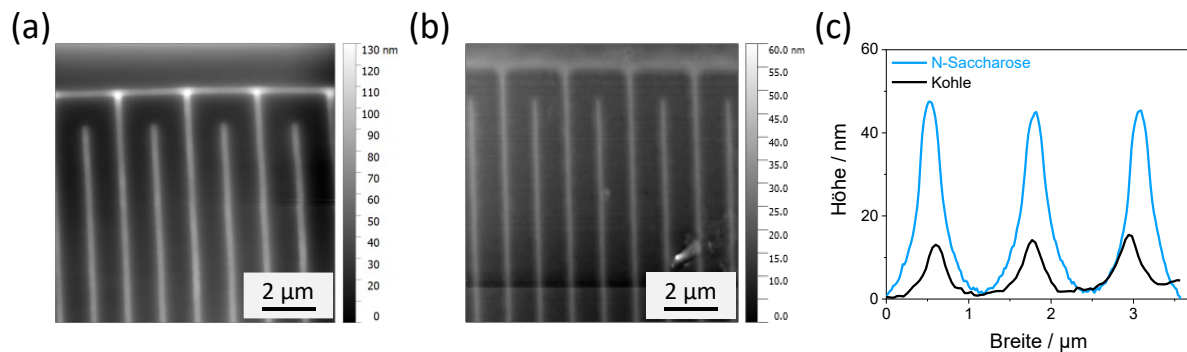


Abbildung 33: AFM-Bilder der N-dotierten IDE250/1 Strukturen nach dem Druck (120 °C) (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) und die zugehörigen Höhenprofile (c).

Beide Präkursorssysteme können für den erfolgreichen Druck verschiedener Interdigitalstrukturen genutzt werden. Alle Strukturen bleiben nach der Pyrolyse vollständig und fehlerfrei erhalten und zeigen ausreichende Liniengrößen für die elektrochemische Anwendung.

#### 4.1.4 Mirko-Superkondensatoren

#### 4.2 Mikro-Superkondensatoren aus Resol-basierten Kohlenstoffen

Nachdem für den Saccharosepräkursor eine erfolgreiche Strukturierung durchgeführt werden konnte, wird im Folgenden ein zweites Präkursorssystem getestet. Hierbei soll zum einen auf Wasser als Lösungsmittel verzichtet werden, um eine höhere Stabilität der gedruckten Strukturen zu gewährleisten und den Druck unabhängig von der Umgebungsfeuchtigkeit zu gestalten. Weiterhin wird ein Präkursor gewählt, welcher durch Temperaturerhöhung polymerisierbar ist und so die Stabilität der Strukturen weiter erhöht. Als Präkursor wird in diesem Fall ein Resolharz aus Phloroglucinol und Glyoxylsäure hergestellt. Im Vergleich zu herkömmlichen Phenol- und Formaldehyd-basierten Harzen, sind die gewählten Ausgangsstoffe deutlich umweltfreundlicher. Der Saccharose-abgeleitete Kohlenstoff basiert auf einer rein mikroporösen Struktur. Mit dem Resolpräkursor soll auch der Einfluss von Mesoposität auf das System untersucht werden. Die Porengenerierung erfolgt hierbei *in situ* durch Weichtemplatverfahren mit *Pluronic F127* (Abbildung 49). Auch in diesem Fall soll untersucht werden, ob eine Übertragung der Porengeometrie vom Kohlenstoffpulver auf die Mikrostrukturen gelingt.<sup>[219]</sup>

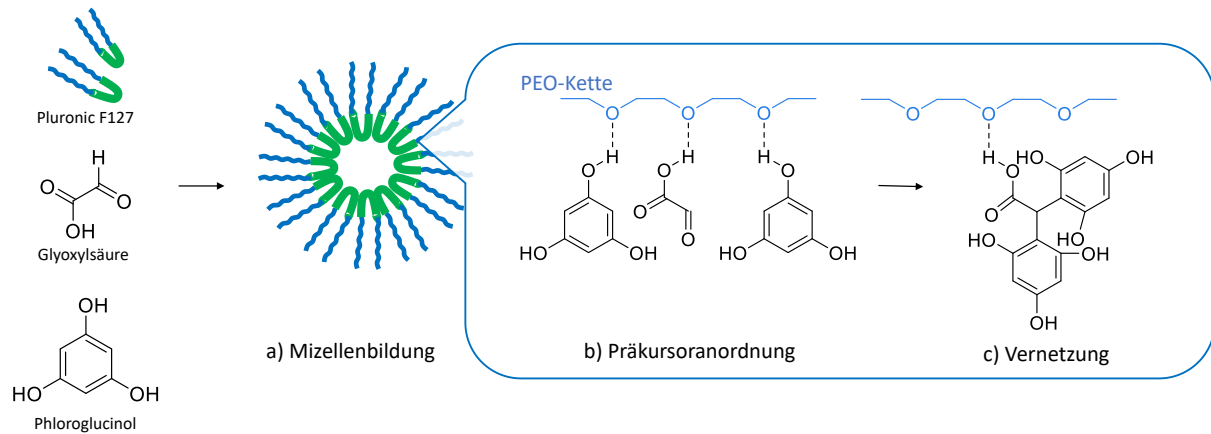


Abbildung 49: Schematischer Ablauf der Mizellenbildung und Präkursoranordnung unter Nutzung von Glyoxylsäure, Phloroglucinol und *Pluronic F127*.

#### 4.2.1 Templatierte Resol-basierte mesoporöse Kohlenstoffe

#### 4.2.2 Präkursoroptimierung in der Nanoprägelithographie

#### 4.2.3 Mikro-Superkondensatoren

### 4.3 Mikro-Superkondensatoren auf Basis von PAN-abgeleiteten Kohlenstoffen

In Bezug auf Nachhaltigkeit und Zyklrierbarkeit liegen vor allem polymere Werkstoffe im Fokus der Forschung. Kunststoffe zeigen im allgemeinen sehr langsame Abbauraten im biologischen Kreislauf, sodass eine Rezyklierung zur Vermeidung von Umweltverschmutzungen notwendig ist. Im Hinblick auf die Verwertung dieser Materialien bietet es sich an, die jeweiligen Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel zu lösen und so direkt einen flüssigen Kohlenstoffpräkursor zu generieren. In dieser Arbeit wird Polyacrylnitril gelöst in DMF als Präkursor verwendet. Das Polymer dient in der industriellen Anwendung vorrangig der Herstellung von Kohlenstofffasern und ist damit vor allem bei der Textilherstellung zu finden.

Verglichen mit den bereits vorgestellten Saccharose-basierten Präkursoren zeichnet sich dieses System zum einen durch eine sehr hohe Formstabilität nach dem Druck und der Entfernung des Lösungsmittels aus und ist somit auch inert gegen äußere Einflüsse, wie Luftfeuchtigkeit. Der Polymerpräkursor kann durch seine Formstabilität auch als Matrixmaterial für die Einbettung und den Druck von Partikeln genutzt werden. Durch die im Polymer enthaltene Nitrilgruppe, kann *in situ* auch eine Stickstoffdotierung erzeugt werden.

Im Sinne der Präkursoroptimierung sollen zum Erhalt eines brauchbaren Druckergebnisses das Lösungsmittel und dessen Konzentration variiert werden. Ist die Konzentration zu hoch,

so lässt sich die Präkursorlösung durch zu hohe Viskositäten nicht vollständig in die Zwischenräume der Linien verdrängen und das Polymer härtet zu schnell wieder aus. Bei zu geringen Konzentrationen sind die erreichbaren Linienhöhen nur sehr klein und würden zu Fehlstellen führen. Weiterhin muss beachtet werden, dass die Sättigungskonzentration des Polymers bereits bei sehr kleinen Massenanteilen (< 10 %) liegt und damit immer ein hoher Volumenverlust während des Druckvorgangs zu erwarten ist.

Die Umsetzung des PAN zu Kohlenstoff erfolgt in der Regel in zwei Stufen. Zunächst wird das Polymer bei 200 – 300 °C an Luft stabilisiert und es bildet sich so genanntes PAN-Ox (Abbildung 66).

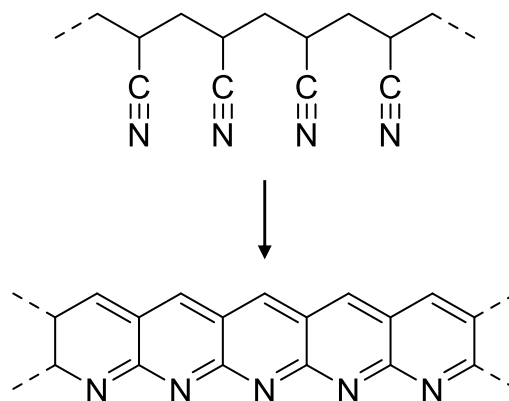


Abbildung 66: Stabilisierung von PAN bei 280 °C durch Zyklisierung und Dehydrogenierung der Ketten.

Dieser Schritt ist notwendig, um die Formstabilität der Fasern und Strukturen zu erhöhen. Dabei kommt es zur Zyklisierung der Nitrilgruppen zu Heterozyklen und zur Dehydrogenierung bzw. Oxidation der Kohlenstoffketten. In einem anschließenden Pyrolyseschritt wird das Polymer bei Temperaturen über 900 °C zu Kohlenstoff umgesetzt.<sup>[223,224]</sup>

#### 4.3.1 Präkursorcharakterisierung

Im Folgenden werden die resultierenden Kohlenstoffe beider Synthesewege (mit und ohne Stabilisierung) verglichen. In den Ramanspektren sind wieder die beiden typischen Banden zu erkennen (Abbildung 67). Daraus kann für PAN<sub>900</sub> ein I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnis von 0,6 ermittelt werden. Über die vorherige Oxidation bei 280 °C kann die Graphitisierung im Kohlenstoff gesteigert werden, sodass sich ein I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>-Verhältnis von 0,4 ergibt. Nach einer Pyrolyse zeigt das Material einen spezifischen Widerstand von 115 μΩ m und liegt damit im Bereich der anderen gezeigten Materialien. Bei beiden Kohlenstoffen handelt es sich um unporöse Materialien mit einer sehr geringen spezifischen Oberfläche. Für die spätere Strukturierung wird nur die einstufige Temperaturbehandlung genutzt.

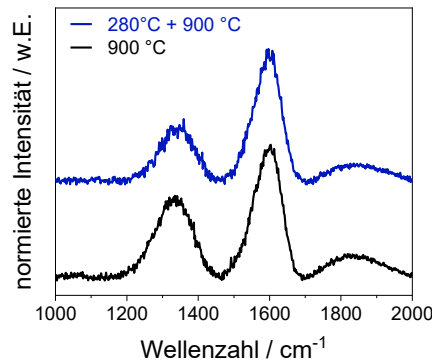


Abbildung 67: Raman-Spektren der beiden Kohlenstoffe, nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungsschritten.

### 4.3.2 Anwendung in der Nanoprägelithographie

In der Nanoprägelithographie werden die bereits gezeigten Strukturen IDE500/10 und IDE250/1 genutzt. Verglichen mit den vorherigen Präkursoren muss während des Druckprozesses keine Polymerisation induziert werden. Damit kann allein durch die Lösungsmittelverdampfung eine Aushärtung erhalten werden. Dies ermöglicht verringerte Druckzeiten von nur 10 min bei Temperaturen von 100 °C. Für die IDE500/10 konnten vollständige und homogene Strukturen erhalten werden (Abbildung 68).

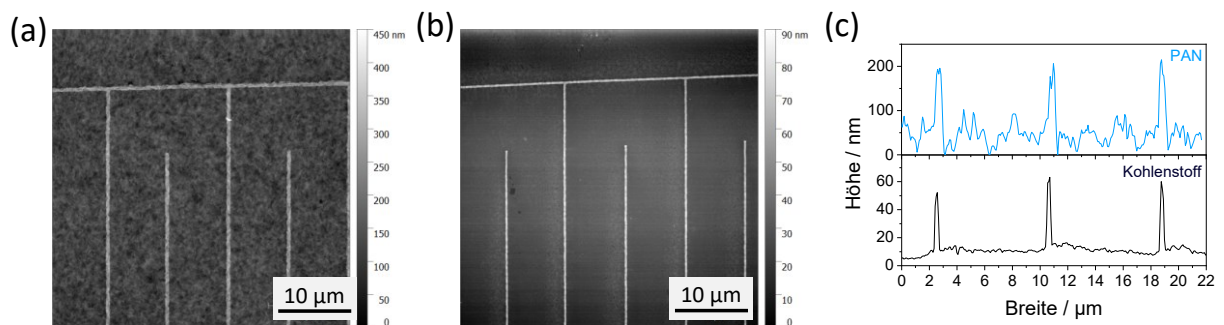


Abbildung 68: AFM-Aufnahmen von IDE500/10 nach dem Druck bei 120 °C (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) und die zugehörigen Höhenprofile (c).

Nach dem Druckprozess beträgt die mittlere Linienhöhe 170 nm und die Linienbreite 520 nm. Bei Betrachtung der AFM-Aufnahmen sind außerdem Präkursorreste in den Linienzwischenräumen von bis zu 50 nm zu erkennen. Während der Pyrolyse bei 900 °C kann diese unterliegende Schicht jedoch vollständig entfernt werden, sodass die Linien komplett separiert voneinander vorliegen. Hierbei besitzen die Linien eine durchschnittliche Höhe von 50 nm und einer Breite von 320 nm.



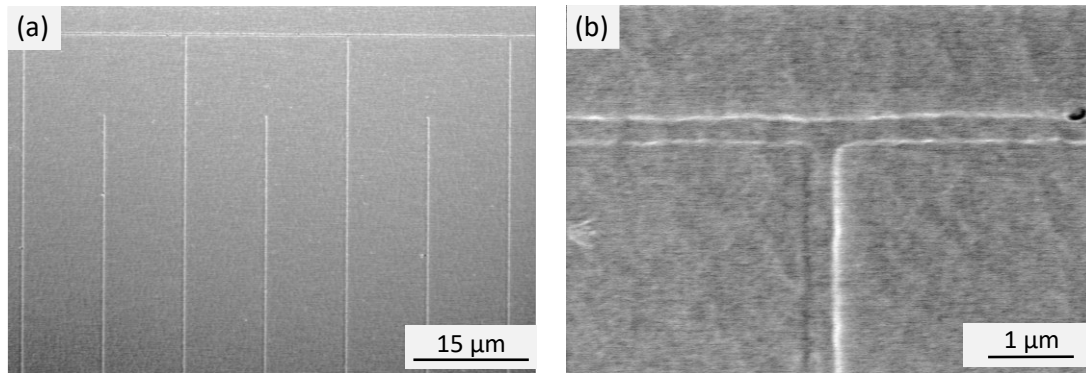


Abbildung 69: REM-Aufnahmen der IDE500/10 nach der Pyrolyse bei 900 °C.

Für IDE250/1 können ebenfalls vollständige Strukturen erhalten werden (Abbildung 70). Für diese kleine Struktur sind jedoch sehr viele Rückstände zwischen den Linien zu erkennen, welche zu einem Kurzschluss führen würden. Dementsprechend sind im Höhenprofil nur sehr schlecht abgegrenzte Linien zu erkennen. Nach der Pyrolyse wird ein Großteil des Materials aus den Zwischenräumen entfernt. Gleichzeitig ist aber auch innerhalb der Linien ein hoher Materialverlust zu erkennen, sodass nur Linienhöhen von 10 nm gemessen werden können.

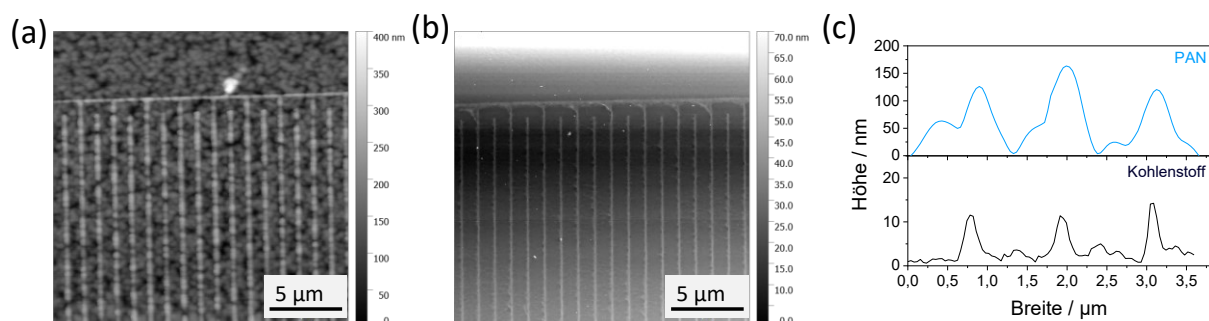


Abbildung 70: AFM-Aufnahmen von IDE250/1 nach dem Druck bei 120 °C (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) sowie die zugehörigen Höhenprofile (c).

### 4.3.3 Mikro-Superkondensatoren

Entsprechend der NIL-Ergebnisse erfolgt die elektrochemische Charakterisierung nur an IDE500/10, da für IDE250/1 sehr viele Fehlstellen auftraten. Auch für dieses Präkursorsystem ist es möglich, funktionsfähige MSCs zu erhalten, welche den typischen rechteckigen Verlauf in den Zyklovoltammogrammen zeigen (Abbildung 71). Weiterhin ist das System auch über die verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten stabil. Für  $5 \text{ mV s}^{-1}$  wird eine spezifische Kapazität von  $0,4 \text{ mF cm}^{-2}$  erreicht (Device-Kapazität:  $0,03 \text{ mF cm}^{-2}$ ). Diese liegt deutlich unter den Kapazitäten der optimierten vorher diskutierten Präkursoren (Tabelle 17):

Tabelle 17: Kapazitäten der PAN-basierten MSCs verglichen mit anderen Präkursorsystemen.

Material	Flächenkapazität / mF cm <sup>-2</sup>	Volumenkapazität / F cm <sup>-3</sup>	Device-Kapazität / mF cm <sup>-2</sup>
Saccharose N-dotiert	6,1	2387	0,57
Resol Bulk	0,4	181	0,03
Resol templatiert	2,0	672	2,0
PAN	0,4	609	0,03

Vielmehr ist die Kapazität vergleichbar mit der des nicht-templatierten Resolpräkursors, welcher ebenfalls keine erhöhte spezifische Oberfläche besitzt. Die Ratenkapazität beim Übergang von 5 zu 100 mV s<sup>-1</sup> liegt mit 65 % deutlich über den bisher diskutierten Werten für IDE500/10. Wahrscheinlich sorgt der hohe Stickstoffanteil im Material für eine sehr gute Benetzbarkeit der Elektrodenoberfläche, wodurch die Diffusion der Ionen ebenfalls erleichtert wird.

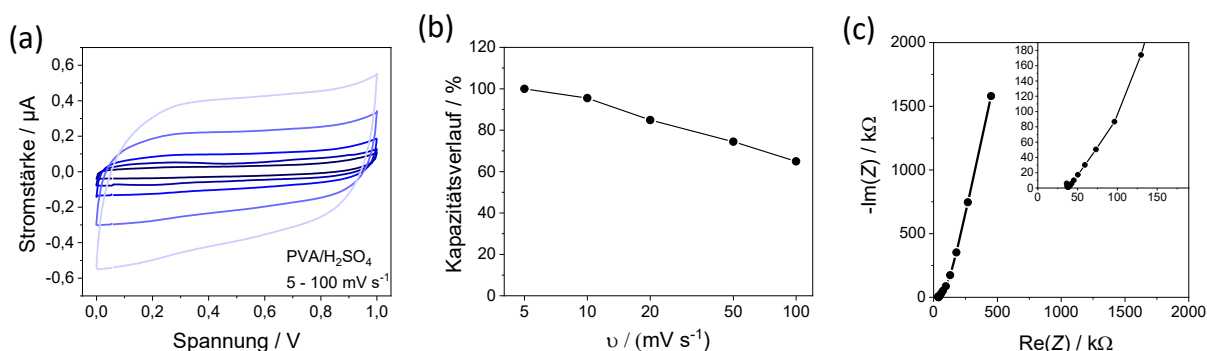


Abbildung 71: Zyklovoltammogramm (a) und Ratenkapazität (b) der IDE500/10 und der zugehörige Nyquist-Plot (c).

Im Nyquist-Plot ist ebenfalls der typische Kurvenverlauf mit dem sehr starken Anstieg bei kleinen Frequenzen zu erkennen. Außerdem besitzt das System einen seriellen Widerstand von 35 kΩ. Verglichen mit den anderen Systemen ist er damit deutlich erhöht. Die Ursachen hierfür liegen wahrscheinlich bei Inhomogenitäten in den Linienhöhen und Fehlstellen in den Strukturen. Wie schon in der Zyklovoltammetrie zeigt der MSC auch in galvanostatischen Messungen eine sehr gute Stabilität auch für hohe Ladeströme von bis zu 2 µA (11,1 µA cm<sup>-2</sup>). Weiterhin kann der MSC auch über 10.000 Zyklen mit nahezu unveränderter Kapazität zyklisiert werden (Abbildung 72). Über die weitere Auswertung der Impedanzspektren können Relaxationszeiten zwischen 1 und 6 Sekunden bestimmt werden. Diese Abweichung ergibt sich durch die beiden Berechnungsvarianten. Das Maximum der imaginären Kapazität ist bei kleineren Frequenzen als die Phasenverschiebung zu finden. Im Vergleich zu den anderen Kohlenstoffmaterialien sind die Relaxationszeiten deutlich höher. Die Zelle kann damit nicht so schnell geladen und entladen werden. Dies begründet sich wahrscheinlich ebenfalls in den

erhöhten Elektrodenwiderständen.

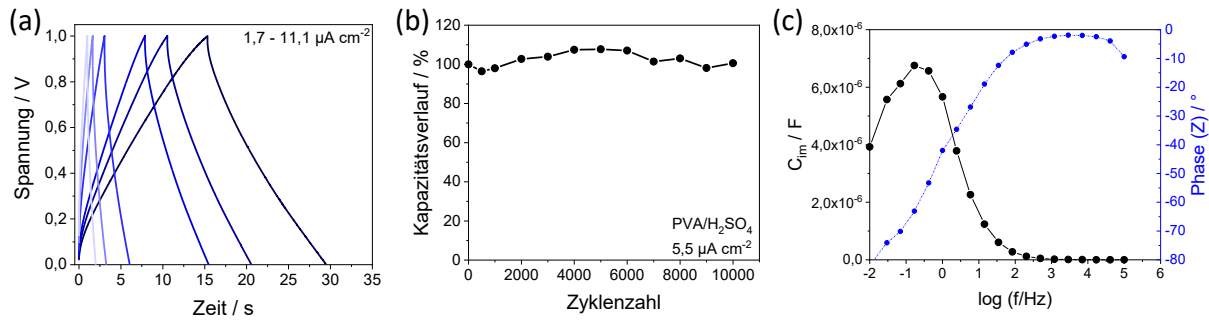


Abbildung 72: GCD-Kurven bei 1,7 – 11,1  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (a), Kapazitätsverlauf über 10.000 Zyklen bei einem Ladestrom von 5,5  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (b) und Relaxationszeiten (c).

#### 4.3.4 Integration von Polymer-Hohlkugeln

Dieser einfache Präkursoransatz kann auch genutzt werden, um zusätzliche Partikel einzubetten. Im Folgenden soll ein Beispiel zur Einbettung von Polyanilin-co-Pyrrol-Hohlkugeln gezeigt werden. Die Kugeln wurden in vorherigen Arbeiten von *Fei Xu* entwickelt.<sup>[225,226]</sup> Die Kugeln werden hierzu in einer 5 Gew.% Lösung von PAN in DMF suspendiert. Die Polymermatrix dient hierbei einerseits zur Homogenisierung und Einstellung der Viskosität und weiterhin ermöglicht die sich ausbildende Kohlenstoffschicht eine Kontaktierung der entstehenden Kohlenstoffpartikel.

Die Integration dieser Hohlkugeln kann zum einen genutzt werden, um die spezifische Oberfläche des Materials zu erhöhen und weiterhin bilden die Hohlräume auch die Möglichkeit zur Einbringung weiterer elektrochemisch aktiver Materialien, wie  $\text{MnO}_2$  oder Platin.

Bei der Pyrolyse der Polymer-Hohlkugeln entstehen Partikel mit einem Durchmesser von ca. 70 nm. Bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C weisen die resultierenden Hohlkugeln eine spezifische Oberfläche von 295  $\text{nm}^2$  auf. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die Kohlenstoffhülle eine mikroporöse Struktur aufweist. Die Hohlräume bilden eine mesoporöse Struktur aus (Abbildung 73). Da das Polymer aus stickstoffhaltigen Monomeren gebildet wird, kann ein relativ hoher Stickstoffanteil in der Kohlenstoffmatrix von 6,8 % ermittelt werden.<sup>[225,226]</sup> Durch Integration der Kugeln in die Kohlenstoffmatrix ist es nicht möglich, die spezifische Oberfläche des Materials zu erhöhen. Der genutzte Anteil von 5 Gew.% ist wahrscheinlich noch zu gering und alle Kugeln werden vollständig von Kohlenstoffmaterial umschlossen.

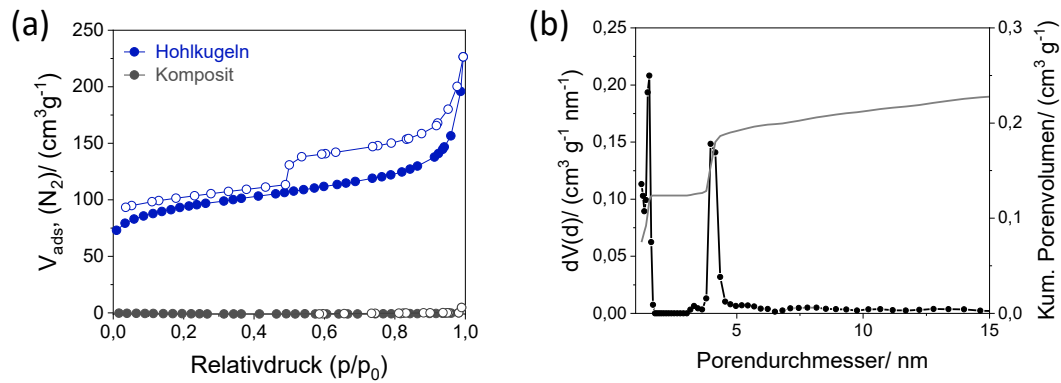


Abbildung 73:  $N_2$ -Physorptionisotherme bei 77 K der bei 900 °C pyrolysierten Hohlkugeln (a) und die zugehörige Porenradialverteilung (b).

Grundsätzlich funktioniert die Strukturierung dieses Komposites ähnlich gut, wie die Strukturierung des reinen Polymers (Abbildung 74). Auch hier sind nach dem Druck deutliche Präkursorreste in den Linienzwischenräumen zu erkennen. Hierbei kann eine Linienhöhe von 150 nm bestimmt werden. Die mittlere Linienbreite beträgt 350 nm. Nach der Pyrolyse ist, wie auch für das reine Polymer, ein sehr großer Volumenverlust zu erkennen, so ergeben sich Linienhöhen von maximal 20 nm. Zusätzlich ist zu erkennen, dass während der Pyrolyse die Präkursorreste aus den Zwischenräumen nahezu vollständig entfernt werden können.

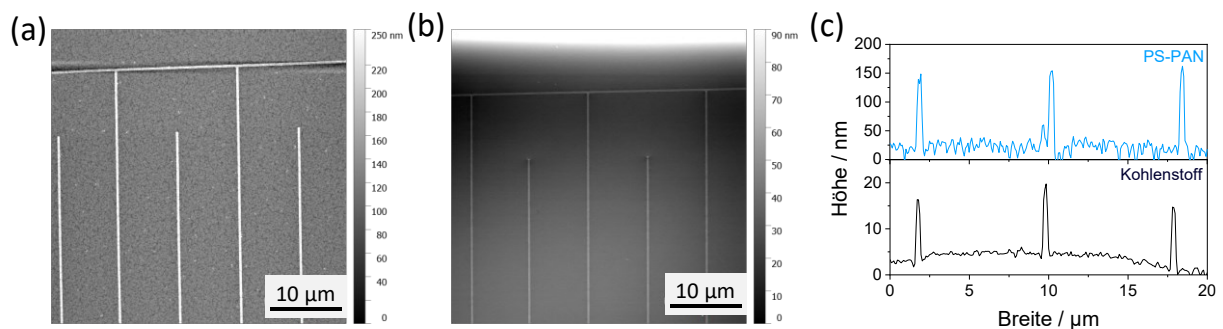


Abbildung 74: AFM-Bilder der Struktur 500/10 mit eingebetteten Hohlkugeln nach dem Druck bei 120 °C (a) und nach der Pyrolyse bei 900 °C (b) und die zugehörigen Höhenprofile (c).

Bei Betrachtung der REM-Aufnahmen sind ebenfalls vollständige Linien zu erkennen (Abbildung 75), verglichen mit dem vorherigen Präkursor sind die Linien jedoch inhomogener. Die Hohlkugeln haben somit einen deutlichen Einfluss. Insgesamt führen sie vor allem zu einer starken Variation der Linienhöhen im Verlauf eines Elektrodenfingers.

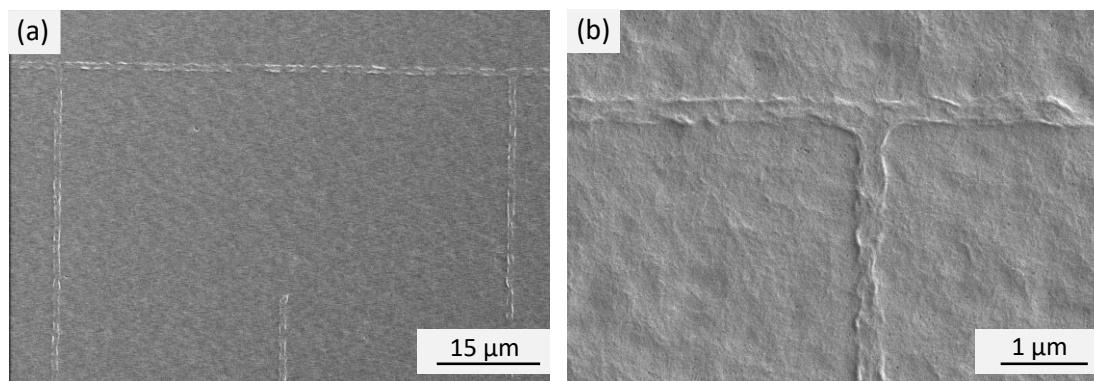


Abbildung 75: REM-Aufnahmen der IDE500/10 nach der Pyrolyse bei 900 °C.

Trotz der geringen Linienhöhen soll die Struktur auch elektrochemisch als MSC charakterisiert werden. Die CVs zeigen die charakteristische rechteckige Form (Abbildung 76). Gleichzeitig sind jedoch auch Redoxpeaks zu erkennen, welche wahrscheinlich durch die N-Dotierung des Kohlenstoffes hervorgerufen werden. Mit einer Ratenkapazität von 66 % wird die gleiche Performance erreicht wie für die PAN-Strukturen. Beim Vergleich der Kapazitäten wird deutlich, dass eine Integration der Hohlkugeln keine Kapazitätserhöhung erzeugt:

Tabelle 18: Kapazitäten der PAN und PS-PAN-Strukturen verglichen mit den anderen Präkursor-systemen für die IDE500/10.

Material	Flächenkapazität / mF cm <sup>-2</sup>	Volumenkapazität / F cm <sup>-3</sup>	Device Kapazität / mF cm <sup>-2</sup>
Saccharose N- dotiert	6,1	2387	0,57
Resol templatiert	2,0	672	2,0
PAN	0,4	609	0,03
PS-PAN	0,2	90	0,02

Die Kapazitäten liegen mit 0,2 mF cm<sup>-2</sup> unter denen des PAN-Systems. In diesem Sinne stellt sich die Frage nach der Zugänglichkeit und Stabilität der Hohlkugeln nach der Strukturierung. Dies entspricht auch den Physisorptionsergebnissen aus der Pulvercharakterisierung. Auch hier hatte die Einführung der Kugeln keinen Einfluss auf die aktive Materialoberfläche. Weiterhin kann auch das Mengenverhältnis zwischen Kugeln und PAN angepasst werden, um zum einen eine ausreichende Oberflächenvergrößerung zu ermöglichen. Weiterhin führt die größere Inhomogenität der Linien auch zu Fehlstellen, welche die elektrochemische Leistung

minimieren.

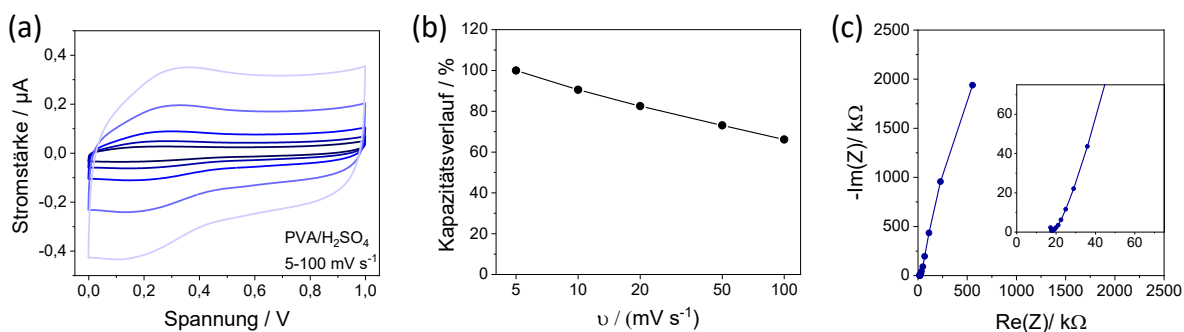


Abbildung 76: Zykl voltammogramme (a) und die Ratenkapazitäten (b) der Struktur 500/10 und der dazugehörige Nyquist-Plot (c).

Der serielle Widerstand liegt trotz kleinerer Liniengrößen mit 20 kΩ unter dem Wert für das reine PAN-System. Für das Kompositssystem können außerdem kleinere Relaxationszeiten zwischen 0,5 – 1,0 s erzeugt werden. Insgesamt sind die Relaxationszeiten aber weiterhin größer als für die anderen besprochenen Systeme.

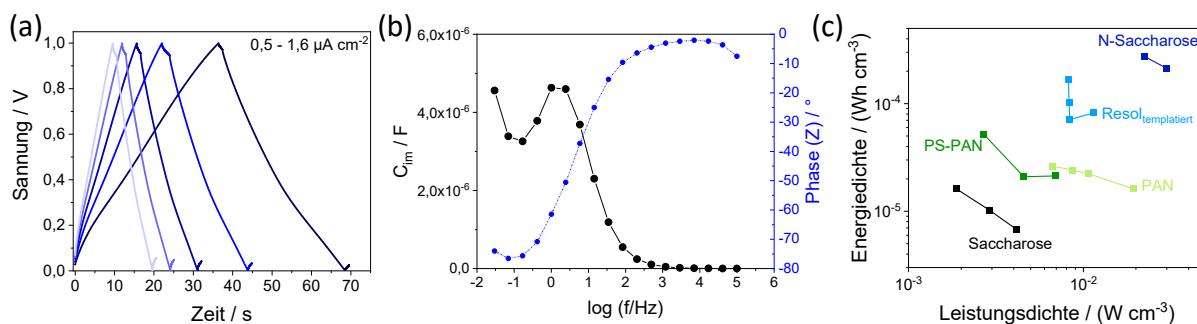


Abbildung 77: GCD-Kurven bei 0,5 – 1,6  $\mu\text{A cm}^{-2}$  (a), Relaxationszeiten (b) und Ragone-Plot (c).

Aus dem Ragone-Plot kann der abschließende Vergleich der Energie- und Leistungsdichten vorgenommen werden (Abbildung 77). Hierbei liegen die beiden Systeme zwischen dem Saccharose-Kohlenstoff und dem N-dotierten Material. Die Energiedichte des PS-PAN MSCs ist hierbei im gleichen Größenbereich. Für die berechnete Leistungsdichte ist ein gegenläufiger Trend verglichen mit den Relaxationszeitkonstanten zu beobachten. So wird für das PAN-System eine höhere Leistungsdichte erhalten, welche sogar vergleichbar mit dem templatierten Resol ist.

#### 4.4 Einordnung und Literaturvergleich

Zur Einordnung der vorgestellten Systeme müssen verschiedene Gesichtspunkte berücksichtigt werden, da in der Literatur ein breites Spektrum an unterschiedlichen Materialien, Elektrolyten und Strukturierungsmethoden diskutiert wird. Grundsätzlich stellt die Nanoprägelithographie ein geeignetes Verfahren zur Herstellung hochaufgelöster Interdigitalstrukturen dar. Die gezeigten Strukturen mit einer Linienbreite von 250 nm und Abständen von minimal 500 nm sind die kleinsten in der Literatur vorgestellten Kohlenstoffinterdigitalstrukturen. Sowohl bei Inkjet- und Siebdruckverfahren als auch bei Laserstrukturierungsverfahren werden vor allem Strukturierungen im Bereich zwischen 10 - 1000  $\mu\text{m}$  vorgestellt.<sup>[227,228]</sup> Die kleinere Strukturierung kann jedoch vor allem hinsichtlich einer Verkürzung der Diffusionswege und auch durch die zusätzliche Oberflächenvergrößerung vorteilhaft auf die Performance des MSCs wirken.

In der folgenden Tabelle 19 sind unterschiedliche Mikrosuperkondensatoren auf Kohlenstoffbasis geordnet nach ihrer Strukturierungsmethode aufgelistet. Hierbei werden vor allem Systeme betrachtet, welche mit einem PVA-basierten Hydrogel-Elektrolyten betrieben werden, um eine Vergleichbarkeit hinsichtlich des Spannungsbereiches (0 – 1 V) und der Ionenleitfähigkeit zu ermöglichen.

Tabelle 19: Übersicht zur Performance verschiedener Mikrosuperkondensatoren auf Basis von PVA-Hydrogel-Elektrolyten und Vergleich mit den besten NIL-gedruckten MSCs.

Methode	Material	Elektrolyt	Kapazität	Energie-dichte	Leistungs-dichte	Ref.
Laser- strukturiert	poröser Kohlenstoff	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9 mF cm <sup>-2</sup>	1,8 mWh cm <sup>-3</sup>	0,7 W cm <sup>-3</sup>	[229]
3D-Druck	CNTs	PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	5 mF cm <sup>-2</sup>	0,1 mWh cm <sup>-3</sup>	3,7 W cm <sup>-3</sup>	[230]
Photo- litographie	rGO	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1 mF cm <sup>-2</sup>	3,6 mWh cm <sup>-3</sup>	1270 W cm <sup>-3</sup>	[231]
Plasma- ätzen	CNTs	PVA/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2 F cm <sup>-3</sup>	0,1 mWh cm <sup>-3</sup>	30,4 W cm <sup>-3</sup>	[187]
Inkjet-Druck	Graphen	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7 mF cm <sup>-2</sup>	1,0 mWh cm <sup>-3</sup>	0,1 W cm <sup>-3</sup>	[193]
Inkjet-Druck*	poröser Kohlenstoff	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,4 mF cm <sup>-2</sup>	0,3 mWh cm <sup>-3</sup>	0,02 W cm <sup>-3</sup>	[208]
NIL	N-dotiert	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6 mF cm <sup>-2</sup>	0,3 mWh cm <sup>-3</sup>	3 mW cm <sup>-3</sup>	-
NIL	Resol- abgeleitet	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,0 mF cm <sup>-2</sup>	0,2 mWh cm <sup>-3</sup>	9 mW cm <sup>-3</sup>	-

\*Diese durch Yannik Bräuniger entwickelten MSCs, werden im Kapitel 4.5 als W-Cap vorgestellt und genutzt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten MSC auf Basis von N-dotiertem Saccharose-abgeleitetem Kohlenstoff und dem templatierten Resol-Kohlenstoff sind in den berechneten Device-Kapazitäten vergleichbar mit anderen Kohlenstoff-basierten Systemen. Somit konnten analoge Kapazitäten trotz kleinerer Strukturierung erhalten werden. Dies spiegelt sich auch in der maximal speicherbaren Energie pro Bauteil wider. Der einzige Nachteil, welcher durch die sehr kleinen Liniengrößen auftritt, liegt in der begrenzten Leistungsdichte. Aufgrund höherer Elektrodenwiderstände liegen die ermittelten Werte unter den in der Literatur angegebenen Größen.

Für zukünftige Arbeiten wäre eine Variation des Elektrodenmaterials ein denkbarer Ansatz, um die erreichbaren Kapazitäten noch weiter zu erhöhen. Im Literaturvergleich könnten hierbei vor allem leitfähige Polymere wie PANI oder MXenes genutzt werden (Tabelle 20). Hierbei sollte jedoch auch die Nutzung von Kompositmaterialien bedacht werden, da auch diese Materialien deutliche Limitierungen in den erreichbaren Leistungsdichten zeigen.

Tabelle 20: Performance von MSCs mit anderen Elektrodenmaterialien und PVA-Hydrogelen.

Methode	Material	Elektrolyt	Kapazität	Energie-dichte	Leistungs-dichte	Ref.
Stempel-druck	MXenes	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	61 mF cm <sup>-2</sup>	0,8 μWh cm <sup>-2</sup>	0,3 W cm <sup>-2</sup>	[197]
Elektro-abscheidung	PANI	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	19 mF cm <sup>-2</sup>	5,8 mWh cm <sup>-3</sup>	0,5 W cm <sup>-3</sup>	[232]
Pen-Writing	Graphen/ PDOT	PVA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,7 F cm <sup>-3</sup>	1,5 mWh cm <sup>-3</sup>	141 W cm <sup>-3</sup>	[233]



#### 4.5 Schaltbare Mikro-Superkondensatoren mit drei Aktivelektroden

Die Integration komplexerer Funktionsweisen in klassische Superkondensatoren ermöglicht deren vielfältige Nutzung in intelligenten ionengesteuerten Systemen. Wie bereits diskutiert wurde, ist die Integration verschiedener elektronischer Funktionen in einem Bauteil vorteilhaft, um die Gesamtgröße des Devices zu minimieren. So kann auch die Integration in Mikrosysteme erleichtert und weiterhin die Entwicklung intelligenter Schalteinheiten ermöglicht werden. Die gezeigten elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren zeichnen sich durch hoch reversible und schnelle Adsorptionsprozesse aus, sodass auch deren Anwendung als ionengesteuerte Transistoren denkbar wäre. In diesem Abschnitt wird ein entsprechend neuartiges Elektrodendesign eines schaltbaren Superkondensators (G-Cap) vorgestellt und charakterisiert. Ein interdigitaler Mikro-Superkondensator (*working capacitor*, W-Cap) wird hierbei als Basis genutzt und um eine dritte Kohlenstoffelektrode (Gate-Elektrode) erweitert. Wird der MSC zyklisiert, erfolgt die wechselnde Adsorption und Desorption von Ionen an den beiden polarisierten Elektroden. Die dritte Elektrode kann als Schalter eingesetzt werden, indem ein Bias-Potential zur Arbeitselektrode angelegt wird. Dadurch wird auch die dritte Gate-Elektrode polarisiert und es kommt zur Konkurrenzadsorption der Elektrolytionen. Die Ionen werden somit aus der Lösung entfernt und stehen dem W-Cap nicht mehr zur Verfügung. Die messbare Kapazität des W-Caps sollte sich mit der Zeit immer weiter verringern und idealerweise auf null absinken. In diesem Zustand wäre der W-Cap ausgeschaltet. Wird das Bias-Potential nun wieder abgeschaltet, beginnt der inverse Prozess und der W-Cap kehrt zur Ausgangskapazität von 100 % zurück. Mit diesem System kann nicht nur ein schaltbarer Superkondensator erzeugt werden, sondern es kann auch die Kinetik von Prozessen in Abhängigkeit von Konkurrenzpotentialen betrachtet werden.

Die Generierung eines schaltbaren Superkondensators mit einer An/Aus-Schaltrate von 100 % kann durch verschiedene Optimierungsschritte hinsichtlich des Elektrodendesigns und der Messbedingungen erfolgen. Zunächst muss eine geeignete Elektrodenanordnung gefunden werden, in welcher die drei Elektroden über möglichst kurze Diffusionswege interagieren können. Der einfachste Aufbau greift auf das Schichtdesign zurück. Der W-Cap liegt als interdigital strukturierte Elektrode vor und die dritte Gate-Elektrode wird als Schichtelektrode parallel aufgebracht. Durch die Verwendung eines festen Elektrolyten kann auch auf die Verwendung eines Separators verzichtet werden. Die Größe der Elektroden richtet sich nach ihrer elektrochemisch aktiven Oberfläche. Für eine hohe Schaltrate sollte die Gate-Elektrode einen Großteil der Ionen aus dem System entfernen können und muss somit eine größere Kapazität als der W-Cap besitzen. Gleichzeitig sollte die Elektrodenkapazität des W-Caps auch möglichst groß sein, um eine hohe Energiedichte zu garantieren. Mit der Kalkulation der Elektrodenoberfläche müssen auch die Elektrolytmenge und -konzentration berücksichtigt werden. Die Wahl des Elektrolyten spielt eine wichtige Rolle, je nach Beweglichkeit der Ionen

können an der Gate-Elektrode unterschiedliche Konkurrenzadsorptionsprozesse ablaufen. Für die ersten Funktionsversuche wird der PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Hydrogel-Elektrolyt angewendet. Dieser Elektrolyt zeichnet sich in erster Linie durch den schnellen Protonentransport aus, sodass hier vorrangig die Adsorption der positiven Ionen betrachtet werden kann.

Im Hinblick auf den verwendeten Elektrolyten, können anschließend das Spannungsfenster für den W-Cap und das Bias-Potential angepasst werden. Hierbei sollte berücksichtigt werden, dass vor allem bei kleinen Elektrolytkonzentrationen sehr hohe Potentialdifferenzen an den Elektroden vorliegen könnten, welche das Stabilitätsfenster des Elektrolyten überschreiten und Zersetzungsreaktionen induzieren.

#### **4.5.1 Elektrodencharakterisierung**

#### **4.5.2 Optimierung des Messaufbaus**

Die geplante Schaltung mit drei porösen Kohlenstoffelektroden erfordert zunächst eine Veränderung des Messaufbaus. Die beiden Elektroden des W-Caps sind jeweils über eine Arbeits- und eine Gegenelektrode miteinander verbunden. Die dritte Gate-Elektrode muss in einem zusätzlichen Stromkreis integriert werden. Aufgrund von zu hohen Polarisierungseffekten ist es nicht möglich, eine Zelle mit zwei getrennten Schaltkreisen zu betreiben. Die Aufladung an den unterschiedlichen Elektroden hat einen zu großen Einfluss auf die jeweils benachbarten Elektroden. Diese Effekte können über ein synchronisiertes Setup umgangen werden, bei welchem alle Gegenelektroden kurzgeschlossen werden. Vor Messbeginn werden so beide Schaltkreise auf ein Potential geregelt. Gleichzeitig kann über diesen Aufbau auf eine vierte zusätzliche Gegenelektrode zur Gate-Elektrode verzichtet werden.

Mit diesem Setup kann eine schrittweise Optimierung der Messprogramme und Elektrolytmengen erfolgen. Da ein Schaltverhalten mit hohen An/Aus-Raten erhalten werden soll, ist hier zunächst der erwartete schematische Kapazitätsverlauf dargestellt:

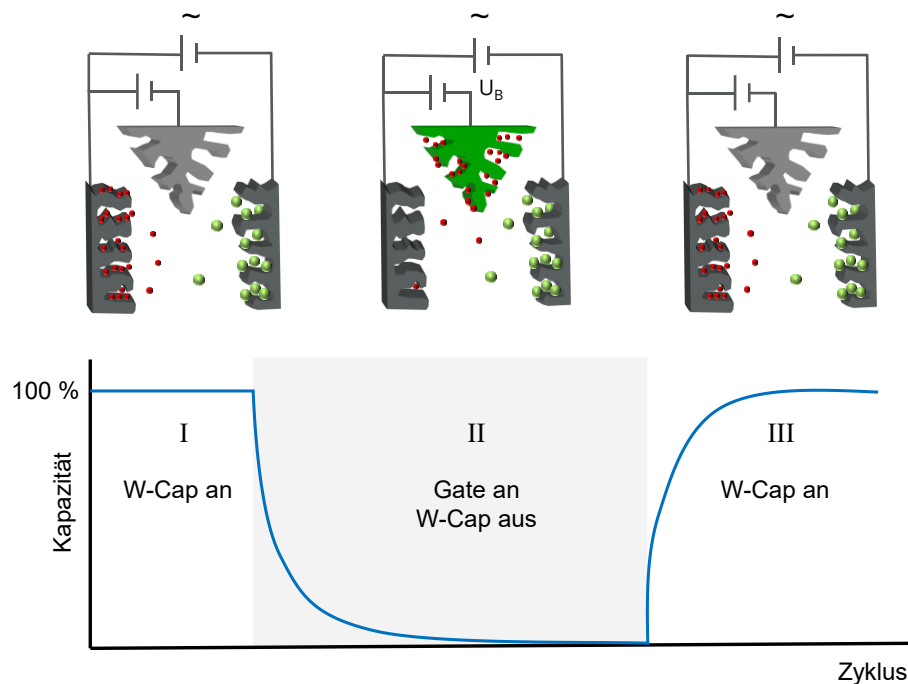


Abbildung 81: Schematischer Ablauf einer Schaltsequenz.

Drei entscheidende Punkte charakterisieren ein gutes Schaltverhalten: hohe An/Aus-Rate, Kinetik der Schaltvorgänge und Wiedererreichen der Ausgangskapazität. Für gute An/Aus-Raten sollte im Aus-Zustand eine möglichst kleine Minimalkapazität erreicht werden. In den vorangegangenen Versuchen hat sich gezeigt, dass eine Konditionierung zur Benetzung der Elektroden wichtig ist, um maximale Speicherkapazitäten zu erhalten. Gleiches gilt auch für die Benetzung der Gate-Elektrode. Ohne vorheriges Einzyklieren ist das Erreichen maximaler Ionenadsorption und damit maximaler Kapazitäten nicht möglich (Abbildung 82a). Ein Optimierungsschritt bestand darin, die genauen Konditionierungsbedingungen für alle drei Elektroden zu finden (siehe Abschnitt 4.5.4). Ist es möglich, die maximale elektrisch aktive Elektrodenoberfläche der Gate-Elektrode zu nutzen, kann die Elektrolytmenge schrittweise darauf angepasst werden.

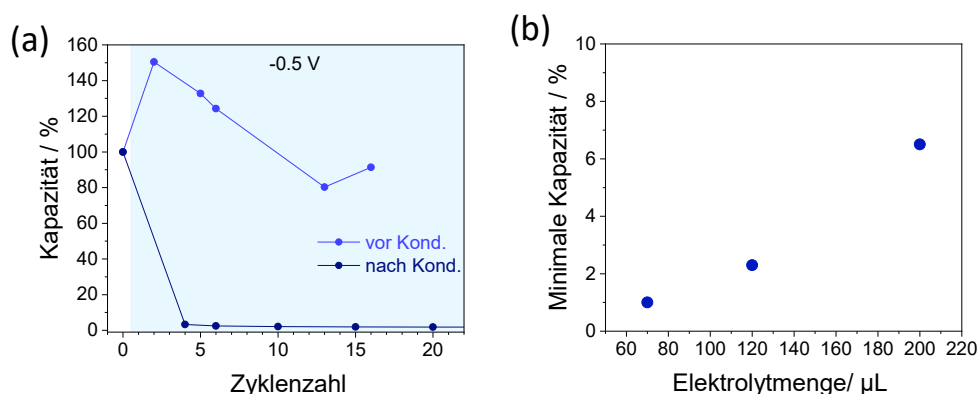


Abbildung 82: Kapazitätsverlauf im Schaltvorgang vor und nach der Elektrodenkonditionierung (a) und

erreichbare Minimalkapazitäten in Abhängigkeit von der Elektrolytmenge (b).

Als Elektrolyt wird wieder der PVA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gelelektrolyt mit einem Schwefelsäure-Polymer-Verhältnis von 1:1 verwendet. Die Ausgangskonzentration an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im flüssigen Elektrolyten beträgt 0,73 mol L<sup>-1</sup>. Nach dem Trocknen weicht diese Konzentration jedoch ab und eine genaue Bestimmung ist aufgrund der geringen Mengen nicht möglich. Mit einer Elektrolytmenge (flüssig) von 200 µL konnte die Kapazität auf 6,5 % verringert werden (Abbildung 82b). Optimal haben sich 70 – 80 µL herausgestellt, um eine größtmögliche Verringerung und gute Prozessierbarkeit zu ermöglichen.

Die Kinetik der Schaltvorgänge hängt maßgeblich von den anliegenden Potentialen und der Konditionierung ab. Insbesondere für den Anschalt-Vorgang zeigen sich hier nach der Konditionierung einige Hindernisse. Die Desorption aus den Poren der Gate-Elektrode zurück in das System erfolgt nicht mehr autonom. Aus diesem Grund müssen nicht nur die Adsorptionspotentiale, sondern auch die Desorptionspotentiale angepasst werden. Im Folgenden werden die optimierten Prozessbedingungen des Schaltvorganges gezeigt und verschiedene Einflussparameter diskutiert.

#### 4.5.3 Grundlegendes Schaltverhalten des W-Caps

In diesem Abschnitt soll die Funktionsfähigkeit des schaltbaren Superkondensators vorgestellt werden. Hierfür wird der W-Cap mit der Gate-Elektrode assembliert und in einem Spannungsbereich zwischen 0 und 0,5 V (50 mV s<sup>-1</sup>) zyklert. Zunächst wird ein negatives Bias-Potential von -0,5 V als Schaltspannung an der Gate-Elektrode genutzt. Diese relativ kleinen Potentialbereiche werden gewählt, um auch die Zellspannung möglichst gering zu halten und etwaige Redoxprozesse zu unterdrücken. Das Bias-Potential wird für 10 Minuten (30 Zyklen) angelegt. Nach Ablauf dieser Zeit wird der W-Cap weiter zyklert und das Kapazitätsverhalten aufgezeichnet. Für die folgenden Erklärungen wird ein Lade-Entladeprozess weiterhin als Zyklus und ein Schaltdurchgang als Sequenz bezeichnet. Der Kapazitätsverlauf der beschriebenen Sequenz ist in Abbildung 83a dargestellt.

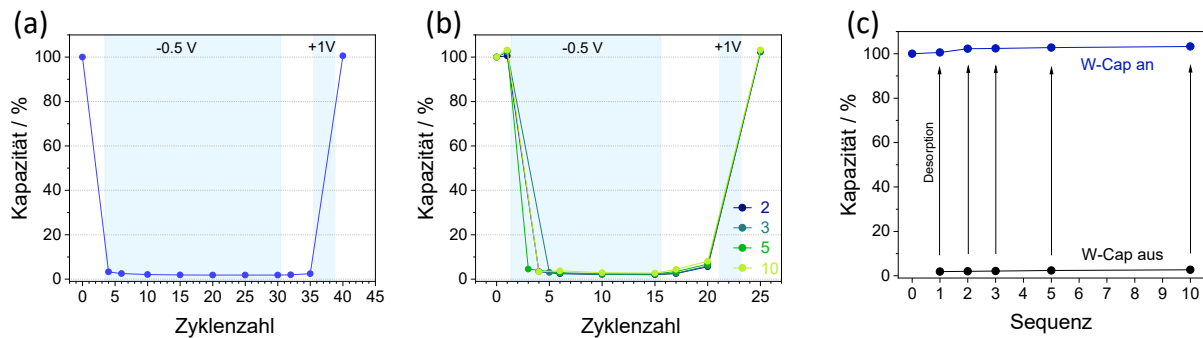


Abbildung 83: Kapazitätsverlauf in einer Schaltsequenz mit -0,5 V Bias-Potential für 10 Minuten (a) und für die folgenden Schaltsequenzen mit Bias-Zeiten von 5 Minuten (b). Korrespondierende Kapazitäten im An- und Aus-Zustand (c).

Bereits in den ersten fünf CV-Zyklen sinkt die Kapazität des W-Caps von 100 % auf unter 5 % ab. Im Anschluss stellt sich ein Plateau bei einer minimalen Kapazität von 1,8 % ein. Die Protonen werden an der Gate-Elektrode elektroadsorbiert und dem System entzogen. Dem W-Cap stehen nicht mehr genügend Ionen zur Verfügung und er befindet sich im ausgeschalteten Zustand. Mit weiterem Zyklieren, nach Abschalten des Bias-Potentials an der Gate-Elektrode, verbleibt der W-Cap in diesem Aus-Zustand und es ist nur eine geringfügige Kapazitätserhöhung auf etwa 5 % zu erkennen. Dies bedeutet, dass die Ionen nicht selbstständig von der Gate-Elektrode desorbiert werden und in das System zurückkehren. Um den W-Cap wieder anzuschalten wird ein kurzes inverses positives Bias-Potential von +1 V (30 s) angelegt, um die Ionen von der Gate-Elektrode zu desorbieren und sie dem W-Cap wieder zur Verfügung zu stellen. Dementsprechend ist auch eine Rückkehr zur Ausgangskapazität zu erkennen und der W-Cap befindet sich wieder im angeschalteten Zustand. An dieser Stelle ist eine Schaltsequenz beendet. In Abbildung 83b,c sind weitere Folgesequenzen mit einer Bias-Zeit von 5 Minuten (15 Zyklen) dargestellt. Auch hier lässt sich das gleiche Verhalten erkennen, der W-Cap kann somit über 10 Sequenzen reproduzierbar geschaltet werden. Beim Übergang in den Aus-Zustand wird auch für die weiteren Sequenzen eine minimale Kapazität von 1,8 % erreicht und der W-Cap kann anschließend wieder auf eine Kapazität von 100 % zurückkehren. Beim Blick auf die korrespondierenden Zyklovoltammogramme im An- und Aus-Zustand ist zu sehen, dass das rein kapazitive Verhalten erhalten bleibt (Abbildung 84a). Es sind keine Redoxpeaks zu erkennen, welche auf Nebenprozesse schließen würden. Auch beim Vergleich der Bias-Zeiten von 5 und 10 min ist im Schaltvorgang das gleiche Verhalten zu beobachten. Nach Einstellung des Plateaus in den ersten Zyklen bleibt das System stabil im Aus-Zustand. Entsprechend zeigen die CVs nach 15 und 30 Zyklen keine Öffnung und somit auch kein kapazitives Verhalten.

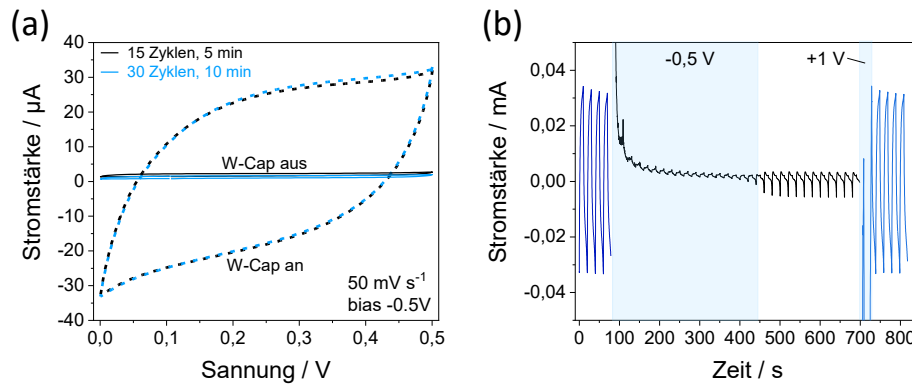


Abbildung 84: Zyklovoltammogramme im An- und Aus-Zustand des W-Caps (a) und korrespondierende Strom-Zeit-Kurve für eine Schaltsequenz (b).

Vor allem für kinetische Betrachtungen eignet sich auch die Darstellung von Strom-Zeit-Kurven (Abbildung 84b). Hierbei wird die gemessene Stromstärke in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Es ist ein mit der Anregungsspannung alternierender Strom zu sehen, welcher die Lade- und Entladeprozesse des W-Caps in den einzelnen Zyklen charakterisiert. Im An-Zustand ist ein sehr gleichmäßiges Lade- und Entladeverhalten zu erkennen und die Maxima und Minima der Stromstärke liegen in einem konstanten Bereich (blaue Kurve). Mit Zuschalten der Gate-Elektrode ist auch hier die Verringerung der Stromstärke zu beobachten (schwarze Kurve). Im Aus-Zustand des W-Caps stellt sich für die Stromstärke ein fast konstanter Wert ein und nahezu kein Lade- oder Entladeverhalten ist mehr erkennbar. Nach Abschalten der Bias-Spannung steigt die Amplitude des Stromes wieder minimal an und erreicht zunächst erneut ein Plateau. Erst nach Schalten des positiven Bias-Potentials erreicht der Strom seine ursprüngliche Amplitude. Auffällig sind Stromspitzen, welche beim Umschalten der Bias-Potentiale auftreten. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die starke Polarisierung der Elektroden beim Zuschalten der zusätzlichen Spannung. Auch die Potentialdifferenz im W-Cap wird dadurch beeinflusst und ein neues Ionengleichgewicht muss sich zunächst einstellen. Diese Stromspitzen korrelieren auch mit den Strömen, welche an der Gate-Elektrode gemessen werden können (Abbildung 85a). Die Strom-Zeit-Kurve für den Bias-Strom verhält sich entsprechend symmetrisch zum W-Cap und wird ebenfalls stetig kleiner.

Bei Betrachtung der Strom-Zeit-Kurven fällt zudem auf, dass auch in der Kurve der Gate-Elektrode ein alternierendes Verhalten erkennbar ist, welches sich analog zum Strom im W-Cap ändert. Der gemessene Strom an der Gate-Elektrode wird somit durch die Zellspannung im System beeinflusst. In dem verwendeten Messaufbau sind alle Gegenelektroden an einer Elektrode zusammengeschlossen, wodurch das beobachtete Verhalten hervorgerufen wird.

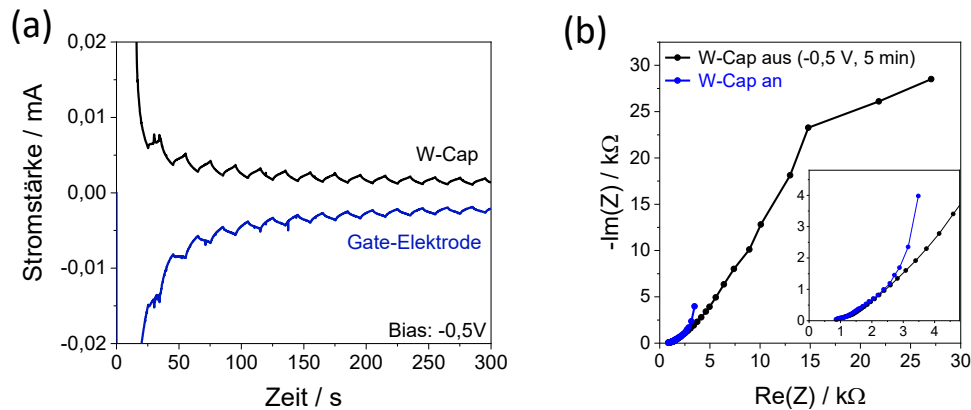


Abbildung 85: Strom-Zeit-Kurven des W-Caps im Vergleich zur Gate-Elektrode bei eingeschaltetem Bias-Potential (a) und *Nyquist*-Plots des W-Caps im An- und Aus-Zustand (b).

Abschließend soll noch der Einfluss des Schaltverhaltens auf die Widerstände über Impedanzmessungen untersucht werden. In den *Nyquist*-Plots ist zunächst keine Veränderung der seriellen Widerstände zu erkennen, da das Elektrodenmaterial und die Kontaktierung gleichbleiben (Abbildung 85b). Eine Veränderung ist jedoch im Bereich mittlerer Frequenzen zu erkennen, da die Kurve im Aus-Zustand zu deutlich größeren Widerständen verschoben ist. Da die Ionen durch die Gate-Elektrode aus dem System entzogen werden, verringert sich auch die Ionenleitfähigkeit im Elektrolyten und größere Diffusionswiderstände entstehen, welche im *Nyquist*-Plot erkennbar sind.

#### 4.5.4 Konditionierung der Elektroden

Damit ein funktionsfähiger Gate-Cap mit hohen Schaltraten erhalten wird, sind zu Beginn einige Konditionierungssequenzen notwendig. Sie ermöglichen eine vollständige Benetzung der mikroporösen Elektrodenoberfläche mit Elektrolyten, welche für das Erreichen der maximalen Kapazität notwendig ist. Für eine effektive Konditionierung wird ein höheres Bias-Potential von  $-1,2\text{ V}$  genutzt. Es werden mehrere Sequenzen mit einer Bias-Zeit von 10 Minuten durchlaufen. Anhand der aufeinanderfolgenden Kapazitätsverläufe kann eine schrittweise Verbesserung der Leistung beobachtet werden (Abbildung 86). Mit jeder Sequenz wird eine kleinere Minimalkapazität erreicht und die Gleichgewichtseinstellung wird zudem mit jeder Sequenz beschleunigt. So kann in der ersten Sequenz nur eine Verringerung auf 40 % beobachtet werden und in der zweiten Sequenz sinkt die Kapazität bereits auf 20 %. Ab der vierten Sequenz ist der Gate-Cap vollständig konditioniert, sodass, verglichen mit der nächsten Sequenz, keine weitere Verbesserung mehr zu erkennen ist.

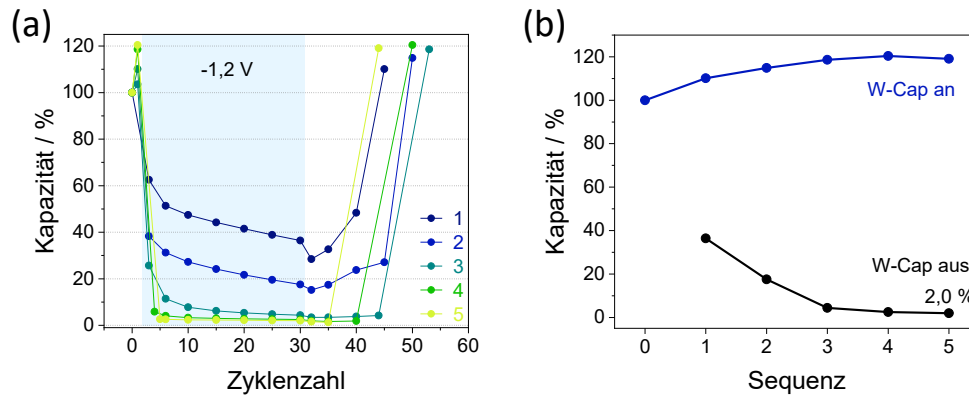


Abbildung 86: Kapazitätsverlauf in aufeinanderfolgenden Konditionierungssequenzen (a) und die zugehörigen Kapazitäten des W-Cap im An- und Aus-Zustand (b).

Auch in den Strom-Zeit-Kurven ist eine schrittweise Verringerung der Ströme zu erkennen (Abbildung 87). Mit jeder neuen Sequenz werden nicht nur kleinere Ströme erzielt, sondern auch die Stromstärke ist bereits im zweiten Zyklus einer Sequenz deutlich geringer als in der vorangehenden Sequenz. Weiterhin ist in diesen Kurven auch die Zunahme der Maximalkapazität im An-Zustand deutlich zu erkennen. Durch die bessere Benetzbarkeit steht auch eine größere Elektrodenoberfläche zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht zur Verfügung. Mit der Konditionierung wird die maximal erreichbare Kapazität um 20 % gesteigert.

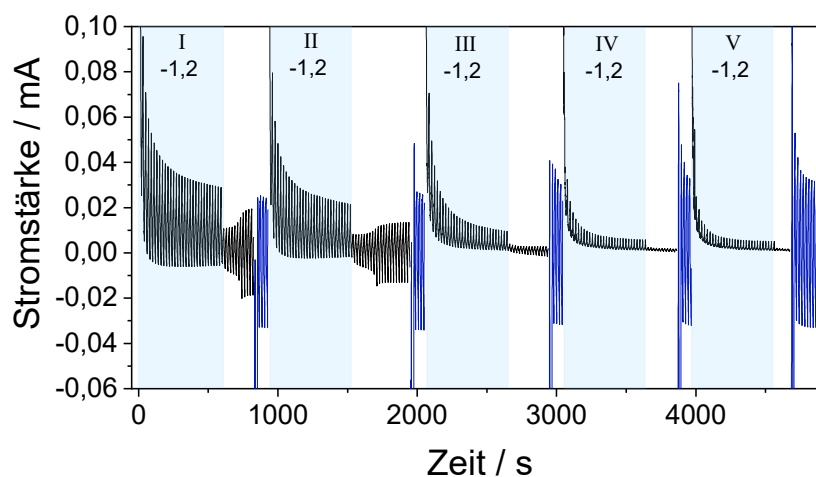


Abbildung 87: Strom-Zeit-Kurven der fünf Konditionierungssequenzen.

Dass es sich bei der Konditionierung um einen Benetzungsprozess handelt, kann auch an der autonomen Desorption der Ionen in den ersten Sequenzen gesehen werden. Nach Abschalten des negativen Bias-Potentials kann in den ersten beiden Schaltsequenzen eine Vergrößerung der Kapazität beobachtet werden, ohne dass ein inverses Bias-Potential angelegt wird. Die Ionen, welche vor allem an der äußeren Elektrodenoberfläche adsorbieren, können erneut desorbieren und sind nicht durch Diffusionsprozesse in den Poren daran gehindert. Mit



fortschreitender Konditionierung werden auch die inneren Poren mit Elektrolyten benetzt, sodass keine selbständige Desorption mehr stattfindet.

#### 4.5.5 Einfluss verschiedener Schaltparameter

Um die optimalen Schaltbedingungen zu finden und die Grenzen des Gate-Caps zu testen, wird im Folgenden der Einfluss verschiedener Schaltparameter untersucht und interpretiert. Hierbei werden die Vorschubgeschwindigkeit, das Bias-Potential und die Zyklenstabilität näher betrachtet.

##### Variation der Vorschubgeschwindigkeit

Wie bereits für die einzelnen Komponenten gezeigt werden konnte, ist die Kapazität sehr stark von der genutzten Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Geschwindigkeit ( $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$ ) auf das Schaltverhalten untersucht, wobei die Bias-Zeit auf 5 min bei  $-0,5 \text{ V}$  festgesetzt wird. In Abbildung 88 ist der Kapazitätsverlauf für  $50$  und  $100 \text{ mV s}^{-1}$  dargestellt. Für beide Geschwindigkeiten ist ein ähnlicher Verlauf zu erkennen, wobei für die höhere Geschwindigkeit die doppelte Zyklenzahl durchlaufen wird. Auch für  $100 \text{ mV s}^{-1}$  kann der W-Cap vollständig ausgeschaltet werden. Die Kinetik der Schaltprozesse wird auch durch unterschiedliche Vorschubgeschwindigkeiten nicht beeinflusst. Der etwas flachere Anstieg der Kurve bei  $50 \text{ mV s}^{-1}$  wird ausschließlich durch die Zyklendauer verursacht, da die Kapazität jeweils aus vollständigen Zyklen bestimmt wird (Abbildung 88b).

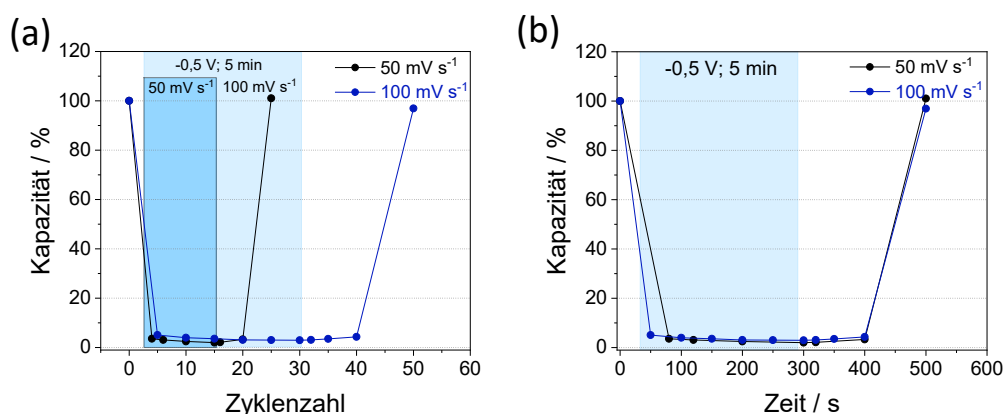


Abbildung 88: Kapazitätsverlauf in einer Schaltsequenz bei Vorschubgeschwindigkeiten von  $50$  und  $100 \text{ mV s}^{-1}$  in Abhängigkeit von der Zyklenzahl (a) und der Zeit (b).

Allgemein sinkt die minimale Kapazität entsprechend der Ratenkapazität der W-Caps im An-Zustand (Abbildung 89). So wird für  $100 \text{ mV s}^{-1}$  die kleinste absolute Kapazität erreicht. Bezogen auf die Ausgangskapazität zeigt die kleinste Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV s}^{-1}$

die höchste Schaltrate mit einer Kapazitätsverringering auf 1,3 %, wohingegen die Kapazität bei  $100 \text{ mV s}^{-1}$  nur auf 3,0 % verringert wird. Bei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten steht eine höhere Gesamtkapazität zur Verfügung, was das Erreichen von höheren Schaltraten begünstigt. Außerdem bleibt den Ionen bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten auch mehr Zeit zur Diffusion, sodass diese wahrscheinlich auch effektiver aus dem System entfernt werden können. Grundsätzlich muss jedoch beachtet werden, dass bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten die Wahrscheinlichkeit von langsameren, störenden Redoxreaktionen erhöht wird.

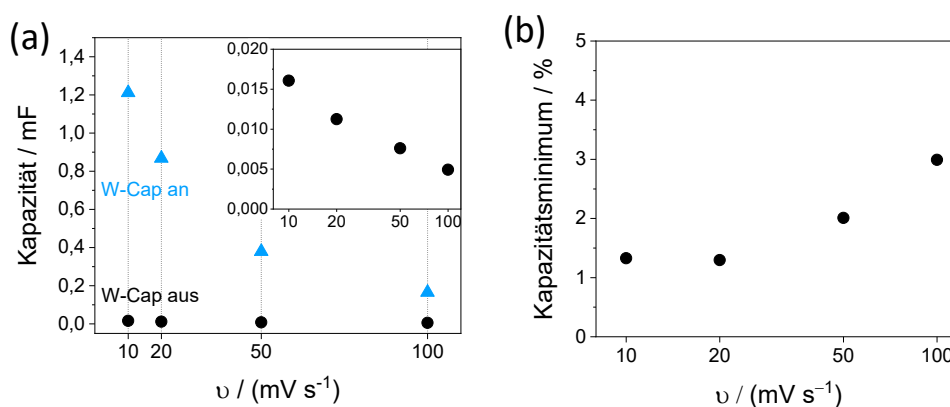


Abbildung 89: Kapazitäten im An- und Aus-Zustand in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit (a) und prozentualer Anteil der Minimalkapazität im Aus-Zustand (b).

### Variation des Bias-Potentials

Im Bereich von sensorischen Anwendungen, bei welchen die Gate-Elektrode bereits bei kleinsten Spannungsunterschieden aktiviert werden sollte, ist das Schaltverhalten bei minimalen Bias-Potentialen interessant. Im Folgenden wird das Bias-Potential variiert und die kleinstmögliche Gate-Spannung ermittelt. Weiterhin wird auch das Schaltverhalten bei positiven Bias-Potentialen untersucht.

Zunächst wird der Einfluss eines negativen Bias-Potentials betrachtet. Mit Vergrößerung der negativen Gate-Spannung bis  $-1,2 \text{ V}$  verringert sich auch die Minimalkapazität auf ein Minimum von 0,8 %. Hierbei nähern sich die Werte mit steigendem negativen Potential exponentiell dem Minimum, sodass auch bei  $-0,5 \text{ V}$  schon eine Verringerung der Kapazität auf 1,8 % erreicht wird (Abbildung 90a). Bei sehr kleinen Potentialdifferenzen nahe null stellt sich für das Kapazitätsminimum ein Plateau bei 7 % ein. Auffällig ist hierbei, dass auch bei Anlegen einer Spannung von „0 V“ eine Verringerung der Kapazität auf 7 % beobachtet wird. Grund hierfür ist wahrscheinlich die im W-Cap vorliegende Zellspannung. Das Potentiostat erzwingt an der Gate-Elektrode eine Potentialdifferenz von  $0 \text{ V}$  und erzeugt somit wahrscheinlich ebenfalls ein Gegenpotential. Insgesamt kann gesagt werden, dass ab einer Spannung  $-0,2 \text{ V}$  Minimalkapazitäten von unter 3 % erreicht werden und so ausreichende Schaltraten generiert werden können. Die entstehende Kurve ähnelt einer Verarmungskurve im FET, bei welcher

durch Anlegen einer immer größeren negativen Spannung die messbare Stromstärke immer kleiner wird. Wie bereits diskutiert, ist die hier angegebene Kapazität jeweils proportional zur gemessenen Stromstärke.

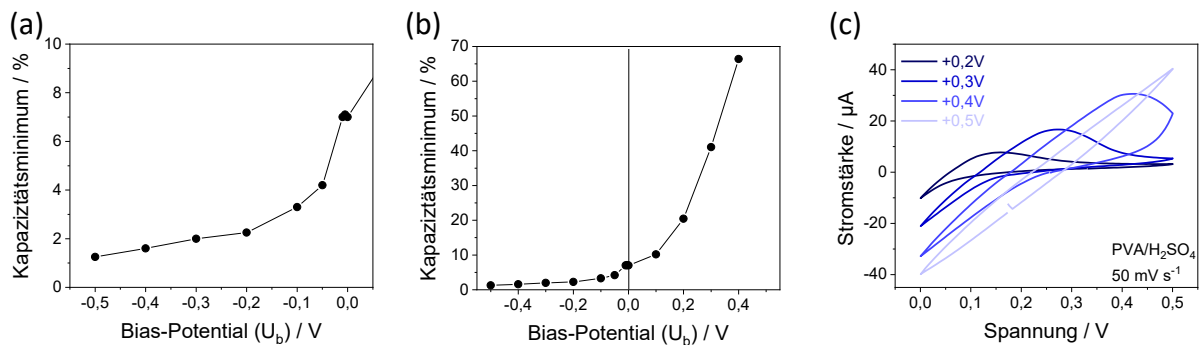


Abbildung 90: Darstellung der Kapazitätsminima in Abhängigkeit von dem angelegten Bias-Potential (a,b) und die CV-Kurven bei positiven Bias-Potentialen (c).

Bei der Charakterisierung der positiven Bias-Potentiale muss bedacht werden, dass in diesem Fall die negativ geladenen Sulfationen aus dem System entfernt werden müssen. Im Vergleich zu den Protonen bewegen sich diese Ionen vor allem über Diffusionsprozesse, welche im Gel-Elektrolyten deutlich limitiert sind. Aus diesem Grund sollte auch die Entfernung der Ionen durch die Gate-Elektrode etwas langsamer und weniger effektiv ablaufen. Für +0,4 V wird nur eine Minimalkapazität von 68 % erreicht (Abbildung 90b). Außerdem steigt die Minimalkapazität mit steigendem positiven Potential immer weiter an. Bei Betrachtung der CVs des 15. Zyklus im Aus-Zustand sind zum einen eher linsenförmige Kurven zu sehen (Abbildung 90c), was auf die verschlechterte Ionenleitfähigkeit im Elektrolyten zurückzuführen ist. Weiterhin sind auch Redoxpeaks zu erkennen. Durch das Anlegen des positiven Potentials steigt die Zellspannung wahrscheinlich über 1,23 V, sodass es zur Zersetzung von H<sub>2</sub>O kommt. In dem genutzten Aufbau ist die absolute Potentiallage nicht genau definiert und nicht kontrollierbar. Durch die Polarisation der Gate-Elektrode können an der Gegenelektrode sehr hohe Potentiale ausgebildet werden und weiterhin kann sich die Lage des Spannungsfensters zu höheren Potentials verschieben. Mit positiven Potentials kann somit kein effektives Schaltverhalten betrachtet werden und auch die Zyklenstabilität wäre durch die Redoxreaktionen nicht gewährleistet.

Auch die Bias-Spannung zum Anschalten des W-Caps kann variiert werden (Abbildung 91). Um eine hohe Effektivität des Schaltvorganges zu gewährleisten, sollte diese natürlich möglichst hoch sein. Gleichzeitig ist auch die Nutzung des Systems bei möglichst kleinen Betriebsspannungen interessant. Getestet werden Spannungen zwischen +0,5 V und +1,2 V. Wie bereits festgestellt wurde, kehrt die Kapazität bei +1,0 V auf 100 % zurück. Wird eine kleinere Gate-Spannung angelegt, so ist dies nicht der Fall. Bei 0,5 V werden nur 79 %

erreicht. Auch bei einer Spannung von 1,2 V haben Nebenprozesse vermutlich einen zusätzlichen Einfluss, sodass nur eine Kapazität von 71 % erreicht wird.

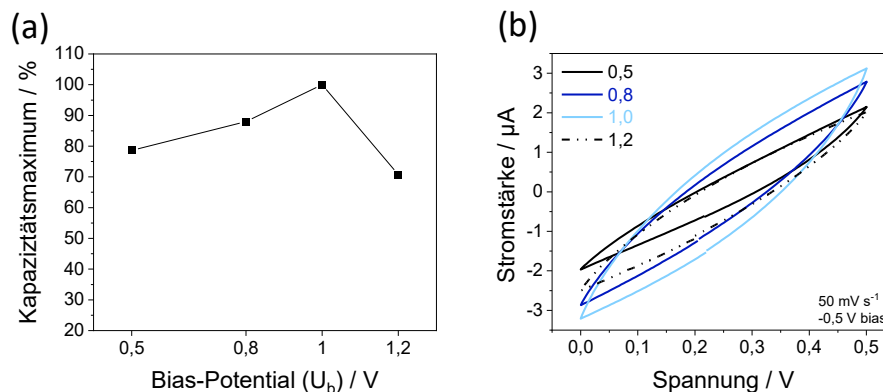


Abbildung 91: Kapazitäten im An-Zustand nach der Reaktivierung bei unterschiedlichen Bias-Potentialen (a) und die dazugehörigen CV-Kurven (b)

### Langzeitstabilität

Für die Betrachtung der Stabilität sind zwei unterschiedliche Aspekte wichtig: zum einen soll der Gate-Cap eine hohe Zyklierbarkeit über mehrere Sequenzen aufweisen und weiterhin sollten nach einer längeren Bias-Zeit noch hohe Schaltraten erreicht werden.

Die Zyklierbarkeit wird anhand von zehn schnellen Sequenzen untersucht (Abbildung 92a). Dazu wird jeweils ein Bias von  $-0,5 \text{ V}$  für 2,5 Minuten gehalten und anschließend erfolgt direkt die Desorption bei  $-1 \text{ V}$  für 30 s. Über alle Sequenzen wird das erwartete Schaltverhalten mit hohen Schaltraten beobachtet. Weiterhin kann die Kapazität des W-Cap im An-Zustand weiter gesteigert werden, was auf zusätzlich ablaufende Benetzungsprozesse hinweist.

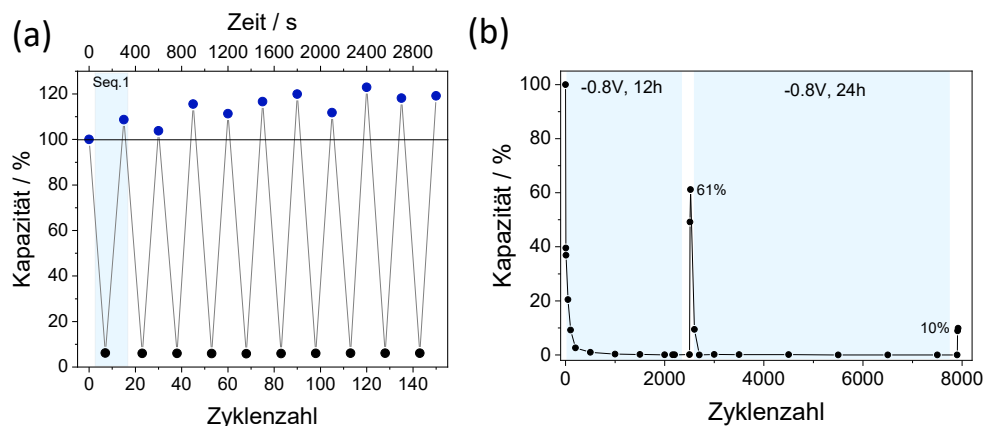


Abbildung 92: Messung der Langzeitstabilität durch schnelles Zyklieren (a) und Kapazitätsverlauf mit eingeschaltetem Bias-Potential von  $-0,8 \text{ V}$  (b).

Die Alterung des Gate-Caps und der Einfluss eines andauernden Bias-Potentials und des Aus-Zustandes werden im Folgenden untersucht. Hierzu wird das System für 12 bzw. 24 Stunden bei anliegendem Bias-Potential zyklert (Abbildung 92b). Anschließend werden die

Schaltcharakteristika erneut untersucht. Die Bias-Spannung wird hierbei so hoch gewählt, dass eine möglichst hohe Potentialdifferenz aufgebaut wird und somit der elektrostatische Druck auf das System sehr hoch ist. Gleichzeitig sollen jedoch Zersetzungsreaktionen vermieden werden. Aus diesem Grund wird ein Bias-Potential von  $-0,8\text{ V}$  gewählt. Grundsätzlich kann der Gate-Cap über die 36 Stunden durchgängig zyklert werden. Der W-Cap zyklert hierbei dauerhaft bei Minimalkapazität. Wird der W-Cap nach 12 Stunden wieder in den An-Zustand zurückgebracht, so sind 30 Sekunden bei  $+1\text{ V}$  nicht ausreichend, um eine vollständige Desorption an der Gate-Elektrode einzuleiten. Nach Verlängerung der Desorptionszeiten kehrt der W-Cap auf eine Kapazität von 60 % zurück. Nach 24 Stunden wird nur eine Kapazität von 10 % erreicht. Es wird angenommen, dass die Desorption kinetisch gehindert ist, sodass auch hier eine weitere Verlängerung der Desorptionszeiten nötig wäre. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Anlegen eines positiven Bias-Potentials zudem zu Nebenreaktionen führt, welche die Performance des Gate-Caps verschlechtern.

#### **4.5.6 Schaltmechanismus**

#### **4.5.7 Variation des Elektrolyten**

Zur genaueren Untersuchung des Ionentransportes und der tatsächlich beteiligten Ionenanzahl, wird der Gate-Cap mit flüssiger Schwefelsäure in unterschiedlichen Ionenkonzentrationen vermessen. Für die verdünnte Säure kann ein Aktivitätskoeffizient von 1 angenommen werden, sodass genauere Berechnungen zur Konzentration durchgeführt werden können. Außerdem kann bei den geringen Konzentrationen davon ausgegangen werden, dass die Ionenwechselwirkungen vernachlässigbar klein sind. Die Elektrolytkonzentration wird hierbei zwischen  $0,1\text{ M}$  und  $1\text{ mM}$  bei einem festen Volumen von  $30\text{ }\mu\text{L}$  variiert (Abbildung 93). Bei einer Konzentration von  $0,1\text{ M}$  ist kein effektives Schaltverhalten zu beobachten, da durch die Gate-Elektrode keine Ionenverarmung hervorgerufen werden kann. Die maximale Kapazitätsverringernug liegt bei 85 %. Für den  $0,01\text{ M}$  Elektrolyten kann eine Kapazitätsverringernug auf 20 % bei einem Potential von  $-1,0\text{ V}$  beobachtet werden.

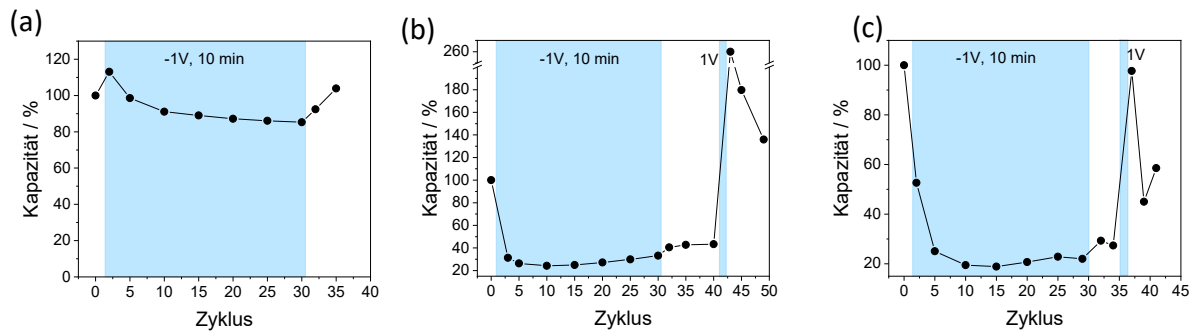


Abbildung 93: Schaltverhalten bei -1 V Bias-Potential in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration: 0,1 M (a), 0,01 M (b) und 1 mM (c).

Ähnliche Ergebnisse sind auch für die kleinste getestete Konzentration von 1 mM zu beobachten. Beim Vergleich der absoluten Kapazitäten in Abhängigkeit von der Ionenkonzentration ist ein starker Kapazitätsabfall zu kleineren Konzentrationen zu beobachten. Bei geringen Ionenkonzentrationen ist es nicht möglich, eine vollständige elektrochemische Doppelschicht auszubilden und die maximale Kapazität zu erreichen. Für die größte Konzentration liegt ein deutlicher Ionenüberschuss vor, welcher ein effektives Schalten verhindert. Für den Schaltvorgang muss abgewogen werden, ob eine hohe Schaltrate oder eine hohe Kapazität wichtiger für die Anwendung ist. Die kleinste Ionenkonzentration (1 mM) erzeugt bereits für den W-Cap im An-Zustand nur sehr kleine Kapazitäten (Abbildung 94). Bei den geringen Konzentrationen ist auch der Elektrolytwiderstand deutlich erhöht. Aus diesem Grund wird hier keine erneute Verbesserung der Schaltrate beobachtet.

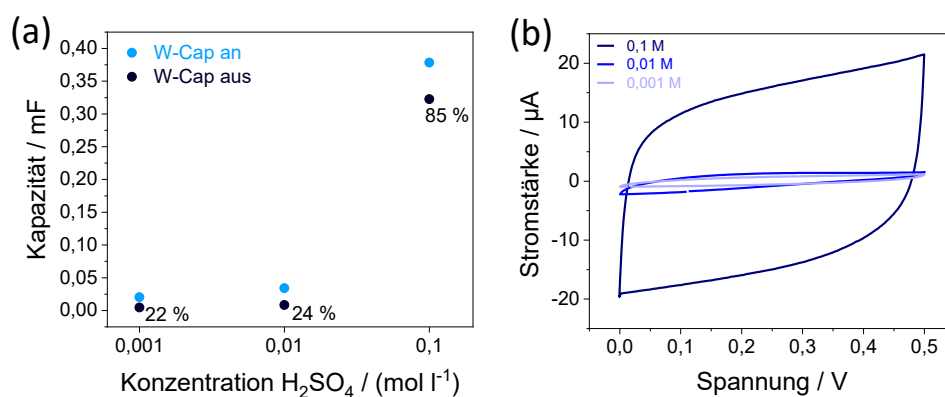


Abbildung 94: Kapazitäten im An- und Aus-Zustand bei unterschiedlichen Konzentrationen (a) und die zugehörigen CV-Kurven im An-Zustand (b).

Da insgesamt eine deutliche Kapazitätsverringern durch die Elektrolytverarmung auftritt, wäre dementsprechend auch das charakteristische Kurvenverhalten des Elektrolytmangeleffektes zu erwarten. Hierbei sollte die Stromantwort zunächst steigen und anschließend einen Maximalwert erreichen. Durch die Ionenverarmung und die damit einhergehende Verringerung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten wäre eine Verringerung

der Stromantwort bei größeren Spannungen zu erwarten, sodass sich ein Maximum im CV ausbildet.<sup>[234]</sup> Bei Betrachtung der Zyklovoltammogramme der 0,01 M Lösung im Aus-Zustand ist dieses Verhalten nicht sichtbar (Abbildung 95a). Die Kurven zeigen jedoch die schon zuvor beobachtete Polarisationsverschiebung zu höheren Strömen bei großen Spannungen. Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass dieser Effekt das Ionenmangelverhalten überlagert.

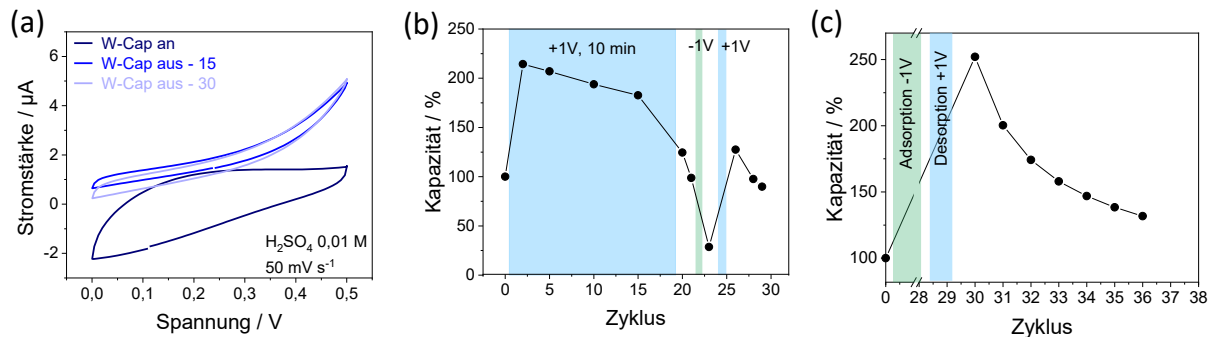


Abbildung 95: Zyklovoltammogramme des Gate-Caps bei einer Elektrolytkonzentration von 0,01 M im An-Zustand und nach 15 bzw. 30 Zyklen im Aus-Zustand bei -1 V (a). Kapazitätsverlauf bei Anlegen einer positiven Gate-Spannung von +1 V (0,01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (b) und Kapazitätsverlauf nach der Desorption bei +1 V (c).

Für das wässrige System wäre zu erwarten, dass die negativ geladenen Sulfationen sich in diesem Fall ebenfalls schneller bewegen können. Somit müsste beim Anlegen eines positiven Bias-Potentials auch eine Kapazitätsverringering zu beobachten sein (Abbildung 95b). Das erwartete Schaltverhalten ist jedoch nicht zu erkennen. Bei Anlegen eines positiven Bias-Potentials tritt stets eine Kapazitätserhöhung auf. An der Gate-Elektrode findet wahrscheinlich auch im spannungsfreien Zustand eine Adsorption von Ionen an der Elektrodenoberfläche und in den Poren statt. Wird ein positives Potential angelegt, werden die sich schnell bewegenden Protonen desorbiert und die Ionenkonzentration in der Lösung erhöht sich, was zu einer Kapazitätserhöhung am W-Cap führt. Wird die Zelle weiter zyklert, ist eine minimale Verringerung ausgehend von dieser Maximalkapazität zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass theoretisch Sulfationen an der Gate-Elektrode adsorbiert werden können. Diese Verringerung der Ionenkonzentration beeinflusst jedoch die Kapazität des W-Caps nur minimal. So erfolgt eine Verringerung von 214 % auf 124 %. Nach diesem Schaltvorgang werden zwei Desorptionsschritte eingefügt. Zum einen wird mit dem inversen Potential (-1 V) für 30 s zyklert, um die Sulfationen wieder zu desorbieren und zum anderen muss anschließend erneut ein Potential von +1 V angelegt werden, um die störenden Protonen ebenfalls zu desorbieren. Das beobachtete Verhalten lässt sich über die Betrachtung der Ionenmobilität erklären. Hierbei ist die Mobilität von  $\text{H}^+$  mit  $36,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$  um mehr als das Vierfache höher als die der Sulfationen ( $8,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$ ).<sup>[235,236]</sup> Protonen können sich demnach deutlich schneller durch den Elektrolyten und wahrscheinlich auch durch die porösen Elektroden bewegen und begünstigen somit das Schaltverhalten. Über die Ionenbeweglichkeit

kann auch auf Ionengrenzleitfähigkeiten geschlossen werden. Diese ist für Protonen mit  $349,8 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$  wieder viermal größer als für Sulfationen mit  $80,8 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ .<sup>[69]</sup> Aus diesem Grund haben die Protonen einen deutlich höheren Anteil an der Gesamtleitfähigkeit des Systems. Eine Verringerung der Sulfationenkonzentration, beeinflusst somit auch die Kapazität des W-Caps nur geringfügig.

Für die Schwefelsäure als Elektrolyt kann, wie bereits erwähnt, auch die spannungsfreie Adsorption von Protonen in den Poren der Kohlenstoffelektroden beobachtet werden. Der An-Zustand des W-Caps liegt unter der maximal erreichbaren Kapazität. Aus diesem Grund kann am Ende einer Schaltsequenz eine höhere Kapazität des An-Zustandes von 260 % beobachtet werden. Bei längerem Zyklieren des W-Caps stellt sich jedoch wieder ein Gleichgewicht ein und die zuvor vollständig verdrängten Protonen können wieder an der spannungsfreien Gate-Elektrode adsorbieren. Somit sinkt die Kapazität im An-Zustand nach einigen Zyklen wieder auf die ursprüngliche Kapazität (100 %) ab.

Analog zum Gel-Elektrolyten kann auch für die 0,01 M Lösung die entsprechende Anzahl an freien Ladungsträgern ermittelt werden. In diesem Fall handelt es sich um eine verdünnte wässrige Lösung, für welche ein Aktivitätskoeffizient von 1 angenommen werden kann. Für eine Elektrolytmenge von 20  $\mu\text{L}$  wird bei einfacher Dissoziation der Schwefelsäure eine Protonenmenge von  $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  und eine Ladungsmenge von 0,019 C ermittelt. In diesem Sinne passen die kalkulierten Werte auch zu den ermittelten Kapazitäten (Gate-Elektrode: 0,003 C).

Damit kann das postulierte Schaltverhalten der vollständigen Ionenverarmung durch Adsorption an der Gate-Elektrode bestätigt werden. Vor allem Protonen können sich sehr schnell durch den Elektrolyten und die porösen Elektroden bewegen und ermöglichen so sehr hohe Schaltraten. Die Beweglichkeit der Ionen scheint einen sehr großen Einfluss auf das Schaltverhalten zu haben. So können die größeren Anionen in beiden Elektrolytsystemen nicht im Schaltprozess mitwirken.

#### 4.5.8 Ausblick

Zum weiteren Verständnis der genauen Schaltcharakteristika und Adsorptionsprozesse ist eine Untersuchung der einzelnen Elektrodenpotentiale und Potentiallagen bzw. Potentialverschiebungen während des Schaltens notwendig. So können einerseits Aussagen zu Potentialspitzen, welche Nebenreaktionen bedingen, gemacht werden und weiterhin kann auch die Ursache für die starke Polarisierung gefunden werden.

Die Rolle der Gate-Elektrode kann über die Variation des Elektrodenmaterials untersucht



werden. Eine Variation der elektrisch aktiven Oberfläche und der Porengrößen, kann einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten haben. Auch die Variation der Hydrophilie wäre interessant. Hierbei könnte der N-dotierte Kohlenstoff genutzt werden, um die Benetzbarkeit zu erhöhen und somit das Konditionierungsverhalten zu verbessern. In diesem Zusammenhang ist auch ein gezieltes Elektrodendesign interessant, bei welchem Porengrößen und Ionenradien aufeinander abgestimmt werden. Kohlenstoffmaterialien mit definierten Porengrößen sind bereits sehr gut erforscht und literaturbekannt. Um diese Materialien direkt einsetzen zu können, wäre ein veränderter Druckprozess notwendig. Anstatt des *in situ*-Drucks der flüssigen Präkursoren, würde ein Druck von Kohlenstoffsuspensionen zum einen das Spektrum an nutzbaren Kohlenstoffen deutlich erweitern und weiterhin wäre auch eine anschließende Pyrolyse bei sehr hohen Temperaturen nicht notwendig.<sup>[237,238]</sup> Dies ist vor allem für die Herstellung flexibler Bauteile auf Polymersubstraten wichtig.<sup>[95]</sup> Ist es möglich ein Elektrodendesign zu finden, bei welchem die Kohlenstoffmaterialien sehr einfach variiert werden können, so kann das System auch genutzt werden, um spezifische Aussagen zur Kinetik von potentialabhängigen Adsorptionsvorgängen zu machen.

Über eine Variation des Elektrolyten können zum einen die Schaltrichtung und auch das Schaltverhalten variiert werden. In diesem Sinne kann auch die Ionengröße so gewählt werden, dass die Adsorption von negativen Ionen an der Gate-Elektrode bevorzugt wird und somit ein inverser Gate-Cap erhalten wird. Die Verwendung wasserfreier Elektrolytsysteme begünstigt zudem die Nutzung größerer Spannungsbereiche. So kann der W-Cap zum einen in einem größeren Spannungsfenster zyklisiert werden und weiterhin besteht auch eine größere Variabilität für die Gate-Spannung. Gleichzeitig würde so die Wahrscheinlichkeit von Überspannungen und die damit verbundene Elektrolytzersetzung minimiert werden.

Ein nächster Schritt in Richtung biologischer Anwendungen und logischer Architekturen ist die Nutzung von biologisch relevanten Ionen, wie Kalium- oder Natriumionen als Elektrolytionen. Hierbei sollte der Fokus weiterhin auf wässrigen Systemen liegen, um eine Biokompatibilität zu ermöglichen. Der Gate-Cap kann genutzt werden, um gezielt Ionen aus dem System zu entfernen oder sie bereitzustellen und so eine externe Konzentrationskontrolle durchzuführen. Auch größere biologisch aktive Ionen, wie Proteine sollten als Elektrolyte in Betracht gezogen werden.<sup>[239,240]</sup> Ein Ansatz wäre hier die Nutzung des Gate-Caps als Entsalzungsbauteil. Kleinere, schnellere Ionen würden an der Gate-Elektrode adsorbiert werden, wohingegen die größeren Proteine weiterhin im System verbleiben und im W-Cap zyklisiert werden können.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Kohlenstoff-basierte Mikro-Supercapacitor spielen eine entscheidende Rolle in der Entwicklung intelligenter Systeme, implantierbarer biologischer Bauteile und Sensoren. Basierend darauf sollten im Rahmen dieser Arbeit verschiedene flüssige Kohlenstoff-Präkursor entwickelt werden, um sie anschließend über Nanoprägelithographie zu strukturierten Elektroden zu verarbeiten. Weiterhin lag das Augenmerk auf der Weiterentwicklung dieser Supercapacitor zu schaltbaren Energiespeichern.

Im ersten Teil der Arbeit konnten in diesem Sinne drei verschiedene Präkursorsysteme entwickelt werden. Das erste, Saccharose-basierte System setzte sich aus einer wässrigen Saccharoselösung zusammen, welche schwefelsäurekatalysiert zu Kohlenstoff umgesetzt wurde. Die zusätzliche Einbringung von Stickstoffgruppen in den Kohlenstoff erfolgte durch die Zugabe von Harnstoff. Sie ermöglichte zudem eine Erhöhung der Hydrophilie des Materials. Das zweite Präkursorsystem basierte auf einem umweltfreundlichen Resol aus Phloroglucinol und Glyoxylsäure. Durch Weichtemplatverfahren unter Nutzung von Pluronic F127 gelang zudem eine Einbringung geordneter Porosität in die Kohlenstoffmatrix. Eine schnelle Assemblierung und Polymerisation der Edukte konnten durch den EISA-Prozess ermöglicht werden, sodass der Präkursor auch für die NIL genutzt werden konnte.

Bei dem dritten System handelte es sich um einen Polymerpräkursor, welcher durch Auflösung von Polyacrylnitril in DMF hergestellt wurde. Vor allem im Hinblick auf Nachhaltigkeit und Rezyklierbarkeit wäre dieser Ansatz interessant für die Nutzung von Verbrauchskunststoffen. Dieses Polymersystem eignete sich zudem auch sehr gut als Matrixmaterial für die Einbettung von Nanopartikeln. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System genutzt, um Polymerhohlkugeln einzubetten und diese *in situ* unter vollständiger Strukturhaltung zu Kohlenstoff umzusetzen.

Alle drei Präkursorsysteme konnten im nächsten Schritt erfolgreich in der Nanoprägelithographie angewendet werden. Ziel war es hierbei, möglichst kleine interdigitale Strukturierungen mit hohen Auflösungen zu generieren. Die entsprechenden Strukturen besaßen Liniengrößen von 250 bis 500 nm mit Abständen zwischen 1 und 10  $\mu\text{m}$ . Für alle Geometrien wurden hierbei vollständige und stabile Strukturen erhalten, wobei die beiden Elektroden auch elektrisch vollständig voneinander isoliert vorlagen. Nach der Umsetzung der Präkursoren zu Kohlenstoff blieben die Strukturen weiterhin erhalten. Somit erschienen alle Strukturen als geeignet für die weiterführende Nutzung als Mikro-supercapacitor.

Das Saccharose-basierte System wurde im Anschluss genutzt, um einen Hydrogel-Elektrolyten auf Basis von PVA und Schwefelsäure zu testen und zu optimieren. Im Vergleich zu einem herkömmlichen wässrigen Elektrolyten konnten deutlich höhere Kapazitäten erreicht werden. Für die wässrige  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurde so eine Device-Kapazität von  $0,02 \text{ mF cm}^{-2}$  ermittelt, welche durch die Verwendung eines PVA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gelelektrolyten auf  $0,3 \text{ mF cm}^{-2}$  gesteigert werden konnte. Zudem zeigte der Gel-Elektrolyt deutliche Vorteile bei der Langzeitstabilität und Auslaufsicherheit. Weiterhin wurden auch die Leitadditive variiert und getestet. Genutzt wurden hierzu KOH und  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Beide Systeme zeigten jedoch ebenfalls eine schlechtere Leistung. Aus diesem Grund wurde für das PVA/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -System eine Konzentrationsoptimierung vorgenommen. Hierbei stellte sich ein Massenverhältnis von PVA zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  von 1:1 als optimale Konzentration heraus.

Mit diesem Elektrolyten wurden im Anschluss die Einflüsse verschiedener Liniengrößen und Fingerabstände auf die elektrochemische Performance des MSCs untersucht. Aufgrund des insgesamt besten Druckergebnisses zeigte die IDE500/10 auch die größten Kapazitäten. Vor allem für die IDE500/1 waren bei dem Druck entstehende Fehlstellen entscheidend für die geringere Kapazität. Für diese kleinen Strukturierungen hatte auch die Liniengröße und damit die Elektrodenleitfähigkeit einen sehr großen Einfluss. Durch Halbierung der Linienbreite auf 250 nm sank auch die Kapazität. Es konnte zusätzlich ein Trend hinsichtlich kürzerer Elektrodenabstände auf die Lade- und Entladezeiten beobachtet werden. So besaß die IDE250/1 deutlich kleinere Relaxationszeitkonstanten. Weiterhin bewirkte eine N-Dotierung des Kohlenstoffes eine Verbesserung in der Benetzbarkeit und Leitfähigkeit der Elektroden, wodurch für alle Strukturen die Kapazität weiter gesteigert werden konnte.

Auch der Resol-basierte Präkursor konnte genutzt werden, um Superkondensatoren herzustellen. Für dieses Präkursorsystem galt es zudem zu untersuchen, ob eine gezielte und geordnete Porosität auch auf Mikrostrukturen übertragen werden konnte. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Porenstruktur auch in Dünnschichten erhalten blieb. In TEM-Bildern war dementsprechend eine hexagonale Porenstruktur erkennbar.

Für beide Präkursorvarianten mit und ohne Templat wurden auch funktionsfähige Mikro-Superkondensatoren hergestellt. Hierbei konnte ebenfalls eine deutliche Kapazitätserhöhung durch die Einbringung des Templats beobachtet werden. Damit wurde gezeigt, dass auch in den Mikrostrukturen Porosität oder Oberflächenrauigkeit durch das Tensid erzeugt wird. Hierbei erhöhte sich die Flächenkapazität sogar um das Fünffache von  $0,4$  auf  $2,0 \text{ mF cm}^{-2}$ .

Mit dem dritten Präkursorsystem basierend auf PAN, konnte für IDE500/10 eine Flächenkapazität von  $0,4 \text{ mF cm}^{-2}$  erreicht werden. Auch die Integration der Hohlkugeln ermöglichte die Herstellung leitfähiger Elektroden. Für dieses System wurde eine

Flächenkapazität von  $0,2 \text{ mF cm}^{-2}$  erreicht. Eine Optimierung der Zusammensetzung von Polymermatrix und Kugeln und die damit verbundene bessere Kontaktierung der Kugeln könnte die Performance der MSCs weiter steigern.

Zusammenfassend konnten drei verschiedene umweltfreundliche Präkursorssysteme entwickelt werden. Weiterhin wurde die erfolgreiche Anwendung dieser Ansätze in der Nanoprägelithographie gezeigt. Hierbei konnten die kleinsten literaturbekanntesten Kohlenstoffinterdigitalelektroden erzeugt werden. Mit der Nutzung eines Hydrogel-Elektrolyten wurden MSC mit einer sehr hohen Langzeitstabilität generiert. Die beste Performance zeigten in diesem Zusammenhang MSCs auf Basis des N-dotierten Saccharosekohlenstoffs und das Templat-basierte Resol. Gemessen mit anderen Kohlenstoffbasierten MSC konnten trotz deutlich kleinerer Elektrodenfinger und höheren Auflösungen vergleichbare Kapazitäten und Energiedichten erreicht werden. Eine Limitierung war nur in den seriellen Widerständen der Elektrodenfinger und damit verbunden in den Leistungsdichten zu erkennen.

Im Hinblick auf weitere mögliche Präkursorssysteme eignen sich die meisten flüssigen Kohlenstoffpräkursoren. Wie gezeigt werden konnte, ist neben einer hohen Porosität auch die Leitfähigkeit ein entscheidender Faktor, welcher die Performance von MSCs beeinflusst. Aus diesem Grund kann der Fokus auch auf eher graphitische Materialien gelegt werden. Für weitere Arbeiten sollte der Fokus zudem vor allem auf der Entwicklung flexibler Bauteile liegen. Um den vorgestellten Ansatz der *in situ* Strukturierung anwenden zu können, wären energiereiche Präkursoren mit möglichst tiefen Pyrolysetemperaturen notwendig, um die Nutzung von flexiblen polymerbasierten Substraten zu ermöglichen.<sup>[241,242]</sup> Die Nachbehandlung bei hohen Temperaturen könnte auch vermieden werden, indem direkt auf ein leitfähiges Polymer als Elektrodenmaterial übergegangen wird. Polymere, welche hierbei bereits etabliert sind, wären PDOT:PSS<sup>[243,244]</sup> oder auch Polyanilin.<sup>[245,246]</sup> Weiterhin wäre auch die Nutzung von Kompositmaterialien interessant, indem die Polymere mit Kohlenstoffnanomaterialien vermischt werden.

Eine weitere Verringerung von Linien- und Strukturgrößen wäre für weitere Arbeiten nicht ratsam, da die Elektrodenleitfähigkeit so zum limitierenden Faktor wird. Vielmehr ist hier die Entwicklung komplexerer und multifunktionaler Architekturen interessant.

Diesem Schwerpunkt widmete sich der zweite Teil dieser Arbeit. Es sollte eine neuartige schaltbare Superkondensatorarchitektur entwickelt werden, bei welcher eine dritte poröse Kohlenstoffelektrode die Speicherkapazität des MSC beeinflusst. Auf Basis des Saccharose-abgeleiteten Kohlenstoffes wurden hierzu mit Hilfe des piezoelektrischen Inkjet-Drucks Interdigitalelektroden angefertigt. Als dritte Gate-Elektrode wurde ein Kohlenstofffilm des

gleichen Materials genutzt und im Schichtaufbau mit der Interdigitalelektrode und dem Hydrogel-Elektrolyten assembliert. Mit diesem Gate-Cap konnte der W-Cap mit sehr hohen Schaltraten an- und ausgeschaltet werden. Wird eine Bias-Spannung von  $-0,5$  V genutzt, so kann die Kapazität auf 1,8 % der Ausgangskapazität verringert werden. Weiterhin wurde der Einfluss verschiedener Vorschubgeschwindigkeiten und Bias-Potentialen untersucht. Grundsätzlich eignen sich kleine Vorschubgeschwindigkeiten sehr gut, um effektivere Schaltraten zu generieren. Für unterschiedliche Gate-Spannungen konnten so unterschiedliche Schaltraten erhalten werden, sodass sich ein vergleichbares Verhalten mit einem FET ergab. Hierbei konnte zudem gezeigt werden, dass bereits für eine Spannung von  $-0,2$  V eine Verringerung auf unter 3 % der Ausgangskapazität erhalten wurde. Dies ist vor allem für potenzielle Anwendungen in implantierbaren Mikrosystemen vorteilhaft, welche mit sehr kleinen Betriebsspannungen arbeiten. Die Langzeitstabilität des Gate-Caps wurde zum einen durch sehr schnelles wiederholtes Schalten als auch über einen Langzeitbetrieb im Aus-Zustand gezeigt. Hierbei zeigte sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit über mehrere Sequenzen.

Über die verschiedenen Schaltversuche und die zusätzliche Variation des Elektrolyten unter Nutzung verdünnter Schwefelsäure konnte der Ablauf des vor allem protonengesteuerten Schaltprozesses näher betrachtet werden. Hierbei zeigte sich, dass vor allem ein unidirektionales Schaltverhalten vorliegt und der Gate-Cap nur durch das Anlegen negativer Potentiale effektiv geschaltet werden kann.

Zusammenfassend konnte im zweiten Teil der Arbeit ein neues Konzept eines schaltbaren Superkondensators entwickelt werden. Das System konnte mit hohen Schaltraten bei kleinen Bias-Spannungen geschaltet werden. Bei Variation des Bias-Potentials konnte zudem ein Transistor-ähnliches Verhalten beobachtet werden.

Ein nächster Schritt zur Anwendung in logischen Architekturen und biomedizinischen Applikationen wäre die Variation der Elektrodenmaterialien und des Elektrolyten. Über die Auswahl des Elektrodenmaterials könnte zum Beispiel die Kapazität der jeweiligen Elektrode über die spezifische Oberfläche des Materials gesteuert werden. Gleichzeitig könnte ein gezieltes Porendesign einen Einfluss auf die kinetischen Eigenschaften haben. Weiterhin wäre auch ein Größenausschluss der Elektrolytionen ähnlich des *CAPode*-Designs möglich.<sup>[99]</sup>

Für die Auswahl des Elektrolyten besteht grundsätzlich keine Einschränkung. Wie bereits gezeigt werden konnte, eignen sich vor allem Polymer-unterstützte Gel-Elektrolyten sehr gut, da sie zum einen guten Auslauf- und Verdunstungsschutz bieten und weiterhin auch die Möglichkeit zur Herstellung flexibler Bauteile aufzeigen. Die Ionen organischer Salze besitzen sehr häufig größere Ionenradien als anorganische Salze. Ein gezieltes Größendesign wäre hier sehr einfach realisierbar.

## 6 Formelverzeichnis

Nummer	Beschreibung	Gleichung
1	Kapazität	$C = \frac{Q}{U}$
2	Doppelschichtkapazität	$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{D}$
3	Doppelschichtkapazität	$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}}$
4	Zellkapazität	$\frac{1}{C_{zelle}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$
5	Energiedichte	$E = \frac{1}{2} C U^2 = \frac{QU}{2}$
6	Leistungsdichte	$P = \frac{1}{4 R_s} U^2$
7	Zersetzung von Wasser	$H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2$
8	Zersetzung von Wasser	$H_2O \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$
9	Zersetzung von Wasser	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
10	<i>Boudouard</i> -Gleichgewicht	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$
11	Wassergas-Reaktion	$C + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO$
12	optische Auflösung	$R = \frac{k\lambda}{NA}$
13	<i>Nernst</i> -Gleichung	$E = E^0 + \frac{RT}{z_e F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$
14	Kapazität aus CV-Messung	$C_{electrode} = \frac{\int_{U_{min}}^{U_{max}} I(U) dU}{(U_{max} - U_{min}) \cdot \nu}$

15	spez. Kapazität	$C_{\text{spez}} = \frac{C_E}{\bar{m}_E}$
16	volumetrische Kapazität	$C_{\text{Vol}} = \frac{2 C_E}{V_E}$
17	Flächenkapazität	$C_{\text{Area}} = \frac{2 C_E}{A_E}$
18	Device-Kapazität	$C_{\text{Device}} = \frac{C_E}{A_{\text{device}}}$
19	Kapazität aus GCD	$C = \frac{2 \cdot I}{\frac{dU}{dt}}$
20	berechnete Energiedichte	$E_{\text{vol.}} = \frac{I \cdot \int U dt_{\text{Dis}}}{V_{\text{device}} \cdot 3600}$
21	Ohmsches Gesetz	$R = \frac{U}{I}$
22	berechnete Leistungsdichte	$P = \frac{U^2}{R} = I \cdot U = \frac{E}{t_{\text{Dis}}}$
23	Impedanz	$Z(\omega) = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}}$
24	Imaginärteil der Kapazität	$C_{\text{Im}} = \frac{-Z_{\text{Re}}(\omega)}{\omega \cdot  Z(\omega) ^2}$
25	Zersetzung von Saccharose	$C_{12}O_{11}H_{22} + H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta T}$ $11 H_2O + 12 C + H_2SO_4$
26	Zersetzung von Saccharose	$C + 2H_2SO_4 \rightarrow$ $CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$
27	spezifischer Widerstand	$R = \rho \cdot \frac{l}{A} = \rho \cdot \frac{l}{b \cdot h}$
28	<i>area enhancement factor</i>	$AEF = \frac{A_{3D}}{A_{2D}}$
29	<i>Bragg-Gleichung</i>	$n\lambda = 2d \sin\theta$
30	Streuvektor	$q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] H. R. Lim, H. S. Kim, R. Qazi, Y. T. Kwon, J. W. Jeong, W. H. Yeo, *Advanced Materials* **2019**, 1901924, 1–43.
- [2] G. Wu, P. Tan, X. Wu, L. Peng, H. Cheng, C.-F. Wang, W. Chen, Z. Yu, S. Chen, *Advanced Functional Materials* **2017**, 27, 1702493.
- [3] Z. Ma, D. Kong, L. Pan, Z. Bao, *Journal of Semiconductors* **2020**, 41, 0–13.
- [4] S. Gong, W. Cheng, *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1–33.
- [5] G. Bruno, G. Canavese, X. Liu, C. S. Filgueira, A. Sacco, D. Demarchi, M. Ferrari, A. Grattoni, *Nanoscale* **2016**, 8, 18718–18725.
- [6] C. Li, C. Guo, V. Fitzpatrick, A. Ibrahim, M. J. Zwierstra, P. Hanna, A. Lechtig, A. Nazarian, S. J. Lin, D. L. Kaplan, *Nature Reviews Materials* **2020**, 5, 61–81.
- [7] I. M. Mosa, A. Pattammattel, K. Kadimisetty, P. Pande, M. F. El-Kady, G. W. Bishop, M. Novak, R. B. Kaner, A. K. Basu, C. V. Kumar, et al., *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1–12.
- [8] P. Zhang, F. Wang, M. Yu, X. Zhuang, X. Feng, *Chemical Society Reviews* **2018**, 47, 7426–7451.
- [9] Z. L. Wang, *Advanced Materials* **2012**, 24, 280–285.
- [10] M. Beidaghi, Y. Gogotsi, *Energy & Environmental Science* **2014**, 7, 867.
- [11] S. Chen, Y. Tang, K. Zhan, D. Sun, X. Hou, *Nano Today* **2018**, 20, 84–100.
- [12] J. Zhong, Q. Zhong, Q. Hu, N. Wu, W. Li, B. Wang, B. Hu, J. Zhou, *Advanced Functional Materials* **2015**, 25, 1798–1803.
- [13] R. A. S. Nascimento, R. E. Özel, W. H. Mak, M. Mulato, B. Singaram, N. Pourmand, *Nano Letters* **2016**, 16, 1194–1200.
- [14] S. A. Han, J. H. Lee, W. Seung, J. Lee, S. W. Kim, J. H. Kim, *Small* **2019**, 1903519, 1–14.
- [15] Y. Zi, J. Wang, S. Wang, S. Li, Z. Wen, H. Guo, Z. L. Wang, *Nature Communications* **2016**, 7, 1–8.
- [16] H. Ryu, S. W. Kim, *Small* **2019**, 1903469, 1–21.
- [17] J. Bates, N. . Dudney, B. Neudecker, A. Ueda, C. . Evans, *Solid State Ionics* **2000**, 135, 33–45.
- [18] S. D. Jones, J. R. Akridge, *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 1291–1294.
- [19] J. F. M. Oudenhoven, R. J. M. Vullers, R. Schaijk, *International Journal of Energy Research* **2012**, 36, 1139–1150.
- [20] Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. Cartmell, S. Ferrara, Z. D. Deng, J. Xiao, *Journal of Power Sources* **2015**, 286, 330–345.
- [21] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P.-L. Taberna, P.



- Simon, *Nature Nanotechnology* **2010**, *5*, 651–654.
- [22] C. Lethien, J. Le Bideau, T. Brousse, *Energy & Environmental Science* **2019**, *12*, 96–115.
- [23] S. Jiang, T. Shi, X. Zhan, S. Xi, H. Long, B. Gong, J. Li, S. Cheng, Y. Huang, Z. Tang, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2015**, *25*, 113001.
- [24] Y. Z. Zhang, Y. Wang, T. Cheng, L. Q. Yao, X. Li, W. Y. Lai, W. Huang, *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*, 3229–3264.
- [25] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, D. Hui, *Composites Part B: Engineering* **2018**, *143*, 172–196.
- [26] C. Ru, J. Luo, S. Xie, Y. Sun, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2014**, *24*, 053001.
- [27] J. Cai, C. Lv, C. Hu, J. Luo, S. Liu, J. Song, Y. Shi, C. Chen, Z. Zhang, S. Ogawa, et al., *Energy Storage Materials* **2020**, *25*, 404–415.
- [28] M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1872–1876.
- [29] J. Y. Shao, X. L. Chen, X. M. Li, H. M. Tian, C. H. Wang, B. H. Lu, *Science China Technological Sciences* **2019**, *62*, 175–198.
- [30] Y. Xia, G. M. Whitesides, *Annual Review of Materials Science* **1998**, *28*, 153–184.
- [31] W. Zhou, *Nanoimprint Lithography: An Enabling Process for Nanofabrication*, Springer Berlin Heidelberg, **2013**.
- [32] T. G. Yun, D. Kim, Y. H. Kim, M. Park, S. Hyun, S. M. Han, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1–10.
- [33] J. Sayago, U. Shafique, F. Soavi, F. Cicoira, C. Santato, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 10273–10276.
- [34] J. R. Miller, *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications* **2013**, 509–526.
- [35] T. Pandolfo, V. Ruiz, S. Sivakkumar, J. Nerkar, in *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, **2013**, pp. 69–109.
- [36] H. Ji, X. Zhao, Z. Qiao, J. Jung, Y. Zhu, Y. Lu, L. L. Zhang, A. H. MacDonald, R. S. Ruoff, *Nature Communications* **2014**, *5*, 3317.
- [37] P. Simon, P. L. Taberna, in *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, **2013**, pp. 110–130.
- [38] Z. P. Cano, D. Banham, S. Ye, A. Hintennach, J. Lu, M. Fowler, Z. Chen, *Nature Energy* **2018**, *3*, 279–289.
- [39] A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp, *Journal of Power Sources* **2006**, *157*, 11–27.
- [40] L. L. Zhang, X. S. Zhao, *Chemical Society reviews* **2009**, *38*, 2520–2531.
- [41] J. R. Miller, in *Supercapacitors: Materials, Systems, and Applications*, **2013**, pp. 509–526.
- [42] H. Zhao, Q. Wu, S. Hu, H. Xu, C. N. Rasmussen, *Applied Energy* **2015**, *137*, 545–553.

- [43] T. M. Gür, *Energy and Environmental Science* **2018**, *11*, 2696–2767.
- [44] C. Schütter, S. Pohlmann, A. Balducci, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1900334.
- [45] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2483–2498.
- [46] M. Khademi, D. P. J. Barz, *Langmuir* **2020**, *36*, 4250–4260.
- [47] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **2006**.
- [48] D. C. Grahame, *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 441–501.
- [49] P. Simon, Y. Gogotsi, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, *368*, 3457–3467.
- [50] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760–1763.
- [51] E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowski, F. Béguin, *Carbon* **2006**, *44*, 2498–2507.
- [52] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2730–2731.
- [53] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 797.
- [54] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature materials* **2008**, *7*, 845–854.
- [55] V. Presser, M. Heon, Y. Gogotsi, *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 810–833.
- [56] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, L. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 4889–4899.
- [57] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Materials Horizons* **2014**, *1*, 157–168.
- [58] Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 1144–1173.
- [59] Y. Hu, X. Tong, H. Zhuo, L. Zhong, X. Peng, S. Wang, R. Sun, *RSC Advances* **2016**, *6*, 15788–15795.
- [60] S. Lei, Y. Lu, X. Zhang, P. Gao, X. Cui, Y. Yang, *Chemical Communications* **2019**, *55*, 2305–2308.
- [61] C. Young, J. Lin, J. Wang, B. Ding, X. Zhang, S. M. Alshehri, T. Ahamad, R. R. Salunkhe, S. A. Hossain, J. H. Khan, et al., *Chemistry - A European Journal* **2018**, *24*, 6127–6132.
- [62] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 12653–12672.
- [63] C. Yuan, H. Lin, H. Lu, E. Xing, Y. Zhang, B. Xie, *Applied Energy* **2016**, *178*, 260–268.
- [64] T. Liu, C. Jiang, B. Cheng, W. You, J. Yu, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 21257–21265.
- [65] Z. Bi, Q. Kong, Y. Cao, G. Sun, F. Su, X. Wei, X. Li, A. Ahmad, L. Xie, C. M. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 16028–16045.
- [66] C. Schneidermann, N. Jäckel, S. Oswald, L. Giebeler, V. Presser, L. Borchardt, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 2416–2424.

- [67] J. Pang, W. Zhang, H. Zhang, J. Zhang, H. Zhang, G. Cao, M. Han, Y. Yang, *Carbon* **2018**, *132*, 280–293.
- [68] J. P. Zheng, T. R. Jow, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *144*, 2417–2420.
- [69] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie: Leitfähigkeit, Potentiale, Phasengrenzen*, **1975**.
- [70] X. Zang, C. Shen, M. Sanghadasa, L. Lin, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 976–988.
- [71] Z. Song, H. Duan, D. Zhu, Y. Lv, W. Xiong, T. Cao, L. Li, M. Liu, L. Gan, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 15801–15811.
- [72] X. Bu, L. Su, Q. Dou, S. Lei, X. Yan, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 7541–7547.
- [73] M. Rose, Y. Korenblit, E. Kockrick, L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, G. Yushin, *Small* **2011**, *7*, 1108–1117.
- [74] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [75] E. Frackowiak, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1774.
- [76] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, E. Frackowiak, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 2219–2251.
- [77] A. Balducci, *Journal of Power Sources* **2016**, *326*, 534–540.
- [78] H. Gao, K. Lian, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 33091–33113.
- [79] N. Agmon, *Chemical Physics Letters* **1995**, *244*, 456–462.
- [80] X. Yang, F. Zhang, L. Zhang, T. Zhang, Y. Huang, Y. Chen, *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 3353–3360.
- [81] V. Chaudoy, F. T. Van, M. Deschamps, F. Ghamouss, *Journal of Power Sources* **2017**, *342*, 872–878.
- [82] T. Brousse, D. Bélanger, J. W. Long, *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, A5185–A5189.
- [83] B. Tang, L. Zheng, X. Dai, H. Chen, *Journal of Energy Storage* **2019**, *26*, 100961.
- [84] Y. H. Lee, Y. F. Lee, K. H. Chang, C. C. Hu, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 50–53.
- [85] H. M. Jeong, J. W. Lee, W. H. Shin, Y. J. Choi, H. J. Shin, J. K. Kang, J. W. Choi, *Nano Letters* **2011**, *11*, 2472–2477.
- [86] Z. Yu, B. Duong, D. Abbitt, J. Thomas, *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3302–3306.
- [87] Z. Zhang, F. Xiao, L. Qian, J. Xiao, S. Wang, Y. Liu, *Advanced Energy Materials* **2014**, *4*, 1400064.
- [88] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 263–267.
- [89] K. D. Fong, T. Wang, S. K. Smoukov, *Sustainable Energy & Fuels* **2017**, *1*, 1857–1874.
- [90] Q. Meng, K. Cai, Y. Chen, L. Chen, *Nano Energy* **2017**, *36*, 268–285.
- [91] M. Weis, in *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, American Cancer Society,

- 2017**, pp. 1–39.
- [92] D. Wang, V. Noël, B. Piro, *Electronics* **2016**, 5, 9.
- [93] F. Shao, P. Feng, C. Wan, X. Wan, Y. Yang, Y. Shi, Q. Wan, *Advanced Electronic Materials* **2017**, 3, 1–7.
- [94] Y. He, Y. Yang, S. Nie, R. Liu, Q. Wan, *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, 6, 5336–5352.
- [95] D. P. Dubal, N. R. Chodankar, D. H. Kim, P. Gomez-Romero, *Chemical Society Reviews* **2018**, 47, 2065–2129.
- [96] H. S. Chavan, B. Hou, A. T. A. Ahmed, Y. Jo, S. Cho, J. Kim, S. M. Pawar, S. N. Cha, A. I. Inamdar, H. Im, et al., *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, 185, 166–173.
- [97] Z. Chen, T. Lv, Y. Yao, H. Li, N. Li, Y. Yang, K. Liu, G. Qian, X. Wang, T. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, 7, 24792–24799.
- [98] K. Xiao, C. Wan, L. Jiang, X. Chen, M. Antonietti, *Advanced Materials* **2020**, 32, 2000218.
- [99] E. Zhang, N. Fulik, G.-P. Hao, H.-Y. Zhang, K. Kaneko, L. Borchardt, E. Brunner, S. Kaskel, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58, 13060–13065.
- [100] K. Schmoltner, J. Kofler, A. Klug, E. J. W. List-Kratochvil, *Advanced Materials* **2013**, 25, 6895–6899.
- [101] R. Campos, J. Borme, J. R. Guerreiro, G. Machado, M. F. Cerqueira, D. Y. Petrovykh, P. Alpuim, *ACS Sensors* **2019**, 4, 286–293.
- [102] Z. Yi, L. G. Bettini, G. Tomasello, P. Kumar, P. Piseri, I. Valitova, P. Milani, F. Soavi, F. Cicoira, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2017**, 55, 96–103.
- [103] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications*, Noyes Publications, **1993**.
- [104] B. Zdravkov, J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Open Chemistry* **2007**, 5, 385–395.
- [105] M. E. Davis, *Nature* **2002**, 417, 813–821.
- [106] Y. Zheng, X. Li, P. K. Dutta, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2012**, 12, 5170–94.
- [107] Y. Wei, T. E. Parmentier, K. P. de Jong, J. Zečević, *Chemical Society reviews* **2015**, 44, 7234–61.
- [108] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 6062–6096.
- [109] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 27, 207–216.
- [110] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548–52.
- [111] C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angewandte Chemie - International Edition* **2008**, 47, 3696–3717.
- [112] S. Nardecchia, D. Carriazo, M. L. Ferrer, M. C. Gutiérrez, F. del Monte, *Chem. Soc.*

- Rev.* **2013**, *42*, 794–830.
- [113] G. A. Kovalenko, L. V Perminova, D. V Krasnikov, V. L. Kuznetsov, *Journal of Porous Materials* **2018**, *25*, 1017–1026.
- [114] M. S. Silverstein, *Progress in Polymer Science* **2014**, *39*, 199–234.
- [115] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 2073–2094.
- [116] W. Gu, G. Yushin, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* **2014**, *3*, 424–473.
- [117] P. Simon, P.-L. Taberna, F. Beguin, in *Supercapacitors*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2013**, pp. 131–165.
- [118] E. Taer, Apriwandi, Yusriwandi, W. S. Mustika, Zulkifli, R. Taslim, Sugianto, B. Kurniasih, Agustino, P. Dewi, in *AIP Conference Proceedings*, **2018**, p. 030036.
- [119] M. Zbair, K. Ainassaari, Z. El Assal, S. Ojala, N. El Ouahedy, R. L. Keiski, M. Bensitel, R. Brahmi, *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 35657–35671.
- [120] J. H. Bang, H.-M. Lee, K.-H. An, B.-J. Kim, *Applied Surface Science* **2017**.
- [121] Z. Loloie, M. Mozaffarian, M. Soleimani, N. Asassian, *Korean Journal of Chemical Engineering* **2017**, *34*, 366–375.
- [122] H.-M. Lee, H.-G. Kim, K.-H. An, B.-J. Kim, *Carbon letters* **2014**, *15*, 71–76.
- [123] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, *Journal of Environmental Sciences (China)* **2016**, *41*, 235–243.
- [124] A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, A. Linares-Solano, *Carbon* **1995**, *33*, 1085–1090.
- [125] N. Patel, K. Okabe, A. Oya, *Carbon* **2002**, *40*, 315–320.
- [126] G. H. Moon, A. Bähr, H. Tüysüz, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 3779–3788.
- [127] M. Noked, A. Soffer, D. Arubach, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 1563–1578.
- [128] P. Strubel, S. Thieme, T. Biemelt, A. Helmer, M. Oschatz, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 287–297.
- [129] M. Oschatz, S. Thieme, L. Borchardt, M. R. Lohe, T. Biemelt, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 5832–5834.
- [130] S. Jun, Sang Hoon Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 10712–10713.
- [131] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 7743–7746.
- [132] K. P. Gierszal, M. Jaroniec, T. W. Kim, J. Kim, R. Ryoo, *New Journal of Chemistry* **2008**, *32*, 981–993.
- [133] J. Jiao, Y. Xiang, J. Cao, Y. Xia, *Journal of Porous Materials* **2016**, *23*, 1431–1438.
- [134] M. Sopronyi, F. Sima, C. Vaultot, L. Delmotte, A. Bahouka, C. Matei Ghimbeu, *Scientific Reports* **2016**, *6*, 39617.
- [135] C. M. Ghimbeu, L. Vidal, L. Delmotte, J.-M. Le Meins, C. Vix-Guterl, *Green Chemistry* **2014**, *16*, 3079.

- [136] Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, et al., *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 4447–4464.
- [137] T.-Y. Ma, L. Liu, Z.-Y. Yuan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3977–4003.
- [138] M. Oschatz, E. Kockrick, M. Rose, L. Borchardt, N. Klein, I. Senkovska, T. Freudenberg, Y. Korenblit, G. Yushin, S. Kaskel, *Carbon* **2010**, *48*, 3987–3992.
- [139] O. Y. Podyacheva, Z. R. Ismagilov, *Catalysis Today* **2015**, *249*, 12–22.
- [140] J.-K. Ewert, D. Weingarth, C. Denner, M. Friedrich, M. Zeiger, A. Schreiber, N. Jäckel, V. Presser, R. Kempe, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18906–18912.
- [141] K. N. Wood, R. O’Hayre, S. Pylypenko, *Energy & Environmental Science* **2014**, *7*, 1212.
- [142] Q. Abbas, R. Raza, I. Shabbir, A. G. Olabi, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **2019**, *4*, 341–352.
- [143] Y. Wang, B. Fugetsu, Z. Wang, W. Gong, I. Sakata, S. Morimoto, Y. Hashimoto, M. Endo, M. Dresselhaus, M. Terrones, *Scientific Reports* **2017**, *7*, 1–11.
- [144] S. Xi, Y. Kang, S. Qu, S. Han, *Materials Letters* **2016**, *175*, 126–130.
- [145] L. Kong, J. Guan, M. Pumera, *Current Opinion in Electrochemistry* **2018**, *10*, 174–182.
- [146] J. Wang, V. K. Bandari, D. Karnaushenko, Y. Li, F. Li, P. Zhang, S. Baunack, D. D. Karnaushenko, C. Becker, M. Faghieh, et al., *ACS Nano* **2019**, *13*, 8067–8075.
- [147] Z. Wang, *Nanogenerators for Self-Powered Devices and Systems*, **2011**.
- [148] N. Pandey, S. Tripathi, B. Kumar, D. K. Dwivedi, in *2018 5th IEEE Uttar Pradesh Section International Conference on Electrical, Electronics and Computer Engineering (UPCON)*, IEEE, **2018**, pp. 1–6.
- [149] S. W. Lee, B.-S. Kim, S. Chen, Y. Shao-Horn, P. T. Hammond, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 671–679.
- [150] F. Zabihi, M. Eslamian, *Graphene Technology* **2017**, *2*, 1–11.
- [151] M. Eslamian, *Nano-Micro Letters* **2017**, *9*, 1–23.
- [152] M. Focke, D. Kosse, C. Müller, H. Reinecke, R. Zengerle, F. Von Stetten, *Lab on a Chip* **2010**, *10*, 1365–1386.
- [153] G. Mondin, B. Schumm, J. Fritsch, R. Hensel, J. Grothe, S. Kaskel, *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *137*, 884–891.
- [154] Chris Mack, *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*, John Wiley & Sons, Inc, **2007**.
- [155] Y. Yao, L. Zhang, T. Leydecker, P. Samorì, *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140*, 6984–6990.
- [156] M. Altissimo, *Biomicrofluidics* **2010**, *4*, 026503.
- [157] Y. Lin, B. Yu, Y. Zou, Z. Li, C. J. Alpert, D. Z. Pan, *Integration, the VLSI Journal* **2017**, *58*, 47–54.
- [158] L. Bruchhaus, P. Mazarov, L. Bischoff, J. Gierak, A. D. Wieck, H. Hövel, *Applied Physics*

- Reviews* **2017**, *4*, 011302.
- [159] F. M. Wisser, B. Schumm, G. Mondin, J. Grothe, S. Kaskel, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2717–2731.
- [160] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Applied Physics Letters* **1993**, *63*, 2002.
- [161] E. Kim, Y. Xia, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5722–5731.
- [162] S. S. Williams, S. Retterer, R. Lopez, R. Ruiz, E. T. Samulski, J. M. Desimone, *Nano Letters* **2010**, *10*, 1421–1428.
- [163] Dow Corning, *Electronics Sylgard® 184 Silicone Elastomer*, **2013**.
- [164] S. H. Lee, S. H. Shin, M. Madsen, K. Takei, J. Nah, M. H. Lee, *Scientific Reports* **2018**, *8*, 1–6.
- [165] N. Tang, Y. Jiang, H. Qu, X. Duan, *Nanotechnology* **2017**, *28*, DOI 10.1088/1361-6528/aa905b.
- [166] E. P. Yalcintas, K. B. Ozutemiz, T. Cetinkaya, L. Dalloro, C. Majidi, O. B. Ozdoganlar, *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1–13.
- [167] Y. H. Hung, A. Y. Lu, Y. H. Chang, J. K. Huang, J. K. Chang, L. J. Li, C. Y. Su, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, *8*, 20993–21001.
- [168] D. Barata, A. Resmini, D. Pereira, S. A. Veldhuis, C. A. Van Blitterswijk, J. E. Ten Elshof, P. Habibovic, *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, *4*, 1044–1055.
- [169] L. C. Glangchai, M. Caldorera-Moore, L. Shi, K. Roy, *Journal of Controlled Release* **2008**, *125*, 263–272.
- [170] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Applied Physics Letters* **1995**, *67*, 3114.
- [171] M. Colburn, S. C. Johnson, M. D. Stewart, S. Damle, T. C. Bailey, B. Choi, M. Wedlake, T. B. Michaelson, S. V. Sreenivasan, J. G. Ekerdt, et al., in *Spie Conference on Emerging Lithographic Technologies III*, **1999**, pp. 379–389.
- [172] M. Touri, F. Kabirian, M. Saadati, S. Ramakrishna, M. Mozafari, *Advanced Engineering Materials* **2019**, *21*, 1800511.
- [173] M. T. Rahman, A. Rahimi, S. Gupta, R. Panat, *Sensors and Actuators, A: Physical* **2016**, *248*, 94–103.
- [174] A. K. Murray, W. A. Novotny, T. J. Fleck, I. E. Gunduz, S. F. Son, G. T. C. Chiu, J. F. Rhoads, *Additive Manufacturing* **2018**, *22*, 69–74.
- [175] N. K. Roy, D. Behera, O. G. Dibua, C. S. Foong, M. A. Cullinan, *Microsystems & Nanoengineering* **2019**, *5*, 64.
- [176] A. Yuksel, M. Cullinan, *Additive Manufacturing* **2016**, *12*, 204–215.
- [177] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortiere, B. Daffos, P. L. Taberna, et al., *Science* **2016**, *351*, 691–695.
- [178] K. Brousse, P. Huang, S. Pinaud, M. Respaud, B. Daffos, B. Chaudret, C. Lethien, P. L. Taberna, P. Simon, *Journal of Power Sources* **2016**, *328*, 520–526.

- [179] K. Brousse, C. Martin, A. L. Brisse, C. Lethien, P. Simon, P. L. Taberna, T. Brousse, *Electrochimica Acta* **2017**, *246*, 391–398.
- [180] M. Kaempgen, C. K. Chan, J. Ma, Y. Cui, G. Gruner, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1872–1876.
- [181] J. J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B. G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A. L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, et al., *Nano Letters* **2011**, *11*, 1423–1427.
- [182] Z.-S. Wu, X. Feng, H.-M. Cheng, *National Science Review* **2014**, *1*, 277–292.
- [183] J. Chmiola, C. Largeot, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Science* **2010**, *328*, 480–483.
- [184] S. Liu, J. Xie, H. Li, Y. Wang, H. Y. Yang, T. Zhu, S. Zhang, G. Cao, X. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18125–18131.
- [185] Z. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *Nature Communications* **2013**, *4*, 2487.
- [186] L. Zhang, D. DeArmond, N. T. Alvarez, R. Malik, N. Oslin, C. McConnell, P. K. Adusei, Y.-Y. Hsieh, V. Shanov, *Small* **2017**, 1603114.
- [187] L. Liu, D. Ye, Y. Yu, L. Liu, Y. Wu, *Carbon* **2017**, *111*, 121–127.
- [188] Z. Li, L. Cao, P. Qin, X. Liu, Z. Chen, L. Wang, D. Pan, M. Wu, *Carbon* **2018**, *139*, 67–75.
- [189] B. K. Singh, A. Shaikh, R. O. Dusane, S. Parida, *Nano-Structures & Nano-Objects* **2019**, *17*, 239–247.
- [190] S. Wang, Z. Wu, S. Zheng, F. Zhou, C. Sun, H. Cheng, X. Bao, *ACS Nano* **2017**, *11*, 4283–4291.
- [191] Z. Pei, H. Hu, G. Liang, C. Ye, *Nano-Micro Letters* **2017**, *9*, 19.
- [192] S. Sollami Delekta, A. D. Smith, J. Li, M. Östling, *Nanoscale* **2017**, *9*, 6998–7005.
- [193] J. Li, S. Sollami Delekta, P. Zhang, S. Yang, M. R. Lohe, X. Zhuang, X. Feng, M. Östling, *ACS Nano* **2017**, *11*, 8249–8256.
- [194] P. He, Z. Ding, X. Zhao, J. Liu, Q. Huang, J. Peng, L.-Z. Fan, *Carbon* **2019**, *155*, 453–461.
- [195] J. Xu, C. Ruan, P. Li, Y. Xie, *Chemical Engineering Journal* **2019**, *378*, 122064.
- [196] T. Chen, L. Dai, *Energy Storage Materials* **2016**, *2*, 21–26.
- [197] C. (John) Zhang, M. P. Kremer, A. Seral-Ascaso, S. Park, N. McEvoy, B. Anasori, Y. Gogotsi, V. Nicolosi, *Advanced Functional Materials* **2018**, *28*, 1705506.
- [198] H. Li, X. Li, J. Liang, Y. Chen, *Advanced Energy Materials* **2019**, *9*, 1803987.
- [199] J.-H. Sung, S.-J. Kim, S.-H. Jeong, E.-H. Kim, K.-H. Lee, *Journal of Power Sources* **2006**, *162*, 1467–1470.
- [200] H. Hu, K. Zhang, S. Li, S. Ji, C. Ye, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20916–20922.
- [201] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823–840.
- [202] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and*



- Applications*, John Wiley & Sons, Inc, **2001**.
- [203] A. Balducci, D. Belanger, T. Brousse, J. W. Long, W. Sugimoto, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A1487–A1488.
- [204] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, **2005**.
- [205] C. Lei, F. Markoulidis, Z. Ashitaka, C. Lekakou, *Electrochimica Acta* **2013**, *92*, 183–187.
- [206] B. A. Mei, O. Munteshari, J. Lau, B. Dunn, L. Pilon, *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 194–206.
- [207] K. S. Cole, R. H. Cole, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 341.
- [208] Y. Bräuniger, Synthese von Kohlenstoffpräkursoren Zur Herstellung Strukturierter All-Solid- State Mikro-Superkondensatoren, **2019**.
- [209] L. Wei, G. Yushin, *Carbon* **2011**, *49*, 4830–4838.
- [210] L. Wei, N. Nitta, G. Yushin, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6498–6506.
- [211] Y.-K. Choi, S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *28*, 32–36.
- [212] A. F. Holleman, N. Wiberg, E. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2007**.
- [213] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [214] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Carbon* **1994**, *32*, 1523–1532.
- [215] S. Lochmann, Synthese von Kohlenstoffpräkursoren Für Die Herstellung von Strukturierten Kohlenstoff- Elektroden Mittels Nanoimprintlithographie Stefanie Lochmann, **2017**.
- [216] S. Alipoori, S. Mazinani, S. H. Aboutalebi, F. Sharif, *Journal of Energy Storage* **2020**, *27*, 101072.
- [217] F.-M. Becker, H. Bossek, L. Engelmann, C. Ernst, G. Fanghänel, *Formelsammlung*, Duden Paetec GmbH, Berlin, **2006**.
- [218] S. Lochmann, J. Grothe, K. Eckhardt, D. Leistenschneider, L. Borchardt, S. Kaskel, *Nanoscale* **2018**, *10*, 10109–10115.
- [219] S. Lochmann, S. Kintzel, Y. Bräuniger, T. Otto, E. Zhang, J. Grothe, S. Kaskel, *Chemistry – A European Journal* **2020**, *26*, 1–9.
- [220] C. M. Ghimbeu, M. Soprony, F. Sima, C. Vaultot, L. Vidal, J.-M. Le Meins, L. Delmotte, *RSC Advances* **2015**, *5*, 2861–2868.
- [221] F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, Z. Chen, B. Tu, D. Zhao, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 5279–5288.
- [222] D. Zhang, G. Nagayama, *Langmuir* **2019**, *35*, 16508–16513.
- [223] H. Jäger, T. Hauke, *Carbonfasern Und Ihre Verbundwerkstoffe: Herstellungsprozesse*,

- Anwendungen Und Marktentwicklung*, Verlag Moderne Industrie, **2010**.
- [224] M. Kopeć, M. Lamson, R. Yuan, C. Tang, M. Kruk, M. Zhong, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Progress in Polymer Science* **2019**, *92*, 89–134.
- [225] F. Xu, B. Ding, Y. Qiu, J. Wu, Z. Cheng, G. Jiang, H. Li, X. Liu, B. Wei, H. Wang, *Langmuir* **2019**, *35*, 12889–12897.
- [226] F. Xu, Y. Qiu, G. Jiang, B. Ding, J. Li, Q. Liu, J. Wu, X. Xu, H. Wang, Y. Liang, *Macromolecular Rapid Communications* **2019**, *40*, 1–5.
- [227] Z. Pei, H. Hu, G. Liang, C. Ye, *Nano-Micro Letters* **2017**, *9*, 1–11.
- [228] R. Kumar, E. Joanni, R. K. Singh, E. T. S. G. da Silva, R. Savu, L. T. Kubota, S. A. Moshkalev, *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *507*, 271–278.
- [229] P. Yadav, A. Basu, A. Suryawanshi, O. Game, S. Ogale, *Advanced Materials Interfaces* **2016**, *3*, 1–9.
- [230] W. Yu, H. Zhou, B. Q. Li, S. Ding, *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 4597–4604.
- [231] Z. S. Wu, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 8288–8293.
- [232] H. Hu, K. Zhang, S. Li, S. Ji, C. Ye, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20916–20922.
- [233] H. U. Lee, S. W. Kim, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 13581–13590.
- [234] W. G. Pell, B. E. Conway, N. Marincic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *491*, 9–21.
- [235] M. F. Y. Mohd Hanappi, M. Deraman, M. Suleman, N. S. Mohd Nor, N. E. S. Sazali, E. Hamdan, N. S. Moh Tajuddin, N. H. Basri, M. R. Mohd Jasni, M. A. R. Othman, *Functional Materials Letters* **2017**, *10*, 1–5.
- [236] F. Barzegar, D. Y. Momodu, O. O. Fashedemi, A. Bello, J. K. Dangbegnon, N. Manyala, *RSC Advances* **2015**, *5*, 107482–107487.
- [237] P. Sundriyal, S. Bhattacharya, *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 1876–1890.
- [238] A. Sajedi-Moghaddam, E. Rahmanian, N. Naseri, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 34487–34504.
- [239] C. Huettner, D. Hagemann, E. Troschke, F. Hippauf, L. Borchardt, S. Oswald, T. Henle, S. Kaskel, *Langmuir* **2019**, *35*, 9721–9731.
- [240] I. M. Mosa, A. Pattammattel, K. Kadimisetty, P. Pande, M. F. El-Kady, G. W. Bishop, M. Novak, R. B. Kaner, A. K. Basu, C. V. Kumar, et al., *Advanced Energy Materials* **2017**, *7*, 1700358.
- [241] A. B. Bourlinos, M. A. Karakassides, P. Stathi, Y. Deligiannakis, R. Zboril, P. Dallas, T. A. Steriotis, A. K. Stubos, C. Trapalis, *Journal of Materials Science* **2011**, *46*, 975–982.
- [242] G. Zhong, S. Hofmann, F. Yan, H. Telg, J. H. Warner, D. Eder, C. Thomsen, W. I. Milne, J. Robertson, *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 17321–17325.

- [243] B. Li, X. Liang, G. Li, F. Shao, T. Xia, S. Xu, N. Hu, Y. Su, Z. Yang, Y. Zhang, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020**, *12*, 39444–39454.
- [244] A. Valero, A. Mery, D. Gaboriau, P. Gentile, S. Sadki, *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2*, 436–447.
- [245] L. Li, Z. Lou, W. Han, D. Chen, K. Jiang, G. Shen, *Advanced Materials Technologies* **2017**, *2*, 1600282.
- [246] F. Liu, L. Xie, L. Wang, W. Chen, W. Wei, X. Chen, S. Luo, L. Dong, Q. Dai, Y. Huang, et al., *Nano-Micro Letters* **2020**, *12*, 17.

## **8 Erklärung gemäß §5 ABS. 1 Punkt 5**

### **§5 ABS. 1 Punkt 5a**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Prof. Dr. Stefan Kaskel im Zeitraum von September 2017 bis Dezember 2020 angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23.02.2011 an.

Datum, Unterschrift