

Schlussbericht

Redox-Flow-Zellen mit robuster kohlenstoffbasierter 3D Elektrodenarchitektur (Flow 3D): Modifizierung und Charakterisierung der Kohlenstoffoberfläche

M. Hartmann, S. Rümmler, S. Schimpf, M. Bron

Teilprojekt Martin Luther Universität Halle-Wittenberg
Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Chemie, Technische Chemie I,
Von-Danckelmann-Platz 4, 06120 Halle (Saale)

ENERGIESPEICHER
Forschungsinitiative der Bundesregierung

Vorhabensbezeichnung: Verbundvorhaben Flow 3D: Redox-Flow-Zellen mit robuster kohlenstoffbasierter 3D Elektrodenarchitektur (FLOW 3D) Teilvorhaben: Modifizierung und Charakterisierung der Kohlenstoffoberfläche	Förderkennzeichen: 03EK3011D
Laufzeit des Vorhabens: 01.7.2012 – 30.06.2015 - kostenneutral verlängert bis 31.12.2015	
Berichtszeitraum: 01.07.2012 – 31.12.2015	

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren

1. Aufgabenstellung

1.1. Gesamtprojekt

Vanadium-basierte Redox-Flow-Zellen sind seit einiger Zeit bekannt und haben ihre Tauglichkeit schon in ersten Feldtests bewiesen. In ihnen wird die Energie in Redoxpaaren, die sich in einer Elektrolytlösung befinden, gespeichert. Die eigentliche Energiewandlung erfolgt in einer elektrochemischen Zelle, die üblicherweise aus zwei Elektroden, einer separierenden Membran sowie Bipolarplatten aufgebaut ist. Vergleichbar mit einer Brennstoffzelle sind also Energiewandler und Energiespeicher getrennt. Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden haben einen großen Einfluss auf die Leistungsdichte der Zellen.

Ziel des Projekts war es, den widersprüchlichen Anforderungen (große Oberfläche, mechanische Stabilität, Leitfähigkeit, geringer Durchflusswiderstand) an die Elektroden mit Hilfe einer Kombination aus einem neuartigen Kohlenstoffsubstrat sowie einem gezielt auf die Anwendung hin adaptierem Kohlenstoffvlies gerecht zu werden.

Hierzu sollte eine Kompositelektrode aus unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien hergestellt werden, welche den Erfordernissen einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie angepasst ist. Es sollte ein neuartiges Material mit definierter Porenstruktur (HQS) verwendet werden, dessen Eigenschaften systematisch variiert wurden. Im ersten Schritt sollte damit ein kommerziell erhältliches Vlies in Templattechnik imprägniert werden. Im weiteren Verlauf wird ein für den Prozess adaptiertes Vlies (FFD) verwendet. Auf diese Weise soll ein höherer Volumenanteil der durchströmten 3D-Elektrode elektrochemisch angesprochen werden. Ein Schwerpunkt der Prozesstechnik liegt darauf, eine besonders robuste Struktur zu erzeugen.

Das Gesamtprojekt gliedert sich in die drei Unterpunkte 3D-Strukturierung, Modifizierung und Charakterisierung:

1) **3D-Strukturierung der Kohlenstoff-basierten Elektrode**

Eine gezielte Porosität soll eingestellt und die technische Machbarkeit einer Zusammenführung der Prozessierungsschritte der beiden Industriepartner überprüft werden.

2) **Geeignete Modifizierung der Kohlenstoff-Oberfläche**

Die Aktivität der verwendeten Materialien soll positiv beeinflusst und ggf. ein größeres Potentialfenster für den Einsatz in Redox-Flow-Zellen ermöglicht werden.

3) **Detaillierte Charakterisierung ex situ und in situ**

Mit geeigneten Charakterisierungsmethoden soll der Einfluss der Elektrodenstruktur auf die spätere Performance in der Redox-Flow-Batterie analysiert und Verbesserungsvorschläge erarbeitet werden. Dabei geht es darum, wie ein höherer Volumenanteil des Materials elektrochemisch angesprochen werden kann. Darüber hinaus sollen Alterungsprozesse aufgeklärt werden.

1.2. Teilziele der MLU

An der Martin-Luther-Universität sollte der Einfluss der Funktionalisierung auf die elektrochemische Aktivität von Kompositelektroden bezüglich der Vanadiumumsetzung untersucht werden.

Unter Funktionalisierung wird die Einbringung von sauerstoff- und stickstoffhaltiger funktioneller Gruppen in die Kohlenstoffmatrix verstanden. Die Funktionalisierung sollte zunächst an den Einzelkomponenten durchgeführt, charakterisiert und mit der elektrochemischen Aktivität korreliert werden (AP2), um diese gewonnen Erkenntnisse auf die Kompositelektroden übertragen zu können (AP4). Bei der Funktionalisierung konnte auf Erfahrungen bei der Modifizierung von Kohlenstoffnanoröhren, Industrieruß und mesoporösen Kohlenstoffen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen zurückgegriffen werden. Die Charakterisierung der funktionalisierten Proben erfolgte durch Photoelektronenspektroskopie (XPS), Thermogravimetrischen Analysen (TG), ortsaufgelöste Raman-Spektroskopie (AP5.2) sowie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Für die elektrochemische Charakterisierung wurde die Zyklovoltammetrie (ZV) eingesetzt (AP5.5). Zur Untersuchung des Einflusses der Funktionalisierung von Porocarb[®] auf die elektrokatalytische Aktivität sollte die elektrochemische Rastermikroskopie, SECM (scanning electrochemical microscopy) verwendet werden (AP5.2). Der Einsatz der Raman-Spektroskopie und des SECM erforderten methodische Weiterentwicklungen, die ebenfalls Teilziele des Projekts waren.

Für die elektrochemische Charakterisierung der Vliese und der Kompositelektroden wurde es notwendig einen eigenen Redox-Flow-Teststand aufzubauen. Dies erfolgte in enger Kooperation mit der Arbeitsgruppe am KIT. Damit war die Aufnahme von Polarisationskurven sowie Lade- und Entladekurven möglich. Aus den Ergebnissen konnten Spannung (Potential) vs. Strom Charakteristika sowie Wirkungs- und Ladegrade bestimmt werden.

Neben des Verständnisses des Einflusses der Morphologie und der Oberflächeneigenschaften auf die Aktivität und Stabilität einer Kohlenstoff-basierten Elektrode sollten Alterungsprozesse untersucht werden.

2. Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die aus den einzelnen Arbeitspaketen (AP2, AP4, AP5 und AP6) resultierenden Ergebnisse der MLU dargestellt.

2.1. Funktionalisierung von Porocarb[®]-Modifikationen (HG3, LG2N)

Die von Heraeus New Businesses bereitgestellten Porocarb[®]-Modifikationen HG3 und LG2N wurden mittels geeigneter Oxidationsmittel (Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Nitriersäure) nasschemisch in einem Mikrowellenreaktor (MLS GmbH) funktionalisiert [1]. In einer anschließenden Modifizierungsstufe erfolgte die Umsetzung mit Harnstoff mittels Hochtemperaturbehandlung (HT) bei 800 °C im Ofen (Carbolite Gero GmbH & Co. KG) mit dem Ziel der Einbringung von Stickstoff [2]. Eine Auswahl relevanter Proben ist in Tabelle 1 dargestellt (AP2.1, AP2.2).

Tab. 1: Probenbezeichnung der funktionalisierten Porocarb[®]-Modifikationen.

Funktionalisierungsart	Probenbezeichnung
	HG3, LG2N
10 M HNO ₃	MW1
0.2 M KMnO ₄	MW4
Nitriersäure/ HNO ₃ :H ₂ SO ₄ :H ₂ O 1:2:1	MW8
Harnstoff/HT-Behandlung	U1
10 M HNO ₃ + Harnstoff/ HT-Behandlung	U2
0.2 M KMnO ₄ + Harnstoff/ HT-Behandlung	U3
Nitriersäure/ HNO ₃ :H ₂ SO ₄ :H ₂ O 1:2:1 + Harnstoff/ HT-Behandlung	U4

Im Weiteren werden die Proben jeweils mit dem den Kohlenstoff codierenden Kürzel sowie der erfolgten Funktionalisierung bezeichnet. So bezeichnet HG3 MW8 eine HG3-Probe, die im Mikrowellenreaktor mit Nitriersäure behandelt wurde. LG2N U2 bezeichnet eine zunächst mit Salpetersäure funktionalisierte und dann mit Harnstoff in einer Hochtemperaturbehandlung modifizierte Probe.

2.2. Charakterisierung der funktionalisierten Porocarb[®]-Modifikationen

Die funktionalisierten Porocarb[®]-Proben wurden neben der orts aufgelösten Charakterisierung (AP5.2) auch mittels TEM auf ihre Morphologie, mittels XPS zur Bestimmung der eingebrachten Menge an Sauerstoff und Stickstoff sowie mittels Thermogravimetrie auf ihre thermische Beständigkeit charakterisiert. Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen wurden mit denen der Halbzellenmessungen (AP5.5) korreliert (AP2.3).

2.2.1. Vergleichende strukturelle Charakterisierung vor und nach Funktionalisierung

Die Ausgangsmaterialien bestehen aus graphitähnlichen dünnen Schichten, die ungeordnet und willkürlich zu einander ausgerichtet sind. Nach oxidativer Behandlung waren keine signifikanten Strukturveränderungen zu beobachten, einzig die Ränder der dünnen Graphitschichten erscheinen in den transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen abgeschliffen und weniger scharf als bei dem Ausgangsmaterial. Zu erkennen ist dies am Beispiel der Aufnahmen von LG2N und LG2N MW8, die in Abbildung 1 (links und rechts) dargestellt sind.

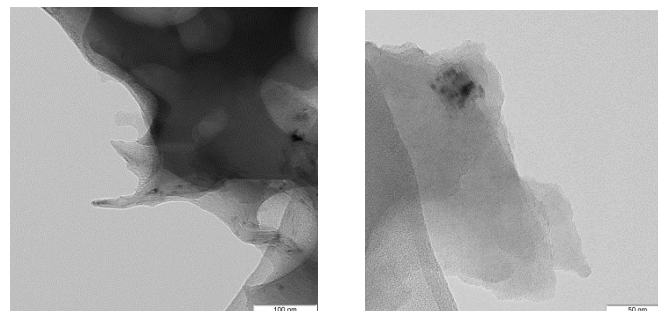


Abb. 1: TEM-Aufnahme von LG2N (links) von mittels Nitriersäure oxidiertem LG2N (LG2N MW8, rechts). (Leo 912 Omega, Zeiss).

Die XP-Spektren zeigen, dass beide Porocarb[®]-Modifikationen sehr geringe Oberflächen-sauerstoffanteile besitzen ($\approx 1,5$ at.%), aber auch unterschiedlich auf Oxidationsmittel reagieren. Funktionalisierte LG2N-Proben weisen deutlich mehr Sauerstoff an der Oberfläche auf als vergleichbare HG3-Proben. So wurden bei der Probe LG2N MW8 ca. 11 at.% Sauerstoff in die Oberfläche integriert. Eine identisch behandelte HG3-Probe weist rund die Hälfte an Oberflächensauerstoff auf (6 at.%). Die Hochtemperaturbehandlungen zum Einbringen von Oberflächenstickstoff haben nur eine geringe Effizienz für die HG3-Modifikation. Der Stickstoffanteil beträgt lediglich bis zu 1,5 at.% (HG3 U3). Die Sauerstoffanteile liegen zwischen 3 und 5 at.% und entsprechen damit ungefähr den Anteilen vor der Temperaturbehandlung mit Harnstoff. LG2N-Proben enthalten nach der Stickstoffbehandlung mehr Oberflächenstickstoff als HG3-Proben (bis zu 3,2 at.% bei LG2N U2). Der Sauerstoffanteil der oxidierten Proben sinkt hingegen um 30 %. Somit war die Einbringung sowohl von Sauerstoff als auch von Stickstoff in die Oberfläche des Kohlenstoffgerüsts erfolgreich. Die Spektrenausschnitte mit C1s- (285 eV) und O1s- (530 eV) Peaks aus den Übersichtsscans der Ausgangskohlenstoffmodifikationen und oxidierten Proben sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

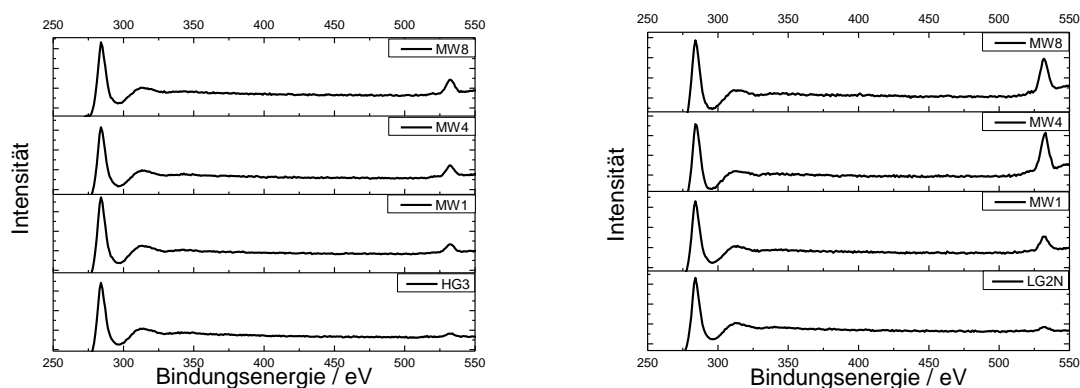


Abb. 2: XP-Spektren von Porocarb[®]-Modifikationen HG3 und oxidierte Proben (links) und LG2N und oxidierte Proben (rechts). (Omicron DAR 400 Röntgenquelle mit Al K α und EA 125X hemispherischen Analysator).

Die aus Thermogravimetriemessungen ermittelten Degradationskurven in Argon-Atmosphäre in Verbindung mit den XPS Daten legen nahe, dass diejenigen funktionelle Sauerstoffgruppen, die sich bei Wärme leicht zersetzen, zu gleichen Teilen bei HG3 und LG2N eingebaut worden sind bzw. oxidierte HG3-Proben sogar etwas mehr solcher Gruppen enthalten als vergleichbare LG2N-Proben (Abbildung 3).

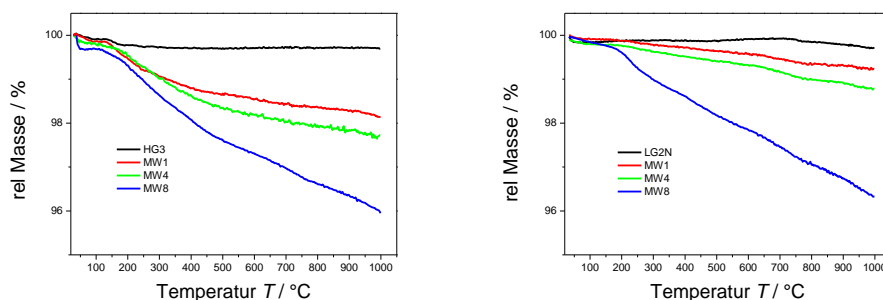


Abb. 3: Degradationskurven von Porocarb[®]-Modifikationen HG3 und oxidierten Proben (links) und LG2N und oxidierten Proben (rechts). (mit 10 K min^{-1} Aufheizrate auf 1000 °C in Argon-Atmosphäre. Netzsch STA449 F1 Jupiter 1 Thermobalance).

Dies lässt den Schluss zu, dass bei oxidierten LG2N-Proben erheblich mehr thermisch stabile sauerstoffhaltige Gruppen eingebaut wurden (Ethergruppen), da der Gesamtsauerstoffanteil bei oxidierten LG2N-Proben doppelt so hoch ist wie bei HG3-Äquivalenten. In Sauerstoff-Atmosphäre zeigen sich beide Materialien sehr stabil gegenüber Degradationserscheinungen. HG3 zersetzt sich bei ca. 650 °C und LG2N bei 700 °C, wobei sich funktionalisierte HG3-Proben untereinander und im Vergleich zu funktionalisierten LG2N-Proben unterscheiden.

In diesem Projekt wurde die Raman-Spektroskopie unter Verwendung eines InVia-Spektrometers der Fa. Renishaw zur Strukturaufklärung genutzt, speziell zur Abschätzung des Defektgehalts, da das Verhältnis der Intensität der D-Bande (D: disordered) zur Intensität der G-Bande (G: graphitic) aus einem Spektrum ein Indiz für den Graphitierungsgrad ist. Wie auf den Raman-mappings (Abbildung 4) zu erkennen ist, zeichnen sich die Porocarb[®]-Modifikationen durch starke Inhomogenität aus. Hierbei werden rund 300 Einzelspektren auf einer Fläche von ca. 70 µm² aufgenommen und für jedes Spektrum die D- und die G-Bande gefittet und ins Verhältnis gesetzt.

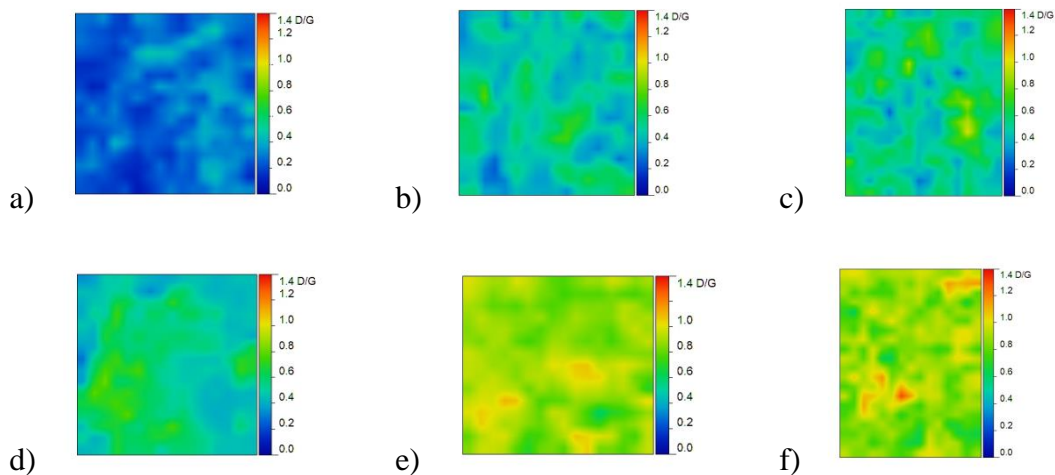


Abb. 4: Flächendarstellungen der Intensitätsverhältnisse von D- und G-Bande der Porocarb[®]-Modifikationen a) HG3, b) HG3 MW8, c) HG3 U4, d) LG2N, e) LG2N MW8 und f) LG2N U4 auf ca. 70 µm² Oberfläche mit jeweils 300 Messpunkten. (Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 l mm⁻¹ Beugungsgitter, CCD Kamera).

Hieraus resultierende Daten sind in den gezeigten Flächenprofilen dargestellt. Je höher das Verhältnis ausfällt, desto mehr Defekte sind im Kohlenstoffgitter vorhanden. Es wird deutlich, dass LG2N defektreicher ist als HG3, welches eine größere Anzahl von graphitischen Domänen besitzt. Generell ist zu sehen, dass mit dem Funktionalisierungsprozess eine Zunahme der Defekte einhergeht, was aber nicht zwangsläufig auf funktionelle Gruppen zurückzuführen ist, da nach einer zweiminütigen Ultraschallfingerbehandlung ebenfalls eine Defektzunahme zu beobachten ist (Abbildung 5, Probe Ultraschall US). Hieraus und aufgrund der Tatsache, dass die Funktionalisierung zu hohen Defektdichten führt, kann geschlossen werden, dass die Porocarb[®]-Modifikationen nur geringe mechanische als auch geringe chemische Stabilität aufweisen. Eine Zusammenfassung der $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnisse der einzelnen Proben ist in Abbildung 5 dargestellt.

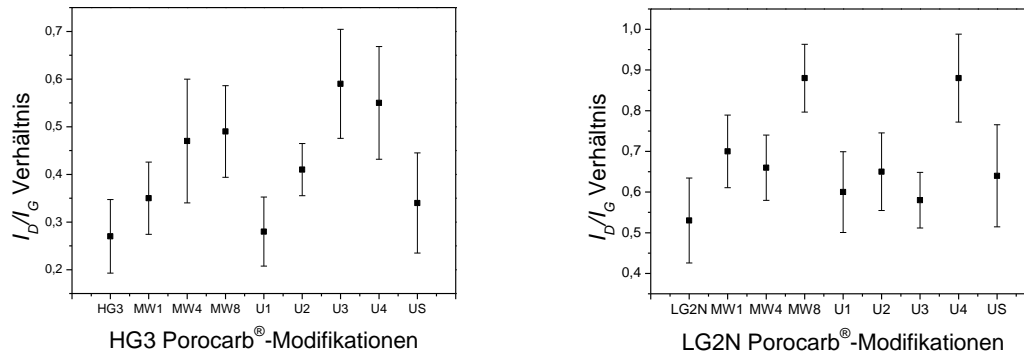


Abb. 5: Mittelwerte und zugehörigen Standardabweichungen der Intensitätsverhältnisse von D- und G-Bande aus den Raman-Mappings von HG3 (links) und LG2N (rechts) Porocarb®-Modifikationen. (Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 $l\text{ mm}^{-1}$ Beugungsgitter, CCD Kamera).

2.2.2. Elektrochemische Charakterisierung durch Zyklische Voltammetrie und SECM

Ziel der Untersuchung war es, eine Verbesserung der elektrochemischen Umsetzung von $V^{IV/V}$ Spezies, wie sie in den positiven Halbzellen von VRFBen stattfindet, mittels Funktionalisierung der Elektroden zu bewirken. Dies geschieht durch die Reduzierung von diversen Überpotentialen, welche eine Abweichung der realen Spannung von der theoretisch nach der Nernst-Gleichung erreichbaren bewirken. Hierbei wird grundlegend zwischen Aktivierungs-, Ohmschen- und Massentransportüberpotentialen unterschieden. Diese Mechanismen fließen in das Konzept der Reversibilität ein, welches bei ZV-Analysen zur Ergebnisauswertung diskutiert wird. Prinzipiell wurden vier Parameter in ZVs als Indikatoren für reduzierte Überpotentiale deklariert. Zum einem sind hohe Strombeträge prinzipiell positiv zu werten. Weiterhin wurden Verkleinerung des Potentialabstandes ΔE zwischen den entsprechenden Peakpotentialen im ZV angestrebt. Dies kann mit verschobenen *onset*-Potentialen einhergehen. Ein Verhältnis der Peakströme $I_{p,ox} I_{p,red}^{-1}$ möglichst nahe eins ist eine weitere Bedingung bezüglich verbesserter Reversibilität der Reaktion an der jeweiligen Elektrodenprobe. Die genannten Kennwerte werden in der Literatur oftmals als Indikatoren für eine gesteigerte elektrokatalytische Aktivität gehandhabt. Es ist zu berücksichtigen, dass einige aktuelle Publikationen diese Deutung der besagten Kennwerte jedoch auch kritisieren. So wird diskutiert, dass die Änderung der besagten ZV-Parameter speziell auch durch Benetzungseffekte, vergrößerte bzw. stärker raue Oberflächen sowie Porosität bzw. Diffusionseffekte bewirkt werden können [3]. Jedoch wurde mittels Simulation auch gezeigt, dass z.B. ΔE auch bei Anwendung von ZV an porösen Materialien ein valider Indikator für Aktivität sein kann [4]. Zusätzlich komplex wird das System durch die schlechte Vergleichbarkeit aufgrund der Verwendung unterschiedlicher Messaufbauten. Als Beispiel dient die unterschiedliche Konzentration der Vanadiumlösung, die Einfluss auf Lage und Abstand der Peaks zeigt. Weiterhin existiert auch eine Abhängigkeit der Stromdichte sowohl vom Elektrolyten als auch von der Qualität des Katalysatorfilms, dessen Benetzung und von der Form des Katalysators (z.B. Vliesstoffe). Im konkreten Fall der Porocarb®-Modifikationen wurde eine verdünnte 0,01 M Vanadylsulfat-Lösung verwendet, da Voruntersuchungen in 0,1 M Lösung Instabilität der Katalysatorfilme zeigten. Ein weiterer Grund ist die Vergleichbarkeit mit SECM-Ergebnissen, da solche Untersuchungen aufgrund der Messmethodik nur in verdünnter Vanadylsulfatlösung durchgeführt werden können. Die Komplexität im Fall der Porocarb®-Modifikationen wird zusätzlich gesteigert durch den signifikanten Einfluss der Nafion®-Menge in der Katalysatorsuspension und den gewählten Potentialbereich, der während einer Messung abgefahren werden soll. Hieraus ergibt sich, dass es keine einzelne, spezi-

fische Messprozedur mit konkreten Bedingungen gibt, sondern eine Vielzahl von Messroutinen vorliegen, deren Ergebnisse nur bedingt vergleichbar sind bzw. immer mit dem Zusatz der konkreten Messbedingungen angegeben werden müssen. Ein qualitativer Vergleich zwischen den Porocarb[®]-Modifikationen hinsichtlich der elektrokatalytischen Aktivität ist nur möglich, wenn statistische Mittel der Peakabstände zwischen Oxidations- und Reduktionspeak verglichen werden und nicht einzelne Werte. Aus diesem Grund sind auch nur repräsentative Voltammogramme für die jeweiligen Modifikationen gezeigt (Abbildung 6 und Abbildung 7).

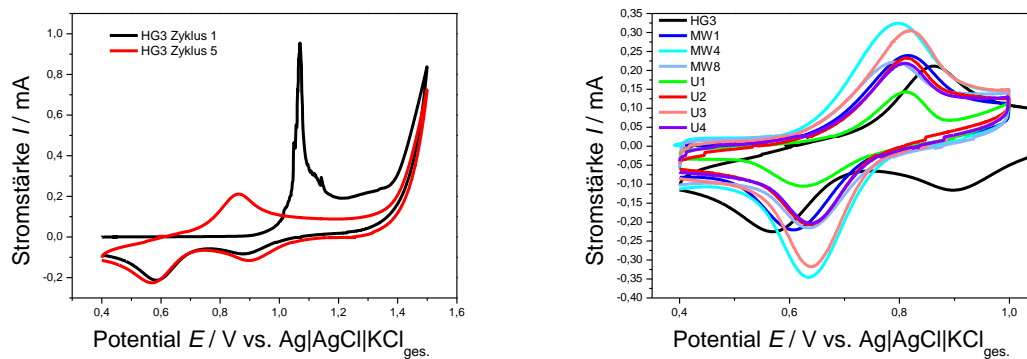


Abb. 6: Zyklische Voltammogramme vom Ausgangsmaterial HG3 mit erstem und fünftem Zyklus bei erweitertem Potentialbereich (links) und HG3 und funktionalisierte Modifikationen (rechts). (gemessen in N_2 gespülter $0,5\text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{ M KHSO}_4$ und $0,01\text{ M VO}_2\text{SO}_4$ Lösung mit 50 mV s^{-1} HG3 bis $1,5\text{ V}$, funktionalisierte Proben bis $1,0\text{ V}$ gezykelt).

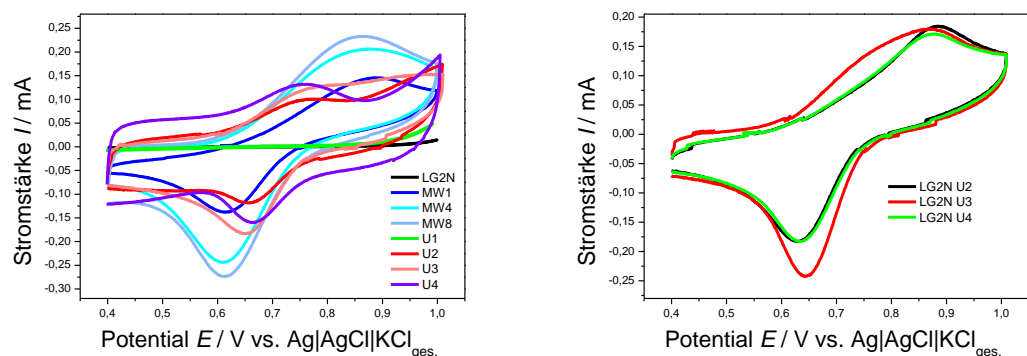


Abb. 7: Zyklische Voltammogramme von LG2N und funktionalisierte Modifikationen (links) und stickstoffbehandelte LG2N Proben (rechts). (gemessen in N_2 gespülter $0,5\text{ M K}_2\text{SO}_4$, $0,5\text{ M KHSO}_4$ und $0,01\text{ M VO}_2\text{SO}_4$ Lösung mit 50 mV s^{-1} bis $1,0\text{ V}$ gezykelt).

Die Statistik ist in Tabelle 2 zusammengefasst. Das unterschiedliche Verhalten der Kohlenstoffproben soll zunächst anhand der Voltammogramme in den Abbildungen 6 und 7 erläutert werden. Zunächst wird deutlich, dass sich die Ausgangsmaterialien HG3 (Abbildung 6, links) und LG2N (Abbildung 7, links) im Potentialbereich $0,4 - 1,0\text{ V}$ in $0,01\text{ M}$ Vanadylsulfatlösung unterschiedlich verhalten. LG2N ist katalytisch inaktiv, während HG3 bzw. der Elektrodenfilm einen plötzlich einsetzenden positiven Strom zeigt, der darauf hindeutet, dass die Probe elektrochemisch oxidiert wird. Dieser Oxidationspeak zeigte eine geringe Reproduzierbarkeit, die Oxidation des Films kann jedoch mit Hilfe eines erweiterten Potentialbereichs (bis $1,5\text{ V}$) forciert werden. Im Anschluss an die Oxidation zeigt HG3 reproduzierbar katalytische Aktivität, die sich in Form von Redox-Peaks im ZV zeigt (vgl. Abbildung 6, links), und aus denen ein statistischer Mittelwert bestimmt wurde. Aus diesem Grund ist immer der fünfte Zyklus einer Messungen dargestellt, um eine Vergleichbarkeit

herzustellen. Auf LG2N kann dieses Vorgehen nicht angewendet werden, da keine reproduzierbaren Ergebnisse nach einer elektrochemischen Oxidation ermittelt werden konnten. Jedoch zeigte sich, dass eine *nasschemische* Oxidation sich positiv und signifikant auf die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der Vanadiumumsetzung auswirkt [5,6]. Einerseits reduzieren sich die Peakabstände für funktionalisierte HG3-Proben um mindestens 100 mV, andererseits zeigen LG2N-Proben nach Oxidation überhaupt Redox-Peaks. Diese weisen einen Peakabstand im zyklischen Voltammogramm (ZV) auf, der dem einer elektrochemisch oxidierten HG3-Probe entspricht. Die Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und die Daten der Strukturaufklärung lassen darauf schließen, dass generell weder hohe Defektdichten noch ein hoher Sauerstoffanteil auf der Oberfläche zu höherer Aktivität führen. Oxidierte Proben zeigen aber im Vergleich zu den Ausgangsmaterialien eine vollständige Benetzung beim Eintauchen in die Vanadiumlösung, was die Vermutung zulässt, dass solche Benetzungseffekte Einfluss auf die gemessene elektrokatalytische Aktivität haben [7].

Tab. 2: Mittelwerte und zugehörige Standardabweichungen der Potentialdifferenz zwischen Oxidationspeak und Reduktionspeak aus den zyklischen Voltammogrammen aller Porocarb[®]-Modifikationen.

Probe	Potentialdifferenz mV	beste Potentialdifferenz mV	Probe	Potentialdifferenz mV	beste Potentialdifferenz mV
HG3	313 ± 32 [1,5 V]	251 [1,5 V]	LG2N	-	-
MW1	220 ± 33	179	MW1	312 ± 41	239
MW4	187 ± 26	152	MW4	277 ± 41	218
MW8	185 ± 26	133	MW8	283 ± 43	237
U1	184 ± 22	143	U1	-	-
U2	112 ± 8	108	U2	116 ± 3	108
	[für 1.Peak]	[für 1.Peak]		[für 1.Peak]	[für 1.Peak]
	175 ± 7	168		267 ± 17	254
	[für 2.Peak]	[für 2.Peak]		[für 2.Peak]	[für 2.Peak]
U3	182 ± 8	163	U3	135	135
				[für 1.Peak]	[für 1.Peak]
				247 ± 19	222
				[für 2.Peak]	[für 2.Peak]
U4	187 ± 13	158	U4	100 ± 10	88
				[für 1.Peak]	[für 1.P]
				240 ± 39	193
				[für 2.Peak]	[für 2.Peak]

Eine genauere Analyse der ZVs zeigt, dass keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Peakdifferenz zwischen den funktionalisierten HG3-Modifikationen bestehen. Wie bereits erwähnt, führen weder eine weiter gesteigerte Defektrate noch ein spezifischer Sauerstoff- oder Stickstoffanteil zu einer verbesserten Vanadylionenumsetzung an funktionalisiertem HG3. Auffällige Ergebnisse zeigte jedoch eine Messreihe von HG3 U2, bei der ein sehr schwacher Doppelpack während der Oxidation auftritt. Zieht man den ersten Peak heran, so resultieren signifikant bessere Peakabstände bei gleichzeitig geringeren Strömen (siehe Tabelle 2). Gleiches zeigt sich auch bei allen stickstoffbehandelten und oxidierten LG2N Proben. Hier ist die Modifikation mit der höchsten Heteroatomdichte an der Oberfläche und der größten Defektdichte auch diejenige, welche die geringsten Peakabstände im ZV aufweist. Dementsprechend haben hohe Defektdichten und eine hohe Zahl an spezifischen Funktionalitäten an der Kohlenstoffoberfläche durchaus Einfluss auf die Vanadylionenumsetzung an der Kohlenstoffoberfläche, jedoch sind die strukturellen Eigenschaften des Kohlenstoffs ebenso entscheidend. Es zeigt sich, dass durch Funktionalisierung das zunächst schlechtere Aus-

gangsmaterial LG2N signifikant höhere elektrokatalytische Aktivitäten als HG3 erreichen kann (88 mV zu 133 mV Peakabstand). Diese Peakabstände sind z.T. besser bzw. liegen im Bereich der Werte von anderen Kohlenstoffmaterialien, die zudem noch in konzentrierter Vanadylsulfatlösung aufgenommen worden sind [6,8]. Die Messmethodik ist aufgrund mehrerer Herausforderungen, die sich während der Messroutine eingestellt haben, nur bedingt anwendbar (s.o.), was einen Vergleich der unterschiedlichen Kohlenstoffproben erschwert. Insbesondere die starke Abhängigkeit der Messung vom Nafion[®]-Gehalt in der zur Herstellung der Filme verwendeten Katalysatorsuspension ist zu nennen. Die Notwendigkeit der Verwendung von Nafion[®] ergibt sich, durch die geringe mechanische und nasschemische bzw. auch elektrochemische Stabilität der Porocarb[®]-Filme. Hohe Nafion[®]-Konzentrationen führen offensichtlich bei HG3, LG2N und deren oxidierten Proben zu einer Desaktivierung der aktiven Zentren. In funktionalisierten LG2N-Proben könnte eine Vergiftung des zweiten aktiven Zentrums dazu führen, dass das erste Zentrum deutlicher hervor tritt (s. Abbildung 7). Dies führt zu dem Schluss, dass speziell hochtemperaturbehandelte LG2N-Proben großes Potential bezüglich der katalytischen Vanadiumumsetzung haben.

Um die auftretenden Einschränkungen der klassischen ZVs zur Untersuchung der Vanadium-Redoxreaktionen an Kohlenstoffmaterialien zu umgehen, wurde eine weitere Methode herangezogen, namentlich die elektrochemische Rastermikroskopie (SECM). Dies wurde insbesondere erforderlich, da kinetische Parameter zu Umsetzung von Vanadium-Ionen nicht mit ZVs eindeutig ermittelt werden konnten. Rotierende Scheibenelektrodentests (RDE) zeigen ebenfalls aufgrund von Diffusionslimitierung keinen konstanten kinetischen Bereich, der zur Bestimmung der Parameter notwendig ist. Mittels einer neu entwickelten Methode des SECM konnten jedoch kinetische Parameter erhalten werden. Abbildung 8 zeigt mittels SECM ermittelte RDE-ähnliche Kurvenverläufe, die eine Analyse der Kinetik zulassen.

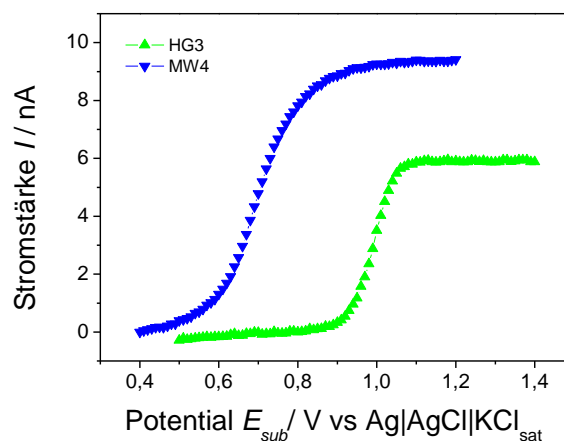


Abb. 8: Ströme an der Ultramikroelektrode bei 1,4 V vs. Ref. erhalten per linear sweep Voltammetrie über einer HG3-Probe aufgebracht auf einer ITO-Elektrode als Substrat. (E_{sub} : 0,4/0,5 – 1,2/1,4 V vs. Ref., Inkrement 10 mV, gemessen in N_2 gespülter 0,5 M K_2SO_4 , 0,5 M $KHSO_4$ und 0,01 M $VOSO_4$ Lösung; elektrochemisches Rastermikroskop mit Software, Sensolytics GmbH, Bochum).

Die Messungen erfolgten derart, dass der auf eine Substratelektrode aufgebracht Film einer Kohlenstoffprobe schrittweise zu positiveren Potentialen polarisiert wurde, während die darüber positionierte Mikroelektrode den Verbrauch an Vanadium-Ionen durch den Film detektiert. Auf diese Weise können Diffusionseffekte minimiert und ein breiter kinetisch kontrollierter Bereich erhalten werden. Die quantitative Auswertung bedarf noch einer Validierung, es ist aber zu sehen, dass klare Unterschiede der Porocarb[®]-Modifikationen qualitativ besser

dargestellt werden können. Zusätzlich kann ein *onset*-Potential definiert werden, welches die elektrokatalytische Aktivität besser beschreibt als die Peakdifferenz zwischen Oxidations- und Reduktionspeak, da diese, wie zuvor beschrieben, nicht immer eindeutig zu definieren ist. Im vorliegenden Fall liegt das *onset*-Potential für HG3 bei 0,9 V und für HG3 MW4 hingegen bei 0,5 V, was eindeutig die bessere katalytische Aktivität der oxidierten Probe belegt.

2.3. Funktionalisierung und Charakterisierung von Carbon Nonwoven

Während die vorherigen Kapitel sich mit der Untersuchung der pulverförmigen Porocarb[®]-Proben beschäftigten, werden im folgenden Kapitel die Ergebnisse der Funktionalisierung und Charakterisierung der Polyacrylnitril-basierten (PAN) Kohlenstoffvliese ohne Porocarb[®] dargestellt (AP2.1, AP2.2). Die Funktionalisierungsparameter wurden optimiert und resultierende, morphologische bzw. chemische Veränderungen der Materialoberflächen wurden mit den elektrochemischen Resultaten (AP5.5) korreliert (AP2.3).

2.3.1. Funktionalisierung

Die erste Serie zur Sauerstoff-Funktionalisierung der von Freudenberg New Technologies bereitgestellten Graphitvliese (CNW, Carbon Nonwoven) erfolgte nasschemisch mittels geeigneter Oxidationsmittel (HNO₃, H₂SO₄ sowie H₂O₂). Der Energieeintrag erfolgte mittels Mikrowellenreaktor (MLS GmbH). In Tabelle 3 sind einige ausgewählte Funktionalisierungen dargestellt.

Tab. 3: Verwendete Konzentrationen, Reaktanten und Reaktoren während der Funktionalisierung von CNW-Proben.

Probe	Säurebehandlung via Mikrowellenreaktor		Harnstoffbehandlung via Röhrenofen	
	Säure bzw. Oxidationsmittel	Konzentration	Temperatur	Präkursor
		mol l ⁻¹		
1	HNO ₃	5	-	-
2	HNO ₃	5	600	CH ₄ N ₂ O (Ar)
3	HNO ₃	10	-	-
4	HNO ₃	10	600	CH ₄ N ₂ O (Ar)
5	H ₂ SO ₄	5	-	-
6	H ₂ SO ₄	5	600	CH ₄ N ₂ O (Ar)
7	H ₂ SO ₄	10	-	-
8	H ₂ SO ₄	10	600	CH ₄ N ₂ O (Ar)
9	H ₂ O ₂	5	-	-
10	H ₂ O ₂	5	600	CH ₄ N ₂ O (Ar)
11	H ₂ O ₂	10	-	-
12	H ₂ O ₂	10	600	CH ₄ N ₂ O (Ar)
Luftbehandlung via Röhrenofen				
Probe	Verweildauer		Temperatur	
	h		°C	
13	1		400	
14	1		500	
15	1		600	
16	10		400	
17 (TCNW)	10		500	
Probe verbrannt	10		600	
18	20		500	

Neben der Art der Säuren bzw. der Oxidationsmittel wurde deren Konzentration variiert. Zur N-Funktionalisierung wurde für ein Teil der O-funktionalisierten Proben einer Temperaturbehandlung in Gegenwart von Harnstoff durchgeführt. Ziel dieses Schrittes war es, den bei der Zersetzung von Harnstoff frei werdenden Ammoniak unter Bildung N-haltiger funktioneller Gruppen in die oberflächennahe Kohlenstoffmatrix einzubauen. Die zuvor bereits eingebauten O-haltige funktionellen Gruppen sollten diesen Einbau erleichtern. Diese Synthesestufe erfolgte in einem Röhrenofenreaktor (Carbolite Gero GmbH & Co. KG) unter konstantem Argonstrom. Als weitere Behandlungsmethode wurde die temperaturbasierte Luftbehandlung bei definierter Flussrate im Röhrenofen ausgetestet. Hierbei variierte experimentelle Parameter waren Temperatur und Behandlungsdauer, welche ebenfalls in Tabelle 3 aufgelistet sind. Im Weiteren werden Vliese auch als Elektroden bezeichnet.

2.3.2. Zyklische Voltammetrie und batteriebasierte Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung wurden exemplarische Elektrodenproben mittels kreisrunder Lochstanze entnommen ($d = 10,4 \text{ mm}$, $A_{geo} = 0,86 \text{ cm}^2$), welche in einer eigens entwickelten Probenhalterung, bestehend aus Platindraht, Glassy Carbon-Chip sowie Plastikrahmen fixiert worden sind. Die relative Stauchung der Proben betrug nach Einspannung in die Halterung entsprechend Gleichung 1 -71 %.

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 1})$$

Der Platindraht wurde mit dem Pol für die Arbeitselektrode des verwendeten Potentiostaten (Gamry Instruments Inc.) verbunden. Ein Platinnetz sowie eine $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges}}$ Elektrode bildeten Gegen- und Referenzelektrode. Alle drei Elektroden wurden in einer gläsernen Einkompartimentmesszelle platziert. Zunächst erfolgte die Charakterisierung in einer Elektrolytlösung mit hoher Reinheit (99 %) unter Verwendung von VOSO_4 (Sigma Aldrich). Um Unterschiede zwischen Halbzellen- und galvanische-Zellen-basierten Experimenten zu minimieren und Abweichungen durch Verunreinigungen auszuschließen, wurden weitere Untersuchungen unter Verwendung einer anwendungsnahen Elektrolytlösung (GfE Metalle und Materialien GmbH) durchgeführt. In beiden Fällen betrug die Konzentration für Vanadium 0,1 M und jene für H_2SO_4 3,0 M. Im Falle der Sigma Aldrich-Lösung handelte es sich um 100 % V^{IV} , wohingegen das initiale Verhältnis von $\text{V}^{\text{III}}:\text{V}^{\text{IV}}$ in der GfE-Lösung 50:50 betrug. Als Charakterisierungsmethode wurde die Zyklische Voltammetrie (ZV) gewählt.

Die angestrebten ZV-Kennwerte für gesteigerte Vanadiumumsetzung wurden bereits in Kapitel 2.2.2 definiert. Die ZV-Auswertung aller in Tabelle 3 aufgeführten Funktionalisierungen zeigte, dass speziell die luftbasierte Behandlung eine für Vliese besonders effektive Methode ist. Diese Behandlung wurde daraufhin zur intensiveren Untersuchung ausgewählt. Andere Modifizierungen wurden zur notwendigen Reduzierung der Probenanzahl und aufgrund schlechter Reproduzierbarkeit im weiteren Verlauf unterlassen. Als optimale ZV-Kennwerte wurden nach einer Behandlungsdauer von 10 h bei einer Temperatur von 500 °C erhalten. Die dabei resultierenden ZV-Messungen sind in Abbildung 9 (links und rechts) im Vergleich zu unbehandeltem CNW dargestellt und können mit einer Steigerung der elektrochemischen Umsetzung von Vanadium in der positiven Halbzelle korreliert werden. Die ZV-Ergebnisse unter Verwendung von GfE-Lösung verdeutlichen zusätzlich den Einfluss von Luftbehandlung auf die $\text{V}^{\text{III}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ Reaktion. Im Gegensatz zur Sigma Aldrich-Lösung ist

die Gfe-Lösung durch einen initialen Anteil von V^{III} gekennzeichnet. Daher sind die ZV-Messkurven vor und nach der Behandlung durch etwa identische oxidative Peakstromhöhen gekennzeichnet, was aus dem Vergleich der dunkelgrünen (temperaturbehandelt in Luft, TCNW) und der schwarzen (unbehandelt, CNW) Messkurve in Abbildung 9 (rechts) hervorgeht.

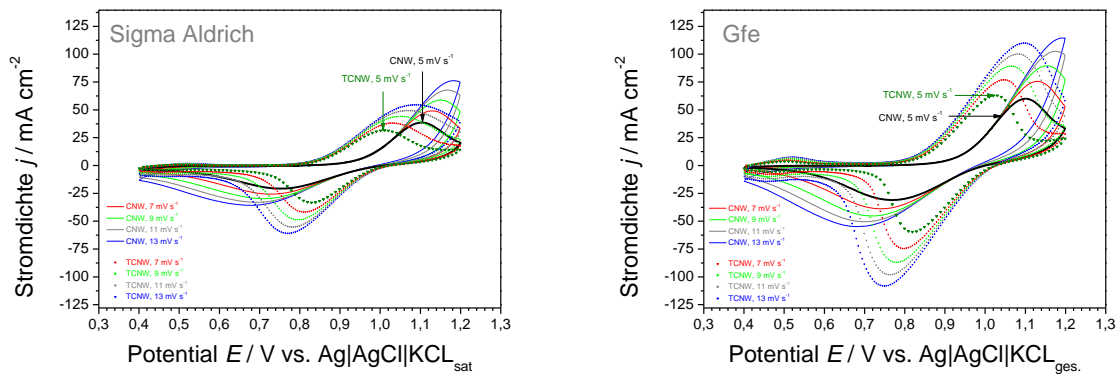


Abb. 9: Zyklische Voltammogramme im positiven Potentialbereich bei Verwendung von Elektrolytlösungen von Sigma Aldrich (links) oder Gfe (rechts), bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit. ($c(V) = 0,1 M$, $c(H_2SO_4) = 3,0 M$, jeweils der 3. Zyklus).

2.3.3. Batteriebasierte Charakterisierung

Der Aufbau der verwendeten VRFB entspricht den in der Literatur beschriebenen Konstellationen von kommerziell erhältlichen funktionellen Batteriekomponenten. Es handelt es sich um zwei (membran-) gekoppelte Halbzellen. Bei Unterscheidung von Lade- und Entladevorgängen können demnach vier unterschiedliche Redoxreaktionen betrachtet werden. Um Überpotentiale zu jeweils einer bestimmten Reaktion zuordnen zu können, wurden asymmetrische Elektrodenkonfigurationen verwendet [9]. Lade- und Entladezyklen wurden mit folgender Probenanordnung durchgeführt: TCNW in negativer und positiver Halbzelle, TCNW in negativer und CNW in positiver Halbzelle sowie letztere Variante umgekehrt.

Im Zentrum der Batterie befand sich eine für Protonen permeable und elektrisch isolierende Membran (Nafion 115[®], Dupont). Mittels Dichtungen und Rahmen wurden die Elektrodenproben direkt an die Membran angrenzend positioniert und während des Betriebes von den Elektrolytlösungen durchflossen (*flow-through*-Betriebsweise). Die Elektrodenoberfläche betrug 25 cm² im Falle von Lade- und Entladeexperimenten sowie im Falle von Polarisationskurvenexperimenten bzw. Messung der Leerlaufspannung 1 cm². Die relative Stauchung der Proben betrug dabei entsprechend Gleichung 1 -14 %. Die elektrische Kontaktierung erfolgte mittels Monopolarplatten basierend auf Kohlenstoff-Polypropylen-Kompositmaterial (PPG86, Eisenhuth GmbH). Die Flüssigkeitsbehälter bestanden aus isolierten, N₂-gespülten 100 bzw. 500 ml Messzylindern. Bei Lade- und Entladeexperimenten wurden in beiden Halbzellkreisläufen jeweils 90 ml Gfe Elektrolytlösung eingesetzt (1,5 M Vanadium, 3,7 M H₂SO₄). Für alle Experimente wurden frische Elektrolytlösungen verwendet. Mittels Kunststoffschläuchen (Marprene, Watson Marlow Inc.) und Schlauchpumpe (323Du, 313D, 313X, Watson Marlow Inc.) wurde der Kreislauf der Lösungen realisiert (Flussrate i.H.v. 130 ml min⁻¹). Die Monopolarplatten wurden mittels Kupferplatten mit den elektrischen Polen des Potentiostaten (Gamry Instruments Inc.) verbunden.

Die Batterie wurde galvanostatisch mit einer Stromdichte i.H.v. 25 mA cm⁻² ge- und entladen. Dabei wurden die Spannungsantworten an den elektrischen Polen der Proben enthaltenden Messzelle ($A_{geo} = 25 \text{ cm}^2$) sowie der Leerlaufspannungsmesszelle ($A_{geo} = 1 \text{ cm}^2$) aufgezeichnet. Letztere war, bezogen auf die Flussrichtung der Elektrolytlösung, in Reihe geschaltet und wurde stromfrei, d.h. mit offenen, äußeren Stromkreis, betrieben. Die Zellspannungen der Probenmesszelle weisen innerhalb der ersten drei Stunden übliche Kurvenverläufe auf. Danach sind charakteristische Sprünge in der Zellspannung zu erkennen, die das Ende der ersten Ladungsphase aufzeigen. Folglich haben die Lösungen zu diesem Zeitpunkt Ladegrade i.H.v. 100 % V^{III} und 100 % V^{IV} jeweils in negativer und positiver Halbzelle erreicht. Ein deutlicher Anstieg der Leerlaufspannung zu diesem Zeitpunkt stützt diese Deutung.

Im weiteren Verlauf erreichte die Batteriespannung die definierte obere Spannungsgrenze von 1,7 V. Anschließend wurde diese Spannung gehalten, bis der Strom auf 100 mA bzw. 4 mA cm⁻² gesunken war, was eine nahezu vollständige Ladung der Batterie unabhängig von der Elektrodengüte bewirkte [10,11,12]. In einem anschließenden Schritt wurde die Batterie wieder galvanostatisch mit -25 mA cm⁻² entladen. Die Leerlaufspannung entspricht bei VRFBen näherungsweise der Nernstspannung, welche leicht berechnet werden kann. Die Verhältnisse der Vanadiumspezies bzw. Protonenkonzentrationen können dabei durch den Ladegrad (SOC, state of charge) ersetzt werden [13]. Ein Umstellen der Nernst-Gleichung nach dieser Variable ermöglicht somit eine approximierte Umrechnung der Leerlaufspannung in den Ladegrad.

Ein Vergleich der Zellspannungen bei Verwendung von Elektroden mit verschiedenen Qualitäten zu einem bestimmten Zeitpunkt ist beeinflusst von abweichenden Ladegraden, abhängig von der Güte der Elektrode. Daher wurde ein Vergleich der Spannungen in Abhängigkeit der jeweils vorliegenden Ladegrade vorgenommen, welcher in Abbildung 10 (links) dargestellt ist. Da die Nernstspannung (gemäß Nernst-Gleichung [13]) als Funktion vom Ladegrad leicht berechnet werden kann, ist es somit möglich, die jeweilige Zellspannung ins Verhältnis zu diesem theoretischen Optimum zu setzen:

$$\eta_{\text{Elektrolyseur}} = \frac{U_{\text{Nernst}}}{U_{\text{Klemm}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 2})$$

$$\eta_{\text{Brennstoffzelle}} = \frac{U_{\text{Klemm}}}{U_{\text{Nernst}}} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 3})$$

Diese Verhältnisse sind demnach ein korrigiertes Maß für elektrodenbezogene Überspannungen (Abbildung 10, rechts). Der Vergleich der Kurvenverläufe lässt schlussfolgern, dass die V^{III} → V^{II} Reaktion durch luftbasierte Temperaturbehandlung der Elektroden gefördert wird. Die V^{II} → V^{III} Reaktion ist durch die O-Funktionalisierung nicht beeinflusst. Das Überpotential der V^{IV} → V^V Reaktion wird als Folge der Behandlung erhöht. Bezüglich der V^V → V^{IV} Reaktion resultiert die luftbasierte Temperaturbehandlung der positiven Elektrode in den am stärksten ausgeprägten reaktionsbezogenen Potentialverlusten.

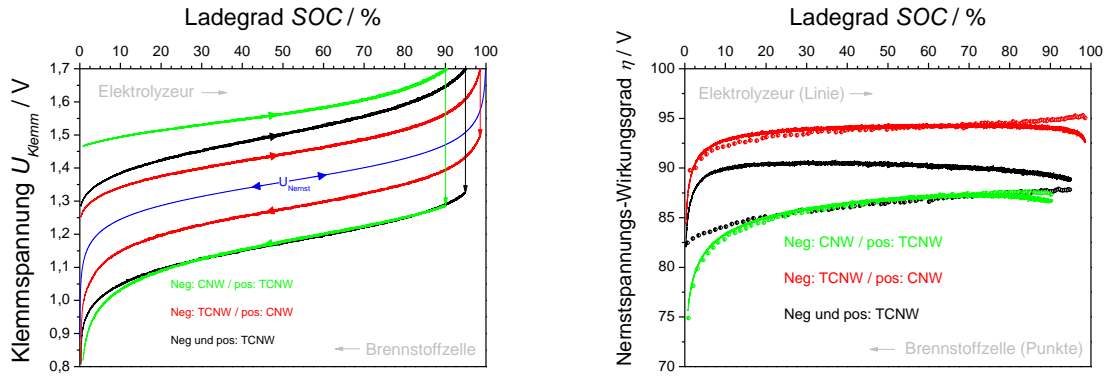


Abb. 10: Klemmspannungen (links) bzw. Nernstspannungs-Wirkungsgrade (rechts) der VRFB in Abhängigkeit des Ladegrades. ($j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $FR = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $A_{geo} = 25 \text{ cm}^2$, $V(\text{Elektrolytlösung pro Halbzelle}) = 90 \text{ ml}$, $c(V) = 1,5 \text{ M}$, $c(H_2SO_4) = 3,7 \text{ M}$).

Diese Schlussfolgerungen sind auch zutreffend, wenn die Zellspannungen nicht auf den Ladegrad bezogen werden, wie in Abbildung 11 (links) dargestellt ist. Eine Umrechnung dieser Kurvenverläufe anhand der Gleichungen 4, 5 und 6 ermöglicht die Berechnung von allgemein verwendeten Akkumulator-Wirkungsgraden, welche in Abbildung 11 (rechts) zusammenfassend mittels eines Balkendiagrammes dargestellt sind.

$$\eta_{Strom} = \frac{\int I_{Brennstoffzelle}(t) dt}{\int I_{Elektrolyzeur}(t) dt} \quad (Gl. 4)$$

$$\eta_{Spannung} = \frac{\int V_{Brennstoffzelle}(t) dt}{\int V_{Elektrolyzeur}(t) dt} \quad (Gl. 5)$$

$$\eta_{Energie} = \eta_{Strom} \cdot \eta_{Spannung} \quad (Gl. 6)$$

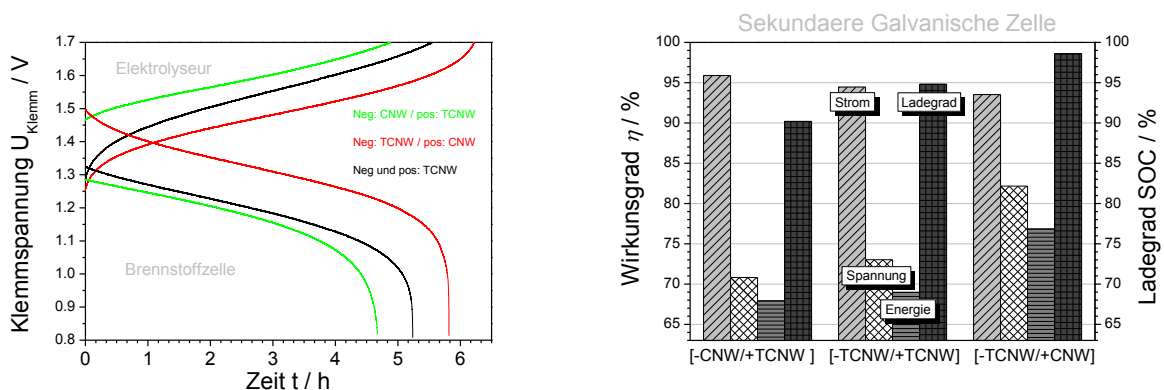


Abb. 11: VRFB-Klemmspannung (links) und Akkumulator-Wirkungsgrade (rechts) während galvanostatischen Lade und Entladen bei Anwendung der asymmetrischen Elektrodenkonfigurationen. ($j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $FR = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $A_{geo} = 25 \text{ cm}^2$, $V(\text{Elektrolytlösung pro Halbzelle}) = 90 \text{ ml}$, $c(V) = 1,5 \text{ M}$, $c(H_2SO_4) = 3,7 \text{ M}$).

Zusammenfassend zeigen die elektrochemischen Charakterisierungen mittels VRFB auf, dass luftbasierten O-Funktionalisierung (500 °C, 10 h) von CNW, bei Anwendung von Lade- und Entladeroutinen mit Stromdichten i.H.v. 25 mA cm^{-2} , zur Steigerung des VRFB-Energiewirkungsgrades um 10 % führt (siehe Abbildung 11, rechts). Mittels Applikation einer asymmetrischen Elektrodenanordnung wurde gezeigt, dass die überpotentialreduzierenden, elektrochemischen Mechanismen für diese Art von elektrochemischer Charakterisierung auf Prozesse während der $\text{V}^{\text{III}} \rightarrow \text{V}^{\text{II}}$ begrenzt sind (siehe rote Kurve, Abbildung 10, links und rechts sowie Abbildung 11, links). Es wird geschlussfolgert, dass hierbei reduzierte Aktivierungs- oder Massetransportüberpotentiale oder verminderte Wasserstoffbildungsrate vorliegen [9,11,14,15,16].

Die Ergebnisse bei Verwendung von TCNW in der positiven Halbzelle der VRFB zeigen, dass offensichtlich konträre Ergebnisse zu den ZV-Resultaten vorliegen (siehe Abbildung 9, links und rechts). Im ZV zeigt TCNW verbesserte Vanadiumumsetzung. Die Anwendung von TCNW in der positiven Halbzelle von VRFBen führt hingegen zur Verschlechterung der Batterieperformance (siehe Abbildung 11, rechts). Hierbei wird geschlussfolgert, dass speziell die in der Literatur vorgeschlagene potentiostatische Zwischenstufe bei dem Laden der Batterie (siehe Versuchsbeschreibung Batteriecharakterisierung) die scheinbar konträren Ergebnisse bewirkt [10,11,12]. Die TCNW-Proben unterliegen bei der hier angewandten Prozedur zum vollständigen Laden der Batterie eher einer elektrochemischen Degradation als CNW Proben. Besonders intensives Laden und Entladen der Batterie wurde mit stärker ausgeprägter elektrochemischer Degradation in Verbindung gebracht [17]. Degradation der Elektroden an der positiven Halbzelle ist eine oftmals berichtete Thematik und wurde speziell bei Mono/Bipolarplatten schon zeitig festgestellt [18,19,20]. Hierbei wurde z.B. berichtet, dass elektrochemische Degradation zu Verlusten der elektrischen Leitfähigkeit führen kann. Weiterhin kann Kohlenstoff bei hohen Potentialen zu CO_2 zersetzt werden. Diese Nebenreaktion setzt bevorzugt ein, wenn wenig Redoxspezies bzw. Reaktant vorhanden ist [21]. Demnach wird festgehalten, dass Funktionalisierungen, basierend auf Luftbehandlung, in der positiven Halbzelle prinzipiell zur Minderung von Überpotentialen führen können, so wie es die ZV-Ergebnisse in Abbildung 9 (links und rechts) aufzeigen.

Bei der Übertragung dieser Effekte auf VRFB-Bedingungen sollte jedoch der vermutete Zusammenhang von Degradation, etwaigen potentiostatischen Ladestufen und hohen Batterie-ladegraden näher untersucht werden. Es wird empfohlen zukünftig Untersuchungen an neuartigen Kohlenstoffmaterialien zunächst bei herabgesetzten oberen Spannungsgrenzen (im Bereich kleiner gleich 1,65 V) und unter Verzicht auf potentiostatische Zwischenstufen zu testen. Bei gegebener Stabilität des Elektrodenmaterials der positiven Halbzelle könnten anschließende Experimente mit sukzessiver Steigerung der besagten Größen durchgeführt werden. Dieses Vorgehen könnte zukünftig zum verbesserten Verständnis der Zusammenhänge zwischen Aktivität und elektrochemischer Stabilität neuer Kohlenstoffoberflächen und hohen Energiedichten beitragen.

2.3.4. Degradation

Zur Feststellung der Zyklenstabilität des Matrixmaterials CNW wurde eine Probe mittels ZV ca. eine Woche lang elektrochemisch belastet. Bei einer Scanrate von 5 mV s^{-1} resultierten demnach 1803 Zyklen, deren Einfluss in Abbildung 12 (links) zu sehen ist. Eine Abhängigkeit der Peakstromdichten von der Zyklenanzahl ist nicht zu verzeichnen. Für die Verschiebung des oxidativen Peakpotentials deutet sich jedoch ein linearer Zusammenhang zur Zyklenanzahl an. Bei reduktiven Peakpotential scheint die Verschiebung des Peakpotentials

zu negativen Werten anfangs rascher zu verlaufen. Der Anstieg von Überpotentialen für die Reaktionen der positiven Halbzelle durch Zyklieren geht einher mit der Abnahme von graphitischen Domänen, wie aus dem leichten Anstieg des $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnisses von 0,91 auf 0,94 zu schlussfolgern ist (siehe Abbildung 12, rechts).

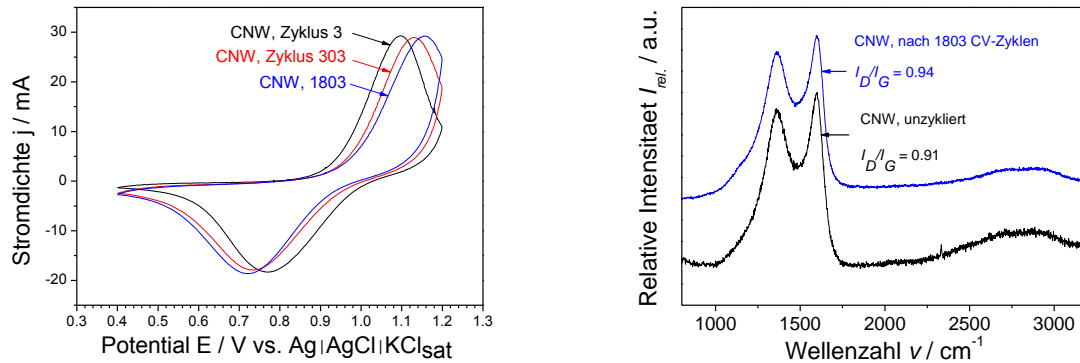


Abb. 12: Zyklische Voltammogramme (links) und Ramanspektrem (rechts). (ZV: Vorschubgeschwindigkeit = 5 mV s^{-1} , Elektrolytlösung: Sigma Aldrich, $c(V) = 0,1 \text{ M}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,0 \text{ M}$, Raman: Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 l mm^{-1} Beugungsgitter, CCD Kamera).

2.3.5. Morphologie

Der Faserdurchmesser beträgt laut SEM-Analyse ca. $9 \mu\text{m}$. Die Oberfläche ist durch parallel zur Faserachse verlaufende Vertiefungen gekennzeichnet, welche vermutlich von einer PAN-Spritzdüse resultieren (Abbildung 13, links). Die radialen Bruchflächen resultieren aus der SEM-Probenpräparation. Untersuchungen dieser Bruch- bzw. Schnittstellen weisen homogen raue Mischbruchoberflächen auf, d.h. gleiche Anteile von Verschiebungs- und Trennbrüchen. Demnach kann, anders als für ähnliche Fasern in der Literatur beschrieben, keine Kern-Schale-Struktur festgestellt werden (Abbildung 13, rechts) [22,23].

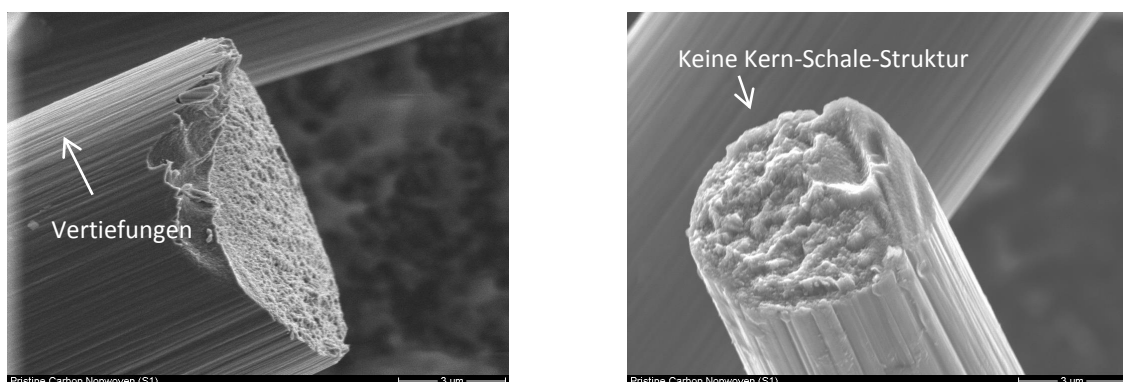


Abb. 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenstruktur von CNW. Links: Spritzdüsenbedingte Vertiefungen. Rechts: Homogene Bruchstellenstruktur. (ESEM XI 30 FEG, Philips GmbH).

Nach luftbasierter O-Funktionalisierung zeigt sich eine Glättung der CNW-Faser-Oberfläche, was in Abbildung 14 (links und rechts) exemplarisch verdeutlicht ist. Dies wird als Abtrag einer Oberflächenschicht gewertet. Dies wird auch durch einen Masseverlust (*Burn-off*) i.H.v.

rund 13 % bestätigt, welcher mittels gravimetrischer Untersuchungen nach luftbasierter O-Funktionalisierung festzustellen ist [22]. Die Oberfläche ist durch Materialabtrag gesunken.

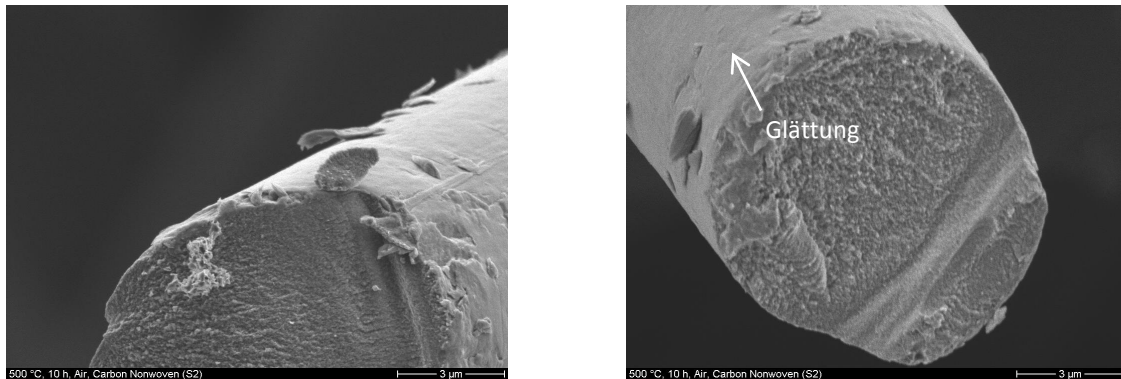


Abb. 14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberflächenstruktur von TCNW. Links und Rechts: Rückbildung von Vertiefungen und Glättung durch oxidativen Materialabtrag. (ESEM XI 30 FEG, Philips GmbH).

Die Untersuchung mittels Raman-Spektroskopie ergibt ein Verhältnis der Intensitäten von Defekt- und Graphitbanden von 0,91 (siehe Abbildung 15, links), was auf das Vorliegen von sp^3 - und sp^2 -hybridisierten Domänen hinweist. Diese Folgerung ist jedoch auf Grund der begrenzten Signaleindringtiefe von ca. 50 nm nur auf die Außenschichten der Fasern beschränkt [24]. Bemerkenswert ist, dass die Kohlenstoffstrukturen in Schichten mit geringen Abständen zur Oberfläche (ca. 5 nm, Signaleindringtiefe XPS, Röntgenphotoelektronenspektroskopie) sp^3 -Anteile i.H.v. 60 % aufweisen, was in Abbildung 15 (rechts) verdeutlicht ist [25]. Dies wird als Hinweis auf eine feine, nur wenige nm von der Oberfläche entfernte, Schicht gedeutet, welche sich vom restlichen Bulkmaterial insofern unterscheidet, als dass geringere Anteile an graphitischen Domänen vorliegen.

Die Untersuchung nach luftbasierter O-Funktionalisierung zeigt, dass die neu formierte bzw. freigelegte Oberfläche keine Änderungen der Verhältnisse der Intensitäten von Defekt- und Graphitbanden i.H.v. 0,91 aufweist (siehe Abbildung 15, links).

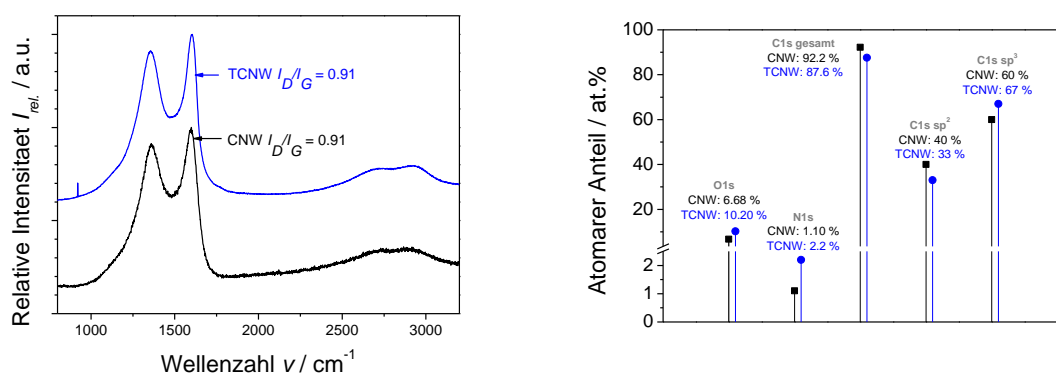


Abb. 15: Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie (links) sowie XPS (rechts) des Vlieses vor (CNW) und nach luftbasierter O-Funktionalisierung (TCNW). (Raman: Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 $l\ mm^{-1}$ Beugungsgitter, CCD Kamera; XPS: Omicron DAR 400 Röntgenquelle mit Al Ka und EA 125X Hemispherischen Analysator).

Ein Anstieg des Oberflächensauerstoffes sowie gebundenen Stickstoffes in der besagten oberflächennahen Schicht (5 nm) ist zu verzeichnen, was aus den aus O1s und N1s Spektren ermittelten atomaren Anteilen von jeweils 10,2 % und 2,2 % Abbildung 15 (rechts) hervorgeht. Von besonderem Interesse ist die Verschiebung des Verhältnisses zwischen sp^2 - und sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff in der oberflächennahen Schicht, welche nach der luftbasierten O-Funktionalisierung geringere sp^2 -Anteile aufweist, repräsentiert durch die veränderten C1s sp^2 - und C1s sp^3 -Werte in Abbildung 15 (rechts).

Die Temperaturstabilität der untersuchten Proben ist im Vergleich zu aktivierten und porösen Kohlenstoffmaterialien, wie z.B. LG2N, verhältnismäßig hoch, was durch eine geringe Ausgangsporosität der Faseroberflächen begründet wird. Thermogravimetrische Analyse (STA449 F1 Jupiter 1, Netzsch GmbH & Co. KG) in sauerstoffhaltiger bzw. reiner Argon-Atmosphäre, führt jeweils zu 50 bzw. 0,6 % Masseverlust bei 800 °C (siehe Abbildung 16, schwarze Kurven). Eine zeitigere Zersetzung der blaumarkierten TCNW-Proben deutet auf erfolgreiche O-Funktionalisierung der Oberfläche hin.

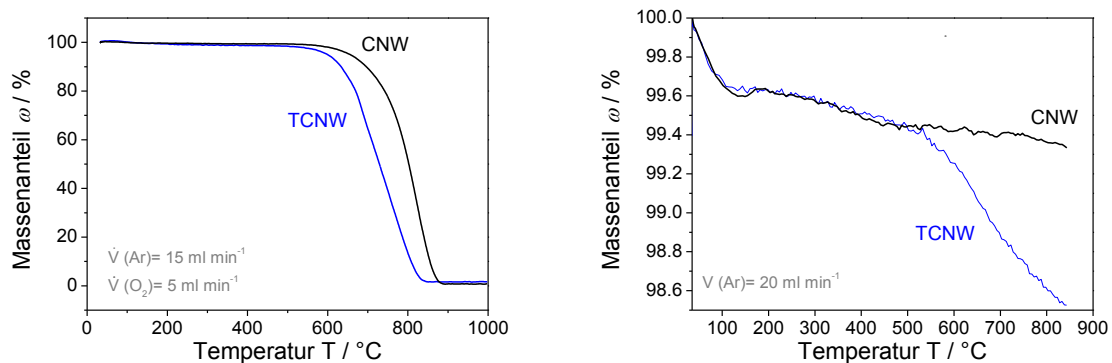


Abb. 16: Temperaturstabilität, ermittelt mittels Thermogravimetrie. (Probenhalter: Aluminium, Netzsch STA449 F1 Jupiter 1 Thermobalance, links: $V(\text{Ar}) = 15 \text{ ml min}^{-1}$, $V(\text{O}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$, rechts: $V(\text{Ar}) = 20 \text{ ml min}^{-1}$).

2.4. Flow3D Kompositelektroden; AP2.1, AP2.3, AP5.2, AP5.5

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Ergebnisse der Einzelkomponenten vor und nach Funktionalisierung vorgestellt wurden, werden im folgenden Kapitel die Auswirkungen der Funktionalisierung (AP2.1, AP5.2) auf die elektrochemischen Eigenschaften (AP5.5) der Flow3D Kompositelektroden und abschließend auf die Alterung betrachtet (AP2.3).

2.4.1. Zyklische Voltammetrie

Die Synthese der Flow3D Kompositelektroden erfolgte durch Anwendung des Foulardiervorgangs bei Freudenberg New Technologies, wobei mittels eines Walzenpaares die jeweilige Suspension (Flotte) gleichmäßig im CNW-Material verteilt wurde. Die Suspension bestand aus Pulverkomponente (Porocarb LG2N, Heraeus Deutschland GmbH oder Vulcan XC72, Carbon Black, Cabot Corp), Bindersubstanz (PAN-basierter Binder N10 oder PVDF) sowie Dispergiermittel. Um den Einfluss der Eigenschaften der initialen Pulverkomponente auf die (elektro)chemischen und morphologischen Merkmale des, nach der Synthese resultierenden, Kompositkohlenstoffes besser zu verstehen, wurde in einigen Synthesen LG2N durch XC72 substituiert. XC72 ist ein Kohlenstoff-basiertes Pulvermaterial

mit gut dokumentierten Eigenschaften und ist somit ein geeignetes Referenzmaterial [26]. Die jeweiligen Konstellationen der Ausgangskomponenten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tab. 4: Ausgangskomponenten für Foulardierung sowie etwaige Nachbehandlung.

Probe	Ausgangskomponenten	Probe	Nachbehandlung
LG2N/N10	CNW, Porocarb LG2N, N10-Binder	LG2N/N10-C	Ar (3 ml min ⁻¹), 800 °C, 1 h, 10 K min ⁻¹
N10	CNW, N10-Binder (ohne Partikel)	N10-C	Ar (3 ml min ⁻¹), 800 °C, 1 h, 10 K min ⁻¹
XC72/N10	CNW, Vulkan XC72, N10-Binder	XC72/N10-C	Ar (3 ml min ⁻¹), 800 °C, 1 h, 10 K min ⁻¹
XC72/PVDF	CNW, Vulkan XC72, PVDF-Binder	-	-
LG2NO/N10	CNW, HNO ₃ oxidiertes Porocarb LG2N, N10-Binder	LG2NO/N10-C	Ar (3 ml min ⁻¹), 800 °C, 1 h, 10 K min ⁻¹

Nach der Trocknung der Proben wurden die Kompositvliese mittels ZV (positive Halbzelle) untersucht. Unter allen Proben, welche direkt nach Trocknung (ohne Karbonisierung) charakterisiert wurden, zeigten ausnahmslos PVDF-basierte Komposite verbesserte ZV-Kennwerte (siehe Abbildung 17, links, XC72/PVDF, orangene Kurve). PVDF-basierte Komposite zeigen auch in Polarisationskurven gute Ergebnisse (siehe Abbildung 18, Probe XC72/PVDF). PVDF scheint weder die elektrische Leitfähigkeit zu verringern, noch die Aktivität der Pulverkomponenten zu beeinflussen. Verbesserte elektrochemische Ergebnisse wurden in der Literatur für diesen Binder in ähnlichen Untersuchungen bereits berichtet [20].

Eine weitere Möglichkeit der Anbindung der Pulverkomponente ohne Aktivitäts- und Leitfähigkeitsverluste kann durch die Verwendung der karbonisierbaren Bindersubstanz N10 mit anschließender Temperaturbehandlung (siehe Tabelle 4, rechts) in Ar-Atmosphäre erzielt werden. Die geringsten Überpotentiale werden erreicht, wenn bereits funktionalisiertes LG2N (HNO₃-Behandlung) für die Kompositherstellung verwendet wird. Die ZV-Kurven treten in der Übersichtsdarstellung speziell durch die Kombination von hohen und symmetrischen Peakstromdichten, verschobenen Peakpotentialen sowie verschobenen *onset*-Potentialen in Erscheinung (siehe Abbildung 17, rechts, blaue Kurve, Dreieckspitze oben). Ein Vergleich der besagten orangenen und blauen Messkurven, mit der violetten Messkurve (Probe N10-C, nur karbonisierter N10-Binder, keine Pulverkomponente) in Abbildung 17 (rechts) deutet darauf hin, dass die Absenkung der Überpotentiale nicht nur durch die Verwendung der Bindersubstanz gegeben ist, sondern dass speziell die Pulverkomponente elektrochemisch aktiv ist.

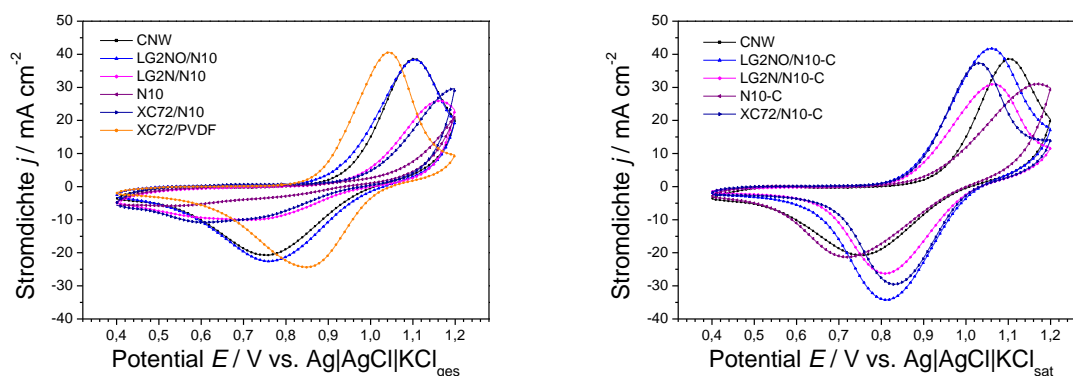


Abb. 17: Zyklische Voltammogramme im positiven Potentialbereich. Ohne Nachbehandlung nach Foulardierung (links) und mit Nachbehandlung (Ar, 800 °C, 1 h) nach Foulardierung (rechts). (Vorschubgeschwindigkeit = 5 mV s⁻¹, Elektrolytlösung: Sigma Aldrich, c(V) = 0,1 M, c(H₂SO₄) = 3,0 M, jeweils der 3. Zyklus).

2.4.2. Batteriebasierte Charakterisierung

Eine bedingte Validierung der ermittelten ZV-Kennwerte erfolgte durch Anwendung der Polarisationskurven-Messmethode. Zunächst wurde eine VRFB (Einzelzelle) mit einer Elektrodenfläche von 25 cm² zur Einstellung des gewünschten Ladegrades verwendet. In den Fluidkreisläufen befand sich jeweils 150 mL Gfe-Elektrolytlösung. Die Konzentrationen sowie die Flussraten waren identisch zu den bereits beschriebenen Lade- und Entladeroutinen. Es wurde mit 40 mA cm⁻² bis zum oberen Spannungsmaximum 1,7 V geladen. Um die vollständige Umwandlung der Redoxspezies zu bewirken, wurde anschließend diese Spannung im potentiostatischen Betrieb kontinuierlich gehalten, bis der Gesamtstrom auf 100 mA bzw. 4 mA cm⁻² abgesunken war. Danach wurde durch galvanostatisches Entladen eine Leerlaufspannung i.H.v. 1,358 V justiert, welche gemäß der Nernst-Gleichung einem SOC von 50 % entspricht. Lagen diese Bedingungen schließlich vor, wurde durch Dreiwegehähne auf eine zweite VRFB-Zelle mit einer Fläche von 1 cm² umgeschaltet, welche die zu untersuchenden Proben enthielt und die Aufzeichnung der Polarisations-Messpunkte durchgeführt. Jeder Stromwert wurde jeweils 30 s lang angelegt. Um kapazitive Effekte auszuschließen, wurden aus dem Intervall zwischen der 15. und 25. Sekunde die Durchschnittswerte der Spannungen gebildet. Zwischen den Stromphasen wurden 60 s lange Phasen zur Regeneration der Elektrolytlösung eingehalten.

Unter den Kompositen, die nach dem Foulardieren lediglich getrocknet wurden, zeigen auch hier die PVDF-basierten die geringsten Überspannungen für die Reaktionen in der positiven Halbzelle. So ist XC72/PVDF (Abbildung 18, orangene Messkurve) sowohl im Falle des Betriebes der VRFB-Testzelle als Elektrolyseur (Ladebetrieb) als auch während der „Fahrweise“ im Sinne einer Brennstoffzelle (Entladebetrieb) für alle untersuchten Stromdichten durch die geringsten Abstände zur grauen Kurve gekennzeichnet. Letztere repräsentiert die unter diesen Bedingungen theoretisch jeweils niedrigste bzw. höchste (Laden bzw. Entladen) mögliche Spannung des angewandten Systems und wurde basierend auf den Messwerten der nachgeschalteten Leerlaufspannungs-Messzelle und der Nernst-Gleichung berechnet.

Nahezu identisch verbesserte Messwerte zeigt LG2NO/N10-C (blaue Kurve, Dreieckspitze oben) in Abbildung 18, welche bei den ZV-Ergebnissen auch bereits Erwähnung fand. Diese basiert auf oxidiertem LG2N als Pulver- und auf N10 als Binderkomponente und wurde nach dem Foulardieren karbonisiert. Proben, welche ausschließlich aus der Verwendung von N10 Substanz als Präkursor resultieren (Abbildung 18, N10-C, violette Kurve), weisen stärker ausgeprägte Überspannungen auf. Der Kurvenverlauf der Polarisationskurven bei niedrigen Stromdichten gilt als Bereich, welcher insbesondere von Aktivierungsüberpotentialen bestimmt ist [12,14,27]. In diesem Bereich ist bei Probe LG2NO/N10-C eine ausgeprägte Änderung im Kurvenverlauf festzustellen. Dies indiziert eine Verbesserung der elektrokatalytischen Aktivität. Als weitere mögliche Ursache für den Kurvenverlauf in diesem Bereich, ist jedoch auch eine vergrößerte Elektrodenoberfläche zu nennen. Eine eindeutige Unterscheidung beider Ursachen ist im Rahmen der erzielten Ergebnisse nicht möglich. Bei ansteigenden Stromdichten gelten Polarisationskurven dem Ohmschen-Gesetz zufolge als stärker von elektrischen Leitfähigkeitseffekten determiniert. Der Kurvenverlauf von Probe LG2NO/N10-C in diesem Bereich deutet auf eine gesteigerte Leitfähigkeit, welche z.B. in Faser-Faser-Überbrückungen bzw. erhöhtem Druck-E-Modul begründet liegen könnte. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass die mittels LG2N vergrößerte Elektrodenoberfläche durch verbesserte Massentransportprozesse Verlustspannungen zu vermindern vermag, was speziell durch den Verlauf der Messkurve bei hohen Stromdichten bzw. den Grenz-

stromdichten erkenntlich ist [28]. In diesem Bereich zeigen die Komposite ebenfalls verminderte Überspannungen.

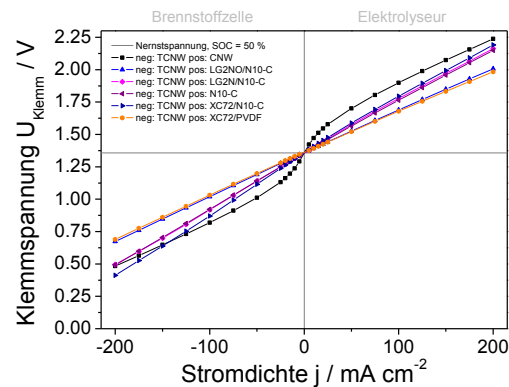


Abb. 18: Klemmspannungen der VRFB während galvanostatischer Polarisation. ($FR = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $A_{geo} = 1 \text{ cm}^2$, $V(\text{Elektrolytlösung pro Halbzelle}) = 150 \text{ ml}$, $c(V) = 1,5 \text{ M}$, $c(H_2SO_4) = 3,7 \text{ M}$, $SOC = 50 \%$, $\text{Polarisationsdauer: } 30 \text{ s}$, $\text{Mittelwerte zwischen } 15. \text{ und } 25. \text{ s}$, $\text{Pause zur Elektrolytregenerierung: } 60 \text{ s}$).

Neben den Zellspannungen zwischen dem positiven und negativen elektrischen Pol der VRFB wurden während der Polarisationskurven-Experimente zwei weitere elektrische Spannungen gemessen. Zum einen wurde die Spannung zwischen dem positiven, elektrischen Batteriepol und einer am zellnahen, positiven Elektrolyteinlass integrierten $\text{Ag|AgCl|KCl}_{ges.}$ -Referenzelektrode aufgezeichnet. Zum anderen erfolgte eine analoge Messung in der negativen Halbzelle. Aufgrund der Konstanz des elektrochemischen Potentials von Referenzelektroden (hier: $0,21 \text{ V vs. RHE}$), entspricht die stromfrei gemessene Spannung zwischen Arbeits- und Referenzelektrode dem Elektrodenpotential der Arbeitselektrode. Solange kein Strom zwischen beiden Batteriepolen fließt, entspricht eine solche Spannung dem Leerlauf-Potential (OCP, *open circuit potential*), welches als Näherung mittels der entsprechenden Halbzellen-Nernstgleichung für inerte Elektroden berechnet werden kann [29]. Kommt es zum Stromfluss zwischen den Batteriepolen, bilden sich an beiden Elektroden Überpotentiale aus. Oxidationen von Redoxspezies an einer inerten Elektrode resultiert dabei in Verschiebung des Potentials der jeweiligen Arbeitselektrode zu höheren Potentialen vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{ges.}$, Reduktion hingegen führt zur Verschiebung des Potentials zu niedrigeren Potentialen vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{ges.}$. Diese stromabhängige Verschiebung in Bezug zum OCP ist demnach ein quantitatives Maß für das Überpotential der jeweiligen Arbeitselektrode für eine spezifische Redoxreaktion. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten und oben bereits beschriebenen asymmetrischen Elektrodenanordnungen, führten dabei zu folgenden Schlüssen. Jene Proben, welche bei Charakterisierung mittels Zyklischer Voltammetrie Überpotential-reduzierende Eigenschaften aufweisen (Abbildung 17, orange und blau), zeigen auch im Rahmen von Polarisationskurven-Experimenten mittels VRFB, verringerte elektrochemische Überpotentiale (Abbildung 19, rechts, orange und blau). Bemerkenswert ist, dass die durchgeführten Substitutionen der Elektroden in der positiven Halbzelle, vor allem zur signifikanten Verringerung der Überpotentiale in der negativen Halbzelle führen (Abbildung 19, links, orange und blau), ähnlich wie bereits bei den ZV-Ergebnissen (siehe Abbildung 17, links, orange und rechts, blau) gezeigt. Die am deutlichsten ausgeprägten Reduzierungen der Verluste erfolgt jedoch in der negativen Halbzelle (siehe Abbildung 19, links).

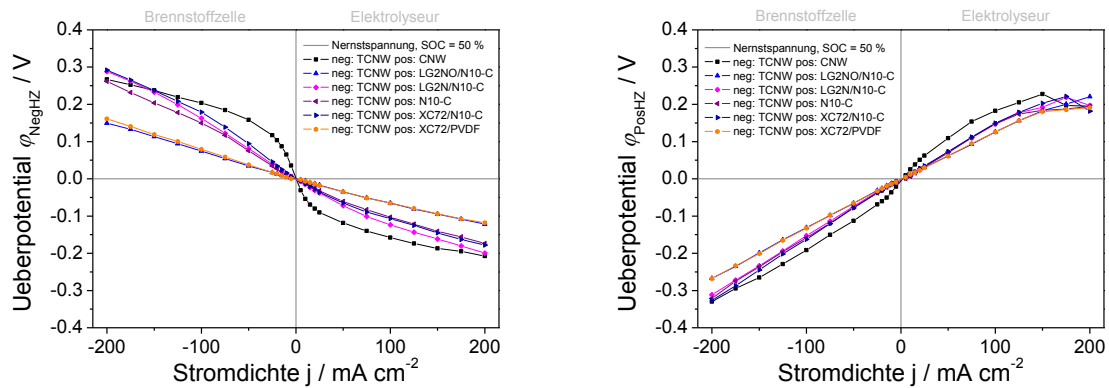


Abb. 19: Halbzellenüberpotentiale vs. Referenzelektrode in VRFB während galvanostatischer Polarisation. ($RE: Ag/AgCl/KCl_{ges}$, $FR = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $A_{geo} = 1 \text{ cm}^2$, $V(\text{Elektrolytlösung pro Halbzelle}) = 150 \text{ ml}$, $c(V) = 1,5 \text{ M}$, $c(H_2SO_4) = 3,7 \text{ M}$, $SOC = 50 \%$, $Polarisationsdauer: 30 \text{ s}$, $Mittelwerte \text{ zwischen } 15. \text{ und } 25. \text{ s}$, $Pause \text{ zur Elektrolytregenerierung: } 60 \text{ s}$).

Trotz der vielversprechenden Ergebnisse mittels ZV und Polarisationskurvemethode ist bei den Ergebnissen der Lade- und Entladeversuche kein verbessertes Spannungsverhalten festzustellen. Die Zellspannungen unter Verwendung des getesteten Komposites (LG2NO/N10-C) sind, nahezu unabhängig vom Ladegrad, durch erhöhte Verlustspannungen gekennzeichnet. Die Überspannungen durch die Verwendung der Probe LG2NO/N10-C in der positiven Halbzelle für den Entladefall (Brennstoffzelle) fallen leicht höher aus, als für den Ladebetrieb (Elektrolyseur). Dies ist in Abbildung 20 (links) aus dem leicht größeren Abstand zwischen schwarzer (unbehandelt) und roter (Flow 3D Komposite) Kurve ersichtlich. Die Ergebnisse (Quotienten aus diesen Messgrößen im Sinne eines Wirkungsgrades) ähneln jenen Resultaten, welche durch die Verwendung von luftbehandelten CNWs erzielt wurden, wie aus dem Vergleich der jeweiligen schwarzen Kurven aus Abbildung 20 (rechts) sowie Abbildung 10 (rechts) hervorgeht.

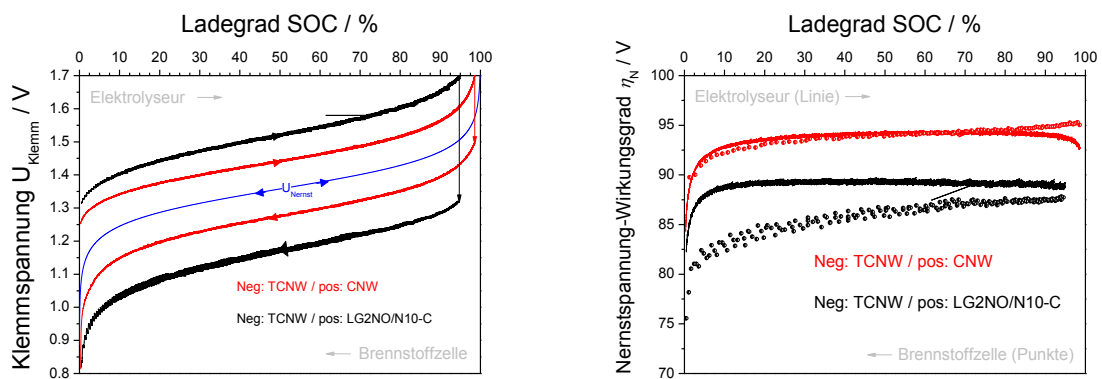


Abb. 20: Klemmspannungen (links) bzw. Nernstspannungs-Wirkungsgrade (rechts) der VRFB in Abhängigkeit des Ladegrades. ($j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $FR = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $A_{geo} = 25 \text{ cm}^2$, $V(\text{Elektrolytlösung pro Halbzelle}) = 90 \text{ ml}$, $c(V) = 1,5 \text{ M}$, $c(H_2SO_4) = 3,7 \text{ M}$).

Die Berechnung der Wirkungsgrade (siehe Abbildung 21) unter Verwendung der Lade- und Entladecharakteristiken bestätigt die genannten Ergebnisse in Form von zusammenfassenden Parametern.

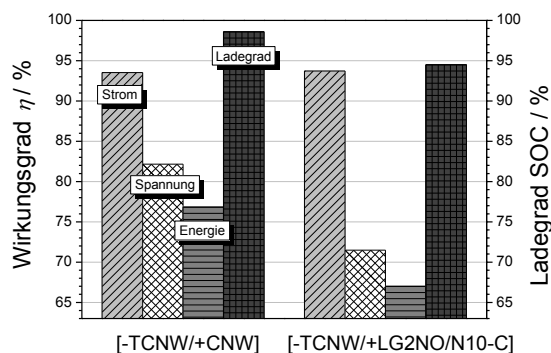


Abb. 21: VRFB-Akkumulator-Wirkungsgrade während galvanostatischem Laden und Entladen bei Anwendung der asymmetrischen Elektrodenkonfigurationen. ($j = 25 \text{ mA cm}^{-2}$, $FR = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $A_{geo} = 25 \text{ cm}^2$, $V(\text{Elektrolytlösung pro Halbzelle}) = 90 \text{ ml}$, $c(V) = 1,5 \text{ M}$, $c(H_2SO_4) = 3,7 \text{ M}$).

Die erzielten Ergebnisse der vorgestellten Methode zur Aufzeichnung von Polarisationskurven bestätigen die Folgerungen, welche im Kapitel batteriebasierte Charakterisierung von TCNW aufgezeigt worden sind. Polarisationskurven- und ZV-Ergebnisse zeigen, dass die im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung modifizierter Elektroden durchgeführten Lade- und Entladeroutinen wertvolle Aussagen über die elektrochemischen Eigenschaften der Materialien liefern, aber nur bedingt Aussagen über deren Verhalten im Batteriebetrieb erlauben. Es wird vermutet, dass speziell die langanhaltende potentiostatische Zwischenstufe zum Erreichen hoher Ladegrade zur Degradation des Bindemittels führt, was das unterschiedliche Verhalten je nach angewandeter Methode erklären könnte. Im folgenden Teilkapitel vorgestellte Ergebnisse zeigen, dass die N10-Substanz nach der Karbonisierung zur Ausbildung von eher defekt- und sauerstoffreichen Kohlenstoffstrukturen führt (siehe Abbildung 24, Probe N10-C, blau). Vor allem die elektrochemischen Ergebnisse an funktionalisierten TCNW weisen auf Degradation während der potentiostatischen Zwischenstufe hin [17]. Ein stark positives Potential führt speziell bei hohen Ladegraden und der Abwesenheit von Redoxreaktanten zu erhöhter CO_2 -Bildung [21]. Demnach sind zukünftig Elektrodenmodifikationen zur Anwendung in der positiven Halbzelle mit eher graphitischeren Aufbau zu bevorzugen bzw. sollte auf ein potentiostatisches Nachladen im Rahmen solcher Untersuchungen verzichtet und die obere Spannungsgrenze auf 1,65 V herabgesetzt werden [10,11,12].

2.4.3. Degradation

Zur Identifikation der (elektro)chemischen Degradation der Komposite wurde die Probe mit den besten ZV-Parametern (LG2NO/N10-C) 1803 ZV-Zyklen bei einer Scanrate von 5 mV s^{-1} unterzogen, was etwa sieben Tage elektrochemischer Belastung entspricht. Die Peakstromhöhen sind nach 1803 Zyklen etwa 20 % niedriger als im unzyklierten Zustand und nähern sich einem Grenzwert. Die oxidations- bzw. reduktionsbedingten Ströme sind durch Verschiebungen der Peakpositionen zu jeweils höheren bzw. niedrigeren Potentialen gekennzeichnet, wie anhand der blauen Kurve in Abbildung 22 (links) zu sehen ist. Die Stärke der Potentialverschiebung der reduktiven Prozesse nimmt bei steigender Zyklenzahl ab. Wie auch bei unbehandelten CNW-Proben (siehe Abbildung 12, links) deutet sich ebenfalls ein Grenzwert an. Die Raman-Charakterisierung der Komposite nach Abschluss der Synthese,

d.h. im „ungebrauchten“ Zustand, zeigt eine stärker ausgeprägte Präsenz von graphitischen Domänen im Material, was speziell als Folge der Einbringung der Pulverkomponente gewertet wird. Dies wird aus dem Absinken des $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnisses auf den Wert 0,8 gefolgert, wie Abbildung 22 (rechts) entnommen werden kann.

Eine anschließende elektrochemische Belastung der Probe bei besagten Bedingungen bewirkt jedoch eine Vergrößerung des Verhältnisses, d.h. graphitisches Material geht verloren oder wird umgewandelt, wie am $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnis der blauen Kurve i.H.v. 0,88 zu sehen ist (siehe Abbildung 22, rechts).

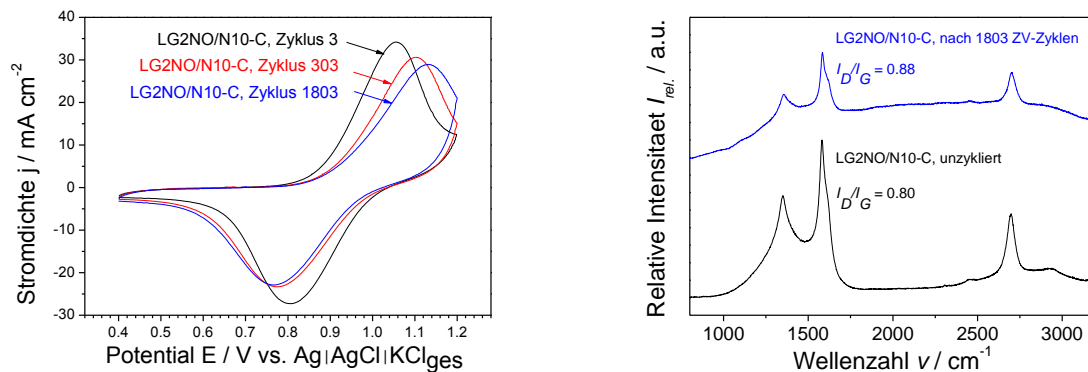


Abb. 22 Zyklische Voltammogramme (links) und Ramanspektren (rechts). (ZV: Vorschubgeschwindigkeit = 5 mV s^{-1} , Elektrolytlösung: Sigma Aldrich, $c(V) = 0,1 \text{ M}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,0 \text{ M}$, Raman: Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 l mm^{-1} Beugungsgitter, CCD Kamera).

2.4.4. Morphologie

Die ZV-Ergebnisse und VRFB-Polarisationskurven belegen, dass von Freudenberg New Technologies zwei Syntheseroutinen (jeweils eine PVDF- und eine N10-basierte) für Kompositelektroden mit gesteigerter elektrochemischer Aktivität bzw. Umsetzungsrate für die positive Halbzellenreaktionen entwickelt worden sind.

Daher werden im Folgenden deren morphologische und oberflächenchemische Eigenschaften vergleichend dargestellt. Der Binder N10 unterlag nach der Behandlung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ einem Masseverlust i.H.v. 70 % (schwarzer Kurve in Abbildung 23, links). Speziell die N10-basierten Komposite sind durch einen erhöhten Anteil an Oberflächensauerstoff gekennzeichnet, was sich in den TG-Ergebnissen in Abbildung 23 (rechts) in niedrigeren Zersetzungstemperaturen widerspiegelt. Auffällig ist, dass der mittels XPS ermittelte O1s-Anteil für die Probe LG2N/N10-C, welcher in roter Farbe Abbildung 24 (links) dargestellt ist, demgegenüber niedrig ausfällt.

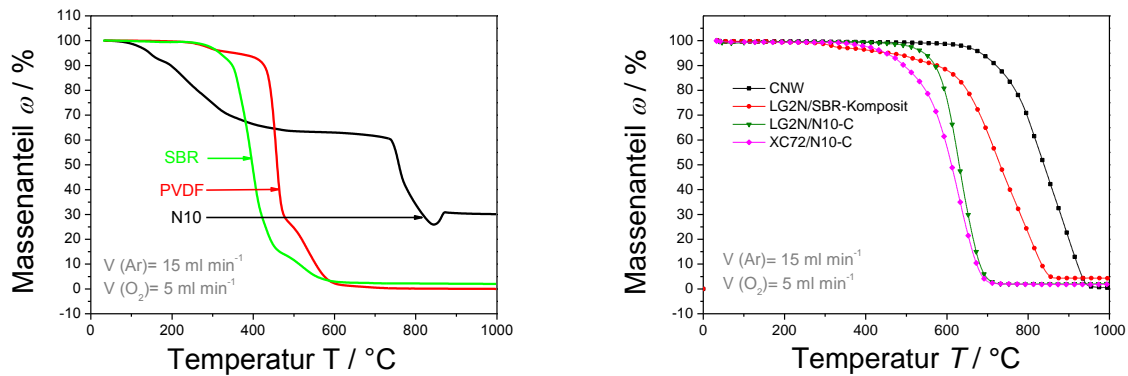


Abb. 23 Temperaturstabilität, ermittelt mittels Thermogravimetrie. (Probenhalter: Aluminium, Netzsch STA449 F1 Jupiter 1 Thermobalance, $V(\text{Ar}) = 15 \text{ ml min}^{-1}$, $V(\text{O}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$).

Wie bereits am $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnis von 0,80 in Abbildung 22 (rechts) erläutert, stellt die poröse Komponente einen graphitischen Anteil im neu gebildeten Kompositkohlenstoff dar. In TG-Untersuchungen verbleiben bei hohen Temperaturen 30 wt.% Rest der ursprünglichen N10 Substanz (siehe Abbildung 23, links und 26). Wird CNW zusammen mit N10 karbonisiert, bildet sich eher sp^3 -hybridisierter Kohlenstoff aus, wie an den C1s Werten der Probe N10-C (blau) in Abbildung 24 (links) zu erkennen ist. Der ausgebildete Kompositkohlenstoff zeigt eher graphitische Strukturen. Dies wird durch die C1s Werte für die Probe LG2N/N10-2 C (rot) in Abbildung 24 (links) bestätigt. Diese Folgerungen werden auch durch einen Vergleich des $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnisses von separiertem Porocarb LG2N mit dem von CNW gestützt. Die Graphit-Bande ist bei LG2N deutlich ausgeprägter (siehe Abbildung 24, rechts).

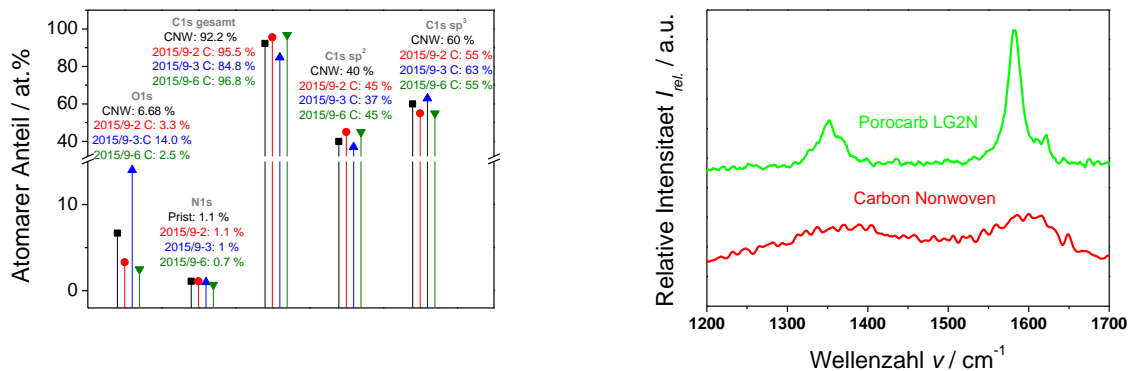


Abb. 24: Charakterisierung mittels XPS (links) sowie Ramanspektroskopie (rechts). (XPS: Omicron DAR 400 Röntgenquelle mit Al Ka und EA 125X Hemispherischen Analysator; Raman: Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 l mm^{-1} Beugungsgitter, CCD Kamera).

Die Unterschiede der $I_D I_G^{-1}$ -Verhältnisse beider Komponenten ermöglichen die Anwendung einer bildgebenden Charakterisierung, welche es vermag, ortsbezogene, chemisch-morphologische Kennwerte zu identifizieren. Die Kopplung mit Lichtmikroskopie ermöglicht die ortsaufgelöste Raman-Untersuchung von Kompositmaterialien. Wie in Abbildung 25 zu sehen ist, stellt die Synthese der Flow3D Komposite eine geeignete Möglichkeit dar, die Oberfläche von Fasern mit einer graphitischen Komponente zu versehen.

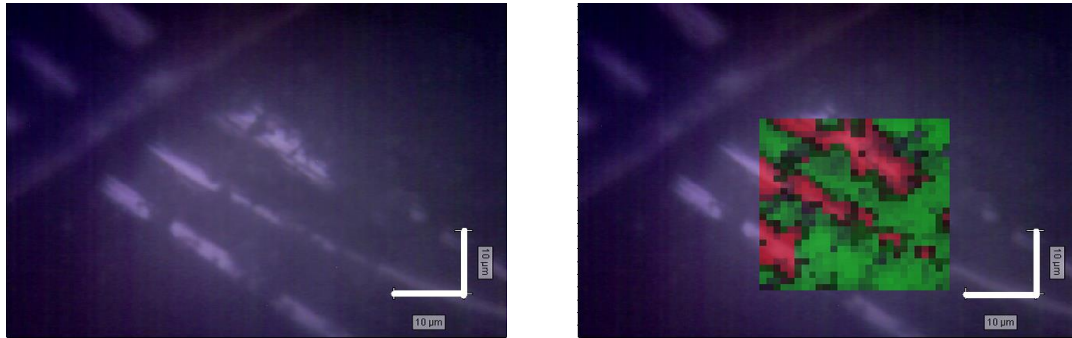


Abb. 25: Lichtmikroskopische Aufnahme separat (links) sowie gekoppelt mit Raman-Charakterisierung zu orts aufgelöstem Raman-Mapping (rechts). Grün: graphitisches Porocarb LG2N, Rot: graphitisch-amorphes CNW. (Raman: Cobolt CW DPSS Laser, 523 nm Anregungswellenlänge, 1800 l mm^{-1} Beugungsgitter, CCD Kamera).

Die Verwendung einer Suspension mit Binderanteil zur Demobilisierung von graphitischen Pulvern auf der Oberfläche von CNW-Fasern ist prinzipiell mit der Folge verbunden, dass die Bindersubstanz einen bestimmten Anteil der Oberfläche der Pulverkomponente bzw. dessen Porensystem modifiziert. Basierend auf der Fragestellung, welcher tatsächlicher Einfluss hier besteht, wurde zunächst die Probe N10-C mittels SEM untersucht. Die Synthese dieser Probe wurde ohne Zusatz von porösem Kohlenstoff durchgeführt (siehe Tabelle 4). Die Ergebnisse zeigen, dass der aus der Temperaturbehandlung des N10-Binders resultierende Film, eine geringe Stärke von vermutlich $< 10 \text{ nm}$ aufweist bzw. noch feiner ist (siehe Abbildung 26). Die Temperaturbehandlung führt an manchen Stellen zur signifikanten Abnahme des Bindervolumens. An vielerlei Stellen verbleiben, in den SEM-Aufnahmen hell erscheinende, kleine sphärische Partikel (siehe Abbildung 26). Weiterhin ist zu erkennen, dass die Binderablagerungen dazu neigen, bevorzugt an verwinkelten Bereichen, z.B. den Kontaktstellen zweier Phasen, anzulagern. Dies ist in Abbildung 26 durch die große dreieckige Fläche zu erkennen, welche durch die Ablösung einer Faser entstand.

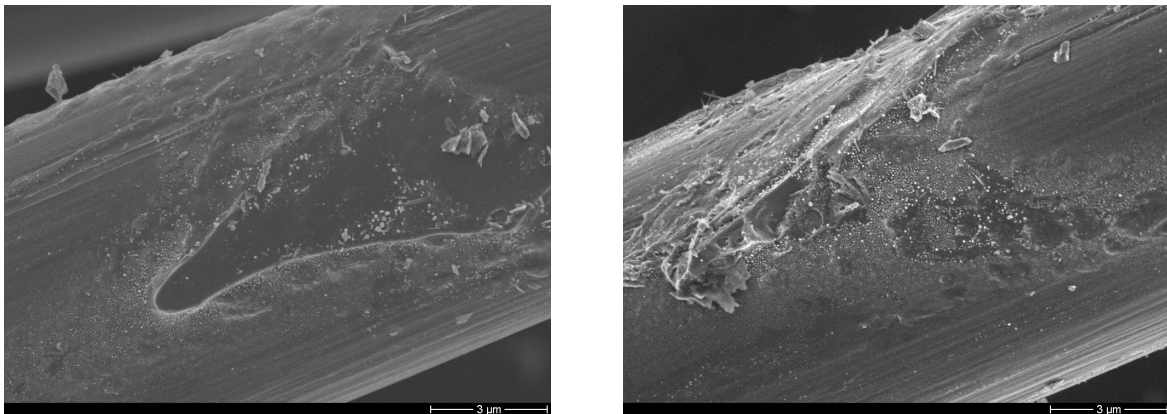


Abb. 26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der μm -Oberflächenstruktur der Probe N10-C. (ESEM XI 30 FEG, Philips GmbH).

Die Untersuchung eines N10-basierten Komposites mit Porocarb[®]-Komponente (LG2NO/N10-C) zeigt, dass Agglomerate synthetisiert worden sind, welche nach Karbonisierung trotz hohem Binderanteil eine poröse Struktur aufzeigen (siehe Abbildung 27).

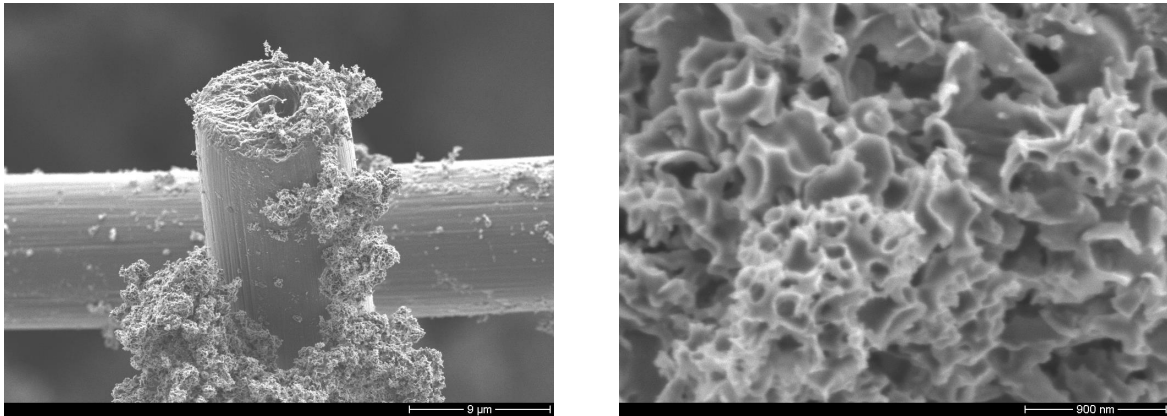


Abb. 27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der μm -Oberflächenstruktur der Probe LG2N/N10-C (links) sowie des LG2N/PVDF Komposits (rechts). (ESEM XI 30 FEG DE).

Bezüglich der elektrochemischen Aktivität der dreidimensionalen Struktur ist sowohl die mechanische als auch die elektronische Kontaktierung der porösen Kohlenstoffe (Porocarb[®], Vulcan) an die CNW-Faseroberfläche von Relevanz. Daher wurden diese Übergangsbereiche mittels SEM ausführlicher untersucht. Der Großteil dieser Kontaktstelle ist durch stetige Übergänge gekennzeichnet, wie in Abbildung 28 (links) zu erkennen ist. Die Agglomerate unter Verwendung von Vulcan XC72 zeigen kleinere und sphärische Partikel, wie in Abbildung 28 (rechts) dargestellt ist.

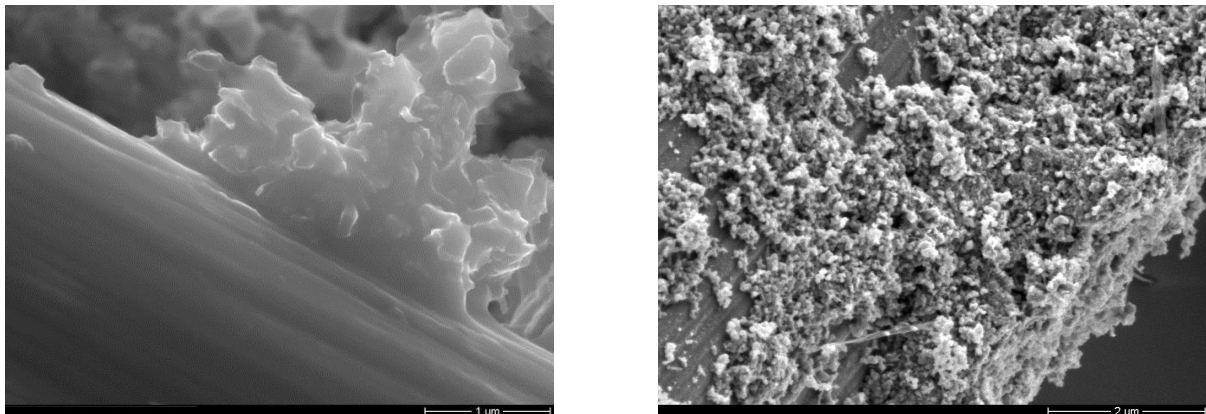


Abb. 28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der μm -Oberflächenstruktur eines LG2N/ PVDF Komposits (links) sowie von Probe XC72/N10-C (rechts) auf CNW-Faser. (ESEM XI 30 FEG, Philips GmbH).

2.5. Schlussfolgerungen

Beide Porocarb[®]-Modifikationen sind graphitische und thermisch stabile Kohlenstoffe, was aus Raman Spektroskopie, TGA und TEM Untersuchungen hervorgeht. Ihre Struktur ist äußerst inhomogen und kann mit Hilfe von Oxidationsprozessen bzw. Hochtemperaturbehandlungen modifiziert werden. Die Ausgangssubstanzen sind bezüglich der Vanadiumumsetzung katalytisch inaktiv, zeigen aber nach Funktionalisierung Aktivitätssteigerungen. Die Aktivitäten liegen bei Verwendung von ΔE im Bereich anderer Kohlenstoffmodifikationen wie beispielsweise der von Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) oder Grafit. Der Effekt der Sauerstofffunktionalisierung auf die elektrokatalytische Aktivität konnte mit Hilfe eines neu entwickelten Modus für das elektrochemische Rastermikroskop nachgewiesen werden.

Die Überpotentiale der Kompositelektroden für die positive Halbzellenreaktion wurden mit drei elektrochemischen Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Verwendung von PVDF und N10 als Binder Elektrodenstrukturen synthetisiert werden können, welche bei Anwendung in der positiven Halbzelle sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Lade- und Entladeströmen deutlich verbessertes elektrochemisches Verhalten aufweisen. Die optimierten Elektrodencharakteristika resultieren in verbesserten Aktivitäts-, Leitfähigkeits- und Massetransportprozessen. Dies geht speziell aus den Ergebnissen von Zyklischer Voltammetrie sowie Polarisationskurvencharakterisierung hervor. Die Ergebnisse der Lade- und Entladeverfahren unter anwendungsnahen Bedingungen zeigen jedoch, dass die vielversprechenden, erzeugten, dreidimensionalen Elektrodenstrukturen bisher wenig geeignet sind hohe Batterieladegrade zu generieren. Laderoutinen, ausgelegt um möglichst hohe volumetrische Energiedichten in den Elektrolytlösungen zu erzeugen, führen nach bisheriger Einschätzung bei den neuartigen, elektrochemisch aktiven Kohlenstoffoberflächen rascher zur Elektrodendegradation als bei nicht modifizierten Kohlenstoffvliesen.

3. Eigene Veröffentlichungen

1. *A linear sweep voltammetric procedure applied to scanning electrochemical microscopy for the characterization of carbon materials towards the vanadium(IV)/(V)-redox system.* Matthias Steimecke; Stefan Rümmler; Mathias Kühhirt; Michael Bron, *ChemElectroChem* **2016**, 3, 318–322, <http://dx.doi.org/10.1002/celec.201500386>.

Tagungsbeiträge

1. *Modified carbon materials as electro catalysts in all-vanadium-redox-flow batteries.* Sabine Schimpf, Stefan Rümmler, Michael Bron
47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 12.-14. März 2014, Poster.
2. *Modified carbon materials as electro catalysts in all-vanadium-redox-flow batteries.* Mark Hartmann, Stefan Rümmler, Susanne Ziels, Matthias Otter, Christian Neumann, Sabine Schimpf, Michael Bron,
International Flow Battery Forum, Hamburg, 1.-2. Juli 2014, Poster.
3. *Modified carbon materials as electro catalysts in all-vanadium-redox-flow batteries.* Mark Hartmann, Stefan Rümmler, Susanne Ziels, Matthias Otter, Christian Neumann, Sabine Schimpf, Michael Bron,
The International Flow Battery ForumTM - Malmesbury, Wiltshire: Swanbarton, Conference Papers, 2014, 72-73.
4. *Carbon materials for electrodes in all-vanadium-redox-flow batteries.* Mark Hartmann, Stefan Rümmler, Sabine Schimpf, Michael Bron
48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13. März 2015, Poster.
5. *Modified carbon materials as electrocatalysts in all-vanadium-redox-flow batteries.* Mark Hartmann, Stefan Rümmler, Sabine Schimpf, Michael Bron
48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13. März 2015, Poster.

6. *New carbon-composite materials for electrodes in all-vanadium-redox-flow batteries.* Mark Hartmann, Steffan Rümmler, Sabine Schimpf, Michael Bron,
107. AGEF Seminar: Effekte an porösen Elektroden in Brennstoffzellen, Batterien und anderen elektrochemischen Systemen, Oldenburg, 8. April 2015, Vortrag.
7. *Modified carbon materials as electro catalysts in all-vanadium-redox-flow batteries, Carbon composite materials with chemical surface functionalisation as electrodes in all-vanadium-redox-flow batteries.*
Mark Hartmann, Stefan Rümmler, Timo Stahl, Susanne Ziels, Dominik Samuelis, Sabine Schimpf, Michael Bron,
International Flow Battery Forum, Glasgow, 16.-17. Juni 2015, Poster.
8. *Functionalized carbon nanotubes as electrocatalysts in all-vanadium redox flow batteries.*
S. Rümmler, D. Przygodda, M. Hartmann, S. Schimpf, M. Bron,
49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16.-18. März 2016, Poster.
9. *In situ potential determination of modified electrodes in all-vanadium redox-flow-batteries via integrated reference electrodes.*
T. Stahl, M. Hartmann, S. Rümmler, S. Schimpf, M. Bron,
49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16.-18. März 2016, Poster.
10. *Porous carbon based 3D electrocatalysts for the positive half-cell reaction in all-vanadium redox flow batteries.*
Mark Hartmann, Steffan Rümmler, Sabine Schimpf, Michael Bron,
The International Flow Battery Forum, Karlsruhe, 9. Juni 2016, Vortrag.
11. *Porous carbon based 3D electrocatalysts for the positive half-cell reaction in all-vanadium redox flow batteries.*
Mark Hartmann, Stefan Rümmler, Sabine Schimpf, Michael Bron,
The International Flow Battery Forum TM - Malmesbury, Wiltshire: Swanbarton,
Conference Papers, 2016, 36-37.

Masterarbeiten

1. All Vanadium Redox Flow Battery With Functionalized 3D Carbon Composite Electrodes Towards Improved Electrocatalytic Activity, Mark Hartmann, 27. November 2014
2. Einfluss von Modifikationen und Oberflächenfunktionalitäten von Kohlenstoff-Elektrokatalysatoren auf Vanadium-Redoxreaktionen, Dennis Przygodda, 10. November 2015
3. Weiterentwicklung eines Redox-Flow-Teststandes durch Etablierung von in-situ-Potentialmessungen angewandt auf funktionalisierte Kohlenstoffelektroden, Timo Stahl, 17. Dezember 2015
4. Funktionalisierung und Charakterisierung von Kohlenstoffelektroden für den Einsatz in Vanadium-Redox-Flow-Batterien, Franziska Heinrich, vsl. 31. August 2016
5. Aufbau neuer Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung poröser Elektroden in Vandium-Redox-Flow-Batterien, Titus Lindenberg, vsl. Juli 2016

Literatur

- [1] S. Rümmler, *Mikrowellenunterstützte Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen als Trägermaterialien in Elektrokatalysatoren* (Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2013**).
- [2] D. Przygodda, *Einfluss von Modifikationen und Oberflächenfunktionalitäten von Kohlenstoff-Elektrokatalysatoren auf Vanadium-Redoxreaktionen* (Masterarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2015**).
- [3] [a] L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, D.-W. Wang, *J. Electrochem. Soc.* 2016, 7, 163, A1164-A1174, doi:10.1149/2.0261607jes.
[b] J. Friedl, C. M. Bauer, A. Rinaldi, U. Stimming, *Carbon* 2013, 63, 228–239, doi:10.1016/j.carbon.2013.06.076.
[c] M.-A. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang, *Carbon* 2016, 101, 390–398, doi:10.1016/j.carbon.2016.02.011.
[d] M.-A. Goulet, M. Eikerling, E. Kjeang, *Electrochemistry Communications* 2015, 57, 14–17, doi:10.1016/j.elecom.2015.04.019.
[e] J. Friedl. 2015. *ADVANCED MATERIALS FOR REDOX FLOW BATTERIES*, Technische Universität München.
- [4] C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda, A. Molina, *ChemistryOpen* 2015, 3, 4, 224–260, doi:10.1002/open.201500042.
- [5] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 2459–2465.
- [6] M. Park, I.-Y. Jeon, J. Ryu, J.-B. Baek, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2015**, 5, 1401550.
- [7] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1253–1260.
- [8] J. Melke, P. Jakes, J. Langner, L. Riekehr, U. Kunz, Z. Zhao-Karger, A. Nefedov, H. Sezen, C. Wöll, H. Ehrenberg, C. Roth, *Carbon* **2014**, 78, 220–230.
- [9] E. Agar, C. R. Dennison, K. W. Knehr, E. C. Kumbur, *J. Power Sources* 2013, 225, 89–94, doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.016.
- [10] C. Jia, Q. Liu, C.-J. Sun, F. Yang, Y. Ren, S. M. Heald, Y. Liu, Z.-F. Li, W. Lu, J. Xie, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 20, 6, 17920–17925, doi:10.1021/am5046422.
- [11] J. Langner, J. Melke, H. Ehrenberg, C. Roth, *ECS Trans.* 2014, 37, 58, 1–7, doi:10.1149/05837.0001ecst.
- [12] D. Aaron, Z. Tang, A. B. Papandrew, T. A. Zawodzinski, *J Appl Electrochem* 2011, 10, 41, 1175–1182, doi:10.1007/s10800-011-0335-7.
- [13] C. Illenberger. 1997. *Experimentelle Untersuchungen an einer All-Vanadium-Redoxzelle zur Bestimmung betriebsrelevanter Daten für die Optimierung eines Redox-Flow-Energiespeichers*, Ruprecht-Karls-Universität.
- [14] D. Aaron, C.-N. Sun, M. Bright, A. B. Papandrew, M. M. Mench, T. A. Zawodzinski, *ECS Electrochem. Lett.* 2012, 3, 2, A29-A31, doi:10.1149/2.001303eel.
- [15] Z. Ping, Z. Hua-min, W. Yue-hua, Y. Bao-lian, *Electrochemistry* 2007, 13, 1, 12–18.
- [16] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, *Carbon* 2010, 11, 48, 3079–3090, doi:10.1016/j.carbon.2010.04.044.
- [17] A. M. Pezeshki, R. L. Sacci, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench, *J. Electrochem. Soc.* 2015, 1, 163, A5202-A5210, doi:10.1149/2.0251601jes.
- [18] [a] M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yufit, M. A. Hashim, M. A. Hussain, C. Low, P. V. Aravind, *J. Power Sources* 2014, 253, 150–166, doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.038.

-
- [b] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* 2013, 101, 27–40, doi:10.1016/j.electacta.2012.09.067.
- [c] M. Park, Y.-j. Jung, J. Ryu, J. Cho, *J. Mater. Chem. A* 2014, 38, 2014, 15808–15815, doi:10.1039/C4TA03542A.
- [19] [a] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* 1987, 1, 19, 45–54, doi:10.1016/0378-7753(87)80006-X.
- [b] S. Zhong, M. Kazacos, R. P. Burford, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* 1991, 1, 36, 29–43, doi:10.1016/0378-7753(91)80042-V.
- [c] V. Haddadi-Asl, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, *J Appl Electrochem* 1994, 1, 25, doi:10.1007/BF00251261.
- [d] V. Haddadi-Asl, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 12, 57, 1455–1463, doi:10.1002/app.1995.070571205.
- [20] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim, *Adv. Mater. Interfaces* 2015, n/a-n/a, doi:10.1002/admi.201500309.
- [21] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, *Electrochem. Commun.* 2013, 28, 58–62, doi:10.1016/j.elecom.2012.12.011.
- [22] [a] T. J. Rabbow, M. Trampert, P. Pokorny, P. Binder, A. H. Whitehead, *Electrochim. Acta* 2015, 137, 173, 17–23, doi:10.1016/j.electacta.2015.05.020.
- [b] T. J. Rabbow, M. Trampert, P. Pokorny, P. Binder, A. H. Whitehead, *Electrochim. Acta* 2015, 173, 24–30, doi:10.1016/j.electacta.2015.05.058.
- [23] [a] E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 21, 53, 5262–5298, doi:10.1002/anie.201306129.
- [b] D. D. Edie, *Carbon* 1998, 4, 36, 345–362, doi:10.1016/S0008-6223(97)00185-1.
- [c] U. Zielke, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* 1996, 8, 34, 999–1005, doi:10.1016/0008-6223(96)00033-4.
- [d] U. Zielke, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* 1996, 8, 34, 983–998, doi:10.1016/0008-6223(96)00032-2.
- [24] [a] R. L. McCreery, *Chemical reviews* 2008, 7, 108, 2646–2687, doi:10.1021/cr068076m.
- [b] Z. Marković, D. Kepić, I. Holclajtner Antunović, M. Nikolić, M. Dramićanin, M. Marinović Cincović, B. Todorović Marković, *J. Raman Spectrosc.* 2012, 10, 43, 1413–1422, doi:10.1002/jrs.4
- [25] D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* 1981, 4, 3, v, doi:10.1002/sia.740030412.
- [26] [a] P. Trogadas, T. F. Fuller, P. Strasser, *Carbon* 2014, 75, 5–42, doi:10.1016/j.carbon.2014.04.005.
- [b] M. Bron, C. Roth. 2015. In *Electrochemistry of carbon electrodes*, R. C. Alkire, P. N. Bartlett and J. Lipowski, Eds. *Advances in electrochemical science and engineering* 16. Wiley-VCH-Verl., Weinheim, 241–284.
- [27] D. S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench, *J. Power Sources* 2012, 206, 450–453, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.026.
- [28] J.-Y. Chen, C.-L. Hsieh, N.-Y. Hsu, Y.-S. Chou, Y.-S. Chen, *Energies* 2014, 9, 7, 5863–5873, doi:10.3390/en7095863.
- [29] M. R. Mohamed, H. Ahmad, Abu Seman, M. N., *EIAEE* 2013, 3, 19, doi:10.5755/j01.eee.19.3.1623.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung) Schlussbericht	
3. Titel Redox-Flow-Zellen mit robuster kohlenstoffbasierter 3D Elektrodenarchitektur (Verbundvorhaben Flow 3D)		
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Bron, Prof. Dr. Michael Rümmler, Stefan Hartmann, Mark Schimpf, Dr. Sabine	5. Abschlussdatum des Vorhabens Dezember 2015	
	6. Veröffentlichungsdatum	
	7. Form der Publikation Bericht	
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Institut für Chemie – Technische Chemie I Von-Danckelmann-Platz 4 06120 Halle (Saale)	9. Ber. Nr. Durchführende Institution –	
	10. Förderkennzeichen 03EK3011D	
	11. Seitenzahl 32	
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben 29	
	14. Tabellen 4	
	15. Abbildungen 28	
16. Zusätzliche Angaben –		
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) –		
18. Kurzfassung Die Aktivität von Kompositelektroden für VRFB, bestehend aus mesoporösem Kohlenstoff (Porocarb [®]) und einem Kohlenstoffvlies als Matrix, sollte durch Funktionalisierung erhöht werden. Porocarb [®] besitzt eine graphitische Struktur, ist thermisch stabil, weist jedoch Inhomogenitäten auf. Es kann mit Hilfe von Oxidationsprozessen bzw. Hochtemperaturbehandlungen funktionalisiert werden. Die Ausgangssubstanzen sind bezüglich der Vanadiumumsetzung katalytisch inaktiv, zeigen aber nach Funktionalisierung Aktivitätssteigerungen. Der Effekt der O-Funktionalisierung auf die elektrokatalytische Aktivität konnte mit Hilfe eines neu entwickelten Modus für das elektrochemische Rastermikroskop (SECM) nachgewiesen werden. Die Überpotentiale der Kompositelektroden für die positive Halbzellenreaktion wurden mit drei elektrochemischen Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei Verwendung von PVDF und N10 als Binder Elektrodenstrukturen synthetisiert werden können, welche bei Anwendung in der positiven Halbzelle sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Lade- und Entladeströmen deutlich verbessertes elektrochemisches Verhalten aufweisen. Die optimierten Elektrodencharakteristika resultieren in verbesserten Aktivitäts-, Leitfähigkeits- und Massetransportprozessen. Dies geht speziell aus den Ergebnissen von Zyklischer Voltammetrie sowie Polarisationskurvencharakterisierung hervor. Die Ergebnisse der Lade- und Entladeverfahren unter anwendungsnahen Bedingungen zeigen jedoch, dass die vielversprechenden, erzeugten, dreidimensionalen Elektrodenstrukturen bisher wenig geeignet sind hohe Batterieladegrade zu generieren. Laderoutinen, ausgelegt um möglichst hohe volumetrische Energiedichten in den Elektrolytlösungen zu erzeugen, führen nach bisheriger Einschätzung bei den neuartigen, elektrochemisch aktiven Kohlenstoffoberflächen rascher zur Elektroden-degradation als bei nicht modifizierten Kohlenstoffvliesen.		
19. Schlagwörter Vanadium Redox Flow Batterie, Funktionalisierung, poröser Kohlenstoff, Kohlenstoffvlies, Kompositelektrode, SECM, Polarisationskurve, Halbzellpotentialmessung, Überpotential		
20. Verlag	21. Preis	

Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Final report
3. title Robust carbon-based 3-D architecture of electrodes for redox flow cells (Joint research project Flow 3D)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Bron, Prof. Dr. Michael Rümmler, Stefan Hartmann, Mark Schimpf, Dr. Sabine	5. end of project 31/12/2015
	6. publication date 30/06/2016
	7. form of publication Report
8. performing organization(s) (name, address) Institut für Chemie – Technische Chemie I Von-Danckelmann-Platz 4 06120 Halle (Saale)	9. originator's report no. -
	10. reference no. 03EK3011D
	11. no. of pages 32
12. sponsoring agency (name, address) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 29
	14. no. of tables 4
	15. no. of figures 28
16. supplementary notes -	
17. presented at (title, place, date) -	
18. abstract The activity of composite electrodes for VRFB, consisting of mesoporous carbon (Porocarb [®]) and graphite felt, is to be increased by functionalization. Porocarb [®] has a graphitic structure, is heat-resistant, but shows inhomogeneities. It is possible to functionalize Porocarb [®] by oxidation or heat treatment. The individual non-functionalized components (Porocarb [®] and carbon felt) are catalytically inactive regarding the conversion of vanadium ions, but are active after functionalization. The impact of O-functionalization on the electrocatalytic activity was demonstrated using a newly developed mode of scanning electrochemical microscopy (SECM). Three electrochemical methods were used to characterize the overpotentials (voltage losses) of the composite electrode regarding the positive half-cell reaction. Using PVDF and N10 as binder in the composite electrodes, electrochemical performance is improved, if the electrode was used in the positive half-cell for low as well as for high charge and discharge currents. Optimized electrodes show improved activity, conductivity and mass transport properties, as shown by cyclic voltammetry and polarization curves. Charge and discharge experiments under technical conditions reveal however, that the promising 3-D electrode structures are poorly suited to obtain high charging degrees. So far, corresponding charge procedures indicate faster electrode degradation of the newly, electrochemically active carbon surface compared to non-modified carbon felts, revealing that further research is required.	
19. keywords Vanadium redox flow battery, functionalization, porous carbon, carbon felt, composite electrode, SECM, polarization curve, half-cell potential, over potential	
20. publisher	21. price