

# Kohlenstoffbasierte Faser-Elektroden für Vanadium Redoxflow Batterien

Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit von PAN-basierten Faserelektroden im  
Fokus von Graphitierungsgrad, Sauerstoffanteil und 3D-Struktur auf das  
elektrochemische Verhalten

Zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Ingenieurwissenschaften  
der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von  
Dipl.-Ing. Joachim Langner

Referent:	Prof. Dr. M.J. Hoffmann
Korreferent:	Prof. Dr. H. Ehrenberg
Korreferent:	Prof. Dr. Ch. Roth

Tag der Einreichung:	8. August 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	28. Oktober 2016

Karlsruhe 2016



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz  
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

*Morgenwonne*

Ich bin so knallvergnügt erwacht.  
Ich klatsche meine Hüften.  
Das Wasser lockt. Die Seife lacht.  
Es dürstet mich nach Lüften.

Ein schmuckes Laken macht einen Knicks  
Und gratuliert mir zum Baden.  
Zwei schwarze Schuhe in blankem Wachs  
Betiteln mich „Euer Gnaden“.

Aus meiner tiefsten Seele zieht  
Mit Nasenflügelbeben  
Ein ungeheurer Appetit  
Nach Frühstück und nach Leben.

*aus „Das Sonderbare und das Wunderbare“ von Joachim Ringelnatz*

---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>iv</b>
<b>1 Einleitung und Motivation.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen .....</b>	<b>4</b>
2.1 <i>Vanadium Redoxflow Batterie .....</i>	<i>4</i>
2.1.1 <i>Entwicklung und Funktionsweise .....</i>	<i>4</i>
2.1.2 <i>Elektrochemie der VRFB und Verlustprozesse.....</i>	<i>8</i>
2.1.3 <i>Bestimmung des Halbzellenpotentials.....</i>	<i>11</i>
2.1.4 <i>Kenndaten einer VRFB-Einzelzelle .....</i>	<i>13</i>
2.2 <i>Kohlenstoff als Elektrodenmaterial.....</i>	<i>15</i>
2.2.1 <i>Herstellung von PAN-basierten Kohlenstofffasern.....</i>	<i>15</i>
2.2.2 <i>Oxidation von Graphit.....</i>	<i>18</i>
2.2.3 <i>Heterogene Reaktionsgrenzfläche in VRFB – Einfluss der Kohlenstoffoberfläche .....</i>	<i>20</i>
<b>3 Experimentelle Durchführung .....</b>	<b>23</b>
3.1 <i>Aufbau des Teststandes für Einzelzellmessungen.....</i>	<i>23</i>
3.2 <i>Referenzelektrodenanordnung .....</i>	<i>29</i>
3.3 <i>Drei-Elektroden-Anordnung .....</i>	<i>30</i>
3.4 <i>Elektrodenpräparation.....</i>	<i>35</i>
3.4.1 <i>Karbonisieren der stabilisierten PAN-Fasern.....</i>	<i>35</i>
3.4.2 <i>Graphitieren von Porocarb® .....</i>	<i>36</i>
3.4.3 <i>Herstellung der Kompositelektroden .....</i>	<i>37</i>
3.5 <i>Verwendete Analysemethoden .....</i>	<i>38</i>
<b>4 Bestimmung der Reaktionsüberspannungsverluste der Halbzellenreaktionen ....</b>	<b>44</b>
4.1 <i>Zyklische Voltammetrie.....</i>	<i>44</i>
4.2 <i>Einzelzelle mit Referenzelektroden .....</i>	<i>50</i>
4.3 <i>Kapitelzusammenfassung .....</i>	<i>60</i>

<b>5</b>	<b>PAN-basierte Fasern als Elektrodenmaterial .....</b>	<b>61</b>
5.1	<i>Strukturelle Untersuchung der graphitierten Fasern.....</i>	61
5.2	<i>Untersuchung der thermischen Oxidation der Fasern.....</i>	72
5.3	<i>Auswirkung der thermischen Oxidation auf die elektrochemische Aktivität.....</i>	90
5.4	<i>Kapitelzusammenfassung.....</i>	106
<b>6</b>	<b>Kompositelektroden .....</b>	<b>108</b>
6.1	<i>Sekundärphase – Porocarb® .....</i>	108
6.2	<i>Einfluss oberflächenaktiver Substanzen .....</i>	119
6.3	<i>Polymerbinder .....</i>	121
6.4	<i>Polyacrylnitril als Binder .....</i>	123
6.5	<i>Kapitelzusammenfassung.....</i>	129
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>130</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>10</b>	<b>Eigene Publikationen .....</b>	<b>XIV</b>
<b>11</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>XVII</b>
<b>12</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>XVIII</b>



---

# 1 Einleitung und Motivation

---

Der Übergang zu erneuerbaren Energien wird von der deutschen Bundesregierung vorangetrieben, da durch diese der Ausstoß von klimaveränderndem CO<sub>2</sub> und anderen Treibhausgasen in Deutschland reduziert werden soll [1,2]. Dadurch steigt der Anteil an erneuerbaren Energien in der Stromproduktion und führt durch deren meist wetterabhängige Verfügbarkeit zu immensen Angebotsschwankungen im Stromnetz [3]. Stationäre Energiespeicher basierend auf elektrischen, elektrochemischen, chemischen, mechanischen und thermischen Speichertechnologien können diese Schwankungen ausgleichen [4]. Dabei können die verschiedenen stationären Energiespeicher den Ausgleich der Differenz von Erzeugung und Nutzung durch Aufnahme der Energie und entsprechend verzögerter Abgabe auf verschiedenen Zeitskalen erreichen. Dementsprechend lassen sich diese Systeme in Langzeit- und Kurzzeitspeicher einteilen. Pumpspeicherwerke und Power-to-Gas können zum Beispiel Schwankungen über Jahreszeiten, unterschiedliche Batterien über Tageszeiten hinweg optimal ausgleichen.

Im Bereich der elektrochemischen Energiespeicher wird auf Sekundärbatterien wie die Blei-Säure-, Natrium-Schwefel-, Lithium-Ionen- und vermehrt Redoxflow Batterien (RFB) zurückgegriffen [5–7]. Diese konkurrieren um den sich momentan noch entwickelnden Markt der Energiespeicherung zur Netzstabilität, Notfallsicherung und den Eigenheimspeichern. Erstmals beschrieben wurden RFB im Jahre 1949 in einem Patent von Kangro [8]. Dabei umfasste der Anspruch des Patents, dass „als elektrochemisch aktiver Stoff in Lösung ein einziger Stoff verwandt wird, der in drei oder mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten imstande ist“ und wurde mit dem Beispiel von Chrom ( $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}} // \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ) konkretisiert. Die Vanadium Redoxflow Batterie (VRFB) wurde Anfang der 1980er Jahren an der University of New South Wales in der Gruppe von Maria Skyllas-Kazacos entwickelt [9]. Sie ist bis heute die wohl am umfassendsten untersuchte RFB. Als kommerzielles System bietet sie sich durch geringe Herstellungskosten, einfaches Konzept und das Fehlen von giftigen, brennbaren oder schwer recycelbaren Komponenten an.

Ein Nachteil bei der Verwendung von saurem, wässrigem Lösungsmittel ergibt sich allerdings dadurch, dass eine Einschränkung für die möglichen Redoxpaare durch das elektrochemische Stabilitätsfenster von Wasser und Kohlenstoffkorrosion gegeben ist. Der Vorteil von wässrigen Systemen ist dabei die deutlich höhere Diffusionsgeschwindigkeit und Löslichkeit der Redoxpaare sowie die geringeren Materialkosten und gute Materialverfügbarkeit [7,10,11]. Bis zum heutigen Tag wurden Fe/Cr-, Zn/Br- und VRFB kommerzialisiert [12,13]. Auf Grund ihrer geringen spezifischen Energie- und Leistungsdichte werden sie als stationäre Speicher eingesetzt, wobei sie durch ihre unabhängige Skalierbarkeit

von Leistung und Kapazität Dimensionen von Kühlschranksgröße (5 kW für 1 Stunde) über Überseecontainer bis hin zu Werkshallsgröße (2 MW für 2 Stunden) erreichen [5,14]. Obwohl die VRFB der bis dato am meisten verbreitete und erforschte Batterietyp ist, sind alle Anlagen entweder als Demonstrator gebaut oder stehen gerade am Beginn der Markteinführung. Für eine erfolgreiche Kommerzialisierung dieser Technologie ist ein tieferes Verständnis derselben notwendig. Diese Anforderung erstreckt sich von der Betriebsweise des Gesamtsystems über Fertigungsverfahren der Stacks bis hin zur Optimierung der Zellkomponenten. Letzteres setzt die weitere Erforschung der Reaktions-, Transport- und Alterungsmechanismen voraus, welche bislang nur in Teilen beschrieben und verstanden wurden. Als Elektrodenmaterial werden bevorzugt karbonisierte Kohlenstoffvliesstoffe verwendet, da diese porös, elektrisch leitfähig und stabil sowohl im Spannungsbereich der Batterie als auch des sauren Mediums sind und zudem eine geeignete Oberfläche für die heterogen katalytische Reaktion besitzen. Somit kann auf teure Edelmetallkatalysatoren in dieser Technologie verzichtet werden [15].

Anknüpfend an die bereits bekannten Eigenschaften der VRFB wird in dieser Arbeit die Elektrode der Batterie detailliert untersucht. Durch ein tieferes Verstehen der elektrochemischen Reaktionen in beiden Halbzellen sollen Handlungsanweisungen zur Optimierung der Elektrode erhalten werden. Dabei soll der Zusammenhang zwischen dem Einfluss der materialspezifischen Eigenschaften der Elektroden auf die elektrochemische Aktivität der einzelnen Halbzellenreaktionen und der Energieeffizienz der Einzelzelle hergestellt werden. Hierzu wird ein Teststand aufgebaut, um mit einem selbstentworfenen Referenzelektrodenaufbau die Halbzellpotentiale der Einzelzelle im Betrieb zu bestimmen (Kapitel 4). Dadurch soll es ermöglicht werden, die Spannungsverluste auf Grund von Reaktionsüberspannung, ohmschem Widerstand und Transportverarmung zu untersuchen und voneinander abzugrenzen. Ebenso werden dazu die verwendeten Einzelzellen entsprechend modifiziert. Bekannt ist seit 1992 [16], dass durch die Oxidation der Kohlenstoffvliese die Energieeffizienz der Batterie deutlich gesteigert wird. In der Literatur gibt es hierzu bereits einige Arbeiten, die sich hauptsächlich und teilweise widersprechend mit der positiven Halbzelle befassen. Dabei wird stets ausschließlich die Methode und Intensität der Oxidation variiert. An diese vorausgehenden Untersuchungen anknüpfend wird in dieser Arbeit insbesondere auch die negative Halbzelle betrachtet. Um ein Verständnis der Reaktionsmechanismen beider Halbzellenreaktionen zu erhalten, werden diese separat mit einem dafür selbst konstruierten Dreielektrodenaufbau untersucht. Als Elektrodenmaterial werden PAN-basierte Kohlenstofffasern verwendet und gezielt mit unterschiedlichem Graphitierungs- und Oxidationsgrad präpariert (Kapitel 5). Deren elektrochemisches Verhalten wird mit den Oberflächeneigenschaften korreliert, welche strukturanalytisch und spektroskopisch eingehend sowohl qualitativ als auch quantitativ untersucht werden. Dadurch sollen die Schlüsselparameter für die elektrochemische Aktivität der Fasern für die beiden Halbzellenreaktionen für ein reales Elektrodenmaterial identifiziert werden.



Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wird versucht die Leistungsfähigkeit der Elektroden mittels eines Kompositansatzes zu steigern (Kapitel 6). Hierzu wird ein elektrochemisch aktiver und poröser Kohlenstoff mit einem Binder im Vliesstoff verteilt und fixiert. Dadurch soll die Oberfläche der Elektroden durch ein weiteres elektrochemisch aktives und stabiles Material vergrößert werden.

Abschließendes Ziel der Arbeit ist es, durch eine genaue Identifizierung der Verlustmechanismen und ein tieferes Verständnis des Zusammenspiels von Elektrodenoberfläche und Reaktionsmechanismus gezielt eine Elektrode mit höherer Energieeffizienz herzustellen.

Die vorgestellte Arbeit wurde im Rahmen des BMBF-Projektes „Flow3D“ (Förderkennzeichen: 03EK3011A) in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern Freudenberg New Technologies und Heraeus New Businesses durchgeführt (Juli 2012 - Dezember 2015).



Abbildung 1-1: Die vier in der VRFB verwendeten Oxidationszustände von Vanadium gelöst in 2 M  $H_2SO_4$ . Von links nach rechts:  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ .

---

## 2 Grundlagen

---

In diesem Kapitel werden zuerst der Aufbau und die Funktionsweise der Vanadium Redoxflow Batterie (VRFB) beschrieben. Dabei wird auch auf die Messung der gebräuchlichen Kennwerte eingegangen. Im Anschluss wird die Herstellung von PAN-basierten Kohlenstofffasern beschrieben und die verschiedenen Möglichkeiten diese nach dem Karbonisieren mit Sauerstoffoberflächengruppen zu funktionalisieren. Abgeschlossen wird mit einer Übersicht über die elektrochemischen Eigenschaften von Kohlenstoffoberflächen.

### 2.1 Vanadium Redoxflow Batterie

---

Die VRFB ist ein elektrochemischer Energiespeicher, dessen Aufbau dem einer Brennstoffzelle sehr ähnlich ist, aber auf reversiblen Redoxreaktionen basiert. Gemeinsam ist beiden, dass die gespeicherte Ladung durch ein strömendes Medium aus externen Tanks in die Wandlungseinheit eingeleitet wird. Damit sind Kapazität und elektrische Leistung unabhängig voneinander skalierbar. Dies ermöglicht es, eine in Bezug auf die jeweilige Anwendung ideal angepasste Batterie zu konstruieren und dadurch Kosten einzusparen [13,17].

#### 2.1.1 Entwicklung und Funktionsweise

---

Die RFB wurde 1949 zuerst von Kangro beschrieben [8]. Es werden in dieser Patentschrift gelöste Redoxpaare in wässrigem Medium genannt, die durch räumliche Trennung an unterschiedlichen Elektroden entsprechend reduziert oder oxidiert werden und so elektrische Energie elektrochemisch speichern. Weiter wird dort beansprucht, dass „als elektrochemisch aktiver Stoff in Lösung ein einziger Stoff verwandt wird, der in drei oder mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten imstande ist“. Als Beispiele wird Chrom ( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  //  $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ) genannt. Die Vanadium Redox Flow Batterie (VRFB) wurde erst Anfang der 1980er Jahren an der University of New South Wales in der Gruppe von Maria Skyllas-Kazacos entwickelt. Sie ist bis heute die wohl am umfassendsten untersuchte RFB. Als kommerzielles System bietet sie sich durch ihr einfaches Konzept, die Verwendung reichlich vorhandener Materialien, das Fehlen von giftigen, brennbaren oder schwer rezyklierbaren Komponenten an.

Das wässrige Lösungsmittel ergibt eine Einschränkung für die möglichen Redoxpaare aufgrund des elektrochemischen Stabilitätsfensters von Wasser. Allerdings ist der Vorteil von wässrigen Systemen die deutlich höhere Löslichkeit der Redoxpaare und die damit einhergehende höhere Energiedichte sowie der deutlich geringere Preis des Lösungsmittels. Bis zum heutigen Tage wurden die Fe/Cr-, Zn/Br- und VRFB kommerzialisiert. In Abbildung 2-1 sind die am meisten verbreiteten Redoxpaare in RFB und die spannungsfensterlimitierenden Nebenreaktionen über dem elektrischen Potential aufgetragen. Auf Grund der jeweiligen geringen spezifischen Energiedichte und Leistungsdichte ist ein wirtschaftlicher Einsatz nur als stationäre Speicher angebracht. Dabei erreichen sie durch ihre getrennte Skalierbarkeit von Leistung und Kapazität Dimensionen von Kühlschranksgröße (5 kW für 1 Stunde) über Überseecontainer bis hin zu Werkshallengröße (2 MW für 25 Stunden).

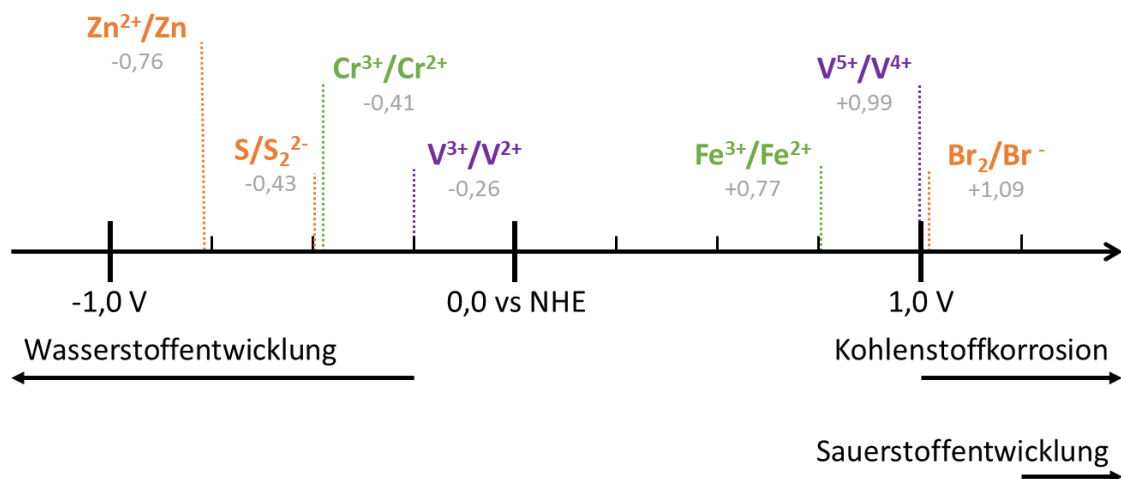


Abbildung 2-1: Redox-Potentiale der verschiedenen Halbzellreaktionen existierender RFBs und der unerwünschten Nebenreaktionen kohlenstoffbasierter Elektroden.

Im Fall der VRFB ist das strömende Medium verdünnte Schwefelsäure, in der Vanadiumionen unterschiedlicher Oxidationsstufen gelöst vorliegen. Die Wandlungseinheit ist ähnlich einer Brennstoffzelle aufgebaut (vgl. Abbildung 2-2). Die Halbzellen werden durch eine Membran räumlich voneinander getrennt. Als Elektrodenmaterial dient jeweils zu meist graphitischer Vliesstoff, welcher von den Elektrolyten durchströmt wird. Diese werden durch spezielle Durchflussrahmen auf die Breite der Elektrode verteilt. Dabei wird die Elektrode entweder vollständig durchströmt oder mithilfe von Strömungskanälen überströmt. Der elektrische Rückkontakt wird durch Stromableiter, die aus Graphit oder Graphit-Polymer-Kompositen bestehen, hergestellt. Dieser Zellaufbau ermöglicht es Einzelzellen, wie bei der Brennstoffzelle, zu Stacks zu kombinieren, um so höhere Systemspannungen zu erzielen. Zusammengehalten wird der Aufbau durch die Endplatten und eine entsprechende Verschraubung zur Kompression.

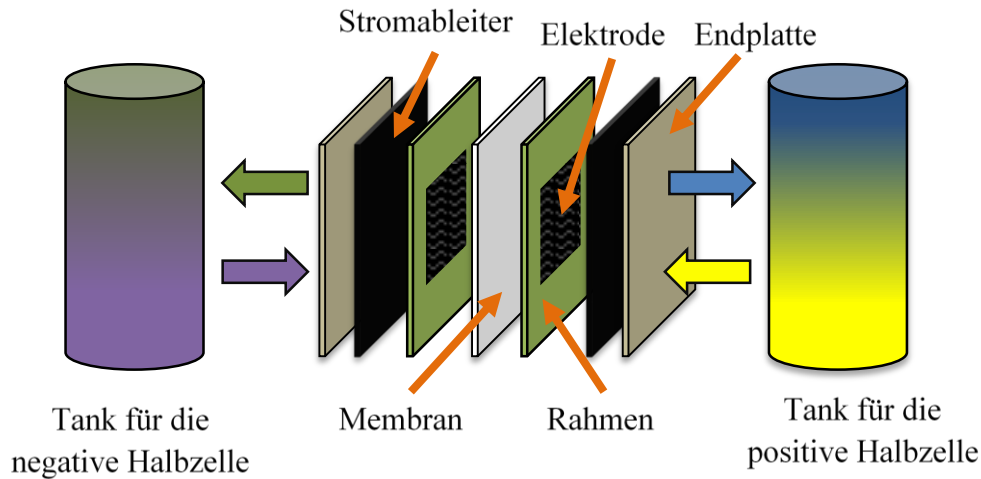


Abbildung 2-2: Schematischer Aufbau einer Redoxflow Batterie. Mitte: Zelle zur Energiewandlung; links und rechts: Tanks mit den Elektrolyten für die beiden Halbzellen.

Der größte Unterschied zur Brennstoffzelle ist, dass der VRFB eine reversible Redoxreaktion zu Grunde liegt. Die negative Halbzelle wird vom Redoxpaar  $V^{3+}/V^{2+}$ , die positive Halbzelle vom Redoxpaar  $V^{5+}/V^{4+}$  gebildet.



Die Elektrolyten bestehen aus je 2 M  $H_2SO_4$  und einer 1,5 M Vanadiumkonzentration der entsprechenden Oxidationsstufen.  $V^{4+}$  und  $V^{5+}$  liegen dabei als Vanadyl  $VO_2^{2+}$  und Pervanadyl  $VO_2^{+}$  vor. Diese Verbindungen der beiden Oxidationsstufen sind in saurer wässriger Lösung stark von deren Konzentration und dem pH-Wert abhängig [17]. Aus der Konzentration der Elektrolyte ergibt sich eine theoretische, volumetrische Energiedichte von 40 Wh/L [18]. Dieser Wert verringert sich für das Gesamtsystem, da neben Tanks, Leitungen, Wandlungseinheit und Pumpen zudem Leistungselektronik zum Betrieb der Batterie benötigt werden. Ferner würde bei einem solchen System nicht der ganze Ladezustand-Bereich ausgenutzt, da es bei extremen Ladezuständen zu wirtschaftlich unverhältnismäßigen Energieverlusten und Nebenreaktionen kommen würde [19]. Die flächenspezifische Leistungsdichte kommerzieller VRFB beträgt typischerweise 50 bis 100 mW/cm<sup>2</sup>. Dies ist ungefähr ein Faktor zehn geringer als bei PEM-Brennstoffzellen [20].

Da die Redoxpaare in einem wässrigen System vorliegen und die Elektrodenmaterialien zumeist aus kohlenstoffbasierten Vliesen bestehen, ist das Spannungsfenster dieses Batterietyps durch je eine Nebenreaktionen am oberen und unteren Rand des Potentialfensters begrenzt. Zu höheren Potentialen (ab 1,2 V vs. NHE) in der positiven Halbzelle ist insbesondere die Kohlenstoffkorrosion unter Bildung von CO und CO<sub>2</sub> zu berücksichtigen [21].

Sauerstoffbildung wurde dabei in der Gegenwart von  $\text{VO}_2^+$  erst bei Potentialen weit außerhalb des Spannungsfensters der Batterie gemessen [22]. Zu niedrigeren Potentialen (ab -0,3 V vs. NHE) ist in der negativen Halbzelle die Wasserstoffentwicklung (HER) limitierend [23].

Für den Elektrolyten der negativen Halbzelle ist zu berücksichtigen, dass insbesondere  $\text{V}^{2+}$  unmittelbar und  $\text{V}^{3+}$  träge im Kontakt mit Sauerstoff, z.B. aus der Luft, oxidieren. Diese Reaktion ist ein einseitiger Kapazitätsverlust der Batterie. Weitere Kapazitätsverluste sind durch den sogenannten Cross-Over zu berücksichtigen. Cross-Over beschreibt die Vermischung der Elektrolyte durch Migration oder Diffusion von Vanadiumionen durch die Membran in die jeweils andere Halbzelle, wo diese dann entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Durch den Cross-Over in einer VRFB kommt es nur zum Kapazitätsverlust, nicht aber zur Kontamination mit Fremdionen wie es im Falle einer Cr/Fe oder Ti/Fe RFB der Fall wäre. Solange der Cross-Over in beide Richtungen gleich groß ist, führt dies zu einem reversiblen Kapazitätsverlust. Sind diese Ströme aber nicht im Gleichgewicht, ist dieser Kapazitätsverlust ohne weitere Maßnahmen irreversibel. Ferner diffundieren auch Bestandteile des Elektrolyten, wie Sulfationen und Wasser, durch Migration und Drag-Mechanismen durch die Membran, was zu Veränderungen in der Elektrolytzusammensetzung führt. Die Konzentration von Vanadiumsulfat ist im Elektrolyten möglichst hoch gewählt, da davon unmittelbar die volumetrische und gravimetrische Energiedichte des Gesamtsystems abhängt. Dabei werden zumeist 1,5 bis 2 M Vanadiumlösungen in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Die Stabilität der Lösungen ist durch das  $\text{VO}_2^+$  begrenzt, welches ab 40 °C zur Bildung von schwer löslichem  $\text{V}_2\text{O}_5$  neigt und so irreversibel aus der Lösung ausfällt [24]. Durch die Zugabe von weiteren Säuren, wie Salzsäure, Phosphorsäure oder Oxalsäure, kann die Elektrolytlösung bis 50 °C stabilisiert und sogar die Löslichkeit von Vanadiumsalzen bis auf 2,5 M erhöht werden [18].

Das Elektrodenmaterial in einer VRFB muss unterschiedliche Anforderungen erfüllen, um einen energieeffizienten Betrieb der Batterie zu gewährleisten [14,20,25]. Dazu zählt eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine große aktive Oberfläche, die gut für den durchströmenden Elektrolyten zugänglich ist. Zu kleine Poren können verarmen und die Oberfläche somit verloren gehen, während eine zu geringe Gesamtporosität den Durchflusswiderstand erhöhen und so die Effizienz der Batterie verringern würde. Darüber hinaus muss das Material im Elektrolyten gut benetzen, chemisch stabil sein und im Betrieb möglichst keine Degradation aufweisen. Letzteres beschreibt eine Abnahme der elektrochemischen Aktivität zum Beispiel wegen Oxidation oder Interkalation und daraus folgender Exfoliation [26]. Die Oberfläche der Elektrode muss für die jeweilige Halbzellenreaktion eine möglichst hohe elektrochemische Aktivität und Selektivität besitzen, um Überspannungsverluste und Coulomb-Effizienzverluste durch Nebenreaktionen gering zu halten. Aus wirtschaftlicher Sicht sind zudem ein geringer Preis sowie unter umweltverträglichen Aspekten eine geringe Aufwendung an Energie und Rohstoffen in der Produktion anzustreben.

## 2.1.2 Elektrochemie der VRFB und Verlustprozesse

In einer RFB hängt die Leistung von verschiedenen Parametern ab. Im Gegensatz zur Brennstoffzelle ist hier jedoch zusätzlich der Ladezustand zu berücksichtigen.

Die Zellspannung einer Einzelzelle hängt grundsätzlich vom Ladezustand und der angelegten Stromstärke ab. Dabei treten durch den Stromfluss zwei Verlustspannungen auf: die Überspannungsverluste auf Grund der elektrochemischen Reaktionen an der jeweiligen Elektrode und die ohmschen Verluste durch den Transport von Ladungsträgern in Form von Elektronen oder Ionen. Mit der folgenden Gleichung lässt sich die Stromspannungskennlinie einer VRFB beschreiben:

$$\begin{aligned} \text{Entladen:} \quad E_{\text{Zelle}} &= E_{\text{SoC}} + i * R - |\eta_{\text{pos}}| - |\eta_{\text{neg}}| \\ \text{Laden:} \quad E_{\text{Zelle}} &= E_{\text{SoC}} + i * R + |\eta_{\text{pos}}| + |\eta_{\text{neg}}| \end{aligned}$$

In Abbildung 2-3 ist der Strom-Spannungsverlauf schematisch mit den entsprechenden Beiträgen dargestellt. Der Entladestrom ist dabei als negativ definiert.

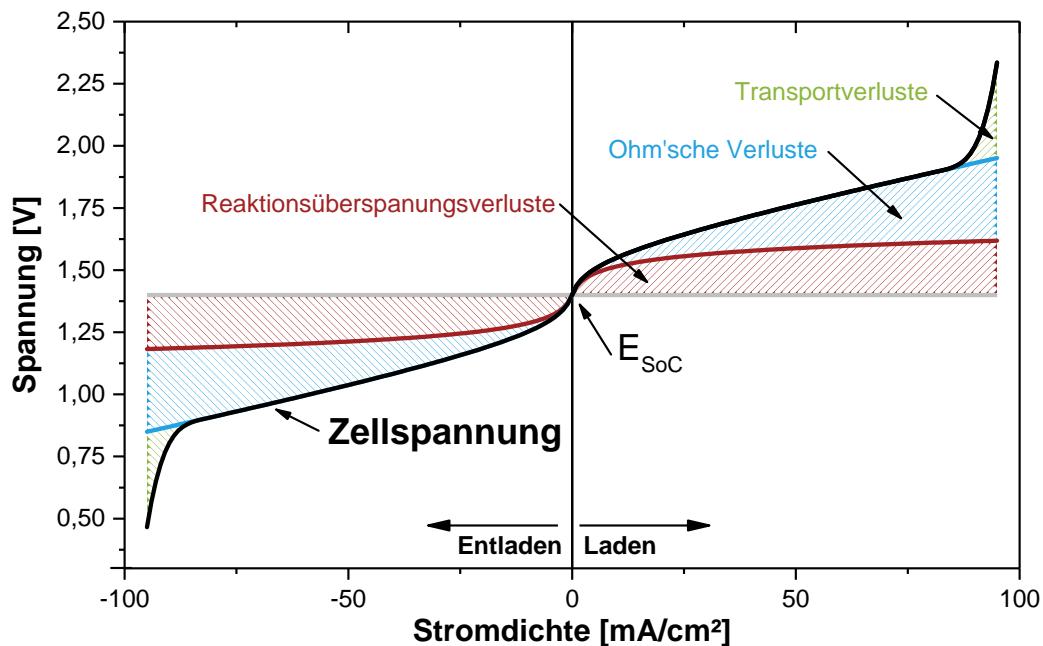


Abbildung 2-3: Schematische Strom-Spannungskurve einer VRFB beim Laden und Entladen. Die Verlustspannungen sind farblich gekennzeichnet. Der Ladezustand beträgt ca. SoC 50.

Im elektrochemischen Gleichgewicht stellen sich an den Elektroden je nach Ladezustand des Elektrolyten (SoC) unterschiedliche Halbzellenpotentiale gemäß der Nernst'schen Gleichung ein. Für die positive Halbzellreaktion ist zu beachten, dass das Vanadium in wässriger Lösung in Form von Vanadylionen vorliegt und bei der Redoxreaktion die Konzentration von Oxonium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) berücksichtigt werden muss, welche sich aus der Konzentration der verwendeten Säure ergibt. Im Fall von 2 M Schwefelsäure, wie in dieser Arbeit verwendet, ergibt sich hierdurch eine Erhöhung des Halbzellenpotentials um ca.

0,1 V. Im Folgenden sind zuerst die Nernst-Gleichungen der beiden Halbzellenreaktionen und Gesamtzelle aufgeführt. Anschließend werden in Abbildung 2-4 der Verlauf der offenen Klemmspannung sowie die Halbzellpotentiale bei Raumtemperatur über dem SoC dargestellt. Dieser ergibt sich über den Anteil der Vanadiumionen in den verschiedenen Redoxzuständen. Dabei liegen bei 100% Ladezustand nahezu nur  $V^{2+}$  und  $V^{5+}$  und bei 0% entsprechend nur  $V^{3+}$  und  $V^{4+}$  vor.

$$E_{\text{pos}} = E_{0 \text{ pos}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c[\text{VO}_2^+] c^+[\text{H}^+]^2}{c[\text{VO}^{2+}]} \right)$$

$$E_{\text{neg}} = E_{0 \text{ neg}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c[\text{V}^{2+}]}{c[\text{V}^{3+}]} \right)$$

$$E_{\text{SoC}} = E_{0 \text{ pos}} + E_{0 \text{ neg}} + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{c[\text{VO}_2^+] c^+[\text{H}^+]^2}{c[\text{VO}^{2+}]} \cdot \frac{c[\text{V}^{2+}]}{c[\text{V}^{3+}]} \right)$$

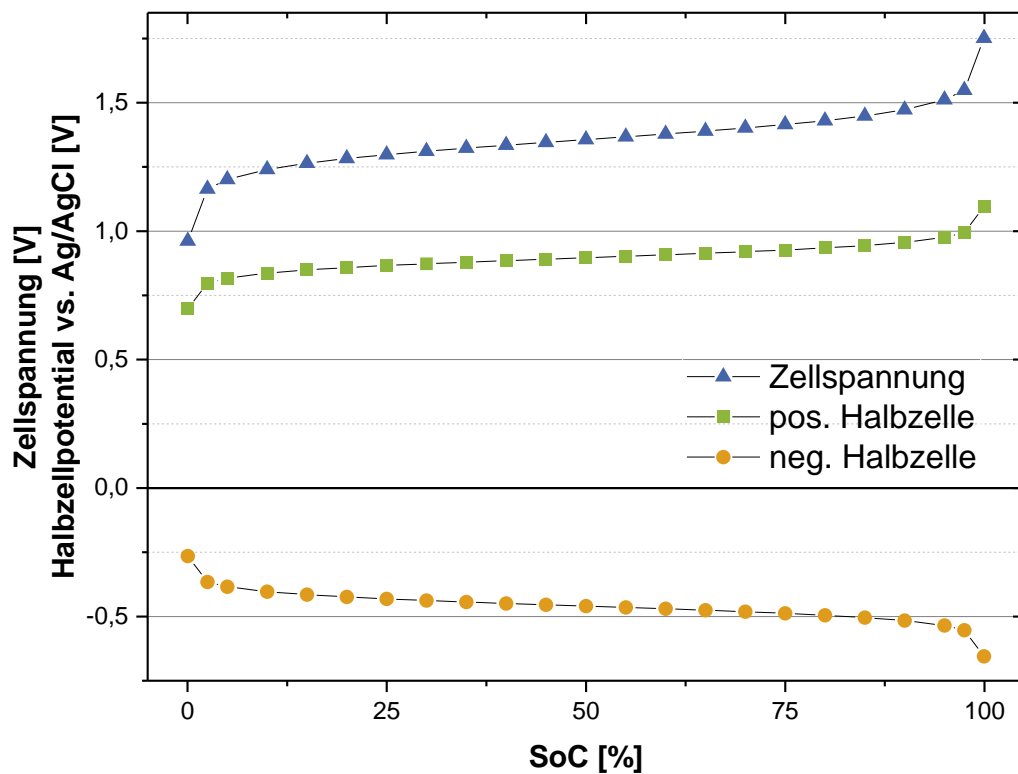


Abbildung 2-4: Theoretische Zellspannung und die entsprechenden Halbzellenpotentiale bei offener Klemmspannung in Abhängigkeit des Ladezustands (SoC) bei Raumtemperatur.

Die ohmschen Verluste in der VRFB setzen sich zum einen aus dem elektrischen Widerstand der Stromabnehmer, der Bipolarplatten und der Elektroden sowie deren Kontaktwiderständen und zum anderen der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und der Membran zusammen. In der flow-through-Geometrie liegen die ohmschen Verluste durch die Membran und die Elektroden in der gleichen Größenordnung [27]. Die ohmschen Verluste in der Elektrode ließen sich entweder durch eine höhere elektrische Leitfähigkeit der Vliesstoffe oder dünnere Elektroden reduzieren. Letzteres würde dazu führen, dass der

Elektrolyt einen immer größeren Flusswiderstand erfährt und zuletzt nicht mehr durch die Elektrode, also zwischen Bipolarplatte und Membran, strömen könnte. Der Flusswiderstand lässt sich wie in Brennstoffzellen durch Strömungskanäle in der Bipolarplatte reduzieren. Diese Anordnung wird als flow-by-Geometrie bezeichnet, da der Elektrolyt nun nicht mehr durch, sondern hauptsächlich über das Elektrodenmaterial strömt.

Die Überspannungen an den beiden Elektroden setzen sich aus zwei Beiträgen zusammen: Der Reaktionsüberspannung, welche durch einen gehemmten Ladungsdurchtritt von der Elektrode auf das Ion oder umgekehrt hervorgerufen wird, und der Transportüberspannung, die wiederum durch mangelnden Stofftransport etwa bei hohen elektrischen Strömen oder extremen Ladezuständen zustande kommt. Die Reaktionsüberspannung entsteht durch den Ladungsdurchtrittswiderstand zwischen Elektrode und dem Redoxpartner. Sie beinhaltet auch die Aktivierungsenergie für Zwischenstufen, die während der Reaktion durchlaufen werden und lässt sich durch die Butler-Volmer-Gleichung berechnen. Diese Gleichung beschreibt den Zusammenhang aus Reaktionsüberspannung, Nettostromfluss der Hin- und Rückreaktion sowie der Temperatur und ist gültig für kleine Ströme, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Elektronentransfer und nicht durch Transportphänomene bestimmt wird [28].

$$i_{\text{netto}} = i_{\text{Hin}} - i_{\text{Rück}} = i_0 * \left[ \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta\right) \right]$$

Dabei beschreibt  $i_{\text{netto}}$  den Nettostrom der Reaktion, der sich aus der Stromdifferenz der Hin- und Rückreaktion bildet. Diese sind wie in der Gleichung beschrieben vom Austauschstrom  $i_0$ , Durchtrittsfaktor  $\alpha$ , der Anzahl an übertragenen Elektronen  $z$ , der Faraday-Konstante  $F$ , der universellen Gaskonstante  $R$ , der Temperatur  $T$  und der Überspannung  $\eta$  der jeweiligen Reaktion abhängig. Dabei sind die Austauschstromdichte, der Durchtrittsfaktor und die Überspannungen die charakteristischen Größen einer Redoxreaktion. Sie lassen sich über den Tafelplot, eine Auftragung des logarithmischen Betrags der Stromstärke über der Überspannung, aus einer Strom-Spannungs-Kurve ermitteln, indem die Steigung des nun linearisierten Stromverlaufs und des Ordinatenschnittpunkts durch Extrapolation der Geraden bestimmt wird (vgl. Abbildung 2-5) [28].

$$\log i = \log i_0 + b * \eta \quad \text{mit } b = \frac{\alpha z F}{RT}$$



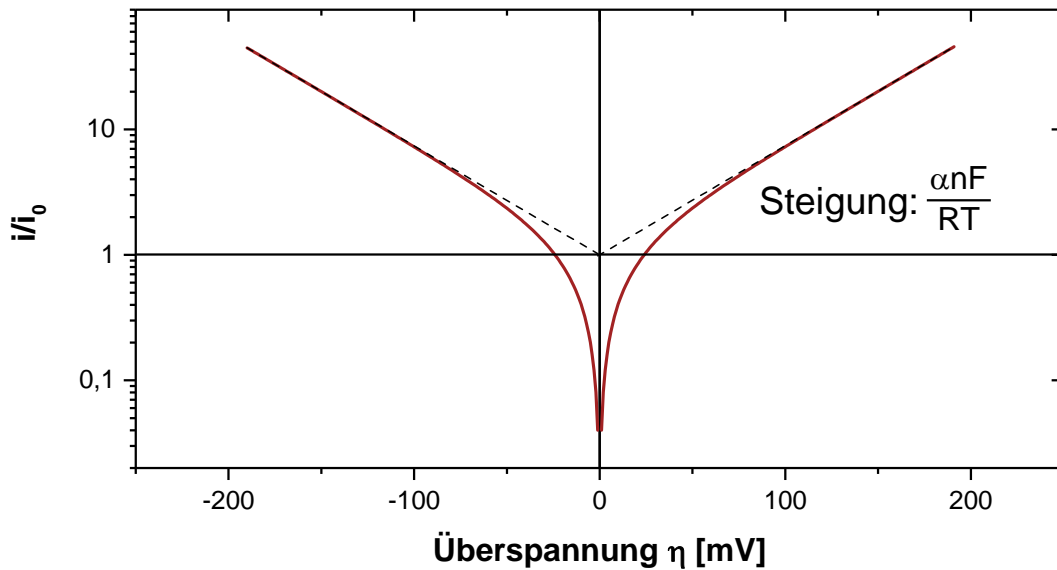


Abbildung 2-5: Tafelplot zur Bestimmung der Austauschstromstärke und des Durchtrittsfaktors. Adaptiert von [28].

### 2.1.3 Bestimmung des Halbzellenpotentials

Geeignete Strom-Spannungs-Kennlinien ( $i$ - $U$ -Kennlinien) für einen solchen Tafelplot können durch Messungen an Voll- oder Halbzellen gewonnen werden. Notwendig dabei ist aber immer eine Referenzelektrode, um das Potential der entsprechenden Arbeitselektrode zu bestimmen und so dieses von dem der Gegenelektrode zu trennen. Für die Messung in einer Einzelzelle muss daher diese dritte, vom Potential her SoC-unabhängige Elektrode auf geeignete Weise eingebaut werden. Für die VRFB ist dabei die Brennstoffzellenforschung ein Ideengeber [29,30]. Dort wird seit Jahren über zwei Platindrähte eine dynamische Wasserstoffelektrode (DHE) eingebaut. Diese wird in den Separator, meistens zwischen zwei Membranen, eingebaut und dann über eine externe Stromquelle als DHE betrieben. Über die Ionenleitfähigkeit der Membran ist diese Referenzelektrode dann mit den beiden Halbzellen leitend verbunden. Dies wurde für RFB detailliert durch die Arbeitsgruppe um Zawodzinski und Mench gezeigt [31–33]. Bei diesem Aufbau wird aber durch die Verwendung von zwei Membranen der ohmsche Widerstand der Einzelzelle deutlich erhöht.

In einem Halbzellenaufbau lässt sich das Potential der Arbeitselektrode sehr gut bestimmen. Die elektrochemischen Prozesse werden seit vielen Jahren an Modellelektroden wie HOPG oder Platin untersucht. Dazu wird sehr häufig die Methode der zyklischen Voltammetrie (ZV) verwendet [28,34]. Diese Methode beruht darauf, dass das Potential einer Elektrode in einem entsprechenden Elektrolyten mit konstanter Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpotentialen verändert wird. Die dabei auftretenden Ströme sind auf faradaysche, Deckschicht- und Doppelschichtkapazitätsströme zurückzuführen. Für

elektrochemische Prozesse sind alle drei Ströme von Bedeutung. Über den faradayschen Strom kann bei Normierung auf z.B. Oberfläche oder Masse die spezifische Aktivität der Elektrode für eine elektrochemische Reaktion bestimmt werden. In Abbildung 2-6 ist eine solche Messung abgebildet. Die Kurve lässt sich in einen Bereich der Oxidations- und einen der Reduktionsreaktion einteilen, wobei diese idealerweise das gleiche Integral besitzen und symmetrisch sind. Der Abstand der beiden Peaks beträgt für eine vollständig reversible Reaktion bei Raumtemperatur 59 mV. Der Anstieg der jeweiligen Reaktionsströme ist zu Beginn exponentiell und durch die Kinetik der Reaktion bestimmt (vgl. Butler-Volmer). Der exponentielle Anstieg des Stroms lässt auf Grund von Transportlimitierung schließlich nach. Die Ausbildung des Peaks ist dann auf die Verarmung von Edukten an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen. Bei noch höheren Potentialen sinkt der Strom auf den sogenannten Grenzstrom ab, der nur noch stofftransportlimitiert ist. Für definierte und glatte Oberflächen stellt die ZV eine präzise Messmethode dar. Dabei findet die Diffusion der redoxaktiven Spezies zur Elektrodenoberfläche hin aus einem näherungsweise halbinendlichen Raum mit der Konzentration  $c_0$  statt. Für Mikroelektroden oder ebene Elektrodenoberflächen ist der dabei entstehende Konzentrationsgradient entsprechend als sphärisch oder laminar beschrieben. Die Diffusionsprozesse von und zur Elektrode können daher sehr gut theoretisch beschrieben werden und dadurch in die Berechnungen von Reaktionskonstanten und Durchtrittsfaktoren mit einfließen.

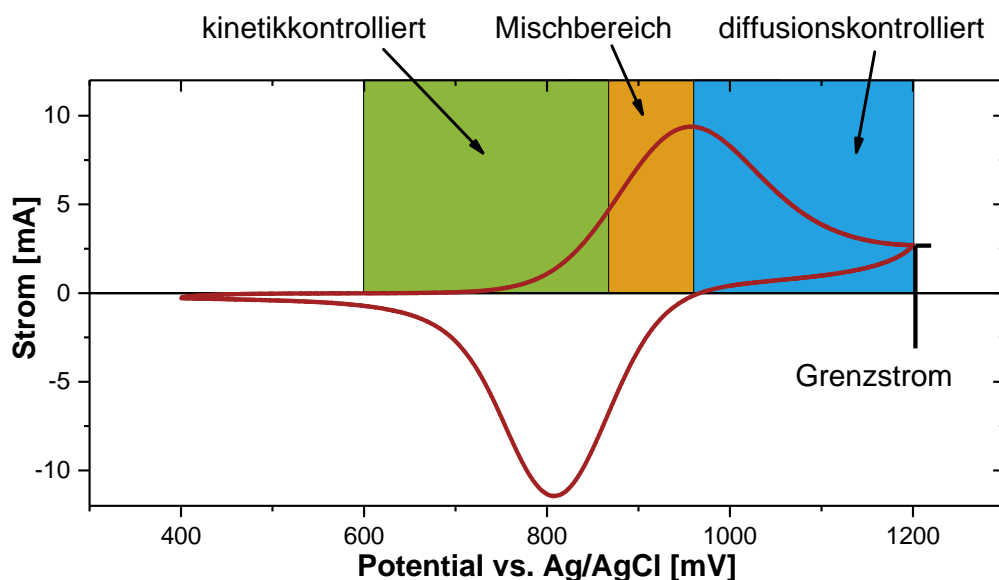


Abbildung 2-6: ZV-Messung mit charakteristischen Bereichen

Für raue oder poröse Oberflächen wird die theoretische Beschreibung der Diffusionswege und -fronten ungleich komplexer. Für das Standardelektrodenmaterial in der VRFB, das Kohlenstoffvlies, ist diese Methode daher nur bedingt geeignet. Die Diffusion findet dort in einem verzweigten Porensystem zwischen den Fasern statt. Daher kommt es zu einer

Überschneidung der Diffusionsfronten und komplexen Verarmung der Elektrodenoberfläche an unterschiedlichen Orten. Auch wenn im Bereich der VRFB Arbeiten existieren [35,36], die Standardgleichungen wie Randles-Sevcik auf Zyklovoltammogramme von Vlieselektroden anwenden, sind dies nur sehr grobe qualitative Näherungen, da kein geeignetes Modell für die porösen Elektroden zu Grunde gelegt wurde. Der Einfluss von porösen Elektroden in der ZV wurde in der Literatur bereits ausgiebig beschrieben. Dabei konnte bislang kein Modell entwickelt werden, welches es ermöglicht, die Kennwerte zuverlässig aus den Zyklovoltammogrammen zu berechnen [37–41]. Die ZV ist daher im Bereich der VRFB nicht in ihrer vollen Interpretationstiefe zu verwenden. Als qualitativer Vergleich zwischen Elektrodenmaterialien mit ähnlicher Morphologie kann sie jedoch als aussagekräftig angesehen werden.

Näherungsweise kann die elektrochemische Aktivität der Elektrodenmaterialien über den kinetikkontrollierten Bereich des Experiments bestimmt werden, da dieser nicht transportlimitiert ist. Dadurch lassen sich das Onset-Potential und der exponentielle Anstieg des Stroms bestimmen.

## 2.1.4 Kenndaten einer VRFB-Einzelle

---

Eine Gesamt-Energieeffizienz der VRFB lässt sich im Labormaßstab nicht sinnvoll ermitteln, da Leistungselektronik und Pumpen ein Vielfaches der Zelleistung verbrauchen. Für einen Vergleich der Einzelzellen im Labormaßstab werden daher diese Komponenten ausgeklammert. In der Literatur wird ein Vergleich der Zellperformance entweder durch i-U-Kennlinien [42] oder die Zellzyklen [7] hergestellt. Dabei werden zum Vergleich der i-U-Kennlinien die Messungen möglichst bei gleichbleibendem Ladezustand aufgenommen, beim Zyklieren eine festgelegte Menge an Elektrolyt immer wieder ge- und entladen. Dies wird meist galvanostatisch bei unterschiedlichen Stromstärken durchgeführt [43]. Da das Zyklieren unter anderem sehr lange dauern kann, wird meistens eine geringe Menge an Elektrolyt gewählt, welche im Extremfall nur aus dem Zellvolumen besteht und keine Umwälzung durch Pumpen erlaubt [44]. Wird ein größeres Volumen verwendet, wird dieses mittels Pumpen umgewälzt und in den Tanks immer wieder durchmischt [45–47]. Aus den gemessenen Zyklen werden in der Regel die Spannungseffizienz (VE), die Coulomb-Effizienz (CE) und die daraus resultierende Energieeffizienz (EE) als Kenngrößen ermittelt [48].

$$\text{Spannungseffizienz: } VE = \frac{\int V_{\text{Entladen}} dt}{\int V_{\text{Laden}} dt}$$

$$\text{Coulomb-Effizienz: } CE = \frac{\int I_{\text{Entladen}} dt}{\int I_{\text{Laden}} dt}$$

$$\text{Energieeffizienz: } EE = VE * CE$$

Dabei ist  $V$  die Zellspannung, welche sich beim galvanostatischen Laden und Entladen der Zelle einstellt. Diese wird von der ladezustandsabhängigen Nernstspannung, den ohmschen Verlusten, Reaktions- und Transportüberspannungen beeinflusst.  $I$  entspricht der angelegten Stromstärke zum Laden und Entladen der Zelle. Über die Zeit integriert entspricht diese der ge- und entladenen Ladung.

Die CE wird in erster Linie durch Cross-Over und Nebenreaktionen bestimmt. Ersteres ist der dominierende Einfluss und lässt sich durch die Auswahl der Membran beeinflussen. Unerwünschte Oxidation von  $V^{2+}$  und  $V^{3+}$  mit Luftsauerstoff ist durch eine Schutzgasatmosphäre (z.B.  $N_2$ ) zu verhindern. Die Elektrodenoberfläche bestimmt dabei, welche Nebenreaktionen stattfinden können. Dabei treten bei kohlenstoffbasierten Elektroden neben der Wasserstoffentwicklung auf der negativen Seite die Kohlenstoffkorrosion und Sauerstoffentwicklung auf der positiven Seite auf.

Die  $i$ - $U$ -Kennlinien werden zumeist qualitativ verglichen. Ein quantitativer Vergleich wird in dieser Arbeit durch die Ermittlung der Spannungseffizienz gezogen. Dazu wird eine  $i$ - $U$ -Kennlinie bei SoC 50 aufgenommen und die Entladespannung durch die Ladespannung bei jeweils  $100 \text{ mA/cm}^2$  geteilt.

Die beiden Methoden unterscheiden sich insbesondere in ihrer zeitlichen Dauer. Während eine  $i$ - $U$ -Kennlinie in ca. 15 Minuten gemessen ist, dauert das Zyklieren einer Zelle - abhängig von Zelloberfläche und Elektrolytvolumen - mehrere Stunden bis mehrere Tage. An dieser freien Skalierbarkeit liegt es, dass nicht wie bei Li-Ionenbatterien Zelltests bei verschiedenen C-Raten gefahren werden, sondern galvanostatische Zyklen bei unterschiedlichen Stromdichten. Für die beiden Methoden sind auch noch weitere Einflüsse entscheidend. Beim Zyklieren sind wegen der langen Dauer, Degradations- und Alterungsmechanismen zu bedenken, die die Zellperformance mit der Zeit reduzieren [49]. Abhängig vom verwendeten Separator findet dabei ein irreversibler Cross-Over von Vanadiumionen, Sulfationen und Wasser von der einen in die andere Halbzelle statt. Dies führt zu einem Ungleichgewicht der Elektrolytzusammensetzung [46]. Um diesen Prozessen entgegen zu wirken, werden in kommerziellen Systemen unterschiedliche Verfahren verwendet, welche für einen Labortest und diese Zeitlänge aber zu aufwändig wären [46,50]. Diese Abhängigkeit findet sich bei  $i$ - $U$ -Kennlinien nicht. Jedoch ist für beide Methoden die Verarmung der Zelle bei extremen SoC und hohen Strömen gleich gegeben, die durch die Wahl der Pumprate und Abbruchkriterien für die Zellspannung beeinflusst werden kann.

## 2.2 Kohlenstoff als Elektrodenmaterial

---

Für elektrochemische Anwendungen sind kohlenstoffbasierte Elektroden weit verbreitet. Dies liegt nicht nur an ihrer elektrischen Leitfähigkeit, sondern ebenso an ihrem chemisch inerten Verhalten. Darüber hinaus können sie im Vergleich zu alternativen Elektrodenmaterialien, wie Edelmetallelektroden oder bordotiertem Diamant, kostengünstig hergestellt werden. Zusätzlich lässt sich durch die Gestaltung der Morphologie und Veränderung der Oberflächenchemie ihr elektrochemisches Verhalten stark beeinflussen [51,52].

### 2.2.1 Herstellung von PAN-basierten Kohlenstofffasern

---

Bei der Wahl des Elektrodenmaterials für VRFB werden in der Regel kohlenstoffbasierte Vliesstoffe verwendet. Die Fasern für diese Vliesstoffe werden aus Polyacrylnitril (PAN), Pech oder Zellulose hergestellt. Fasern auf Grundlage des erst genannten Ausgangsstoffs PAN sind im Bereich der VRFB am weitesten verbreitet, da sie im Gegensatz zu den anderen Ausgangsstoffen in homogener Qualität in großer Menge produziert werden können. In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit diesen Fasern gearbeitet. Deren Herstellungsprozess wird im Folgenden beschrieben. Die Hauptanwendung von PAN-basierten Kohlenstofffasern sind die faserverstärkten Verbundwerkstoffe (CFK). Für Verbundwerkstoffe interessant sind sie wegen ihrer geringen Dichte, bei gleichzeitig hoher Zugfestigkeit und Steifigkeit sowie ihres geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. In den vergangenen Jahrzehnten wurde die Produktionskapazität für Kohlenstofffasern stark erweitert, was die Verfügbarkeit erhöhte und Kosten senkte. Dadurch wurde die CFK aus teuren Anwendungsgebieten, wie Rüstungs- und Luftfahrtindustrie, in einen breiteren Konsumentenmarkt, wie die Automobilindustrie aber auch zur Herstellung von Sportgeräten, medizinischen Prothesen und Musikinstrumenten getragen.

Zur Herstellung von PAN-basierten Kohlenstofffasern wird der namensgebende Hauptausgangsstoff Polyacrylnitril (PAN) zusammen mit Co-Monomeren wie Methylacrylat und Methylmethacrylat vermischt. Gesponnen werden die Fasern entweder durch Schmelzspinnen oder Nassspinnen, indem sie in organischen Lösemitteln wie Dimethylformamid (DMF) oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gelöst werden. Die Fasern werden anschließend unter oxidativer Atmosphäre, zumeist Sauerstoff, bei 250 °C stabilisiert. Bei diesem Prozessschritt findet hauptsächlich neben dem Einbau von Sauerstoff ein Ringschluss der Nitrilgruppen zu einer polyiminartigen Struktur statt. Dies erleichtert beim anschließenden Karbonisierungsschritt die Vernetzung des Polymers und so die Bildung von graphitischen Basalebene. Ferner ist dieser Schritt wichtig, da es bei unzureichender Stabilisierung beim Karbonisieren zur Bildung von teerartigen Nebenprodukten und Porenbildung innerhalb der Fasern kommt [53,54]. Beides führt zu inhomogenen Fasern und einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit sowie einer geringeren mechanischen Stabilität. Die vollständige Karbonisierung wird bei 1100 °C erreicht. Im Anschluss werden die

Fasern je nach Anwendung graphitisiert. PAN-basierte Kohlenstofffasern werden nach ihrem Graphitierungsgrad in Typ I (>2500 °C), Typ II (>1500 °C) und Typ III (>1200 °C) eingeteilt. Der Unterschied zwischen den einzelnen Graphitierungsgraden liegt in den mechanischen Eigenschaften Steifigkeit und Festigkeit [55]. In der Literatur wird Typ III an anderer Stelle ebenso als Typ A bezeichnet [56]. In Abbildung 2-7 ist der Herstellungsprozess und die daraus abgeleitete Bezeichnung schematisch dargestellt.

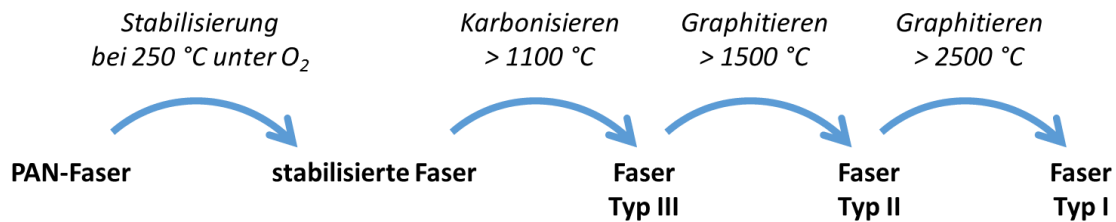


Abbildung 2-7: Flussdiagramm zur Herstellung und Einteilung von Kohlenstofffasern.

Der Prozess wird nun im Detail beschrieben und ist schematisch in Abbildung 2-8 dargestellt. Die stabilisierten Fasern werden unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) karbonisiert. Hierbei findet zwischen 300 °C und 500 °C die Vernetzung der Polymerketten unter Kohlenstoffdioxid- und Wasserentwicklung statt. Bei Temperaturen höher als 600 °C bilden sich Basalebene aus, wobei der Stickstoff unter HCN- und N<sub>2</sub>-Bildung aus dem Polymer ausgebaut wird. Weitere Produkte sind H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, NH<sub>3</sub>. Der Massenverlust beträgt bis zum Abschluss des Karbonisierens bei 1100 °C ungefähr 50% und der Faserdurchmesser etwa 10 µm [57]. Während des Karbonisierens bilden sich aus dem anfänglichen Polymer graphitische Basalebene, die bei Abschluss der Karbonisierung noch turbostratisch vorliegen. Diese Unordnung in c-Richtung nimmt mit steigender Graphitierungstemperatur ab. Dabei ist zu beobachten, dass die Basalebeneausrichtung von vornherein an der Faseroberfläche parallel zu dieser ist. Diese Vorzugsausrichtung nimmt in Richtung Faserkern ab. Daher entsteht auch bei Fasern des Typs I keine perfekt graphitische Ordnung, sondern eine Faser mit einer graphitischen Rinde und einem turbostratischen Kern. Diese Rinde bildet sich bereits bei Fasern des Typs II aus. Ihre Ausprägung und Ausdehnung nimmt mit steigender Graphitierungstemperatur zu (2500 °C; Dicke ca. 150 nm) [58,59]. Während des Karbonisierens nimmt im Zuge des Massenverlusts der Faserdurchmesser ab. Zusätzlich ordnen sich die graphitischen Ebenen stärker, was zu einer Zunahme der Dichte der Fasern führt. Durch die Schrumpfung entstehen an der Oberfläche Falten, die ab 1100 °C beginnen sich zu geschlossenen Poren zu entwickeln. Daher besitzen Fasern des Typs III eine höhere Oberfläche und Dichte als die des Typs II oder I [56]. Ferner ist die Stapelordnung der Basalebene nicht sehr groß. Diese ist im Bereich der Faseroberfläche am größten. In Richtung Faserkern wird die Kohlenstoffmorphologie vollständig turbostratisch [58]. Die elektrische Leitfähigkeit der Fasern wiederum steigt

während des Karbonisierens ab 700 °C um mehrere Größenordnungen an, zeigt aber ab 900°C keine vergleichbar großen Steigerungen mehr [60]. Bei dieser Temperatur sind die Fasern noch nicht vollständig karbonisiert, aber die Ausbildung der Graphitlagen ist weitestgehend abgeschlossen. Dies, so Peebles [60], lässt sich zum Beispiel am Verhältnis von H/C und N/C beobachten. Die elektrische Leitfähigkeit findet auf Grund der isotropen elektrischen Leitfähigkeit hauptsächlich innerhalb der Ebene der Graphitlagen statt. Somit liefert die graphitische Ordnung in c-Richtung, welche sich bei höheren Graphitierungstemperaturen einstellt, nur einen geringen Beitrag [61].

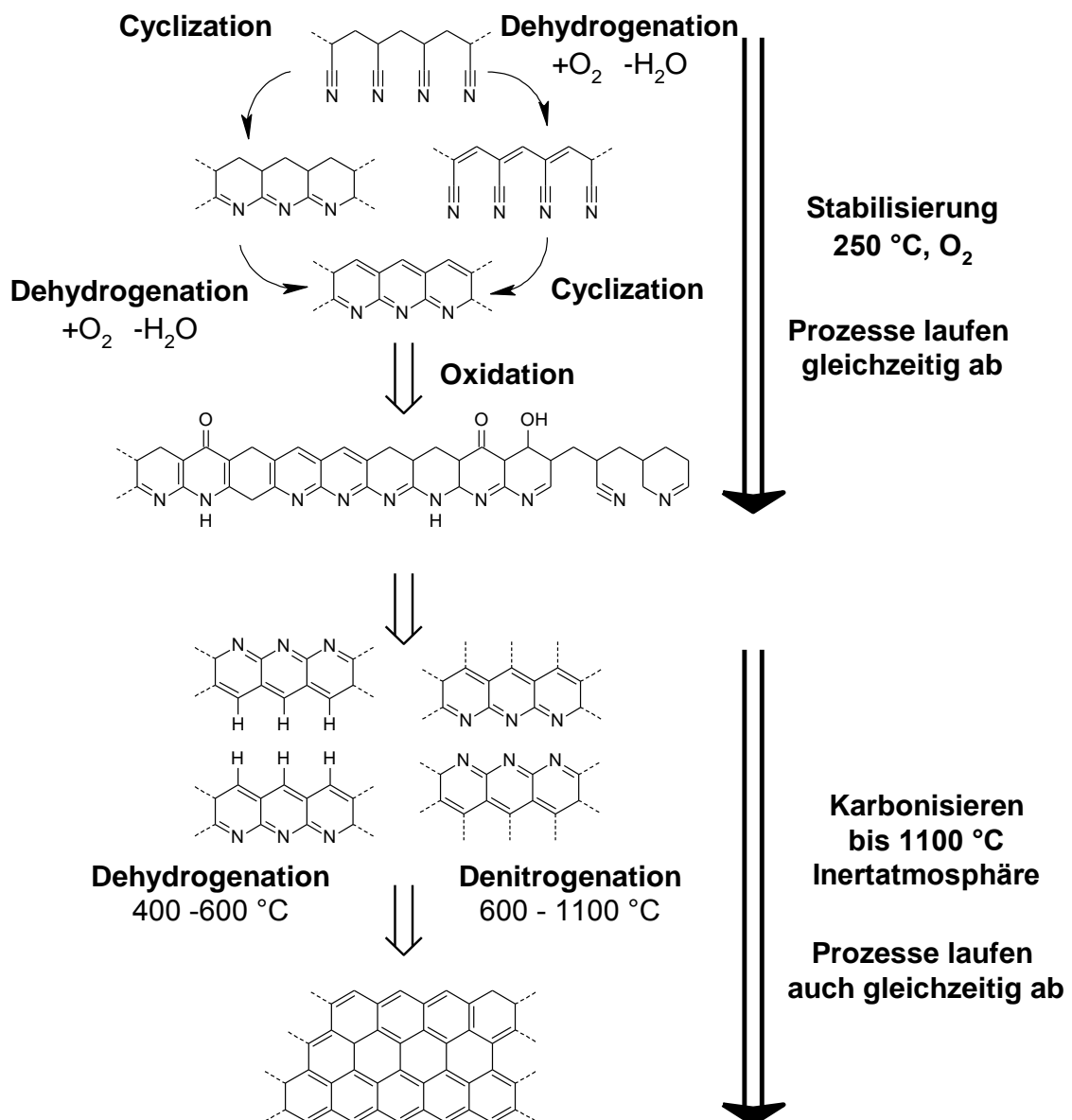


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Ausbildung von graphitischen Strukturen durch Stabilisierung und Karbonisieren von PAN.

## 2.2.2 Oxidation von Graphit

Wegen ihrer offenen Porosität, elektrischen Leitfähigkeit, mechanischen Stabilität und ihrem chemisch weitestgehend inertem Verhalten werden Vliese aus Kohlenstofffasern als Elektrodenmaterial in VRFB eingesetzt. Sun und Skyllas-Kazacos [16,62] zeigten, dass sich durch Oxidation der Faseroberfläche die Reaktionsüberspannungen in dieser Batterie deutlich reduzieren lassen. Die Fasern müssen hierzu oberflächlich oxidiert werden, was im Laufe der Jahre auf verschiedene Arten gezeigt wurde. Diese Verfahren sind bereits aus anderen elektrochemischen Anwendungen als Aktivierungsmöglichkeit bekannt. Zudem wurde gezeigt, dass dies generell ebenso für zahlreiche weitere kohlenstoffbasierte Materialien gilt [51,52,63–65]. Neben der thermischen Oxidation [16] wurden auch nass-chemische [44,66], elektrochemische [41,67] oder Plasma-Verfahren [68] angewandt.

Die Oberfläche von PAN-basierten Kohlenstofffasern besteht zum Großteil aus Basalebene, die parallel zur Oberfläche liegen und wie Zwiebelschalen die Fasern umgeben [58]. Die Basalebene sind in ihrer lateralen Ausdehnung begrenzt und sind teilweise von amorphem Kohlenstoff getrennt. Dieser ist aus  $sp^2$  und  $sp^3$  hybridisiertem Kohlenstoff aufgebaut. Ferner sind die Basalebene nicht vollständig defektfrei. So finden sich neben Fremdatomen auch Schraubenversetzungen. An diesen Defekten werden die chemisch sonst nahezu inertem Basalebene oxidiert (Abbildung 2-9). Eine raschere Oxidation findet dabei aber stets von den Rändern der Basalebene her statt. Dabei kommt es erst zur Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen und anschließend zur Kohlenstoffkorrosion, also dem Ausbau von Kohlenstoffatomen unter Bildung von  $CO_2$  oder  $CO$ . Hierdurch vergrößert sich die Oberfläche der Fasern, da die Kohlenstoffkorrosion sich präferenziell entlang von Korngrenzen und Schraubenversetzungen ausbreitet und nicht nur durch das Abtragen ganzer Graphitebenen. Auf diese Weise kommt es zur weiteren Porenbildung [69,70].

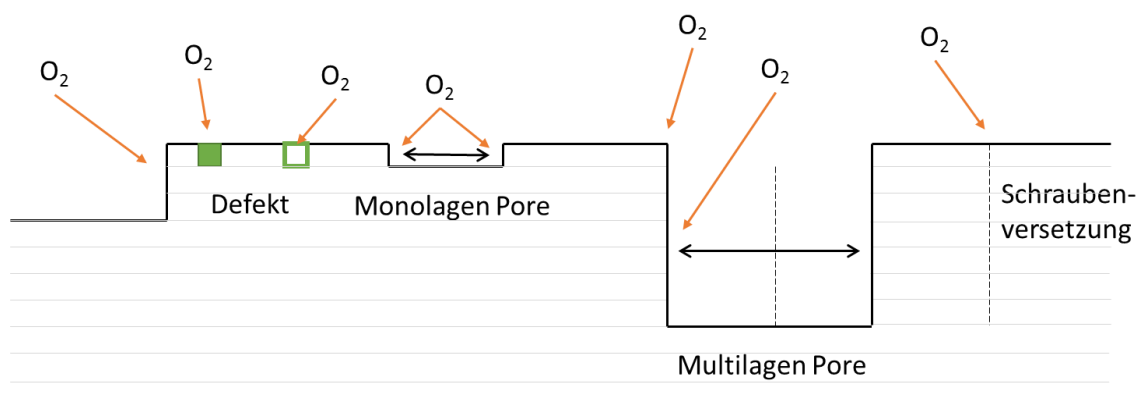


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung der Oxidation einer Basalebene durch Sauerstoff (nach [69]).



Die Oxidationsgeschwindigkeit und damit die Bildung von CO oder CO<sub>2</sub> ist abhängig von der Temperatur und der Verweildauer. So zeigt Graphit bis 500 °C einen Massenverlust von weniger als 1 Gew.% in 4 h und erst zu höheren Temperaturen deutliche Massenverluste (600 °C: 4 Gew.%; 700 °C: 11 Gew.%, 800 °C: 25 Gew.%) [71]. Darüber steigt die Oxidationsgeschwindigkeit nur noch sehr gering an, da nicht mehr die chemische Reaktion, sondern die Diffusion limitierend ist. Der geringe Massenverlust bei 400 °C und 500 °C ist nicht auf einen chemisch inerten Kohlenstoff, sondern auf eine sehr langsame Überführung der gebildeten Sauerstoffgruppen in die Gasphase zu begründen. Eine Oxidation der Oberfläche findet somit auch bei diesen Temperaturen statt [71]. Die Reaktionsmechanismen der vollständigen Graphitoxidation sind in der Literatur eingehend diskutiert worden [72–74]. Im Folgenden sind die für die thermische Oxidation von Graphit möglichen Reaktionsmechanismen aufgelistet [74]. Dabei ist die Bildung von Hydroxylgruppen zu ergänzen, welche sich beim Abkühlen oder auch erst nach einiger Zeit bei Raumtemperatur durch die Reaktion von nicht gesättigten Kohlenstoffatomen mit Umgebungssauerstoff oder Wasser [72,75] ergibt. Die Sauerstoffgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche sind in Abbildung 2-10 dargestellt.

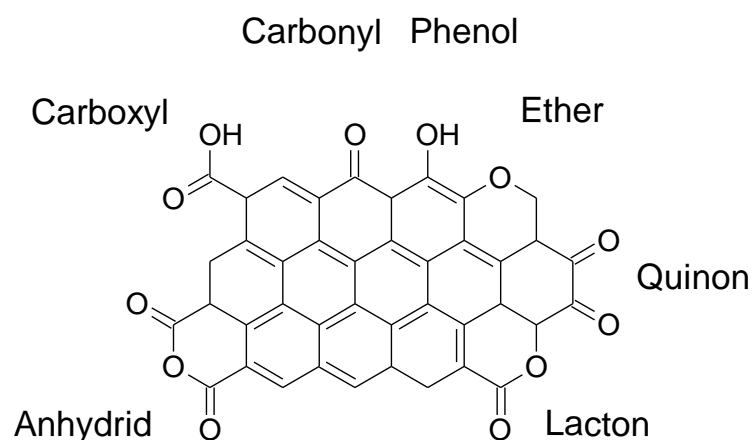
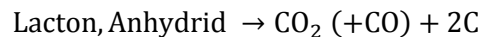
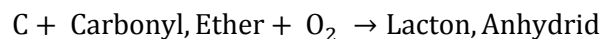
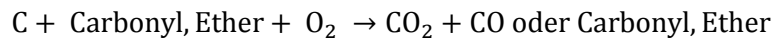
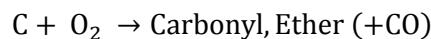


Abbildung 2-10: Sauerstoffgruppen auf einer Kohlenstoffoberfläche.

### 2.2.3 Heterogene Reaktionsgrenzfläche in VRFB – Einfluss der Kohlenstoffoberfläche

Kohlenstoffmaterialien zeigen eine deutlich komplexere Oberflächenchemie als Metalle. Diese wird grundlegend durch die allotrope Natur des Kohlenstoffs und die damit verbundene oberflächennahe Mikrostruktur geprägt. Zusätzlich können sich eine Vielfalt an Oberflächengruppen und Oberflächenbindungen bilden. Damit werden die elektrochemischen Eigenschaften des Kohlenstoffs, die bei heterogenen Reaktionen auf Grenzflächenphänomenen basieren, stark beeinflusst [51]. Graphitischer Kohlenstoff zeichnet sich hierbei zusätzlich durch sein pseudohalbleiterartiges Verhalten aus. Dies kommt durch die geringe Zustandsdichte im Bereich des Fermienergiezustands, das die Zahl der frei beweglichen Ladungsträger begrenzt [76]. Der Elektronentransfer zwischen der Kohlenstoffelektrode und einem Redoxpaar ist dadurch ebenfalls beeinflusst, denn der Elektronentransfer ist wahrscheinlicher, wenn das Energieniveau eines Elektrons in der Elektrode auch dem entsprechenden Energieniveau des Ions entspricht. Dies wird von Marcus und Schmickler anhand der Betrachtung des Franck-Condon-Prinzips beschrieben [77,78]. Eine höhere Zustandsdichte erhöht somit die Wahrscheinlichkeit, dass ein energetisch passendes Elektron zugegen ist [79]. In Abbildung 2-11 sind die Energieniveaus einer solchen Elektrode bei einer Oxidation und Reduktion skizziert.

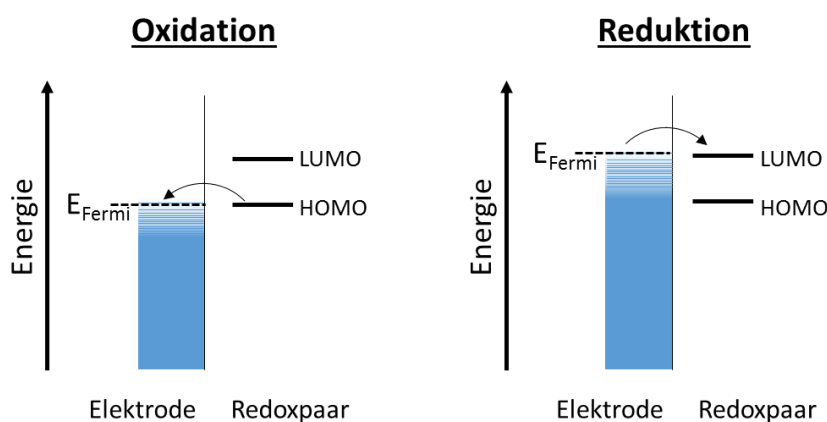


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Energieniveaus bei einer Oxidation und Reduktion an einer Graphitelektrode.

Materialien mit geringer Zustandsdichte wie HOPG Basalebene oder bordotierter Diamant zeigen neben ihrer chemischen Stabilität eine sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit für Redoxreaktionen [80]. Die Oberflächenzustandsdichte lässt sich in graphitischen Materialien durch mehr Defekte und zusätzliche Kanten in den Basalebene erhöhen. So wurde beobachtet, dass der Elektronentransfer von graphitischen Kohlenstoffelektroden stark von der Oberflächenbedeckung mit Sauerstoffgruppen und dem Verhältnis von graphitischen Kanten- zu Basalebene abhängig ist. Kantenpositionen, an welchen die Oberflächengruppen sitzen, sind als reaktive Orte zu bewerten [39,51,63]. Dabei ist zu unterscheiden, ob eine Reaktion durch Oberflächengruppen zusätzlich beeinflusst wird.

McCreery et al. untersuchte dies in verschiedenen Arbeiten. Dabei wurde gezeigt, dass für das Redoxpaar  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  keine Veränderung der Reaktionskinetik in Abhängigkeit von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche von Glaskohlenstoffelektroden eintritt. Im Gegensatz dazu zeigten die Redoxpaare  $\text{Fe}^{3+/2+}$ ,  $\text{V}^{3+/2+}$  und  $\text{Eu}^{3+/2+}$  eine starke Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in Gegenwart von Sauerstoffgruppen. Dieses Verhalten lässt sich mit einem elektrochemisch-katalytischen Verhalten der Sauerstoffgruppen erklären. In Abwesenheit von Sauerstoffgruppen reagieren alle Redoxpaare über einen Outer-Shell-Reaktionsmechanismus. Dabei wird die Solvathülle der Ionen nicht aufgebrochen und der Elektronentransfer muss durch diese Hülle hindurch erfolgen. In Gegenwart von Sauerstoffgruppen wird die Solvathülle mancher Redoxpaare aufgebrochen und die Ionen gelangen so näher an die Elektrodenoberfläche. Dadurch wird die Entfernung für den Elektronentransfer kleiner, was zu einer höheren Übergangswahrscheinlichkeit und damit zu einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit führt [81,82]. Dieser Reaktionsmechanismus wird als Inner-Shell-Mechanismus bezeichnet und durch die Marcus-Theorie beschrieben [83]. Eine schematische Darstellung der Mechanismen wird in Abbildung 2-12 gegeben.

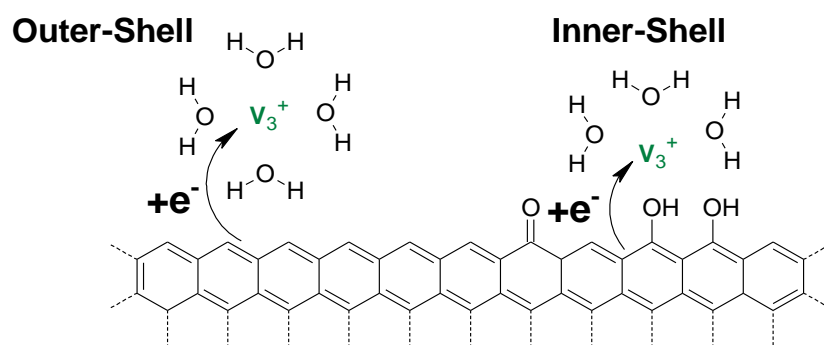


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung der elektrochemisch-katalytischen Wirkung von Sauerstoffoberflächengruppen.

Durch die Oxidation der Kohlenstoffoberfläche wird diese nicht für jede Redoxreaktion aktiver. Daher ist es nicht zwangsläufig richtig bei dieser Behandlung allgemein von einer „Aktivierung“ zu sprechen, ohne eine konkrete Redoxreaktion zugrunde zu legen. Gerade deswegen sind die Morphologie und chemische Zusammensetzung der Oberfläche von Kohlenstoff genau zu analysieren, um beim Herstellen einer spezifisch optimierten Elektrode die ausschlaggebenden Parameter zu identifizieren und zu verändern.

Im Bereich der VRFB werden die katalytischen Eigenschaften von oxidiertem Kohlenstoff bis heute diskutiert [14,84]. So zeigten Sun & Skyllas-Kazacos [16] eine Steigerung der Energieeffizienz ihrer VRFB durch die Oxidation der Kohlenstoffvliese, die sie als Elektroden verwendeten. Dabei verwiesen sie auf einen möglichen katalytischen Effekt von Sauerstoffgruppen für beide Halbzellenreaktionen. In den folgenden Jahren wurden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, die elektrochemische Aktivität der Elektroden zu steigern. Hierzu wurden neben den unterschiedlichen Methoden zur Oxidation der Kohlenstoffoberfläche [16,41,44,66,68] auch Kompositelektroden realisiert, die aus Kohlen-

stoffvliesen und Carbon-Nanotubes [85–87], Graphitoxid [88,89] oder metallischen Katalysatoren [90,91] bestehen. Die Ergebnisse bleiben dabei widersprüchlich in Bezug auf Reaktionsmechanismus und die damit verbundenen aktiven Zentren auf den Elektroden, wie zum Beispiel spezifische Sauerstoffgruppen. Yue et al. [44] zeigten beispielsweise, dass explizit beide Halbzellreaktionen von der Oxidation der Kohlenstoffelektroden profitieren. Im Gegensatz dazu beobachteten Friedl et al. und Melke et al. keinen direkten Einfluss von Sauerstoffgruppen für die positive Halbzellenreaktion [40,92]. Friedl et al. beobachtete sogar eine Minderung der Reaktivität. Die Benetzbarkeit der Kohlenstofffaserelektroden, welche in der Regel hydrophob sind, spielt bei der Bestimmung der elektrochemischen Aktivität der Oberfläche eine grundlegende Rolle [41,67].

Verschiedene Arbeiten zeigen, dass die Kohlenstoffmaterialien genügend elektrische Leitfähigkeit besitzen müssen, d.h. der Anteil an  $sp^2$  hybridisiertem Kohlenstoff muss hoch genug sein [92]. Darüber hinaus wurde zudem gezeigt, dass eine zu starke Oxidation des Kohlenstoffs die elektrochemische Aktivität vermindert. So besteht Graphitoxid (GO) aus einem sehr hohen Anteil  $sp^2$  Kohlenstoff und Sauerstoff, doch seine elektrische Leitfähigkeit ist deutlich geringer als die von Graphit [51,88]. Eine solche Überoxidation wurde auch von Di Blasi et al. [66] an Kohlenstofffasern beobachtet. Durch die harsche Oxidation wurde die graphitische Struktur an der Oberfläche der Fasern zerstört und eine damit einhergehende Abnahme der elektrochemischen Aktivität festgestellt.

Bei der Bestimmung von Reaktionskonstanten für die beiden Halbzellenreaktionen sind in der Literatur unterschiedliche und teilweise konträre Werte zu finden. So werden in einigen Veröffentlichungen [93,94] größere Reaktionskonstanten für die  $V^{3+/2+}$  Reaktion gefunden, während in anderen die größeren Konstanten für die  $V^{5+/4+}$  gemessen wurden [95–98]. Diese nicht eindeutigen Ergebnisse können unter anderem auf nicht vollständige und hinsichtlich aller relevanten Parameter charakterisierte Proben zurückgeführt werden. So wird bei den wenigsten Arbeiten die Oberflächengröße oder Zunahme an Defekten im graphitischen Kohlenstoff berücksichtigt und nur auf die Sauerstoffkonzentration fokussiert. Dies ist möglicher Weise darauf zurückzuführen, dass bei einigen dieser Arbeiten grundlegende Erkenntnisse aus der Elektrochemie unbekannt waren. Darüber hinaus ist die elektrochemische Charakterisierung aller anwendungsnahen Elektrodenmaterialien wegen ihrer porösen Struktur äußerst schwierig und Standardmethoden aus der Elektrochemie wie zyklische Voltammetrie [34] können nicht direkt übertragen werden [37,38,41].

Erst vor wenigen Jahren wurden von Agar et al. [99] und im Folgenden durch weitere Arbeiten die Verlustreaktionen im Einzelzellaufbau im Detail untersucht. Dabei konnten durch ein asymmetrisches Zelldesign [99], Referenzelektroden [100] oder Elektrochemische Impedanzspektroskopie [33] die Verluste durch Reaktionsüberspannungen in der negativen Halbzelle erklärt werden.

---

## 3 Experimentelle Durchführung

---

In diesem Kapitel werden die verwendeten Messaufbauten, die angewandten Messverfahren und die zugehörigen Auswertungsmethoden sowie die verschiedenen Probenpräparationen beschrieben und erläutert.

### 3.1 Aufbau des Teststandes für Einzelzellmessungen

---

Die Einzelzelltests wurden an einem kommerziellen Teststand „857 Redox Flow Cell Test System“ der Firma Scribner (USA) durchgeführt (Abbildung 3-1). Dieser besteht aus einem Potentiostaten ( $\pm 7$  A,  $\pm 5$  V) mit Impedanz-Einheit (1 mHz – 10 kHz), zwei Schlauchpumpen und zwei 0,8 L fassenden Tanks. Sämtliche Schläuche (Tygon®), Verbindungsstücke (PVC, PP), Ventile (PP), Hähne (PP) und Tanks (PVC) sind aus säurebeständigen Kunststoffen gefertigt. Die Tanks lassen sich mit Stickstoff spülen und sind separat mit Durchflussmesser und Überdruckventil ausgestattet. Ferner befinden sich Magnetrührer unter bzw. jeweils ein Rührfisch in den Tanks, um eine gute Durchmischung des Elektrolyten zu gewährleisten. Über drei Kanäle kann sowohl die Raumtemperatur als auch die Temperatur an jedem Tank, welche gesondert beheizbar sind, aufgezeichnet werden. Der Potentiostat, der spannungs- und stromgesteuert betrieben werden kann, besitzt neben einem Spannungs- und einem Strommesskanal für die Einzelzelle noch zwei weitere Spannungsmesskanäle. Da für den Referenzelektrodenaufbau weitere Messkanäle notwendig waren, wurde der Teststand um das Modul „892e Data Acquisition Expansion System“ erweitert, welches acht weitere Spannungs- und Temperaturmesskanäle besitzt.

Der Teststand wurde mit der jeweils aktuellsten Systemsoftware „FlowCell™“ von Scribner betrieben. Die Datenauswertung wurde mit dem dazugehörigen „FCView“ und OriginPro 2015 durchgeführt.

Die verwendete Einzelzelle war eine in dieser Arbeit weiterentwickelte Version der „Micro Flow Cell“ von Electrocell (DK). Von dieser Zelle wurden die Stromsammelplatten und teilweise das Dichtungsmaterial durch geeignetere Materialien ersetzt. Als Dichtungsmaterial wurden Viton- und Teflonfolie, für die Stromsammelplatten ein Graphit mit geringer Porosität verwendet. Die mitgelieferten Graphitplatten saugten sich innerhalb von wenigen Stunden mit Elektrolyt voll, was zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit, Korrosion an den Stromabnehmerklemmen und auskristallisierten Vanadiumsalzen führte. Die Fläche der Zelle betrug 3 cm x 3,33 cm, d.h. nahezu 10 cm<sup>2</sup>. Die Graphitplatten besaßen kein Flowfield und die Elektroden wurden daher vom Elektrolyten

komplett durchströmt (Flowthrough-Geometrie) [27]. Dabei wurden sie seitlich über einen fächerförmigen Zufluss angeströmt. Die Zelle wurde in einer aufrechten Stellung betrieben und der Einlass des Elektrolyten war für beide Halbzellen an der unteren, der Auslass an der oberen Seite. So wurden Gasblasen, die in die Zelle eingetragen wurden oder durch Wasserstoffentwicklung bzw. Kohlenstoffkorrosion in ihr entstanden, mit dem Elektrolytstrom wieder aus der Zelle ausgetragen. So konnte eine dauerhafte Verringerung der Kontaktfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode bzw. Membran durch Gasblasen vermieden werden.

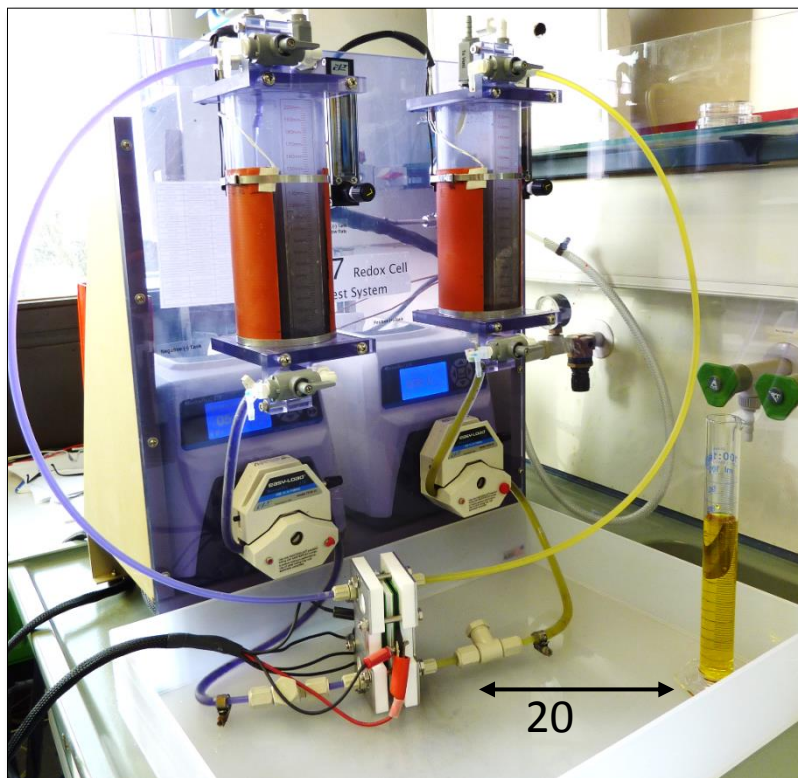


Abbildung 3-1: RFB-Teststand mit zwei Elektrolyt-Tanks, zwei Pumpen und einer Einzelzelle.

Als Membran wurde Nafion 117 von DuPont (USA) oder FAP-450 von Fumatech (D) eingesetzt. Nafion 117 ist eine Kationen-, FAP-450 eine Anionen-Austauschmembran. Der Elektrolyt wurde von GfE (Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH; D) bezogen. Dieser besteht nach Herstellerangaben aus 0,8 M  $\text{VOSO}_4$ , 0,8 M  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0,05 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Damit kann für die Vanadiumionen ein Redoxzustand von +3,5 angenommen werden.

Das Elektrodenmaterial wurde in dieser Arbeit von Freudenberg New Technologies (FNT) im Rahmen des Projekts „Flow3D“ zur Verfügung gestellt. FNT legte dazu aus den stabilisierten PAN-Fasern Vliesstoffe, welche als „Grünvlies“ bezeichnet wurden. Diese

wurden entweder durch FNT karbonisiert oder als Grünvlies zur Verfügung gestellt. Letztere wurden dann am KIT karbonisiert und graphitiert. Alle Elektroden wurden entweder in unbehandeltem Zustand oder nach einer thermischen Oxidation an Luft in der Zelle verbaut. Auf die Vorgehensweise und die Bedingungen wird im Unterkapitel 3.4 eingegangen.

Abbildung 3-2 zeigt den Aufbau einer Einzelzelle. Die Elektroden werden nach Wahl von Rahmen und Dichtung zwischen Bipolarplatte und Membran über zwei Anpressplatten und sechs Schrauben, die mit 3 Nm angezogen wurden, platziert und komprimiert. Die Elektroden sollten hierzu um 20% komprimiert werden, da so einerseits die elektrische Leitfähigkeit erhöht wird und andererseits noch ausreichend Volumen zum Durchströmen der Elektroden vorhanden ist [101]. Dies ist für größere Elektrodenflächen in der Flowthrough-Geometrie ein entscheidender Faktor und soll daher hier im Labormaßstab auf diese Weise berücksichtigt werden [45].



Abbildung 3-2: Aufbau der Einzelzelle. Zu sehen sind die Graphitplatten, Dichtungen, Rahmen für die Elektroden, die Membran und die beiden Elektroden.

### Messmethoden an der Einzelzelle

Die Einzelzelle wurde in dieser Arbeit standardmäßig mittels i-U-Kennlinie, aber auch durch Zyklieren charakterisiert. Beide Methoden sind verbreitet um Zellmaterialien, wie Elektrode, Membran, Bipolarplatte, aber auch Betriebsparameter, wie Durchflussgeschwindigkeit, Temperatur und Zellgeometrie, und deren Einfluss auf die Energieeffizienz der Zelle zu vergleichen. In dieser Arbeit wurde nur das Elektrodenmaterial verändert und die übrigen Parameter konstant gehalten. Der Aufbau wurde bei Raumtemperatur bei 20 °C bis 22 °C betrieben. Die Membranen Nafion 117 und FAP-450 wurden zuvor in

2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für zwei Stunden bei Raumtemperatur eingelegt. Als Durchflussgeschwindigkeit wurden 50 L/min gewählt. Dies ist ein vergleichsweise hoher Durchfluss, wodurch Verarmungseffekte über die Zelle vermindert werden. Die gewählten Materialien und Parameter haben sich während des Projekts als zuverlässig und geeignet herausgestellt. Sie wurden nicht weiter optimiert, da keine Gesamtbetrachtung des Systems das Ziel dieser Arbeit war, sondern eine Optimierung des Elektrodenmaterials und dessen elektrochemischen Verhaltens.

Ein Messdurchgang beinhaltete die Messung der folgenden Größen alle 10 s bzw. deren direkte Berechnung aus den erhaltenen Messwerten:

- der angelegte Strom und die Zellspannung,
- die daraus resultierende aufgenommene und abgegebene Ladungsmenge, Energie und Leistung (nur Zelle, nicht Gesamtsystem),
- die jeweilige Spannung zwischen den Referenzelektroden an Ein- und Auslass der jeweiligen Halbzellen sowie die Spannung zwischen den beiden Referenzelektroden am Einlass (also über die Membran der Einzelzelle hinweg),
- der Hochfrequenzwiderstand (HFR) der Einzelzelle bei 10 kHz mit einer Amplitude von 10 mV,
- die Raumtemperatur.

Zum Zyklieren der Zelle wurden 75 mL Elektrolyt für jede Halbzelle verwendet. Daraus ergibt sich mit der nachfolgenden Gleichung aus der Konzentration des Vanadiums [V<sup>+x</sup>], der Avogadro Konstante  $N_A$  und der Faraday Konstante  $F$  die entsprechende Ladungsmenge des Elektrolytvolumens. In jeder Halbzelle wird dabei das Vanadium jeweils nur um eine Stufe oxidiert bzw. reduziert.

$$Q = [V^{+x}] * N_A * F$$

Für 1 L Elektrolyt von GfE mit einer Vanadiumionen-Konzentration von 1,6 Mol/L ergibt sich daraus eine Ladungsmenge von 42,9 Ah/L. Daraus folgt für die verwendeten 75 mL Elektrolyt eine Ladungsmenge von 3,2 Ah. Zur Vorbereitung wurde der Elektrolyt unter Rühren in den Tanks für 0,5 h mit Stickstoff überspült, um den Sauerstoff, welcher das V<sup>2+</sup> und V<sup>3+</sup> oxidiert, zu verdrängen. Während der Messung wurde der Stickstofffluss auf ein Minimum von ca. 1 mL/min reduziert. Der geringe Fluss ist nötig, da so einerseits ein Überdruck im Tank bestehen bleibt und andererseits der Elektrolyt durch den Stickstofffluss nicht ausgetrocknet wird.

Die Zyklen wurden galvanostatisch bei unterschiedlichen Stromstärken mit viermaliger Wiederholung gefahren. Die Potentialgrenzen für die Zyklen betragen 1,7 V und 0,6 V. Die Stromstärken wurden alle vier Zyklen von 80 mA/cm<sup>2</sup> auf 100 mA/cm<sup>2</sup> und dann auf



120 mA/cm<sup>2</sup> erhöht. Von jedem Zyklus wurden die Coulomb-, die Spannungs- und die Energieeffizienz sowie die absolut entladene Ladungsmenge aufgezeichnet. Der erste Zyklus einer neuen Stromstärke wurde jeweils verworfen, da dieser Zyklus am finalen Ladezustand der vorangegangen und damit kleineren Stromstärke beginnt. Da diese kleiner ist und so ein geringerer Ladezustand erreicht wird, wird bei diesem Zyklus nun eine größere Ladungsmenge in die Zelle geladen als bei den darauffolgenden Zyklen dieser Stromstärke. Nach jedem Halbzyklus wurde das System für 3 min in offener Klemmspannung betrieben, da so über die Halbzellpotentiale der Ladezustand der einzelnen Halbzellen überprüft werden konnte.

### Stromspannungskennlinien

Die i-U-Kennlinien wurden in dieser Arbeit bei SoC 60 erstellt. Dieser SoC wurde gewählt, da, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, die i-U-Kennlinien im Bereich von 30% bis 70% SoC auch bei hohen Stromstärken nicht durch Verarmung beeinflusst werden. Zur Vorbereitung der Messungen wurden 300 mL Elektrolyt (12,9 Ah) galvanostatisch geladen. Der Ladezustand wurde auch über die offene Klemmspannung kontrolliert. Die Kennlinien wurden um diesen Ladezustand herum aufgenommen. Vor einer Messung wurde die Einzelzelle mit 100 mA/cm<sup>2</sup> jeweils für 10 min geladen und anschließend wieder entladen. Dies diente dem Einfahren der Membran. Anschließend wurde die Zelle 3 min in offener Klemmspannung betrieben. Die Messung der i-U-Kennlinie erfolgte galvanostatisch und wurde bei 200 mA/cm<sup>2</sup> begonnen und in 25 mA/cm<sup>2</sup> Schritten bis -200 mA/cm<sup>2</sup> schrittweise gemessen. Abbildung 3-3 zeigt die Entwicklung der Stromstärke, der Spannung und der Ladung über der Zeit während einer solchen Messung. Elektroden, die die maximalen Stromstärken nicht liefern konnten, wurden in einem entsprechend kleineren Intervall untersucht. Jede Stromstärke wurde 30 s gehalten. Im Anschluss wurde über die zugehörigen Messwerte aus den letzten 10 s jeder Stufe gemittelt. Dieses Vorgehen ist nötig, da, wie in Abbildung 3-4 gezeigt, die Einzelzelle nach der Änderung der Stromstärke 15 s benötigt, um wieder eine stabile Spannung von ±0,5 mV zu erreichen. Aufgrund der Tatsache, dass der Elektrolyt im Kreis gepumpt wird, wird dieser zuerst gelad und anschließend wieder entladen. Somit befindet er sich, sollte keine Nebenreaktion stattgefunden haben, am Ende wieder im gleichen Ladezustand wie zu Beginn. Dennoch wird die Nernstspannung zwischenzeitlich erhöht. Die maximale Änderung ist nach der Beendigung des Lade-Asts mit zusätzlichen 0,07 Ah erreicht. Dies entspricht einer Änderung von ungefähr 0,5% des SoC bei der eingesetzten Elektrolytmenge von 300 mL. Daher kann dieser Einfluss hier vernachlässigt werden.

Neben dem Vergleich der  $i$ - $U$ -Kennlinien in Bezug auf Form und Überspannungen wird in dieser Arbeit zudem ein quantitativer Vergleich gezogen. Hierzu wird eine Spannungseffizienz ermittelt, indem die Entlade- durch die Lade-Zellspannung bei jeweils  $100 \text{ mA/cm}^2$  geteilt wird.

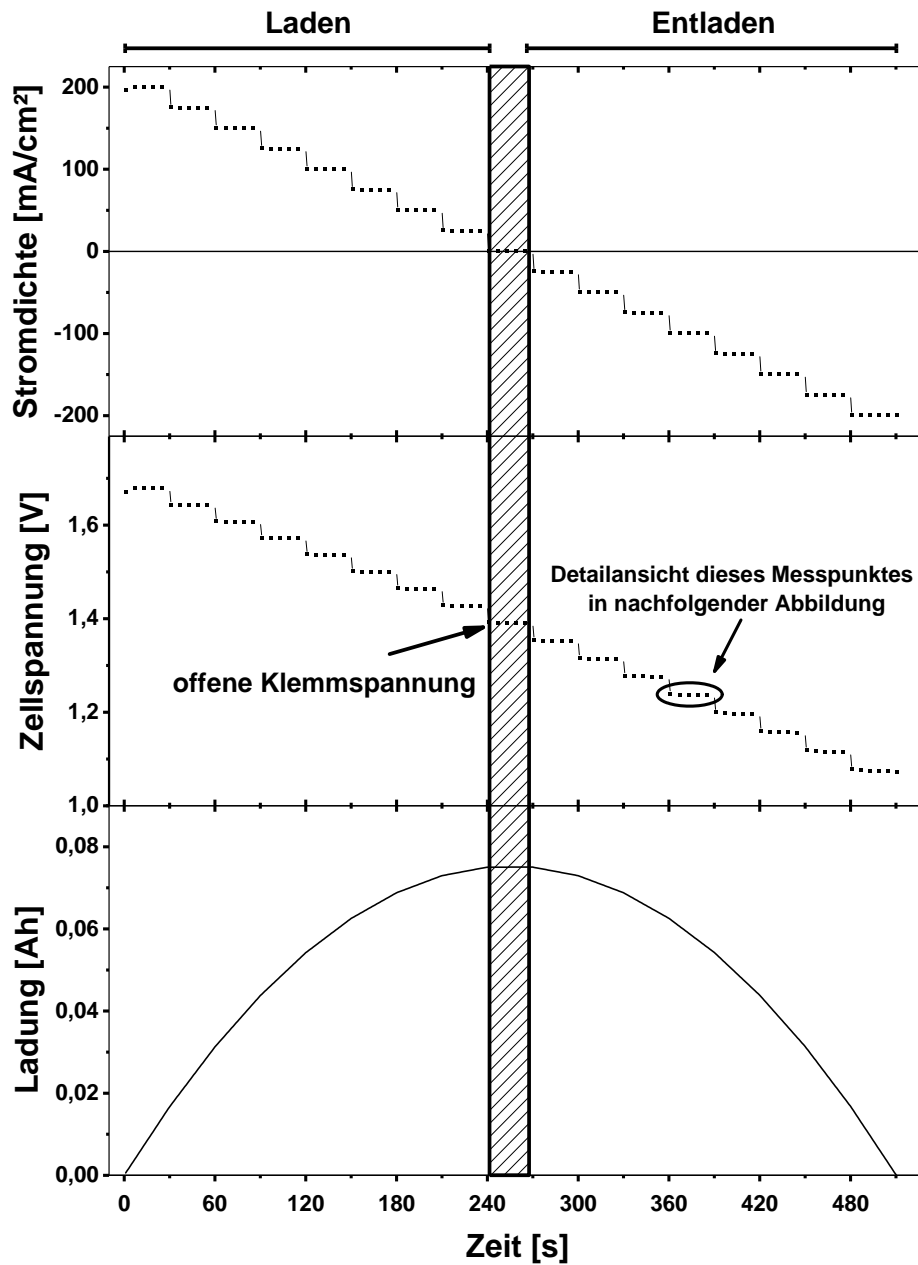


Abbildung 3-3: Verlauf der einzelnen Messgrößen während der Messung einer  $i$ - $U$ -Kennlinie.

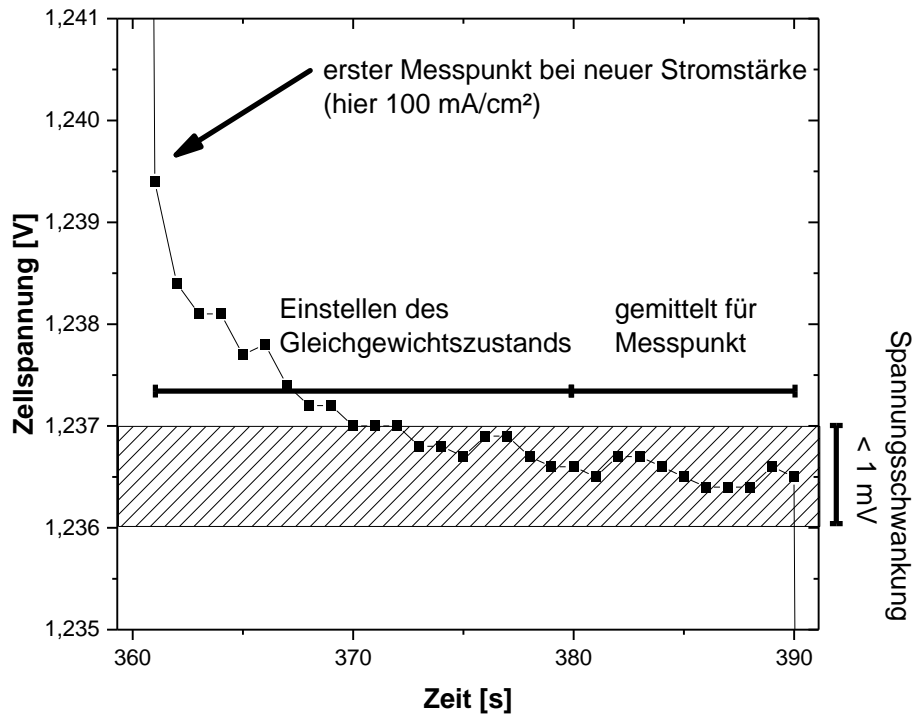


Abbildung 3-4. Detailabbildung des Spannungsverlaufs innerhalb einer Stromstufe während der Messung von  $i$ - $U$ -Kennlinien.

## 3.2 Referenzelektrodenanordnung

Die Halbzellenpotentiale der Einzelzelle wurden über einen Referenzelektrodenaufbau bestimmt. Ein Teil der vorgelegten Arbeit bestand darin, diesen Aufbau zu entwickeln und zu evaluieren. Bei der Konstruktion des Referenzelektrodenaufbaus wird das Konzept der Luggin-Kapillare ausgenutzt und ist mit dem „through-plate“ Konzept aus der Brennstoffzellenforschung [102,103] vergleichbar. Dort wird eine Luggin-Kapillare durch die Stromabnehmerplatte geführt und endet an der jeweiligen Elektrode. Die Kapillare muss mit einem Elektrolyten gefüllt sein, um eine ionische Brücke zwischen Referenzelektrode und Halbzelle herzustellen. Für die VRFB werden diese Voraussetzungen durch den Aufbau der Batterie bereits erfüllt, da der Zu- und Ablaufschlauch der beiden Halbzellen als Luggin-Kapillare verwendet werden kann. In diese wurde jeweils mit einem T-Stück eine Ag/AgCl-Referenzelektrode (Mini reference electrode for 791 von Metrohm; CHE) eingebracht (vgl. Abbildung 3-5). Über den Elektrolyten im Schlauch ist der ionische Kontakt zwischen dieser und der Halbzelle hergestellt. Die Entfernung spielt dabei eine untergeordnete Rolle, da die Luggin-Kapillare selbst stromlos ist und das Potential an ihrem Ende abgegriffen wird. Dennoch werden die Referenzelektroden in einer festen Entfernung (ca. 5 cm) von der Einzelzelle platziert. Dies ist auch für die Verkabelung des Aufbaus von Vorteil. Zu beachten ist dabei, dass der Elektrolyt in den Referenzelektroden (3 M KCl) mit der Zeit von eindringendem Elektrolyten aus dem Schlauch

kontaminiert wird. Dies ist sehr gut an einer Verfärbung desselben zu erkennen. Messungen haben gezeigt, dass die Referenzelektrode auch nach erkennbarer Kontamination stabil bleibt und erst nach etwa 40 h ihr Potential verändert. So kann sicher davon ausgegangen werden, dass diese stabil sind, solange keine Verfärbung zu erkennen ist. Tritt Verfärbung ein, wurde für eine neue Messung der Elektrolyt der Referenzelektroden gewechselt. Anschließend wurde den Referenzelektroden 1 h Zeit gegeben, um sich erneut zu stabilisieren.

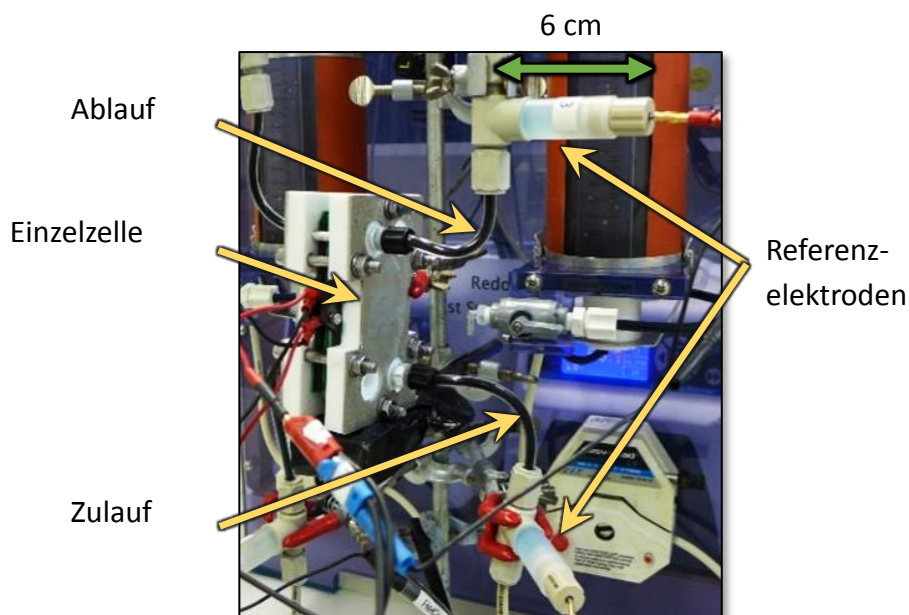


Abbildung 3-5: Referenzelektrodenaufbau mit Referenzelektroden am Zu- und Ablauf der Einzelzelle.

### 3.3 Drei-Elektroden-Anordnung

Die elektrochemische Aktivität der Elektrodenmaterialien wurde in dieser Arbeit mittels zyklischer Voltammetrie und Single-Sweep-Messungen charakterisiert. Dazu wurde ein Drei-Elektroden-Aufbau verwendet, der aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode besteht (siehe Abbildung 3-6). An der Arbeitselektrode laufen die Reaktionen ab, die für die Untersuchungen von Interesse sind. Daher besteht sie aus dem zu untersuchenden Material und einem elektrisch leitenden, aber elektrochemisch möglichst inerten Rückkontakt (hier: Glaskohlenstoff). Die Referenzelektrode dient als Null-Punkt-Potential, auf welches die Potentialdifferenz bezogen wird. Sie ist in der Regel eine Elektrode zweiter Art. Für diese Arbeit wurde eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (Ag/AgCl) in 3 M KCl von Schott (D) verwendet. Unter Standardbedingungen beträgt ihr Potential +207 mV gegen eine Standard-Wasserstoff-Elektrode. In dieser Arbeit sind daher alle angegebenen Potentiale

in Bezug auf das von Ag/AgCl angegeben. Die Gegenelektrode wird benötigt um den Stromfluss an der Arbeitselektrode auszugleichen. Hierzu wurde ein Platinnetz an einem Platindraht eingesetzt. Dieses soll möglichst groß sein, um einen ungehinderten Stromfluss zu gewährleisten. Dadurch werden die elektrochemischen Prozesse an der Arbeitselektrode nicht behindert.

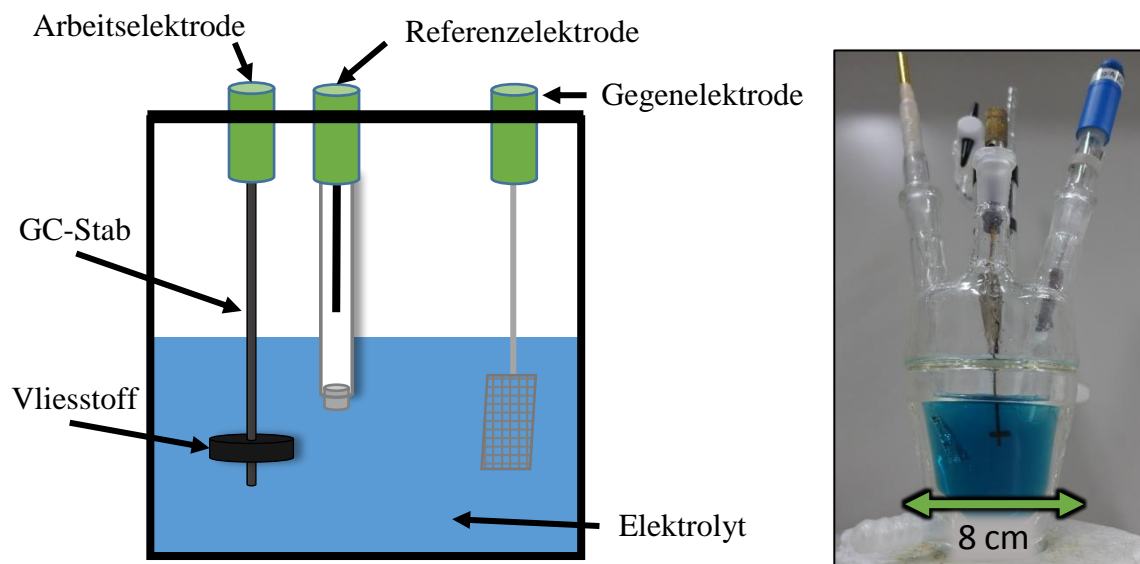


Abbildung 3-6: Links: Schematische Abbildung der Drei-Elektroden-Anordnung; Rechts: Bild des Aufbaus.

Als Elektrolyt wurde 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet. Zur Untersuchung der positiven Halbzellenreaktionen wurde 0,1 M  $\text{VOSO}_4$  hinzu gemischt. Hierzu wurde von Merck KGaA 98%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (geeignet für Stickstoffbestimmung – CAS: 7664-93-9) und  $\text{VOSO}_4$  von Alfa-Aesar (CAS: 123334-20-3; Reinheit 99,9%) bezogen. Für die Messungen der negativen Halbzellenreaktion musste das Vanadium von  $\text{V}^{4+}$  auf  $\text{V}^{3+}$  reduziert werden. Dies ist notwendig, da die Reduktion von  $\text{V}^{4+}$  sehr träge ist und auf Kohlenstoffmaterialien meistens erst im Potentialbereich der  $\text{V}^{3+}$ -Reduktion stattfindet. Sie würde daher die Messung des Redoxpaares  $\text{V}^{3+/2+}$  verfälschen. Der Elektrolyt wurde im Einzelzellenaufbau reduziert (Elektrode: G1500 T500; Membran: Nafion 117). In beide Halbzellentanks wurde Elektrolyt bestehend aus 0,1 M  $\text{VOSO}_4$  und 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllt, der durch die Einzelzelle im Kreis gepumpt und bei 1,6 V potentiostatischer Zellspannung geladen wurde. In den positiven Halbzellentank wurde 5% mehr Elektrolyt gegeben. Das  $\text{V}^{4+}$  wird so auf der einen Seite zu  $\text{V}^{5+}$  oxidiert und auf der anderen zu  $\text{V}^{3+}$  reduziert. Da im positiven Halbzellentank mehr Elektrolyt vorliegt und bei dieser Zellspannung keine Nebenreaktionen zu erwarten sind, kann davon ausgegangen werden, dass beim Erreichen des Abbruchstroms von  $5 \text{ mA/cm}^2$  auf der negativen Seite sämtliches Vanadium zu  $\text{V}^{3+}$  und theoretisch 5% zu  $\text{V}^{2+}$  reduziert worden ist.

Die verwendeten Glasgeräte des Drei-Elektroden-Aufbaus wurden vor der Benutzung gereinigt. Dazu wurden das Glasgefäß, der GC-Stab und das Platinnetz für 2 h in/mit verdünnter HCl eingelegt/gefüllt und anschließend in einer Lösung von  $\text{KMnO}_4$  für 8 h stehen gelassen. Daraufhin wurden sie mit verdünntem  $\text{H}_2\text{O}_2$  von möglichem Braunstein gereinigt und mit MilliQ-Wasser gewaschen. Das Platinnetz der Gegenelektrode wurde anschließend noch in einer Bunsenbrennerflamme gereinigt. Die untersuchten Elektrodenmaterialien wurden aus dem Kohlenstoffvlies mit einem Stanzwerkzeug ausgestanzt. Der Durchmesser betrug dabei 6 mm. Diese Scheibe wurde mittig an das untere Ende des Glaskohlenstoffstabs aufgesteckt, der als Halterung und elektrischer Rückkontakt diente. Der Elektrolyt wurde vor jeder Messreihe für 15 min mit Stickstoff gespült, um so den Sauerstoff aus diesem und dem Volumen oberhalb des Elektrolyten zu entfernen. Dieser hätte ansonsten den  $\text{V}^{3+}$ -Elektrolyten oxidiert.

Als Potentiostat für die Messung wurde ein „Gamry Reference 600“ mit der Betriebssoftware „Framework“ (Version 6.5) und das Softwarepaket „PHE200“ verwendet. Zur Auswertung der Daten wurde „EchemAnalyst“ von Gamry (US) und „OriginPro 2015“ eingesetzt. Vor jeder Messung wurde der interne Widerstand zwischen Referenz- und Arbeitselektrode ermittelt. Dieser Widerstand führt dazu, dass bei Stromfluss das Potential der Arbeitselektrode um diesen ohmschen Verlust verschoben wird (Abbildung 3-7). Zur Kalibrierung wurde die Funktion „Get  $R_u$ “ der Gamry-Software verwendet, die den Realteil der Impedanz bei 30 kHz bestimmt. Dieser interne Widerstand wird vom Potentiostaten während der Messung verwendet, um das Potential an der Arbeitselektrode entsprechend des auftretenden Stromflusses zu korrigieren.

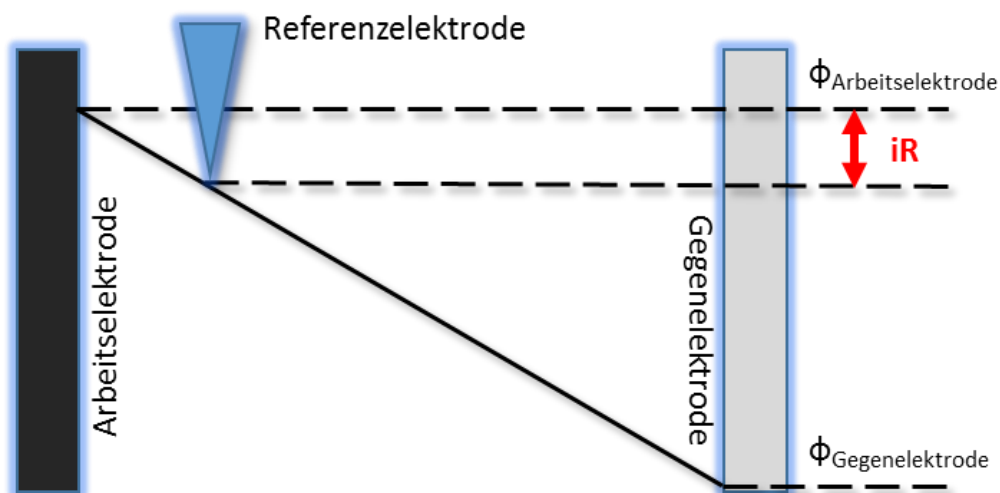


Abbildung 3-7: Potentialverlauf in der Drei-Elektroden-Anordnung. „ $iR$ “ bezeichnet den Betrag des zu korrigierenden Potentials der Arbeitselektrode bei Stromfluss.

Zu Beginn einer jeden Messung wurde der Aufbau für 60 s in offener Klemmspannung (OCV; englisch: open circuit voltage) betrieben und anschließend von diesem Potential ausgehend zyklisiert. Für die zyklische Voltammetrie wurde das Potential mit einer Geschwindigkeit von 5 mV/s zwischen den Umkehrpunkten verändert. Die Umkehrpunkte umfassten für die positive Halbzellenreaktion 0,4 V bis 1,2 V vs. Ag/AgCl und für die negative -0,7 V bis 0,0 V vs. Ag/AgCl. Es wurden vier Zyklen gefahren, wobei immer der dritte zur Auswertung herangezogen wurde.

Die Single-Sweep-Messungen zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung wurden ebenfalls mit 5 mV/s ausgehend vom OCV bis -1,0 V gemessen. Sank der Strom schon vor Erreichen des Abbruchpotentials unter die Stromstärke von -60 mA, wurde die Messung ebenfalls beendet.

Zur Auswertung wurde für beide Messmethoden das Onset-Potential bestimmt. Dazu wurden zwei Methoden herangezogen. Die erste Methode bestand darin, den Schnittpunkt von Basislinie und Tangente im Wendepunkt des Stroms zu bestimmen. Mit der zweiten Methode wurde zuerst ein fester Strom definiert und das jeweilige Potential, bei dem dieser Strom überschritten wurde, als Onset-Potential definiert. Die erste Methode wurde verworfen, da bei den Single-Sweep-Experimenten und bei den Zyklovoltammogrammen der negativen Halbzelle manche Proben keinen Wendepunkt klar zu erkennen gaben. Beim Vergleich der beiden Methoden auf der positiven Halbzelle zeigte sich nur eine relative Verschiebung der Potentialwerte und somit kein qualitativer Unterschied. Die Werte sind im Anhang in Tabelle 12-1 aufgelistet.

Zur Bestimmung des Durchtrittsfaktors  $\alpha$  wurde der Strom logarithmisch über dem Potential aufgetragen und die Steigung  $b$  im linearen Bereich bestimmt.  $R$ ,  $T$  und  $F$  haben die übliche IUPAC Bedeutung;  $z$  wurde gleich 1 gesetzt.

$$\alpha = \frac{RT}{zF} * \frac{1}{b}$$

Die Doppelschichtkapazitätsmessungen erfolgten in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in einem Potentialfenster 0,0 V bis 0,8 V vs. Ag/AgCl mit einer Scangeschwindigkeit von 500 mV/s. Diese hohe Geschwindigkeit wurde gewählt, da die kapazitiven Ströme linear mit dieser ansteigen, die faradayschen Ströme aber nur mit der Wurzel der Scangeschwindigkeit [28]. Charakteristische Deckschichtströme sind in diesem System nicht zu erwarten und nicht gemessen worden. Da in diesem Messbereich auch die Redoxreaktion von Quinon-Hydroquinon liegt (0,3V bis 0,6 V) [64,104], welche als qualitativer Nachweis von elektrochemisch aktiven Sauerstoffoberflächengruppen gilt, wurde die Doppelschichtkapazität (DCL) zwischen 0,0 V und 0,3 V bestimmt. Hierzu wurde jeweils der Strom in diesem Bereich über die Zeit integriert. Diese Ladungsmenge wurde dann durch die Spannungsdifferenz von

0,3 V geteilt und auf die Masse der Probe normiert. Die angegebene DLC entspricht immer dem Mittelwert von positiver und negativer Scanrichtung.

Die ZV-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen wurden in einer Klimakammer (Model 115A, Testequity, US) durchgeführt. Diese Kammer ist für Temperaturen von -73 °C bis +175 °C ausgelegt. Hierzu wurde der Drei-Elektrodenaufbau in die Kammer gestellt und über den Kabeleinlass mit dem außerhalb platzierten Gamry „Reference 600“ verbunden. Die Temperatur wurde von -10 °C auf +50 °C in 10 °C-Schritten erhöht. Zu Beginn wurde das System über 10 h abgekühlt. Nach den jeweils viertelstündigen Messungen wurde die Temperatur erhöht und die nächste Messung zwei Stunden später gestartet.

### ZV an Porocarb®-Pulver

Für die elektrochemischen Messungen des Porocarb®-Pulvers wurde ebenfalls die Drei-Elektroden-Anordnung verwendet. Dabei wurde die Arbeitselektrode durch eine in Teflon gefasste polierte Glaskohlenstoffscheibe ersetzt. 20 mg Porocarb® wurde mit 1,95 mL Aceton und 0,05 mL einer 5%igen Nafionlösung (LIQUION™ von Ion Power GmbH, D) im Ultraschallbad in Suspension gebracht, die allerdings spätestens nach zwei Stunden eine deutliche Sedimentbildung zeigte. 20 µL der Suspension wurden daher unmittelbar nach der Ultraschallbehandlung mit einer Pipette auf die Glaskohlenstoffelektrode gegeben und an Raumluft trocknen gelassen, um die Sedimentbildung als Störfaktor zu verhindern. Die getrockneten Filme waren nicht homogen, sodass sich bereits dadurch eine Streuung in den Ergebnissen der ZV erklären lässt. Als Elektrolyt wurde ebenfalls 0,1 M VOSO<sub>4</sub>, gelöst in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeit lag bei 10 mV/s oder 50 mV/s.



### 3.4 Elektrodenpräparation

---

Von der Firma Freudenberg New Technologies wurden Vliesstoffe aus stabilisierten PAN-Fasern und bereits karbonisierten Fasern (Bezeichnung: FB D) geliefert. Von beiden Fasertypen wurden jeweils eine dickere mit einem Durchmesser von ca. 4,5 mm bei einem Flächengewicht von 288 g/m<sup>2</sup> und eine dünnere mit einem Durchmesser von ca. 1,5 mm bei einem Flächengewicht von 181 g/m<sup>2</sup> zur Verfügung gestellt. Die dünne Variante wurde für die ZV-Messungen verwendet. In Abbildung 3-8 sind diese vier Faserproben zu sehen. Die stabilisierten Fasern erscheinen deutlich schwärzer.

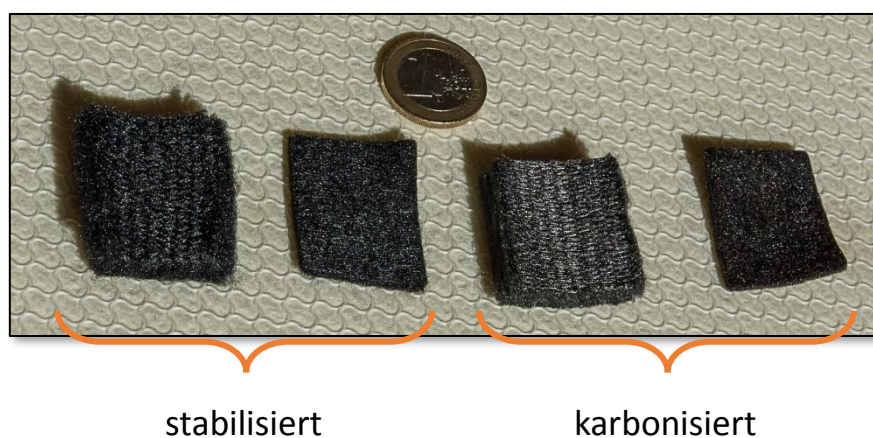


Abbildung 3-8: Elektrodenvlies. Links stabilisiert und rechts karbonisiert. Jeweils links ist die dicke vermaschte Elektrode zu sehen und rechts die verpresste.

#### 3.4.1 Karbonisieren der stabilisierten PAN-Fasern

---

Es wurden Elektroden bei drei unterschiedlichen Temperaturen hergestellt: 1250°C, 1500°C und 2000°C. Dem entsprechend sind die Probenreihen mit G1250, G1500 und G2000 bezeichnet. Die Vliesstoffe aus stabilisierten PAN-Fasern wurden für die G1250 und G1500 Reihen in Korundtieglern (3,5 cm x 9 cm) in einem Rohrofen (Typ: CTF 18/--/300) von Carbolite Ltd. (UK) unter Argon-Atmosphäre karbonisiert und graphitiert. Die Heizrate zur gewählten Endtemperatur betrug dabei 3 K/min. Dabei wurde ein Halteschritt von 1 h bei 800 °C eingelegt und die Endtemperatur (1250 °C, 1500 °C) ebenfalls noch einmal für 1 h gehalten. Der Ofen wurde bis 500 °C mit 3 °C/min und anschließend ohne Steuerung abkühlen gelassen. Die Argon-Atmosphäre wurde zu Beginn durch dreimaliges Evakuieren und Spülen hergestellt und während der Messung mit einem Gasfluss von 3 L/min aufrecht gehalten. Die G2000 Probe wurde in einem Ofen von Thermal Technology (USA) des Typs Astro in einem Graphittiegel graphitiert. Die Heizrate betrug bis 1400 °C 20 °C/min und anschließend 10 °C/min. Der Ofen wurde nach einer Haltezeit

von 1 h abgeschaltet und unkontrolliert abkühlen gelassen. Die graphitierten Proben wurden anschließend mit einer Mischung aus destilliertem Wasser und Ethanol (1:1) gewaschen. Das Ethanol ist aufgrund der Hydrophobizität der Fasern erforderlich.

Anschließend wurden die Vliese in einem Kammerofen (Typ P330) von Nabertherm GmbH (D) für 10 h thermisch an Luft oxidiert. Die volle Fläche des Ofens konnte nicht verwendet werden, da Luftstrom und Hitzeverteilung im Ofen zu inhomogen waren. Dies ließ sich visuell bereits an 10 cm x 10 cm großen Vliesen erkennen, die eine unterschiedliche Grauschattierung zeigten. Daher wurden jeweils nur Vliese mit einer Größe von bis zu 6 cm x 3,5 cm mittig im Ofen auf Korundschiffchen platziert. Als Aufheizrate wurde 10 °C/min gewählt und nach den 10 h Haltezeit bei der entsprechenden Temperatur der Ofen abgeschaltet und selbständig abkühlen gelassen.

### **3.4.2 Graphitieren von Porocarb®**

---

Von der Firma Heraeus wurden zwei Varianten von Porocarb® zur Verfügung gestellt. Zum einen das LD2N 700 und zum anderen das daraus durch Graphitieren entstandene LD2N 2800. In dieser Arbeit wurde aus dem LD2N 700 eine weitere Graphitierungsstufe bei 1500 °C hergestellt. Hierzu wurde das LD2N 700 in einem Korundtiegel in einem Rohrofen (Typ: CTF 18/--/300) von Carbolite Ltd. (UK) unter Argon-Atmosphäre graphitiert. Die Heizrate betrug 3 °C/min und die Haltezeit bei 1500 °C belief sich auf 1 h.

Für die thermische Oxidation des Porocarbs® wurde dieses in einer dünnen Lage in einer Petrischale verteilt. Im Muffelofen wurde es daraufhin nach dem gleichen Temperaturprogramm wie die Vlieselektroden an Luft oxidiert.

### 3.4.3 Herstellung der Kompositelektroden

---

Es wurden Kompositelektroden aus Kohlenstoffvliesen und verschiedenen Kohlenstoffpulvern (Ruß, Porocarb®) mit unterschiedlichen Bindern hergestellt.

#### Polyacrylnitril

Die Viskosität aus Binder, Porocarb® und Lösungsmittel sollte möglichst hoch sein, damit keine Segregation während des Trocknens stattfindet. Dennoch sollte sich die Tinte noch gut homogen im Vlies verteilen lassen. Eine Versuchsreihe von 1 Gew.% bis 10 Gew.% ergab, dass eine 2 Gew.% Lösung aus Polyacrylnitril (PAN; Sigma-Aldrich; CAS: 25014-41-9) in 1-Methyl-Pyrrolidon (NMP; Merck KGaA; CAS: 872-50-4) die höchste noch zu verarbeitende Viskosität besitzt. Hierbei gab die homogene Verteilung den Ausschlag. Das PAN wurde über Nacht auf einem Magnetrührer in das NMP eingerührt. Ebenso in einem weiteren Schritt das Porocarb®. Hierbei wurden 0,23 g in 10 mL PAN/NMP-Lösung (2 Gew.%) gegeben, um so ein 2:1 Verhältnis von Porocarb® zu PAN in der karbonisierten Kompositelektrode zu erreichen. Dabei wird berücksichtigt, dass beim Karbonisieren PAN einen Massenverlust von 50% und das Porocarb® von 10% hat.

Als Elektrodenmaterial wurde G1500 P verwendet. 3 mL der Paste aus PAN/NMP mit und ohne Porocarb® wurden mit einer Pipette in eine Petrischale gegeben und im Größenmaßstab einer Elektrode (3 x 3,5 cm) verteilt. Daraufhin wurde die Vlieselektrode zuerst von der einen Seite für einige Sekunden eingelegt und dann zweimal gewendet, wobei sie dazwischen mit einer kleineren Petrischale dreimal komprimiert wurde. Dadurch konnte eine möglichst homogene Verteilung der Paste in der Elektrode erreicht werden. Im Anschluss wurde die präparierte Elektrode in einem abgezogenen Trockenschrank bei 80 °C für 3 h getrocknet. Um das PAN zu stabilisieren, wurde es unter Luftatmosphäre in einem Kammerofen für 2 h auf 250 °C geheizt. Nach dem Abkühlen wurde es in einem Rohrofen mit 3 °C/min auf 1500 °C unter einem Argon-Gasstrom von 3L/min aufgeheizt. Bei 800 °C wurde ein Halteschritt von 1 h eingelegt. Die Kompositelektrode wurde zum Abschluss bei 500 °C für 10 h in einem Kammerofen unter Luft-Atmosphäre thermisch oxidiert.

### 3.5 Verwendete Analysemethoden

---

Die unterschiedlichen verwendeten Analysemethoden betrachten unterschiedliche Aspekte wie Struktur, chemische Zusammensetzung, deren chemische Bindungen und Morphologie. Darüber hinaus unterscheiden sich die Methoden in ihrem Informationsvolumen. Während bei einer Elementaranalyse und Röntgendiffraktometrie das vollständige Material untersucht wird, sind die Informationstiefen in steigender Reihenfolge von Raman-, Röntgenphotoelektronen- und Röntgenabsorptionsspektroskopie oberflächensensitiver (Abbildung 3-9).

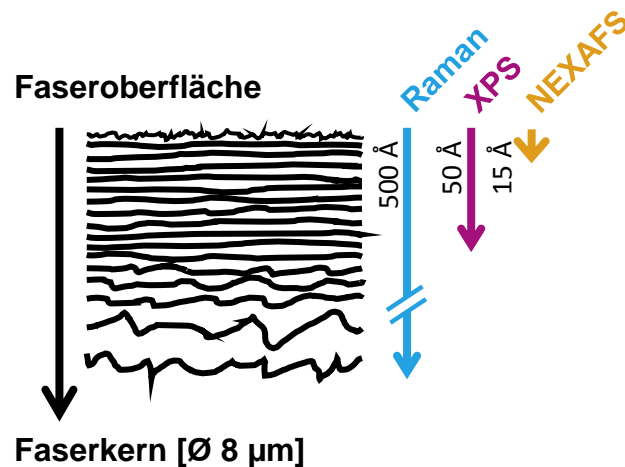


Abbildung 3-9: Informationstiefe von Ramanspektroskopie, XPS und NEXAFS.

#### Ramanspektroskopie

Der Graphitierungsgrad der Proben und ihre Defektdichte wurden mit Ramanspektroskopie untersucht. Hierzu wurde ein LabRam Evolution HR von Horiba (JPN) mit einem Nd:YAG Festkörper-Laser (523 nm, 100 mW) verwendet. Zur Fokussierung des Laserstrahls auf der Probe kam ein 100x Objektiv (N.A.: 0,9) zum Einsatz. Dadurch ergibt sich eine Fokuspunktdurchmesser von ca. 1 µm auf den Fasern. Die Intensität des Lasers wurde mit einem internen Filter auf 10% reduziert, da höhere Intensitäten die Probe aufheizten oder sogar verbrannten. Dies ist zuerst durch eine Veränderung von Position und Form der D- und G-Bande zu erkennen (siehe Abbildung 12-2). Für die Analyse des Ramansignals wurden ein CCD-Detektor (Synapse-i 512 von Horiba), ein 600er Beugungsgitter und eine Strahlengänglänge von 800 m verwendet. Für die Messungen der Fasern wurden diese jeweils dreimal für 30 s gemessen.

Die Ramanspektren wurden nach der Messung mit dem gerätspezifischen „Intensity Correction Signal“ korrigiert. Anschließend wurden die Messdaten durch eine lineare Basislinie korrigiert, um die Verkipfung des Spektrums zwecks Auswertung zu reduzieren. Zuletzt wurde das Spektrum zur einheitlichen Darstellung an der höchsten Intensität auf 1 normiert. Der Bereich der D- und G-Bande wurde anschließend mit den in Tabelle 3-1 aufgelisteten fünf Peaks angepasst [105]. In Abbildung 3-10 sind diese Peaks in einem Ramanspektrum eingezeichnet. Als Peakformen wurden Lorentz- und Gaußfunktionen wie in der Tabelle vermerkt für die einzelnen Peaks verwendet und die Positionen der Peaks konnten sich in einem Intervall von  $15 \text{ cm}^{-1}$  verschieben. Die daraus ermittelten Peakpositionen wurden für die restlichen Proben der Reihe verwendet. Zur Auswertung wurde der relative Peakflächenanteil der einzelnen Peaks an der Gesamtfläche der fünf Peaks bestimmt.

Da die Proben nicht vollständig homogen waren, wurden sie an mindestens vier unterschiedlichen Fasern vermessen. Die Ergebnisse der Fits wurden nach der Analyse gemittelt und ihre Streuung angegeben. Die Inhomogenität des Porocarbs® war so groß, dass die Messungen in einer  $11 \times 11$  Matrix vorgenommen wurden.

Tabelle 3-1: Erste Ordnung der Ramanbanden von graphitischen Materialien.[105,106]

<b>Bande</b>	<b>Ramanshift [cm<sup>-1</sup>]</b>		<b>Profilmfunktion des Fits</b>
G	~ 1590	Ideales graphitisches Gitter [107]	G
D <sub>1</sub> (D)	~ 1350	Gestörtes graphitisches Gitter (Kanten, Versetzungen) [107]	L
D <sub>2</sub> (D')	~ 1620	Gestörtes graphitisches Gitter (Oberfläche) [108]	G
D <sub>3</sub>	~ 1520	Amorpher Kohlenstoff [108]	G
D <sub>4</sub>	~ 1200	Gestörtes graphitisches Gitter (Polyene, ionische Verunreinigungen) [108]	G

G: Gauß, L: Lorentz

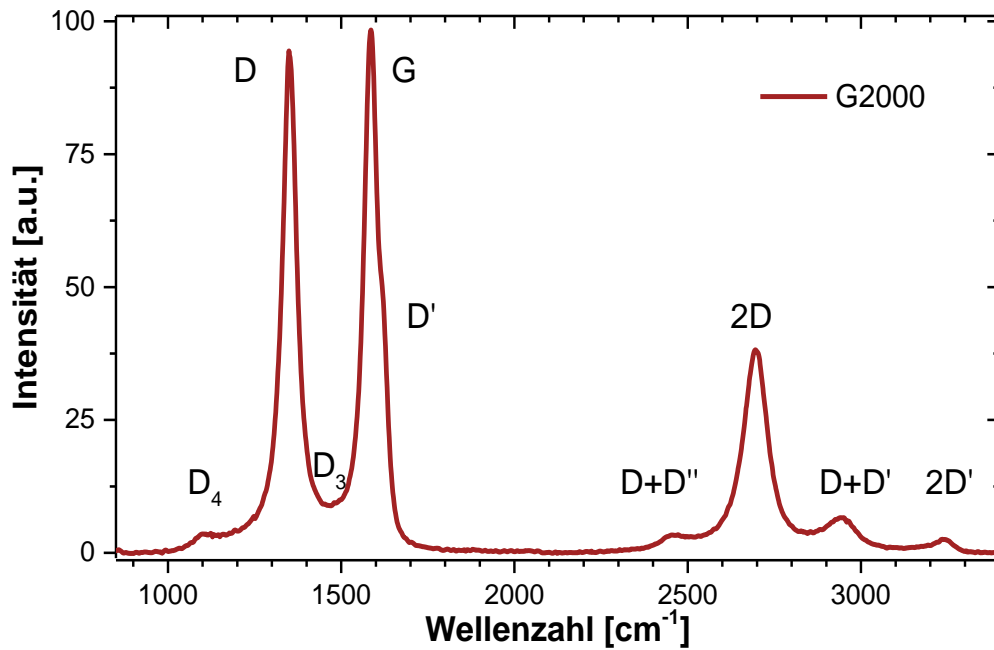


Abbildung 3-10: Vollständiges Ramanspektrum von G2000 P. Die charakteristischen Peaks sind benannt.[106]

## NEXAFS

Die NEXAFS-Messungen (engl. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure) an der K-Kante des Kohlenstoffs wurden an der HESGM Beamline am BESSY II (Helmholtz Zentrum Berlin) [109]. zusammen mit J. Melke und A. Nefedov durchgeführt. Die Ober- und Unterseiten der Vlieselektroden wurden auseinandergesogen, sodass die Fasern der Elektrodenmitte freilagen. Diese freigelegten Fasern wurden nun untersucht, indem die Proben in einen Molybdän-Probenhalter geklemmt wurden. Überstehende Fasern wurden flachgedrückt. Die Messung erfolgte mit einem linear polarisierten Strahl unter einem Einstrahlwinkel von  $55^\circ$  und einer Ausdehnung von  $1,2 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ . Die Spektren wurden von 270 eV bis 330 eV mit einer Energieauflösung von 0,3 eV je viermal pro Probe gemessen. Dabei wurde am Detektor eine Gegenspannung angelegt und im „partial electron yield mode“ gemessen. Die Messdaten wurden korrigiert, indem sie durch das Spektrum eines frisch gesputterten Au-Wafers geteilt wurden. Dadurch konnten die Messungen um die Energieabhängigkeit des Strahls und die Kohlenstoffkontaminationen auf der Beamline-Optik korrigiert werden [110,111]. Die Messung wurde anschließend auf einen Kantenhub von 1 normiert.

## Röntgendiffraktometrie und Paarverteilungs-Analyse

Die Proben wurden am PETRA III an der Beamline P02.1 von M. Yavuz gemessen. Da die Daten auch mit der Paarverteilungs-Analyse (PDF-Analyse) untersucht werden sollten, wurde der Detektor näher an der Probe platziert, um ein höhere Auflösung zu erhalten ( $Q_{\max} = 23 \text{ \AA}^{-1}$ ). Die verwendete Wellenlänge der Synchrotronstrahlung betrug  $0,2076 \text{ \AA}$ . Als Hintergrund wurde Luft gemessen. Dieses Hintergrundspektrum wurde von denen der gemessenen Proben subtrahiert und dieses dann noch korrigiert und normiert. Für die PDF-Analyse wurden die Beugungsmuster Fourier-transformiert und mit der Software „PDFgetX3“ (Open Source; Brookhaven National Laboratory) ausgewertet [112]. Die berechnete PDF von Graphit wurde mit „PDFgui“ erstellt.

## Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

XPS-Charakterisierungen an den Vlieselektroden wurden von M. Bruns mit einem K-Alpha XPS-Spektrometer (ThermoFisher Scientific, East Grinstead, UK) durchgeführt. Zur Anregung wurde mikrofokussierte, monochromatisierte  $\text{AlK}\alpha$ -Röntgenstrahlung benutzt ( $30\text{-}400 \text{ \mu m}$  Anregungsfleckdurchmesser). Zur Neutralisation von Oberflächenaufladungen wurde das K-Alpha Ladungskompensationsystem unter Verwendung niedrig-energetischer Argonionen und Elektronen eingesetzt. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit der Thermo Advantage Software durchgeführt [113], die Peakanpassung erfolgte dabei mit einer oder mehreren Voigt-Funktionen. Zur Quantifizierung werden die Transmissionsfunktion des Analysators, die mittleren freien Weglängen [114] der Photoelektronen sowie die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield berücksichtigt [115]. Alle Spektren wurden auf die  $\text{Au } 4f_{7/2} = 84,0 \text{ eV}$  Gold-Photoelektronenlinie bzw. auf die  $\text{C } 1s = 285,0 \text{ eV}$  Photoelektronenlinie von Kontaminationskohlenstoff referenziert. Die Energieskala wurde über die bekannten Photoelektronenlinien von metallischem Gold, Silber und Kupfer kalibriert. Die Energieauflösung bei einer Durchlassenergie von  $50 \text{ eV}$  ist  $<1,0 \text{ eV}$  Halbwertsbreite der  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  Line. Die experimentelle Unsicherheit beträgt  $\pm 0,2 \text{ eV}$ . Die Ober- und Unterseite der Vlieselektroden wurde auseinandergezogen, sodass die Fasern aus der Elektrodenmitte freilagen. Diese freigelegten Fasern wurden nun untersucht, indem die Proben auf einen Probenhalter geklemmt wurden.

## Elementaranalyse

Die chemische Elementaranalyse (EA) wurde durch das Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) in der Abteilung Chemische Analytik durchgeführt. Für die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurde das CS600, für Sauerstoff und Stickstoff das TC600 von LECO Corporation (US) verwendet. Für eine verlässliche Statistik wurden Drei- bis Sechsfachbestimmungen der Proben durchgeführt.

## Thermogravimetrische Analyse

Die Messungen wurden an einer Jupiter STA 449 C von Netzsch (D) durchgeführt auf einem TG-Halter aus Korund. Der Abgasstrom wurde mit einem Tensor 27 von Bruker (D) über eine TG-FTIR Kopplung (Bruker) analysiert. Für die TGA-Experimente und die Auswertung wurde die zugehörige Softwareanwendung „Proteus“ (Version 6.0) von Netzsch verwendet. Eine Leermessung des leeren Korund-Tiegels wurde vorgenommen, um die Probenmessungen anschließend zu korrigieren. Alle Proben wurden zuvor in einem Trockenschrank bei 80 °C unter Luft für 10 h getrocknet. Die genauen Messparameter sind an der jeweiligen Stelle in der Arbeit beschrieben. Die FTIR Messungen wurden über die zugehörige „Opus“-Software (Version 7.2.139.1294) von Bruker ausgelesen und ausgewertet.

## Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden von L. Pfaffmann angefertigt. Hierzu wurde ein FE-SEM MERLIN von Zeiss GmbH (D) verwendet. Die Proben wurden mit Kohlenstoffklebepads auf den Probenhaltern befestigt. Da die Proben elektrisch sehr gut leitfähig sind, wurde keine weitere Oberflächenbehandlung (Au-Sputtern) oder zusätzliche elektrische Kontaktierung angebracht.

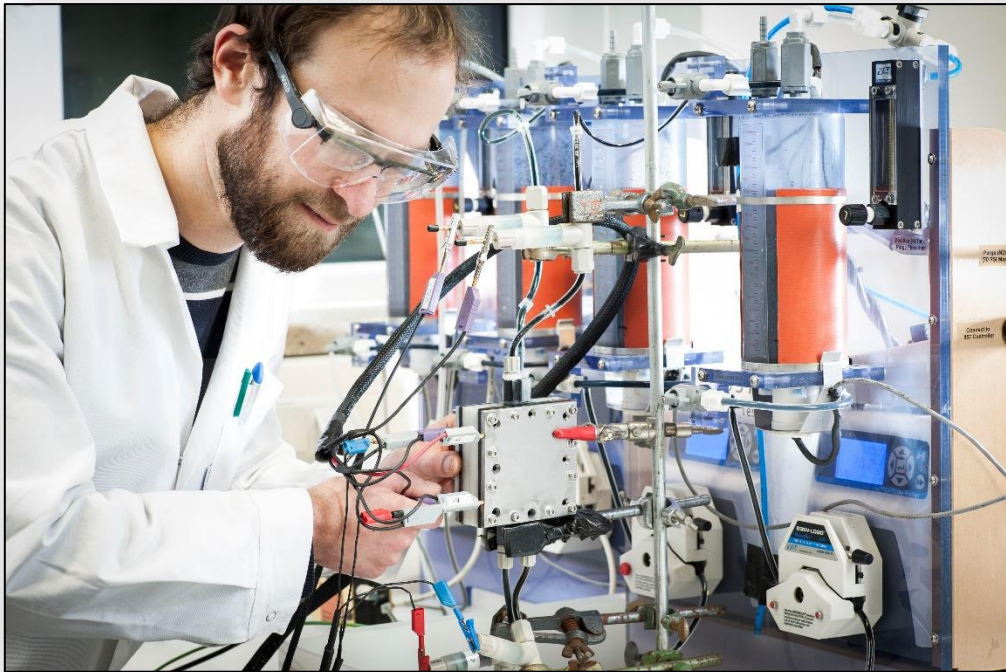
## He-Dichte Bestimmung

Die Dichte der Proben wurde im Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) durch M. Offermann bestimmt. Hierzu wurde ein Pycnomatic-ATC (He-Pyknometer) von Thermo Fisher Scientific Inc. (US) verwendet. Die Proben wurden vor der Messung für 24 h bei 110 °C ausgeheizt und dann jeweils vier Messungen durchgeführt.

## Oberflächenbestimmung durch Stickstoffadsorption (BET)

Die Oberflächenbestimmung der Proben durch Stickstoffadsorption erfolgte am Institut für Angewandte Materialien - Keramische Werkstoffe und Technologien (IAM-KWT) durch M. Offermann. Dazu wurde der Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer von der Firma Micromeritics Instrument Corporation (US) verwendet. Für die Messung wurden elf Adsorptionsmesspunkte bis zu einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,5$  aufgenommen. Die BET-Oberfläche wurde im Bereich des Relativdrucks von 0,1 bis 0,25 bestimmt.





---

## 4 Bestimmung der Reaktionsüberspannungsverluste der Halbzellenreaktionen

---

Für ein Verständnis der Verlustmechanismen in einer VRFB müssen die jeweiligen Reaktionsüberspannungen der beiden Halbzellenreaktionen sowie die ohmschen und Transportverluste in der Einzelzelle qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Zum einen separat für jede Halbzellenreaktion in einer Drei-Elektroden-Anordnung und zum anderen in der Einzelzelle selbst. Für letzteres müssen neben der Zellspannung auch die Halbzellenpotentiale bestimmt werden.

### 4.1 Zyklische Voltammetrie

---

Die zyklische Voltammetrie ist eine weit verbreitete und aussagekräftige Methode, um die elektrochemische Aktivität von Elektrodenmaterialien zu charakterisieren. Dabei sind die Messungen und die daraus gewonnenen Aussagen am genauesten, wenn die Elektrodenoberflächen vollständig eben sind [28]. Rauigkeit oder offene Porosität führen dazu, dass das Messsignal durch undefinierte Diffusionspfade und -fronten verzerrt wird [37,38] und somit die elektrochemischen Kenngrößen Reaktionsgeschwindigkeit, Austauschstromdichte oder Durchtrittsfaktor nicht exakt bestimmt werden können. Dabei zeigt sich, dass die Diffusion die Peakform und Position in der ZV verzerrt und somit aus Lage und Amplitude nur schwer vergleichbare Informationen gewonnen werden können. Auch stellt es eine Herausforderung dar, den Elektrodenvliesstoff in einer geeigneten Weise elektrisch zu kontaktieren und beide Halbzellenreaktionen davon unbeeinflusst zu untersuchen. Ein Bewusstsein für diese Schwierigkeiten ist inzwischen vermehrt im Bereich der VRFB gewachsen und die dort verwendeten porösen Elektrodenvliesstoffe werden nicht vorbehaltlos charakterisiert. In dieser Arbeit wurde daher zuerst ein Aufbau für die ZV Messungen an Vliesstoff erarbeitet. Dabei stellte sich ein Glaskohlenstoffstab (HTW, D) mit 1 mm Durchmesser und 4 cm Länge als sehr gut geeignet heraus. Die Oberfläche parallel zur Längsachse des Stabs wurde bereits vom Hersteller poliert. Die Schnittfläche des Stabs, die nicht poliert war, wurde mit Nagellack bestrichen und so von den Messungen ausgeschlossen (vgl. Abbildung 4-1). Von dem zu untersuchenden Elektrodenmaterial wurde ein kreisrundes Stück mit 6 mm Durchmesser ausgestanzt und oberhalb des Nagellacks mittig auf den Stab gesteckt. Der Stab wurde über eine Klemme kontaktiert und

tauchte ca. 1 cm in den Elektrolyten ein. Ein Platindraht wäre zum Kontaktieren der Probe sehr praktisch, da er eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit besitzt und chemisch inert ist, doch lässt sich damit nur die positive Halbzellenreaktion untersuchen [116]. Die Negative liegt mit  $-0,5\text{ V vs. Ag/AgCl}$  deutlich unterhalb der Wasserstoffentwicklung (HER) auf Platin ( $-0,21\text{ V}$ ). Der Glaskohlenstoffstab (GC-Stab) stellte sich als eine sehr gut reproduzierbare Alternative heraus, die auch die Untersuchung an der negativen Halbzellenreaktion ermöglicht, da die HER auf polierten GC-Oberflächen erst bei Potentialen unterhalb von  $-0,5\text{ V vs. Ag/AgCl}$  auftritt. Fink et al. zeigt in einer Anfang 2016 veröffentlichten Arbeit, dass für einen solchen Aufbau auch deutlich kostengünstigere Bleistiftminen geeignet sind [117].

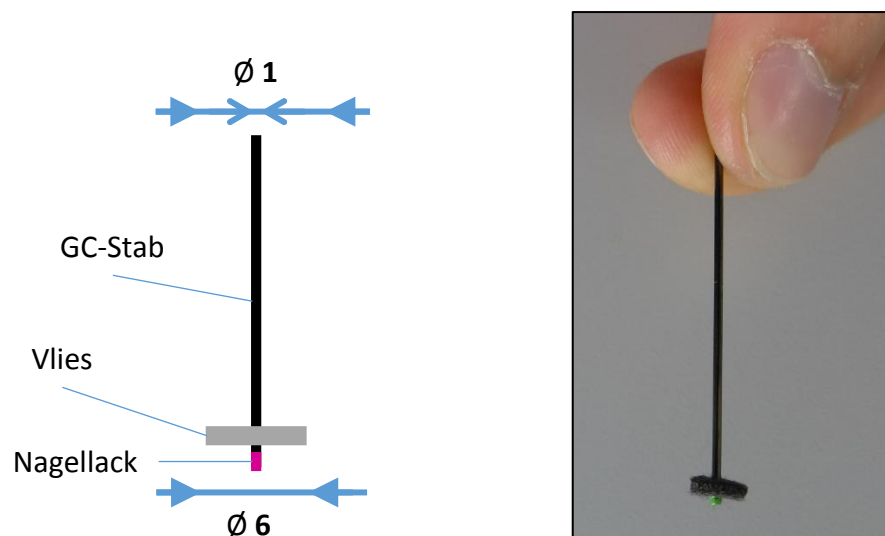


Abbildung 4-1: Schematische Zeichnung und Foto der Elektrodenhalterung für die Drei-Elektroden-Anordnung.

Die Oberfläche des GC-Stabs, welche in Kontakt mit dem Elektrolyten kommt, ist im Vergleich zu der eines unbehandelten Vliesstoffes (Gewicht:  $\sim 5\text{ mg}$ , BET-Oberfläche:  $0,4\text{ m}^2/\text{g}$ ) um ein über 60faches kleiner. Hier sei angemerkt, dass ein thermisch oxidiertes Kohlenfaservliesstoff, wie er in dieser Arbeit verwendet wird, in der Regel eine mindestens 10fach größere BET-Oberfläche besitzt als ein unbehandelter. In Abbildung 4-2 sind die Zyklovoltammogramme des Stabs mit und ohne Elektrodenvlies in  $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$  im Potentialfenster der negativen und positiven Halbzellenreaktion gezeigt. Der Stromverlauf der beiden Messungen im Potentialfenster der positiven Halbzelle zeigt die Deckschichtdiagramme der beiden Proben, wobei das des Vliesstoffes deutlich größere Ströme zeigt. Oberhalb von  $1,0\text{ V vs. Ag/AgCl}$  ist ein oxidativer Strom zu beobachten, der dem Beginn der Kohlenstoffkorrosion zuzuordnen ist. Höhere Potentiale sind bei diesen Messungen zu vermeiden, da die Kohlenstoffkorrosion zur Oxidation der Oberflächen sowohl der Fasern des Vliesstoffes als auch des GC-Stabs führt. Im ersten Schritt hat dies eine Veränderung

der Menge an Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche zur Folge, was für die elektrochemische Aktivität von Bedeutung sein kann [51]. Im zweiten Schritt kommt es zu einer Aufrauung der Oberfläche. Im Potentialfenster der negativen Halbzellenreaktion wird der Stromverlauf durch die reduktiven Ströme am unteren Ende des Fensters dominiert, welche durch die Wasserstoffentwicklung (HER) hervorgerufen werden. Der Wasserstoff belegt dabei die Oberflächen sowohl in adsorbierter Form als auch in Form von Gasblasen. Außerdem kann es zur Interkalation von Elektrolytbestandteilen in die graphitische Struktur des GC-Stabs oder der Kohlenstofffasern und schließlich zur Exfoliation kommen, wodurch Graphitschichten vom Material abgelöst werden [26]. Dies führt zu einer geringeren Beständigkeit der Elektrode und ist daher unbedingt im Betrieb der Batterie zu vermeiden [49]. Auch ist die HER eine unerwünschte Nebenreaktion in der VRFB, da sie zu Ladungsverlust in der negativen Halbzelle führt. Die HER wird in dieser Arbeit in Kapitel 5.3 genauer betrachtet.

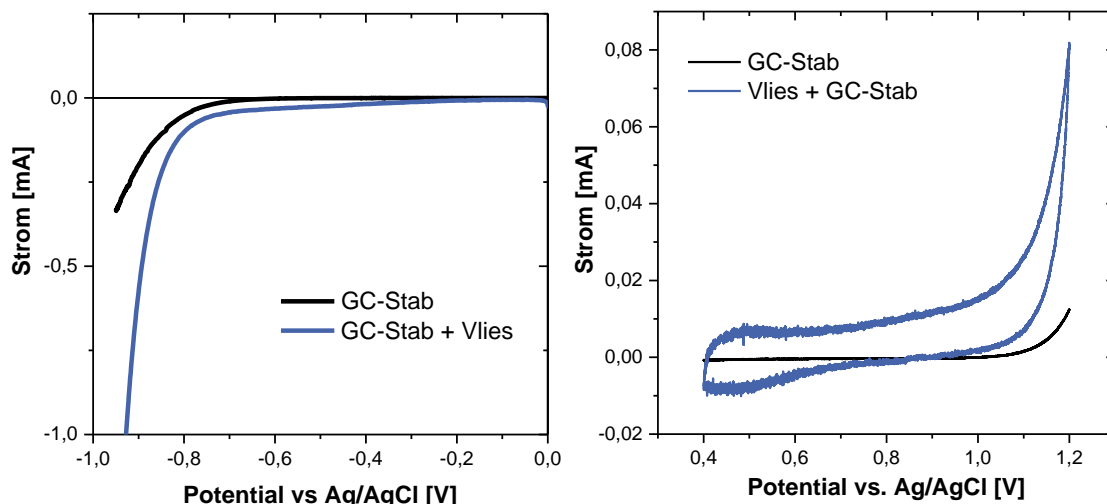


Abbildung 4-2: Zykelvoltammogramme der GC-Arbeits Elektrode und einer Vlieselektrode in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Geschwindigkeit 5 mV/s. Links: im Potentialfenster der negativen Halbzellenreaktion; rechts: im Potentialfenster der positiven Halbzellenreaktion.

Die vier verschiedenen Oxidationsstufen des Vanadiums, welche in der VRFB von Bedeutung sind ( $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ), lassen sich in einer Lösung von 0,1 M  $\text{VO}_2$  in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gut beobachten (vgl. Abbildung 4-3). Die Geschwindigkeit wurde mit 1 mV/s langsam gewählt, da die Redoxreaktion von  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  sehr träge ist und jeweils erst kurz vor der entsprechend weiteren Reduktion zu  $\text{V}^{2+}$  oder Oxidation zu  $\text{V}^{5+}$  zu beobachten ist. Aus diesem Grund wurde das  $\text{V}^{4+}$  für die Untersuchung der negativen Halbzelle zuvor zu  $\text{V}^{3+}$ , wie in Kapitel 3.3 beschrieben, reduziert, damit diese träge Reaktion nicht die Messungen beeinflusst. Während die Peaks der  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ -Redoxreaktion nahezu deckungsgleich sind und somit eine quasireversible Redoxreaktion vorliegt, ist bei  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  ein deutliches Missverhältnis zu

Seiten der Reduktion zu beobachten. Auch liegt ein sehr hoher Grenzstrom am unteren Ende des Spannungsfensters vor. Beides ist auf die HER zurückzuführen, die einen irreversiblen Reduktionsstrom erzeugt.

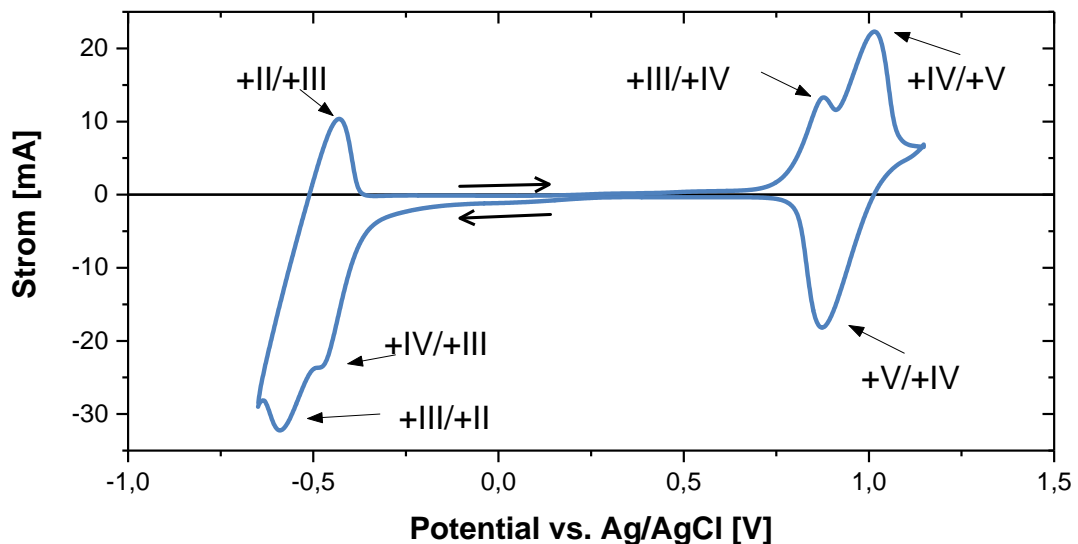


Abbildung 4-3: Zyklovoltammogramm eines thermisch oxidierten Elektrodenvlieses in 0,1 M  $\text{VOSO}_4$  und 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Geschwindigkeit 1 mV/s.

Die für die jeweiligen Halbzellenredoxpaare separaten Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 4-4 zu sehen. Hierzu wurde eine thermisch oxidierte Probe (G1500 T500) verwendet. Die Messungen wurden in einem Elektrolyten, bestehend aus 0,1 M  $\text{VOSO}_4$  in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durchgeführt. Für die negative Halbzelle wurde dazu das  $\text{V}^{4+}$ , wie in Kapitel 3.3 beschrieben, auf  $\text{V}^{3+}$  reduziert. Die Scangeschwindigkeit betrug 5 mV/s. Zusätzlich wurde ebenfalls nur der GC-Stab vermessen, um dessen Einfluss zu bestimmen. Am Messergebnis ist zu erkennen, dass in beiden Halbzellen eine deutliche elektrochemische Aktivität der Vlieselektrode besteht. Wird allein mit dem GC-Stab gemessen, zeigt sich hingegen ein um eine Größenordnung geringerer Strom in beiden Halbzellen. Somit ist kein Einfluss des GC-Stabs auf die Messungen der Elektrodenvliese zu berücksichtigen.

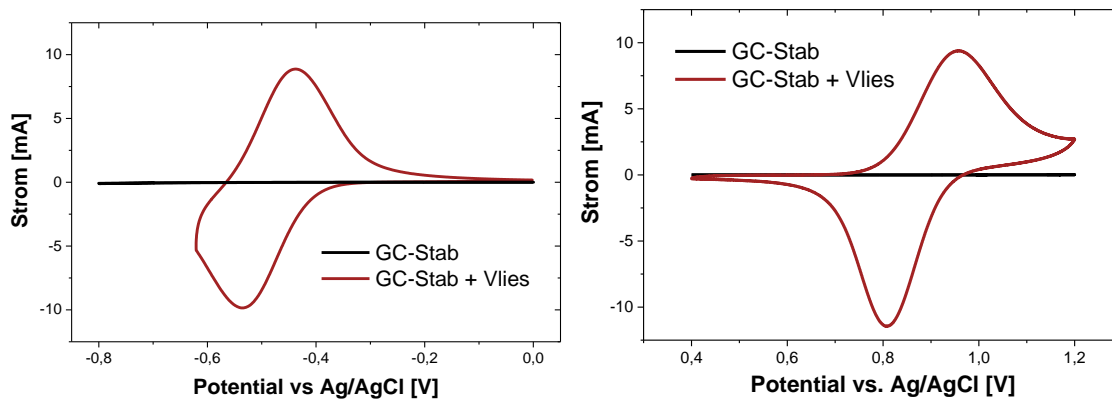


Abbildung 4-4: Zyklovoltammogramme der GC-Arbeits Elektrode und einer Vlieselektrode in 0,1 M  $VOSO_4$  und 2 M  $H_2SO_4$ .

Wie bereits beschrieben sind die Peaklagen und damit auch die Peakseparation der Redoxströme durch die Diffusionslimitierung nicht wie in der Standardliteratur der zyklischen Voltammetrie beschrieben auswertbar. Daher wurde das Onsetpotential des  $V^{4+}$ -Oxidationspeaks und des  $V^{3+}$ -Reduktionspeak in den entsprechenden Messungen bestimmt, da diese beiden Reaktionen der Ladereaktion in der VRFB entsprechen. Hierzu wurde ein Schwellwert für den jeweiligen Oxidations- oder Reduktionsstrom definiert, bei dessen Übersteigen das Potential als das Onsetpotential der entsprechenden Reaktion definiert wurde.

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode, wurden die Messungen in der positiven Halbzelle mit demselben Material an vier verschiedenen ausgestanzten Proben derselben Charge durchgeführt. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Vlies zuvor homogen thermisch oxidiert wurde. Dies kann erreicht werden, indem nur ein 3 cm x 3,5 cm großes Vliesstück im Kammerofen oxidiert wird, welches anschließend ein homogenes optisches Erscheinende und eine homogene Benetzbarkeit mit Wasser aufweist.

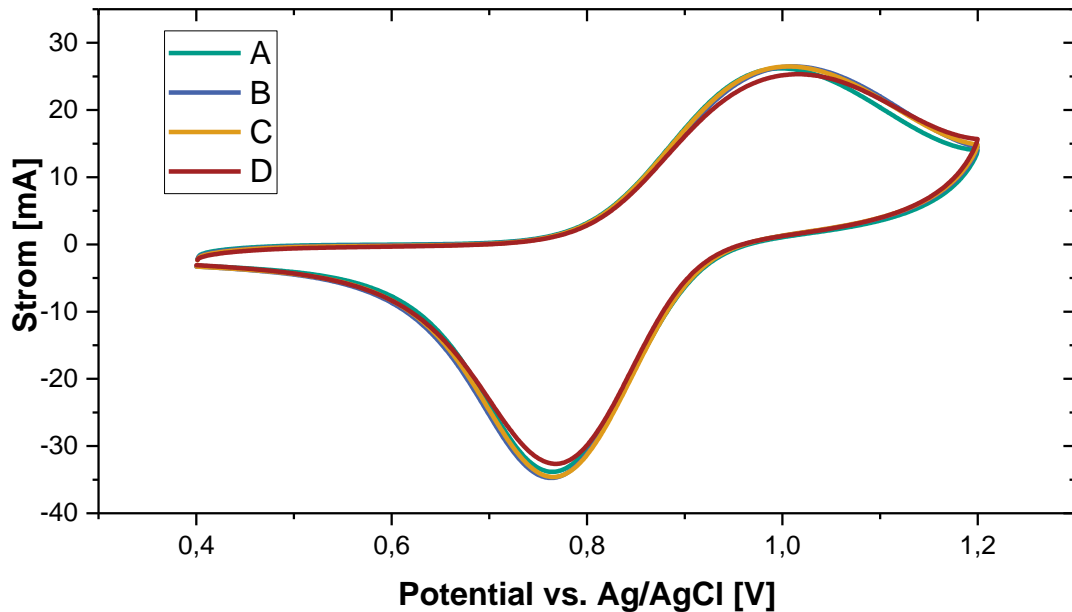


Abbildung 4-5: Reproduzierbarkeitsmessung der zyklischen Voltammetrie. Geschwindigkeit 10 mV/s.

Es wurde  $0,1 \text{ VOSO}_4$  in  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt für die ZV im Bereich der positiven Halbzellenreaktion verwendet. Die Scangeschwindigkeit lag bei  $10 \text{ mV/s}$ . Die Zyklovoltammogramme von vier identischen Proben sind in Abbildung 4-5 dargestellt. Der Schwellwert für das Onsetpotential wurde auf  $1 \text{ mA}$  festgelegt. Die Onsetpotentiale der vier Messungen wurden zu  $755 \text{ mV}$ ,  $758 \text{ mV}$ ,  $759 \text{ mV}$  und  $761 \text{ mV}$  bestimmt. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von  $758 \text{ mV}$  bei einer mittleren Abweichung von  $\pm 2 \text{ mV}$ . Die Messungen wurden direkt nacheinander durchgeführt und somit bei nahezu gleicher Raumtemperatur. Daher ist festzuhalten, dass der Messaufbau eine entsprechende Unsicherheit birgt, welche sich nicht durch die ohmschen Korrekturen der Messergebnisse ergibt, da diese für jede Probe separat gemessen wurden. Das Aufstecken des Elektrodenvlieses und das Positionieren der Arbeitselektrode stellt allerdings eine mögliche Quelle dieser Schwankung im Hinblick auf den Messaufbau dar. Darüber hinaus sollte bedacht werden, dass die thermisch oxidierte Elektrode eine geringe Inhomogenität in ihrer Oberflächenoxidation sowie ebenfalls herstellungsbedingt bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit besitzen kann.

Darüber hinaus ist zu bedenken, dass diese Abweichung im Bereich der Schwankung des Referenzelektrodenpotentials durch Änderungen der Raumtemperaturen zwischen  $19 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt [28]. Diese liegt ebenfalls bei  $4 \text{ mV}$ . Die Unterschiede der Onsetpotentiale der in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigen sich dennoch in deutlich größeren Beträgen und somit wurde von einer weiteren Optimierung des Messaufbaus und damit einhergehend einer Verringerung der Messunsicherheit abgesehen.

## 4.2 Einzelzelle mit Referenzelektroden

Die verschiedenen Spannungsverluste in der Einzelzelle einer VRFB müssen differenziert gemessen werden, um so die Eignung der entsprechenden Zellkomponenten, hier der Elektroden, bewerten zu können. Hierzu ist es nötig neben der Zellspannung auch die Halbzellenpotentiale während eines angelegten Stroms zu messen. Diese lassen sich über Referenzelektroden messen, welche in die Schläuche für den Zu- und Ablauf des Elektrolyten zur Einzelzelle eingesetzt wurden und diese Elektrolytbrücke als Luggin-Kapillare nutzen. Da der Elektrolyt durch die Graphitplatte strömt, bevor er die Vlieselektrode erreicht, wurde dieser Durchlass mit Nagellack elektronisch isoliert. Dadurch wurde sichergestellt, dass nicht das Potential der Graphitplatte gemessen wurde. In Abbildung 4-6 ist der Messaufbau schematisch dargestellt.

Im Folgenden wird sowohl auf die Funktionsweise des Messaufbaus als auch die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse anhand der erhaltenen  $i$ - $U$ -Kennlinien eingegangen. Dabei wurde jeweils vier Mal dasselbe Material untersucht. Im Anschluss werden die  $i$ - $U$ -Kennlinien von einem unbehandelten und einem thermisch oxidierten Elektrodenmaterial bei verschiedenen Ladezuständen vorgestellt und die erzielten Ergebnisse diskutiert in Bezug auf die Auswirkung der thermischen Oxidation. Abschließend werden die Halbzellenpotentialverläufe während des Zyklierens der Einzelzelle gezeigt.

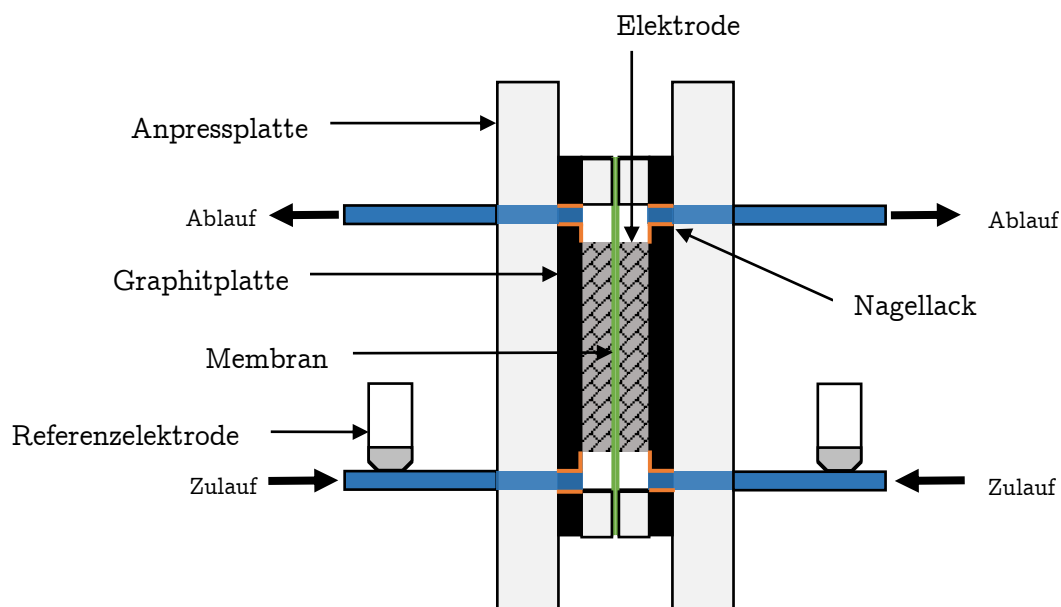


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des Referenzelektrodenaufbaus. Der Nagellack dient zur elektrischen Isolation der Zuleitung.



## Funktionsweise und Reproduzierbarkeit des Messaufbaus

Mit dem Referenzelektrodenaufbau wurden insgesamt vier Spannungen zusätzlich zur Zellspannung gemessen. Hierzu wurde jeweils die Spannung zwischen den Referenzelektroden und der direkt angeschlossenen positiven oder negativen Halbzelle am Ein- und Auslass der Zelle bestimmt. Diese Spannungen lassen sich nach einer ohmschen Korrektur, die bei Stromfluss die Messung verzerrt, in das Halbzellenpotential umrechnen. Die ohmschen Verluste entstehen, wie in Kapitel 3.3 erläutert, durch die räumliche Distanz zwischen dem Ende der Luggin-Kapillare (Arbeitselektrode) und deren elektrischer Kontaktierung. Dieser aufbaubedingte elektrische Widerstand wurde mit Impedanzspektroskopie bei 10 kHz aus dem Realteil der Messung bestimmt. Er betrug bei den vier Messungen jeweils  $12 \pm 0,5 \text{ m}\Omega$ .

In Abbildung 4-7 sind die gemessenen  $i$ - $U$ -Kennlinien zum Evaluieren der Reproduzierbarkeit dargestellt. Es wurde das von FNT bereitgestellte Elektrodenmaterial FB-D ohne weitere oxidative Behandlung als Elektrodenmaterial verwendet. Als Membran wurde Nafion 117 verwendet. Die Messungen wurden wie in Kapitel 3.1 beschrieben durchgeführt.

Die Kennlinien der vier Experimente zeigen den gleichen Verlauf und liegen zudem nahe beieinander. Vergleichsgrößen sind in Tabelle 4-1, zusammen mit den daraus berechneten Mittelwerten und Abweichungen, aufgelistet. Die offene Klemmspannung der vier Kurven liegt mit  $\pm 1 \text{ mV}$  bei 1,358 V und damit einem Ladezustand (SoC) von 50%. Dabei liegt die positive Halbzelle jeweils bei 0,894 V vs. Ag/AgCl und die negative Halbzelle bei -0,465 V vs. Ag/AgCl. Die Abweichung beträgt  $\pm 1 \text{ mV}$ . Diese Halbzellenpotentiale entsprechen nahezu den theoretisch bestimmten Werten von 0,890 V und -0,460 V vs. Ag/AgCl für SoC 50%. Die Abweichung der Kurven bei einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  beträgt maximal  $\pm 7 \text{ mV}$ . Aus dem Verlauf der  $i$ - $U$ -Kennlinien lässt sich bereits ein Reaktionsüberspannungsverlust ersehen, da ihr Verlauf bei kleinen Stromdichten (bis  $\pm 50 \text{ mA/cm}^2$ ) nicht linear ist. Für größere Stromdichten ( $> \pm 50 \text{ mA/cm}^2$ ) wiederum wird der Verlauf linear und damit wie erwartet von den ohmschen Verlusten dominiert. Transportverlustspannungen sind nicht zu beobachten. Diese werden bei noch größeren Stromdichten oder extremen Ladezuständen erwartet.

Aus dem Hochfrequenzwiderstand bei 10 kHz (HFR) und der Steigung der  $i$ - $U$ -Kennlinien bei hohen Strömen ( $100$  bis  $150 \text{ mA/cm}^2$ ) wurde der flächenspezifische Widerstand (ASR) bestimmt. Die beiden Methoden, den Innenwiderstand der Zelle zu bestimmen, variieren jeweils nur um  $\pm 1\%$ . Dennoch unterscheiden sie sich um ca. 30% voneinander. Der  $ASR_{\text{HFR}}$  beträgt im Mittel  $1,33 \text{ }\Omega\text{cm}^2$  und der  $ASR_{i-U}$   $1,96 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ . Der Unterschied dieser beiden Werte kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen wird bei der Bestimmung des  $ASR_{i-U}$  dieser als vollständig durch ohmsche Verluste verursacht gewertet.

Dies ist nicht korrekt, da die Zellspannung auch bei höheren Strömen durch die Reaktionsüberspannungen verändert wird. Insbesondere bei hohen Reaktionsüberspannungen tritt hier ein Fehler auf. Wird dieser mit einbezogen, verringert sich der  $ASR_{i-U}$  auf  $1,90 \Omega\text{cm}^2$ . Zum andern ist bei der Methode des HFR eine Fehlerquelle zu finden. Impedanzmessungen sind sehr gut geeignet, um direkt während der Messung, und ohne diese zu unterbrechen, den elektrischen Widerstand einer Einzelzelle zu bestimmen [118]. Dennoch ist das Ergebnis stark abhängig von der gewählten Frequenz und Amplitude der Impedanzmessung [118]. Dies kann dazu führen, dass der Realteil der gemessenen Impedanz auch Kapazitäten der porösen Elektrode enthält und somit einen höheren Wert für den  $ASR_{HFR}$  ausgibt.

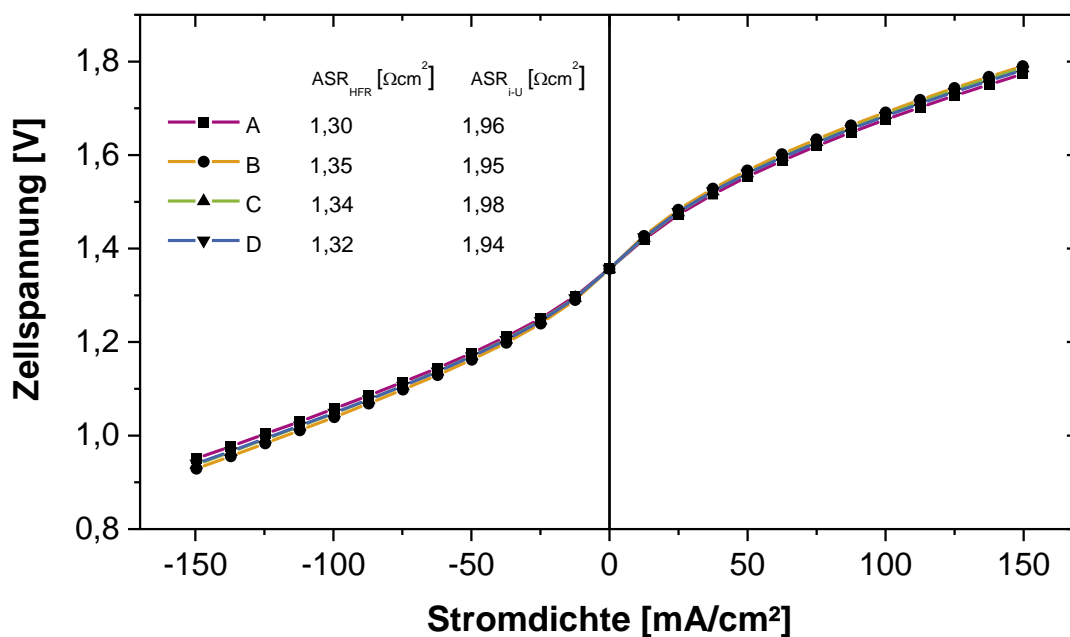


Abbildung 4-7: *i-U-Kennlinie zum Evaluieren der Reproduzierbarkeit der Einzelzelle und des Referenzelektrodenaufbaus. Elektrodenmaterial: unbehandeltes FB-D und als Membran Nafion 117.*

Die mit den Referenzelektroden bestimmten Überspannungen der Halbzellen sind in Abbildung 4-8 zu sehen. Hierzu wurde das Halbzellenpotential in offener Klemmspannung von denen bei einem bestimmten Stromfluss abgezogen. Zusätzlich wurden sie anschließend noch ohmsch korrigiert. Die Abweichung der Halbzellenpotentiale beträgt maximal  $\pm 3 \text{ mV}$  für die negative Halbzelle bei einer Stromdichte von  $-100 \text{ mA/cm}^2$ .

Für die negative Halbzelle sind sowohl bei Lade- als auch bei Entladeströmen deutliche Reaktionsüberspannungen zu beobachten; entsprechend  $114 \text{ mV}$  und  $-109 \text{ mV}$  bei  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Im Gegensatz dazu zeigt die positive Halbzelle annähernd keine Überspannungen ( $6 \text{ mV}$  bei  $+100 \text{ mA/cm}^2$ ) und ändert durch den Stromfluss kaum ihr Potential. Dies bedeutet, dass in einer Zelle mit unbehandelten Elektroden die negative Halbzelle die reaktionslimitierende der beiden Halbzellen ist.

Tabelle 4-1: Vergleichsgrößen aus den Reproduzierbarkeitsmessungen der *i*-U-Kennlinien. Es sind die gemessenen Zellspannungen und die Halbzellenpotentiale im OCV und die Zellspannung bei 100 mA/cm<sup>2</sup>, sowie die flächenspezifischen Widerstände (ASR) aus dem HFR und der Steigung der *i*-U-Kennlinie aufgeführt.

	Zellspg. (OCV) [V]	Neg. HZ (OCV) [V]*	Pos. HZ (OCV) [V]*	Zellspg. (100 mA/cm <sup>2</sup> ) [V]	ASR <sub>HFR</sub> [Ωcm <sup>2</sup> ]	ASR <sub><i>i</i>-U</sub> [Ωcm <sup>2</sup> ]
A	1,357	-0,464	0,894	1,676	1,30	1,96
B	1,359	-0,465	0,894	1,698	1,35	1,95
C	1,358	-0,466	0,893	1,686	1,34	1,98
D	1,357	-0,464	0,894	1,684	1,32	1,94
Mittelwert	1,358	-0,465	0,894	1,686	1,328	1,958
Abw.	±0,001	±0,001	±0,000	±0,006	±0,018	±0,013
Abw. %	0%	0%	0%	0%	1%	1%

\* vs. Ag/AgCl

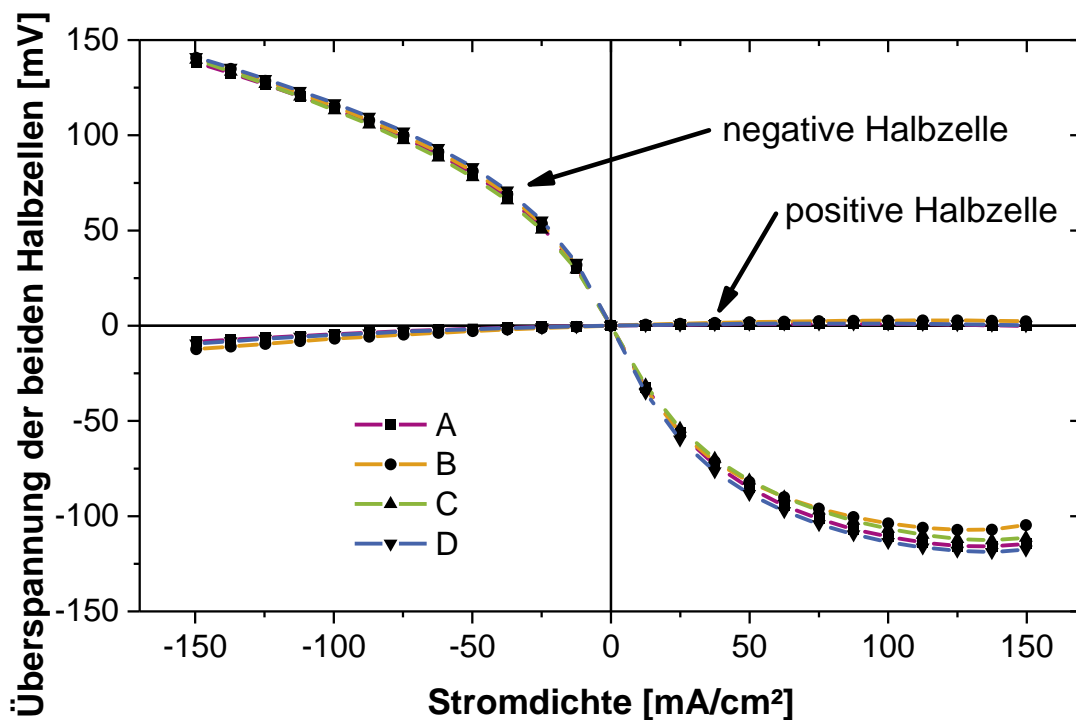


Abbildung 4-8: Die gemessenen Überspannungen der positiven und negativen Halbzellen während der *i*-U-Kennlinien zur Evaluierung der Reproduzierbarkeit.

Tabelle 4-2: Überspannungen aus der Reproduzierbarkeitsmessung der *i*-*U*-Kennlinien bei 100 mA/cm<sup>2</sup>.

	Entladen		Laden	
	Pos. HZ	Neg. HZ	Pos. HZ	Neg. HZ
	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]
A	1	-111	-5	114
B	3	-104	-7	115
C	4	-107	-8	110
D	1	-113	-5	116
Mittelwert	2	-109	-6	114
Abw.	±1	±3	±1	±2
Abw. %	56%	3%	20%	2%

### Thermische Behandlung und verschiedene Ladezustände

Aaron et al. [32,33,119] zeigten bereits 2012 und 2013 mit einer anderen Referenzelektrodenanordnung, dass die negative Halbzelle die größeren Reaktionsüberspannungen besitzt als die positive Halbzelle. Als Referenzelektrode wurden dabei zwei Platindrähte verwendet, die zwischen zwei Membranen in einer sogenannten Sandwich-Anordnung platziert waren. Bei einem angelegten Strom von 6  $\mu$ A fungieren diese als dynamische Wasserstoffelektrode [29]. Mit diesem Aufbau untersuchten Aaron et al. die unterschiedlichen auftretenden Halbzellenpotentiale von verschiedenen kommerziell erwerblichen „carbon papers“. Dabei wurden keine weiteren Untersuchungen in Hinblick auf die Oberflächenchemie der Elektrodenmaterialien vorgenommen und der Einfluss der thermischen Oxidation nicht betrachtet.

Die reaktionslimitierende Halbzelle konnten Agar et al. 2013 [99] mit einer asymmetrischen Zellkonfiguration identifizieren. Hierzu wurden sukzessive die unbehandelten Elektroden der beiden Halbzellen gegen thermisch und nasschemisch oxidierte Elektroden ausgetauscht. Dabei zeigte sich, dass die Spannungseffizienz der Einzelzellen beim Zyklieren dann deutlich größer wurde, wenn in der negativen Halbzelle eine behandelte Elektrode eingebaut war. Das Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Oxidation des Elektrodenmaterials die Überspannungen der negativen Halbzellenreaktion reduziert. Für die ganze Einzelzelle wurde dies bereits 1992 von Sun und Skyllas-Kazacos [16] beobachtet.

Diese Schlussfolgerungen von Agar et al. wurden mit dem hier vorgestellten Referenzelektrodenaufbau untersucht und auf dem 223. Treffen der „Electrochemical Society“ 2013 in einem Vortrag präsentiert und im Tagungsband der Konferenz publiziert [100]. Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt.

Es wurden eine Zelle mit unbehandeltem Elektrodenmaterial (FB D) und eine mit Elektrodenmaterial (FB D T400), das bei 400 °C für 10 h an Luft thermisch oxidiert wurde, gebaut. Als Membran wurde Nafion 117 verwendet und 100 mL GfE-Elektrolyt. Der Elektrolyt wurde potentiostatisch bei 1,7 V geladen, bis der Strom unter 5 mA/cm<sup>2</sup> gesunken war. In Abbildung 4-9 ist der erste Ladezyklus und der anschließende Entladezyklus zu sehen. Der Ladezyklus dauerte mit den unbehandelten Elektroden circa dreimal so lange, da der geflossene Strom deutlich geringer war. Der Entladezyklus wurde alle 20% des Ladezustands unterbrochen. Nach 5 min bei offener Klemmspannung (OCV) wurde jeweils eine i-U-Kennlinie aufgenommen. Die Zelle mit den unbehandelten Elektroden wurde dazu galvanostatisch bei einer Stromstärke von 250 mA, die Zelle mit den thermisch oxidierten Elektroden bei einer Stromstärke von 500 mA entladen. Die im OCV gemessenen Zellspannungen und Halbzellenpotentiale sind als Punkte in Abbildung 4-9 eingezeichnet. Kurz nach Beginn des Ladezyklus ist jeweils ein Knick in den beiden Halbzellenpotentialen zu beobachten. Dieser Knick tritt auf, sobald V<sup>3,5+</sup> vollständig zu V<sup>4+</sup> in der positiven Halbzelle oxidiert und zu V<sup>3+</sup> in der negativen reduziert wurde. Danach wird dieses entsprechend zu V<sup>5+</sup> weiteroxidiert oder zu V<sup>2+</sup> reduziert, was sich in der Veränderung der Halbzellenpotentiale zeigt.

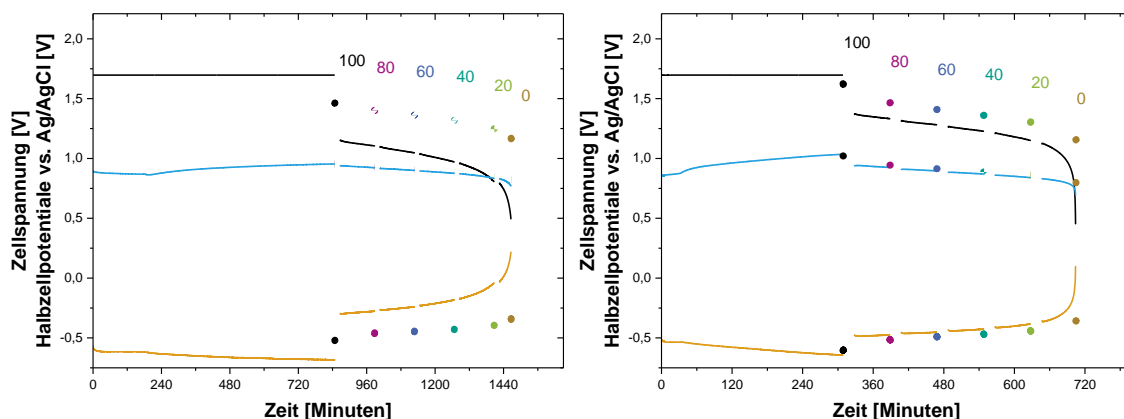


Abbildung 4-9: 1. Lade- und Entladekurven der unbehandelten (links) und thermisch oxidierten (rechts) Elektroden. Die Ladezustände, bei welchen die i-U-Kennlinien gemessen wurden, sind eingezeichnet. Die Punkte sind die jeweiligen Werte in offener Klemmspannung.

Die bei den verschiedenen Ladezuständen gemessenen i-U-Kennlinien sind in Abbildung 4-10 gezeigt. Dabei sind die Entladeströme mit einem negativen Vorzeichen versehen. Es lassen sich deutliche Unterschiede in Bezug auf die Veränderung des Ladezustands und in Bezug auf die unbehandelten und die thermisch oxidierten Elektroden beobachten. Zum einen zeigt die unbehandelte Probe, wie zuvor schon gezeigt, den für Reaktionsüberspannungsverluste charakteristischen Spannungsverlauf. Dies ist bei der Einzelzelle mit

den thermisch oxidierten Elektroden nicht mehr zu erkennen und die  $i$ - $U$ -Kennlinien verlaufen linear im Bereich kleiner Ströme. In der Darstellung der thermisch oxidierten Elektroden (Abbildung 4-10) ist gut zu erkennen, dass mit geringerem Ladezustand die offene Klemmspannung abnimmt. Diese folgt der geringer werdenden Gleichgewichtsspannung der beiden Redoxpaare, wie es in Kapitel 2.1 beschrieben wird. Der Verlauf der Kennlinien ist darüber hinaus bei den verschiedenen Ladezuständen sehr ähnlich und zeigt nur bei extremen Ladezuständen eine Abweichung von seiner Linearität. Diese Abweichung könnte auf transportbedingte Spannungsverluste zurückzuführen sein. Für die Messung „SoC 100“ der Einzelzelle mit thermisch oxidierten Elektroden ist der Kennlinienverlauf bei kleinen Strömen auf ein Artefakt aus dem Messaufbau zurückzuführen. Die Gleichgewichtsspannung der Zelle ändert sich bei diesem hohen Ladezustand sehr stark und die Messung wurde bei 1,7 V begonnen und damit zuerst noch weiter geladen. Daher kommt es zu diesem absackenden Kennlinienverlauf, indem die Gleichgewichtsspannung der Zelle sich hier drastisch ändert.

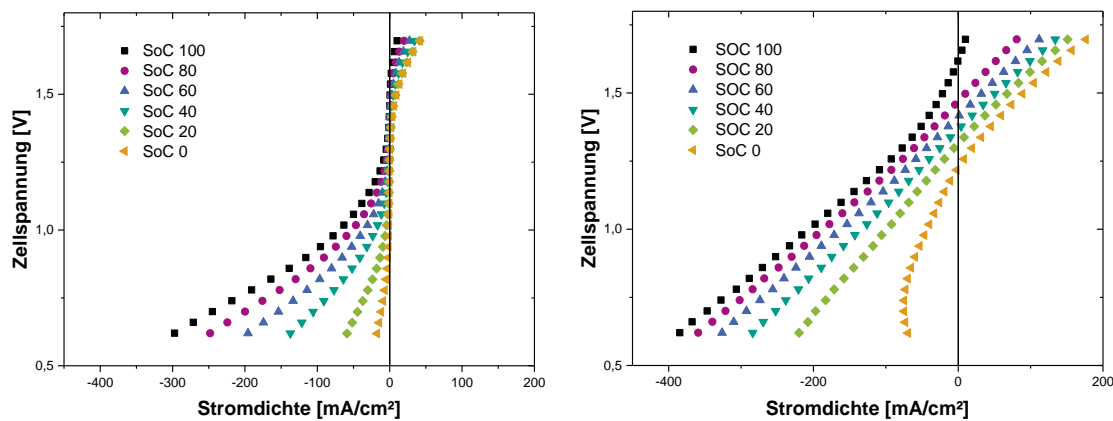


Abbildung 4-10:  $i$ - $U$ -Kennlinien bei verschiedenen Ladezuständen der unbehandelten Elektroden (links) und der thermisch oxidierten Elektroden (rechts).

Die deutlichen Unterschiede in Bezug auf die Reaktionsüberspannungsverluste lassen sich durch die Halbzellenpotentiale genauer erklären. Diese sind für die positive Halbzelle in Abbildung 4-11 und für die negative in Abbildung 4-12 dargestellt und wurden jeweils ohmsch korrigiert. Für die positive Halbzelle zeigt sich dabei für beide Einzelzellen ein weitestgehend linearer Verlauf der Potentiale. Dieser nimmt mit geringerem Ladezustand in Übereinstimmung mit dem Nernstpotential der Halbzelle ab. Bei beiden Halbzellen ist für die geringen Ladezustände eine Abweichung von der Linearität beim Entladen zu beobachten. Diese ist durch Transportverluste und der damit einhergehenden Verarmung an  $V^{2+}$  in der Halbzelle zu erklären. Für die Zelle mit den thermisch oxidierten Elektroden

zeigt sich eine insgesamt größere Veränderung des Halbzellenpotentials. Dies wird Kapitel 5.3 bei der Diskussion über die Überspannungen der beiden Halbzellen genauer beleuchtet.

Für die negative Halbzelle (Abbildung 4-12) zeigen sich deutliche Unterschiede im Verlauf der Halbzellenpotentiale der beiden Einzelzellen. Die im s-förmigen Verlauf der  $i$ - $U$ -Kennlinie beobachteten Reaktionsüberspannungen der unbehandelten Elektroden lassen so der negativen Halbzellenreaktion zuordnen. Bei der Einzelzelle mit den thermisch oxidierten Elektroden wiederum zeigt sich ein linearer Verlauf des Halbzellenpotentials bei mittleren Ladezuständen. Bei extremen Ladezuständen weicht dieser wiederum ab, was sich nun auf Transportverlustspannungen zurückführen lässt. Außerdem ist zu beachten, dass die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten vom Ladezustand abhängt [24,120]. Diese ist insbesondere für den Elektrolyten der negativen Halbzelle zu berücksichtigen, da sich dieser beim Entladen nahezu halbiert. Bei geringeren Ladezuständen ist in den hier gezeigten Messungen auch eine größere Steigung des Verlaufs der Zellspannung und dem Verlauf des negativen Halbzellenpotentials zu beobachten. Dennoch, eine derartig große Änderung des Gesamtwiderstands der Zelle ist nicht zu beobachten und daher ist der Einfluss des Elektrolyten auf diesen als nachrangig einzuordnen.

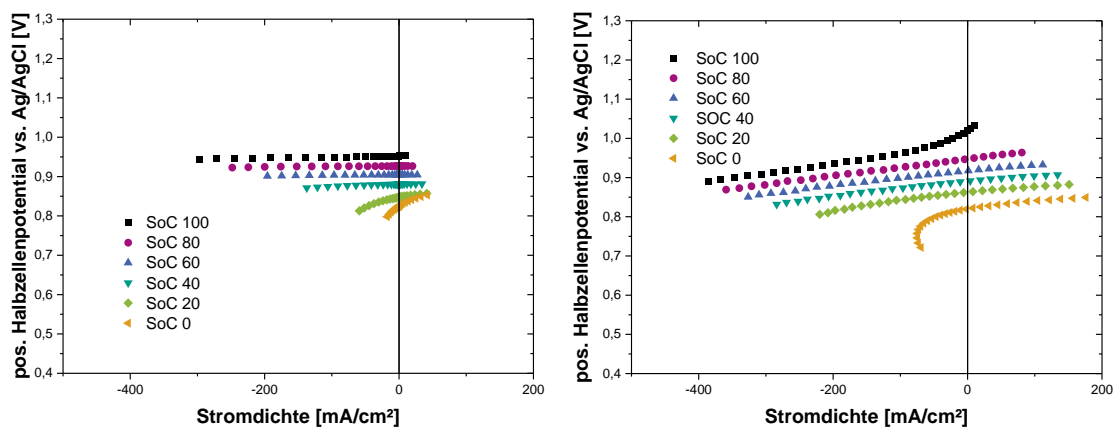


Abbildung 4-11: Verlauf des positiven Halbzellenpotentials während der Aufzeichnung der  $i$ - $U$ -Kennlinien bei verschiedenen Ladezuständen. Links: unbehandelte Elektroden (links); rechts: thermisch oxidierte Elektroden.

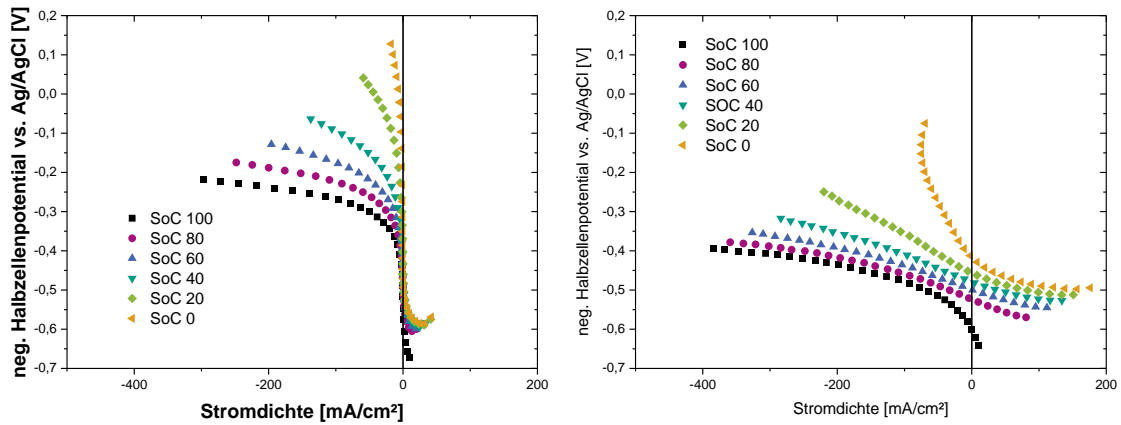


Abbildung 4-12: Verlauf des negativen Halbzellenpotentials während der Aufzeichnung der  $i$ - $U$ -Kennlinien bei verschiedenen Ladezuständen. Links: unbehandelte Elektroden (links); rechts: thermisch oxidierte Elektroden.

Aus den Halbzellenpotentialen wurden die jeweiligen Überspannungen der Halbzelle berechnet, indem diese um das Potential bei offener Klemmspannung korrigiert wurden. Sie sind in Abbildung 4-13 für den Ladezustand SoC 40 zu sehen. Aus dieser Auftragung wird noch einmal deutlich, dass die Reaktionsüberspannungen bei unbehandelten Elektroden der negativen Halbzellenreaktion zuzuordnen sind und durch die thermische Oxidation nahezu vollständig verschwinden. In Kapitel 5.3 wird diese Beobachtung im Detail untersucht, indem die Materialeigenschaften, welche durch die Oxidation verändert werden, mit dem elektrochemischen Verhalten der Vlieselektroden in Bezug gebracht werden. Die positive Halbzelle beider Einzelzellen zeigt jeweils einen linearen Verlauf. Diese kann auf ohmsche Verluste in der Halbzelle zurückgeführt werden, die nicht durch den Referenzelektrodenaufbau berücksichtigt sind (z. B. aufgrund der Dicke der Elektrode). Des Weiteren ist festzuhalten, dass sich die Überspannungen der positiven Halbzellen durch die thermische Oxidation vergrößern. Eine solche Entwicklung könnte mit einer zu starken thermischen Oxidation der Fasern erklärt werden. Dabei wird die elektrische Leitfähigkeit durch übermäßigen Ausbau von Kohlenstoffatomen reduziert.



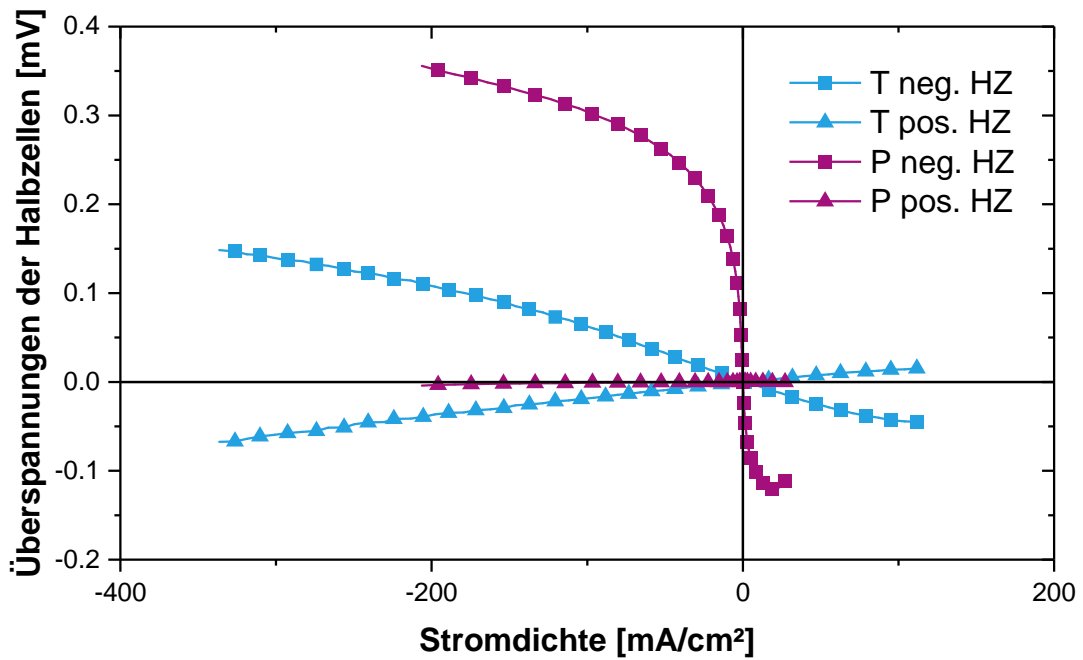


Abbildung 4-13: Überspannungen der beiden Halbzellen unbehandelter (P; engl.: pristine) und thermisch oxidierten Proben (T) während der Aufzeichnung der *i*-U-Kennlinie bei SoC 40.

### Halbzellenpotentiale während des Zyklirens der Einzelzelle

Der Referenzelektrodenaufbau lässt sich während des Zyklirens der Zelle nutzen, um Überspannungen und Ungleichgewichte des Ladezustands der beiden Halbzellen zu ermitteln. In Abbildung 4-14 sind die Verläufe der Zellspannung und der jeweiligen Halbzellenpotentiale einer Einzelzelle unter Verwendung von unbehandelten und thermisch oxidierten Elektroden gezeigt. Es wurden 80 mL Elektrolyt (Ladung 3,5 Ah) und eine Nafion 117 Membran verwendet. Die angelegte Stromdichte an der 10 cm<sup>2</sup> großen Zelle betrug 30 mA/cm<sup>2</sup>. Der Verlauf der Zellspannung zeigt, dass bereits beim Laden diese bei den unbehandelten Elektroden deutlich über der der thermisch oxidierten Elektroden liegt. Diese höhere Zellspannung ist mit einem Blick auf die Verläufe der Halbzellenpotentiale mit dem Verlauf der negativen Halbzelle zurückzuführen. Das der positiven Halbzelle unterscheidet sich so gut wie nicht. Die Abbruchspannung der Zyklen betrug beim Laden 1,7 V. Wegen der deutlich höheren Reaktionsüberspannungen der Einzelzellen mit den unbehandelten Elektroden wird diese dort deutlich früher erreicht. Daher wurde in einem Zyklus nur etwa die Hälfte der theoretisch möglichen Ladungsmenge geladen. Mit den thermisch oxidierten Elektroden lässt sich wiederum 95% der vorhandenen Ladung erzielen. Am Verlauf der beiden negativen Halbzellenpotentiale ist zu erkennen, dass der Spannungsabfall, welcher kurz vor Ende des Zyklus (Abbruchkriterium

< 0,7 V) eintritt, nur in der negativen Halbzelle symmetrisch erfolgt. Dies lässt auf ein Ungleichgewicht der Ladezustände der beiden Halbzellen schließen. Insbesondere bei der Einzelzelle mit den thermisch oxidierten Elektroden ist diese Änderung des Halbzellpotentials um über 300 mV bei fast keinem Ladungsumsatz deutlich auf eine vollständige Oxidation des  $V^{2+}$  zu  $V^{3+}$  anzunehmen. Allerdings kann dies nur beim Entladen beobachtet werden, da beide Zellen beim Laden zuerst die Abbruchspannung von 1,7 V erreichen, bevor es zu Verarmung kommt.

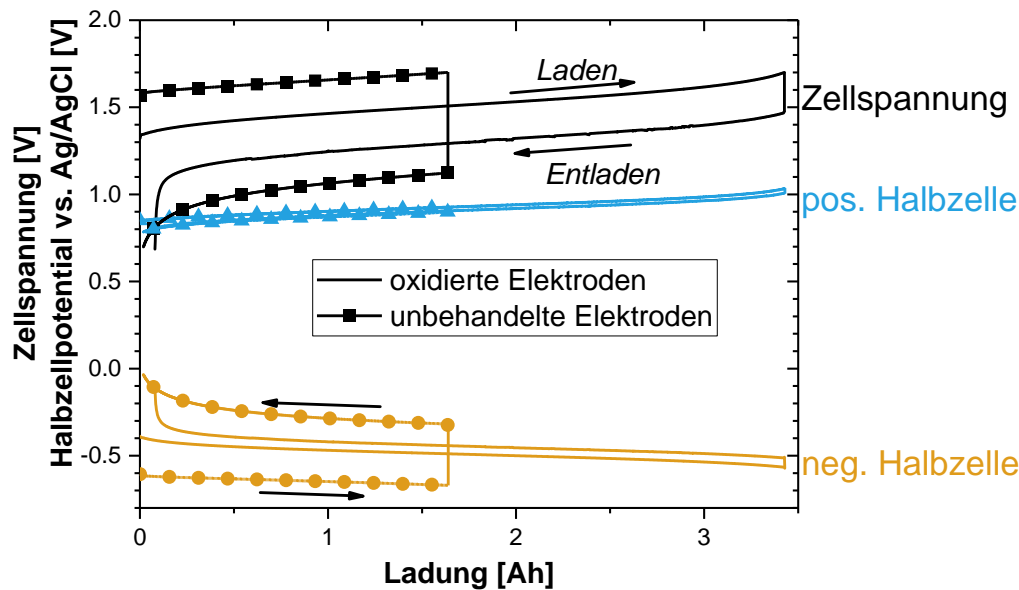


Abbildung 4-14: Lade- und Entladezyklus von unbehandelten und thermisch oxidierten Elektroden. Die Zellspannung und die beiden Halbzellenpotentiale sind über der Ladungsmenge aufgetragen.

### 4.3 Kapitelzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Messaufbauten zur elektrochemischen Charakterisierung der Elektrodenvliese vorgestellt und evaluiert: die Drei-Elektroden-Anordnung und die Einzelzelle mit Referenzelektroden. Für erstere wurde gezeigt, dass trotz der porösen Struktur der Vliesstoffe ein Zugang zu einer quantitativen Vergleichbarkeit in der zyklischen Voltammetrie erreicht werden konnte. Auch kann mit diesem Messaufbau die durch die HER gestörte negative Halbzellenreaktion gut untersucht werden. Mit dem aus der Brennstoffzellenforschung erstmals für VRFB adaptierten Referenzelektrodenaufbau können die Halbzellenpotentiale der Einzelzelle bestimmt werden und so anhand von i-U-Kennlinien und Lade-/Entladezyklen wichtige Informationen über die Spannungsverlustmechanismen in der Einzelzelle identifiziert und quantifiziert werden.

---

## 5 PAN-basierte Fasern als Elektrodenmaterial

---

Von den Erkenntnissen aus dem vorangegangenen Kapitel sollen nun zwei Fragestellungen vertieft bearbeitet werden: Erstens, welche Änderungen sich für die Oberfläche der Fasern bei deren Oxidation ergeben; zweitens, welche Auswirkungen diese im Detail auf das elektrochemische Verhalten der Fasern in beiden Halbzellen haben. Hierzu wurden zuerst Vlieselektroden mit drei unterschiedlichen Graphitierungsgraden hergestellt und anschließend bei verschiedenen Temperaturen thermisch oxidiert. Im Folgenden werden zuerst die Ergebnisse einer strukturellen und chemischen Analyse der Vlieselektroden und ihrer Faseroberflächen dargestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung mit zyklischer Voltammetrie und Einzelzellmessungen sowie die Korrelation der Materialanalyse und der elektrochemischen Aktivität aufgezeigt.

### 5.1 Strukturelle Untersuchung der graphitierten Fasern

---

Der Karbonisierungsprozess der von Freudenberg bereitgestellten Faserelektroden wurde mit Thermogravimetrie und FTIR-Analyse des Abgases untersucht. Hierbei sollte der Abschluss des Karbonisierens und der zu erwartende Massenverlust bestimmt werden. Die Faserelektroden waren nach der Stabilisierung der PAN-Fasern von Freudenberg zu Vliesstoffen gelegt worden.

#### Thermogravimetrische Untersuchung (mit FTIR)

Das stabilisierte PAN-Vlies wurde mit 1 K/min unter einem Argon-Gasstrom bis 1500 °C erhitzt. Dabei wurde der Abgasstrom mit einem FTIR-Spektrometer kontinuierlich untersucht. In Abbildung 5-1 ist das FTIR-Spektrum des Abgasstroms im Verlauf der Temperatursteigerung (links) sowie der entsprechende Massenverlust und der FTIR-Intensitätsverlauf der vier Hauptbestandteile (rechts) zu sehen. Aus der Entwicklung des Massenverlusts lässt sich ein kontinuierlicher Verlauf erkennen, der bei 250 °C einsetzt und bei 1200 °C abgeschlossen ist. Insgesamt kann bis 1500 °C ein Massenverlust von 52% festgestellt werden. Zu Beginn der Messung ist bis 150 °C ein kleiner Massenverlust von 1,3% zu beobachten. Zeitgleich lässt sich im FTIR-Spektrum H<sub>2</sub>O nachweisen. Dieser Pro-

zess kann auf Restfeuchte der Fasern zurückgeführt werden. Während der bereits erwähnten Hauptzersetzungsstufe ab 250 °C lassen sich über die FTIR-Analyse die sechs Spezies H<sub>2</sub>O, HCN, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> nachweisen. Dabei treten ab 250 °C zuerst H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und HCN auf. Zwischen 350 °C und 650 °C wird CH<sub>4</sub> beobachtet, während die FTIR-Intensität von HCN in diesem Temperaturintervall kurzzeitig nachlässt. Diese steigt anschließend wieder, findet bei 800 °C ihr Maximum und nimmt bis 1050 °C stetig ab. Die FTIR-Intensität von H<sub>2</sub>O nimmt nach ihrem Maximum bei 300 °C ebenfalls bis 750 °C stetig ab. Die FTIR-Intensität von CO<sub>2</sub> zeigt ein stabiles Level zwischen 300 °C und 600 °C, bevor sie bis 800 °C zuerst stark abnimmt und bis 950 °C vollständig verschwindet. CO lässt sich ab 400 °C beobachten und zeigt ein dem Boudouard-Gleichgewicht folgendes Intensitätsverhältnis zu CO<sub>2</sub>.

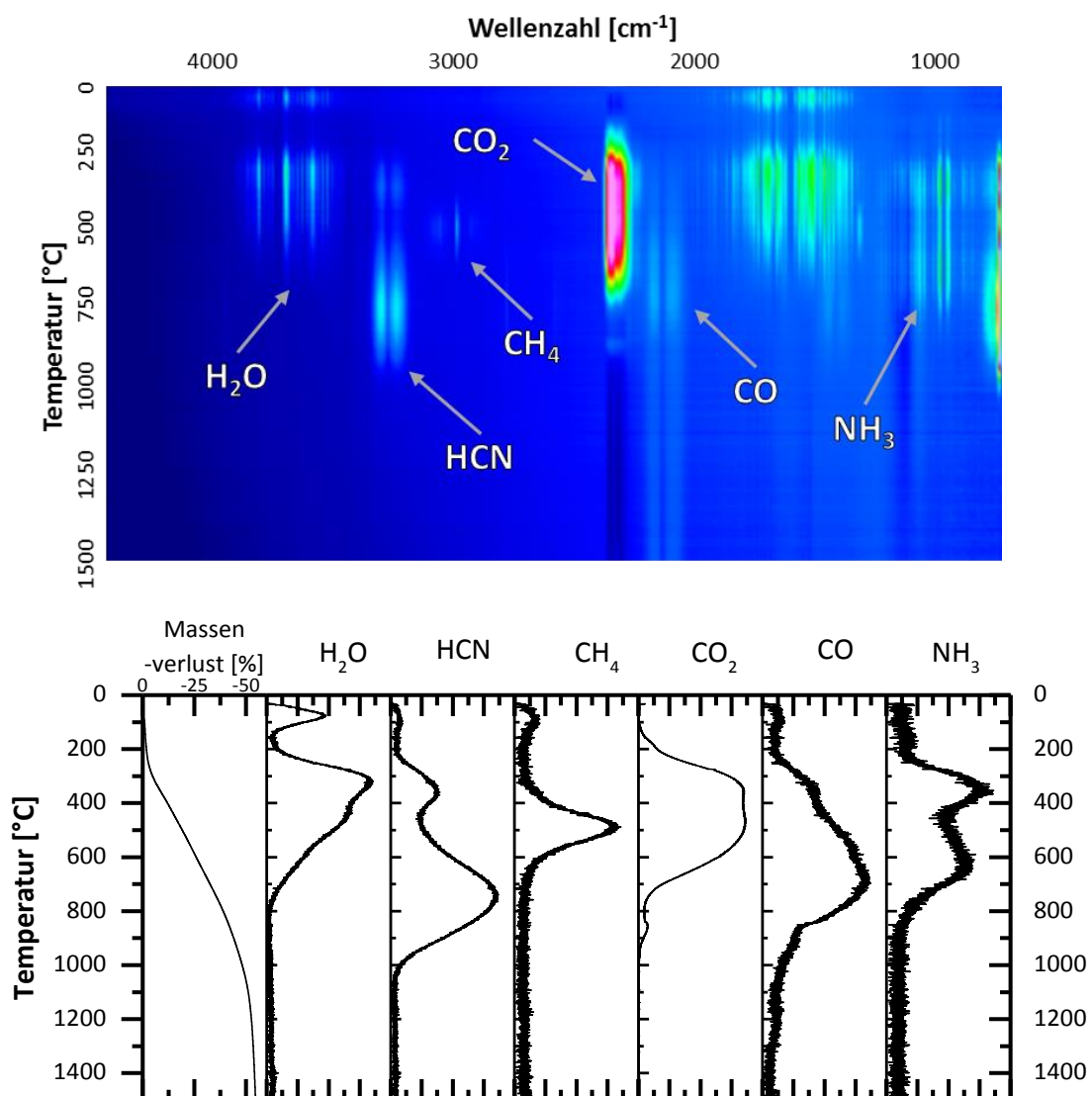


Abbildung 5-1: Oben: FTIR-Spektrum des Abgasstrangs während der Thermogravimetrie von stabilisierten PAN-Fasern. Unten: Intensitätsverlauf der Produkte.

Diese Beobachtungen decken sich mit dem aus der Literatur bekannten Karbonisierungsprozess von stabilisiertem PAN [57,121]. Dabei findet bis 500 °C eine Vernetzung der Polymerketten des stabilisierten PAN unter Bildung von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> statt. Bei höheren Temperaturen kommt es im Anschluss zur Ausbildung der Basalebene. Dabei wird Stickstoff ausgebaut und es bilden sich HCN und NH<sub>3</sub>. Diese Prozesse treten laut Literatur nicht sauber voneinander abgetrennt, d.h. auch gleichzeitig auf. Dies ist in der selbst durchgeführten Messung durch das frühzeitige Auftreten der stickstoffhaltigen Spezies und die anhaltend entstehenden sauerstoffhaltigen Gase zu erkennen und wird ebenfalls in der Literatur beschrieben [56]. Das Karbonisieren der stabilisierten PAN-Fasern ist aber dem Massenverlust zufolge bei 1200 °C weitestgehend abgeschlossen.

Aus diesen Ergebnissen wurden drei Graphitierungsstufen ausgewählt: Bei 1250 °C, eine gerade vollständig karbonisierte Faser; bei 1500 °C, eine teilweise graphitierte Faser; bei 2000 °C, als im Rahmen dieser Arbeit höchstmögliche graphitierte Faser. Daraus ergeben sich die Probenbezeichnungen G1250, G1500 und G2000.

#### Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (EA und XPS)

Die chemische Zusammensetzung der Fasern wurde mit chemischer Elementaranalyse (EA) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht. Dadurch konnte der tatsächliche Karbonisierungsgrad bestimmt und mit der Literatur verglichen werden. Die Messungen der EA wurden am Institut für Angewandte Materialien - Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP) von Thomas Bergfeldt und die XPS-Messungen am Institut für Angewandte Materialien - Energie Speicher Systeme (IAM-ESS) von Dr. M. Bruns durchgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur elementaren Zusammensetzung der Fasern sind in Tabelle 5-1 aufgelistet. Dabei sind die Ergebnisse der EA in Gew.% und der XPS in at% angegeben. Mit der EA wurde in der stabilisierten PAN-Faser ein Verhältnis von C : N : O mit ungefähr 3,2 : 1 : 1 gemessen. Nach dem Karbonisieren lassen sich über 97 Gew.% Kohlenstoff in der Probe G1250 nachweisen. Dieser Anteil steigt mit steigender Graphitierungstemperatur auf über 98 Gew.% bei G1500 und auf fast 100 Gew.% bei G2000. Der Anteil an Stickstoff nimmt dabei von 2,42 Gew.% auf unter 0,1 Gew.% ab. Der Sauerstoffanteil ist bei allen karbonisierten Proben unterhalb der Nachweisgrenze von 0,1 Gew.%.

Diese Werte belegen damit die Erwartung einer nahezu vollständigen Karbonisierung bei 1250 °C aus der TG-Analyse. Auch stimmen sie mit den Ergebnissen aus der Literatur überein [56]. Dort wird ebenfalls erwähnt, dass der Wasserstoffanteil bei 1200 °C kleiner als 0,1 Gew.% ist.

Die Ergebnisse aus der XPS-Analyse bestätigen ebenfalls den in der EA beobachteten Trend. Dennoch gibt es im Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff deutliche Unterschiede.

Während ein geringer Anteil an Stickstoff und kein Sauerstoff in der EA nachgewiesen wurden, findet sich in den XPS-Analyseergebnissen ein deutlich geringerer Anteil an Stickstoff und ein eindeutig nachweisbarer Anteil an Sauerstoff. Dieser Unterschied lässt sich mit der unterschiedlichen Informationstiefe der Methoden (siehe Kapitel 3.5) erklären. Während bei der EA die vollständige Faser analysiert wird, werden bei der XPS nur die obersten 5 nm bis 10 nm der Faser untersucht. Dadurch kann auf einen Gradienten in der Zusammensetzung von Sauerstoff und Stickstoff von der Faseroberfläche zum Faserinneren geschlossen werden. Dabei findet sich mehr Stickstoff im Faserinneren und mehr Sauerstoff auf der Faseroberfläche. Der Gradient nimmt mit steigender Graphitierungstemperatur ab. Diese Beobachtung stimmt mit der von Pamula & Rouxhet [55] überein, die diese Elementverteilung ebenfalls beobachteten. Sie erklären dies mit einem Verbleib des Stickstoffs bei höheren Temperaturen im Faserkern, da die Diffusionswege an die Oberfläche länger sind. Der Sauerstoff an der Faseroberfläche lässt sich auf die Reaktion von ungesättigten graphitischen Kantenpositionen mit dem Sauerstoff oder Wasser aus der Umgebungsluft [51] zurückführen.

Tabelle 5-1: Ergebnisse der Elementaranalyse (EA) in [Gew.%] und der XPS in [at%] der verschiedenen Graphitierungsstufen (G-Raw wurde nicht mit XPS untersucht).

Element	BG*		G-Raw		G1250		G1500		G2000	
	EA	XPS	EA	XPS	EA	XPS	EA	XPS	EA	XPS
C	0,01	0,1	59,2	-	97,6	95,8	98,5	95,8	99,5	98,7
N	0,1	0,1	18,1	-	2,4	1,7	0,94	< 0,1	< 0,1	< 0,1
O	0,5	0,1	17,7	-	< 0,5	2,5	< 0,5	4,2	< 0,5	1,2
Summe	-	-	95	-	100,0	100,0	99,44	100,0	99,50	100,0

\*BG: Bestimmungsgrenze

### He-Dichtebestimmung und Massenverlust

Die Fasern der drei Graphitierungsstufen (1250 °C, 1500 °C und 2000 °C) wurden darüber hinaus in Hinblick auf den Massenverlust und ihre Dichte untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-2 aufgelistet. Der Massenverlust der jeweiligen Graphitierungsstufe liegt bei fast 50% und damit im zu erwartenden Bereich, der auch in der Literatur angegeben wird [121] und durch eigene TG-Messungen bestätigt wurde. Die Dichte der Fasern entwickelt sich von 1,43 g/cm<sup>3</sup> der stabilisierten PAN-Fasern über ein Maximum von 1,84 g/cm<sup>3</sup> bei 1250 °C auf 1,72 g/cm<sup>3</sup> bei 2000 °C. Das Maximum der Faserdichte beim Erreichen der vollständigen Karbonisierung wurde auch von Ko & Huang [56] und Balasubramanian et al.

[57] beobachtet. Der Anstieg der Dichte um 20% wird dabei auf das Wachsen der Basalebenen durch das Karbonisieren und deren Umordnung zu einer turbostratischen Struktur zurückgeführt. Die anschließende Reduzierung der Dichte wird durch das Verschließen von Oberflächenporen begründet. Diese Poren entstehen aus Falten, die sich bei der Minderung des Faserdurchmessers an der Oberfläche bilden. Die Falten verschließen sich nach übereinstimmenden Ergebnissen der Literatur schließlich durch die weitere Abnahme des Faserdurchmessers [56,57,70]. Damit verringert sich die Dichte durch die nun geschlossenen Poren. Die Dichte der beiden weiteren Probenreihen bestätigte ebenfalls bereits aus der Literatur bekannte Werte [60].

*Tabelle 5-2: Relativer Massenverlust durch Karbonisieren der stabilisierten PAN-Fasern und deren Dichte.*

	<b>G-Raw</b>	<b>G1250</b>	<b>G1500</b>	<b>G2000</b>
<b>Massenverlust [%]</b>	0	50,3 ± 0,4	49,5 ± 0,2	49,5 ± 0,2
<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,43 ± 0,03	1,84 ± 0,04	1,68 ± 0,03	1,72 ± 0,03

## REM

Während des Karbonisierens kann es bei ungenügender Stabilisierung der PAN-Fasern zu Gas- und Materialauswurf aus dem Faserinneren kommen [122]. Um dies und die Faseroberflächenmorphologie zu überprüfen, wurden die Fasern mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Abbildung 5-2 zeigt die Fasern der drei Graphitierungsstufen. Die drei Proben zeigen eine homogene Faseroberfläche und die Fasern besitzen eine zylindrische Form. Die Faserlänge beträgt ein Vielfaches des Faserdurchmessers. Die Faser ist von kleinen Riefen entlang der Längsachse durchzogen. Es finden sich keine Auswurföcher und nur geringe Mengen von einer im REM heller erscheinenden Verunreinigung auf der Oberfläche. Die Faserdurchmesser nehmen mit steigender Graphitierungsstufe von 9,7 µm auf 9,3 µm ab.

Die feinen Riefen entstehen durch das Schrumpfen der Fasern während des Karbonisierens und entsprechen der Außenseite der bereits erwähnten geschlossenen Oberflächenporen. Da keine Auswurföcher zu erkennen sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilisierung der PAN-Fasern abgeschlossen war [122].

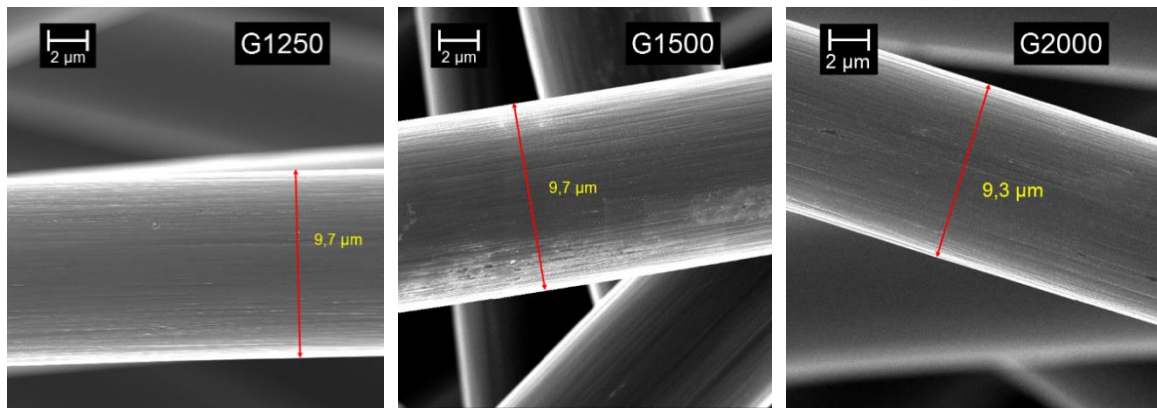


Abbildung 5-2: REM-Abbildungen der karbonisierten Fasern G1250, G1500 und G2000.

## XRD

Der Einfluss der drei unterschiedlichen Graphitierungstemperaturen auf den Graphitierungsgrad der drei Proben wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) und Ramanspektroskopie untersucht. Die XRD-Messungen wurden am Synchrotron durchgeführt und die erhaltenen Beugungsmuster mittels Paarverteilungsanalyse (PDF-Analyse) weiter analysiert.

Die XRD-Messungen der drei Proben sind in Abbildung 5-3 (links) zu sehen. Mit steigender Graphitierungstemperatur werden die Reflexe schärfer und es lassen sich mehr Reflexe erkennen. Dies spricht für eine zunehmende Ordnung der Kohlenstoffatome mit steigender Graphitierungstemperatur. Die identifizierten Reflexe lassen sich auf die Raumgruppe  $P6_3mc$  zurückführen, welche die Struktur von Graphit beschreibt. Im rechten Teil von Abbildung 5-3 ist das Ergebnis der PDF-Analyse zu sehen. Darin lassen sich scharfe Peaks für kleine Abstände erkennen. Die Intensität der Paar-Verteilungsfunktion nimmt aber bei allen drei Proben mit steigendem Koordinationsabstand ab. Dabei vollzieht sich die Abnahme bei geringerer Graphitierungstemperatur rascher. Anhand der Abnahme der Intensität lässt sich die durchschnittliche Ausdehnung der Graphitdomänen bestimmen. Dazu wurde der Abstand in den Paar-Verteilungsfunktionen gesucht, ab welchem keine eindeutigen Peaks mehr zu erkennen sind und dadurch die Funktion aufgrund von Rauschen und Artefakten durch die Fourier-Transformation untergeht. Ab diesem Bindungsabstand lässt sich also keine periodische Struktur mehr zwischen den Atomen erkennen und somit die Ausdehnung der Kristallite abschätzen. Diese steigt, in der Reihenfolge der steigenden Graphitierungstemperatur, von ungefähr  $15 \text{ \AA}$  auf  $18 \text{ \AA}$  und dann auf  $25 \text{ \AA}$  an.

In Abbildung 5-4 ist der Bereich kleiner Bindungsabstände der PDF-Analyse noch einmal vergrößert dargestellt. Zusätzlich zu den gemessenen PDFs der drei Proben G1250, G1500 und G2000 ist zum Vergleich ein berechnetes PDF von Graphit eingefügt. Neben der Abbildung sind die entsprechenden Streupartner schematisch dargestellt. Die dominanten Signale in der Verteilungskurve lassen sich den ersten sechs Koordinationsschalen einer



Graphenlage zuordnen. Dabei ist zu erkennen, dass die Intensität der drei Proben schon ab der zweiten Koordinationsschale entsprechend abnimmt. Die erste Koordinationsschale mit Atomen in der c-Richtung befindet sich für Graphit bei 3,65 Å. An dieser Position ist bei keiner der gemessenen Proben ein Peak zu erkennen, sondern nur eine Schulter. Auch in der theoretisch berechneten PDF von Graphit findet sich an dieser Position eine Schulter am Peak der 4. Koordinationsschale aus der ab-Ebene. Für die Proben ist weiter zu beachten, dass das PAN beim Karbonisieren eine turbostratische Struktur ausbildet, was unterschiedliche Ebenenabstände beliebiger Rotation und Verschiebung zwischen den Graphit-Ebenen bedeutet. Somit ist für die c-Richtung eine deutlich geringere Ordnung als in der ab-Ebene zu erwarten, welche durch die Vernetzung der C<sub>6</sub>-Ringe keine derartigen Freiheitsgrade in ihrem Aufbau besitzt.

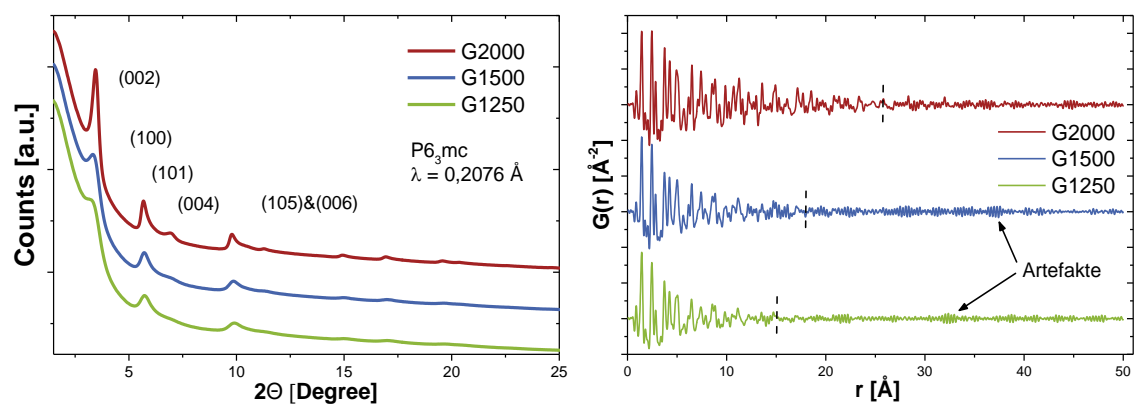


Abbildung 5-3: Diffraktogramme der graphitisierten Fasermaterialien (links) und die daraus bestimmte Paarverteilungsfunktion (rechts).

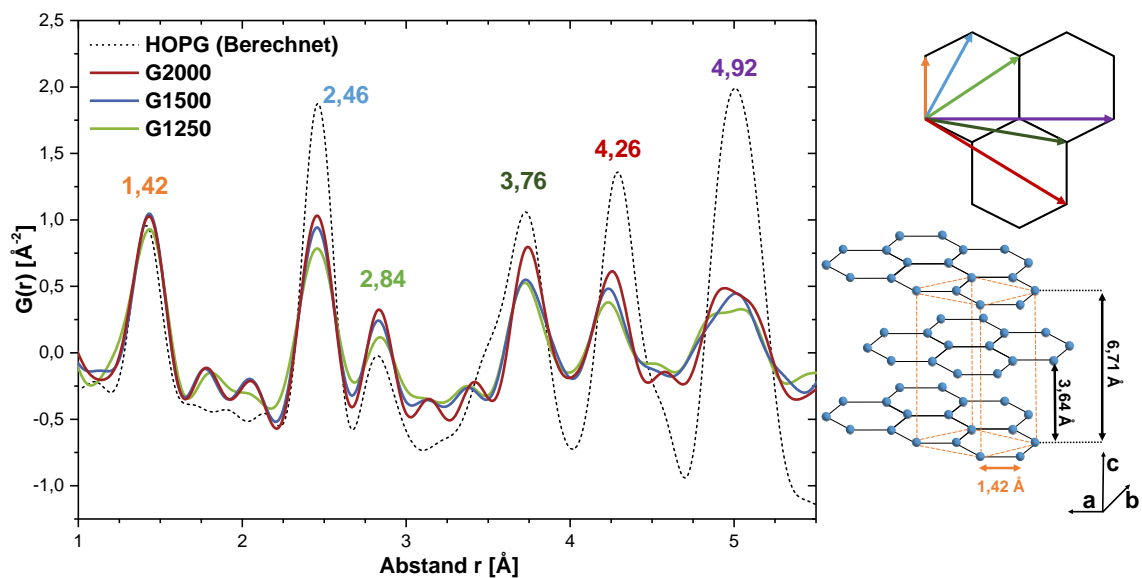


Abbildung 5-4: Ausschnitt aus der Paarverteilungsfunktion (PDF) von 1 bis 5,5 Å. Die berechnete PDF von HOPG wurde hinzugefügt. Die Bindungspartner in einer Graphenlage sind schematisch neben dem Diagramm dargestellt.

## Ramanspektroskopie

Der Graphitierungsgrad und insbesondere die Defekte in graphitischen Strukturen lassen sich sehr gut mit Ramanspektroskopie untersuchen. Außerdem ist diese Methode mit einer Informationstiefe von ungefähr 50 nm annähernd oberflächensensitiv im Gegensatz zu XRD, bei welcher das vollständige Faservolumen untersucht wird. Eine ausführliche Beschreibung der Untersuchung von amorphen graphitischen Materialien mit Ramanspektroskopie und deren Interpretation kann bei Tuinstra & Koenig [123] und Ferrari et al. [106,124] nachgelesen werden. In Kapitel 3.5 ist die Auswertemethode, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, erklärt.

Die Ramanspektren der Fasern der drei Graphitierungsstufen und der Ausgangsfaser (stabilisierte PAN-Faser) wurden im Wellenzahlenbereich von 800 cm<sup>-1</sup> bis 3400 cm<sup>-1</sup> aufgenommen (vgl. Abbildung 5-5). Bei der stabilisierten PAN-Faser ist eine breite Bande um 2250 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, welche bei den karbonisierten Fasern nicht zu sehen ist. Diese kann als C-N Schwingung zugeordnet [125] und durch die bereits diskutierte Karbonisierung der Fasern erklärt werden. Für alle Proben sind im Bereich von 1200 cm<sup>-1</sup> bis 1700 cm<sup>-1</sup> deutliche Banden zu erkennen. Identifizieren lassen sich unter anderem die D- und G-Bande graphitischer Strukturen [106]. Nicht direkt zu erkennen ist, dass zudem sowohl eine D<sub>3</sub>- als auch eine D<sub>4</sub>-Bande in diesem Bereich liegt [105]. Diese lassen sich auf aliphatischen und amorphen Kohlenstoff zurückführen. Mit steigender Graphitierungstemperatur nimmt die Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum; FWHM) der Banden ab und bei G2000 lässt sich bei 1610 cm<sup>-1</sup> eine Schulter erkennen, die der D'-Bande zugeordnet werden kann [106]. Außerdem entwickeln sich im selben Trend bei hohen Wellenzahlen aus anfänglich sehr breiten Banden mehrere scharfe Banden. Die Bande bei 2700 cm<sup>-1</sup> erreicht die größte Intensität und ist als 2D-Bande zu identifizieren.

Die Bereiche der D- und G-Bande wurden, wie in Kapitel 3.5 beschrieben, mit den vier bereits erwähnten Banden gefittet. Der relative Peakflächenanteil dieser vier Banden ist in Abbildung 5-6 als Säulendiagramm dargestellt. Die statistische Unsicherheit ist mit 2% anzunehmen. Dabei wurden die G- und D'-Bande zusammengefasst, da diese für G1250 und G1500 im Fit nur schwer voneinander zu trennen sind. Es ist zu erkennen, dass der Anteil an graphitischem Kohlenstoff mit steigender Graphitierungstemperatur zunimmt. Dabei ist mit der Abnahme des D/G-Verhältnisses eine Abnahme von Defekten in der graphitischen Struktur und eine größere Ausdehnung derselben zu erkennen [123]. Diese lässt sich nach der folgenden Gleichung bestimmen [126].

$$L_a(\text{nm}) = (2,4 \times 10^{-10}) \cdot \lambda_{\text{Laser}}^4 \cdot \frac{I_G}{I_D}$$

Dabei steht  $L_a$  für die Ausdehnung der Kristallite in der ab-Ebene,  $I_G$  und  $I_D$  für die Intensität der G- und D-Bande und  $\lambda$  für die Wellenlänge in nm des verwendeten Lasers. Die Ergebnisse sind ebenso wie die Ergebnisse aus der PDF-Analyse in Tabelle 5-3 aufgelistet.

Die Kristallitausdehnung nimmt mit steigender Graphitierungstemperatur von 2,6 nm auf 4,2 nm zu. Dieser Trend wird durch die PDF-Analyse bestätigt. Der Unterschied kann mit dem Aufbau einer graphitierten PAN-Faser erklärt werden, die Bennett & Johnson [58] mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht haben. Dabei konnten sie eine höhere Stapelordnung der graphitischen Ebenen in c-Richtung an der Faseroberfläche im Vergleich zum Faserkern beobachten. Die Dicke dieser geordneten Schale nimmt mit steigender Graphitierungstemperatur zu. Dieser Gradient ist ein möglicher Grund für die Unterschiede der Kristallitausdehnung, welche durch PDF-Analyse und die Methode von Tuinstra & Koenig bestimmt wurden.

*Tabelle 5-3: Bestimmung der Ausdehnung der graphitischen Kristallite mittels PDF und nach Tuinstra-Koenig.*

Probenname	PDF-Analyse [nm]	Tuinstra-Koenig [nm]
G1250	1,5	4,6
G1500	1,8	6,6
G2000	2,5	16,3

Die beiden anderen Banden ( $D_3$  und  $D_4$ ), die aliphatischem bzw. amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden können, nehmen ebenfalls mit steigender Graphitierungstemperatur von 22% auf unter 10% ab. Dies ist nur qualitativ zu bewerten, da bislang kein allgemeingültiger Zusammenhang zwischen der Ramanbandenintensität dieser vier Banden und ihrem entsprechenden quantitativen Anteil in der Probe hergestellt werden konnte. Durch die Beobachtung der 2D-Bande bei G2000 kann davon ausgegangen werden, dass sich bei dieser Temperatur die graphitischen Lagen zumindest im untersuchten oberflächennahen Faservolumen von einer turbostratischen zu einer graphitischen Ordnung in c-Richtung umgeordnet haben [127].

Mit diesen Beobachtungen lässt sich nun ebenfalls belegen, dass mit steigender Graphitierungstemperatur der Graphitierungsgrad der Fasern angestiegen ist und sich graphitische Strukturen in den Fasern ausgebildet haben. Dabei zeigt sich auch beim höchsten Graphitierungsgrad eine deutliche D-Bande, so dass von zahlreichen Defekten in dieser graphitischen Struktur ausgegangen werden muss.

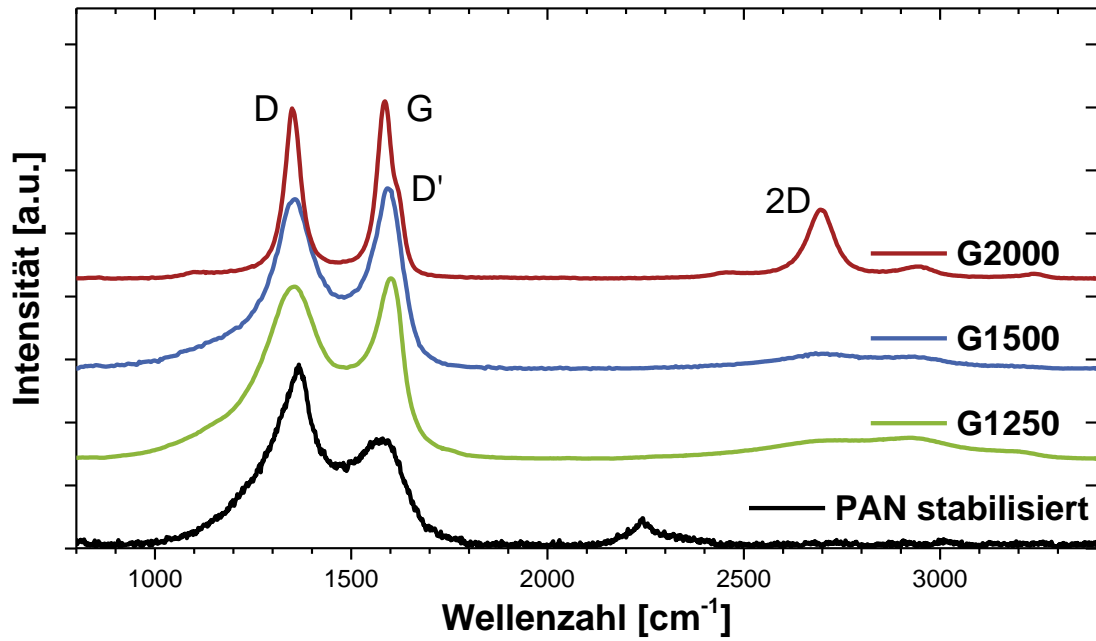


Abbildung 5-5: Ramanspektren der verschiedenen Graphitierungsstufen und der stabilisierten PAN-Fasern. Markante graphitische Banden sind gekennzeichnet.

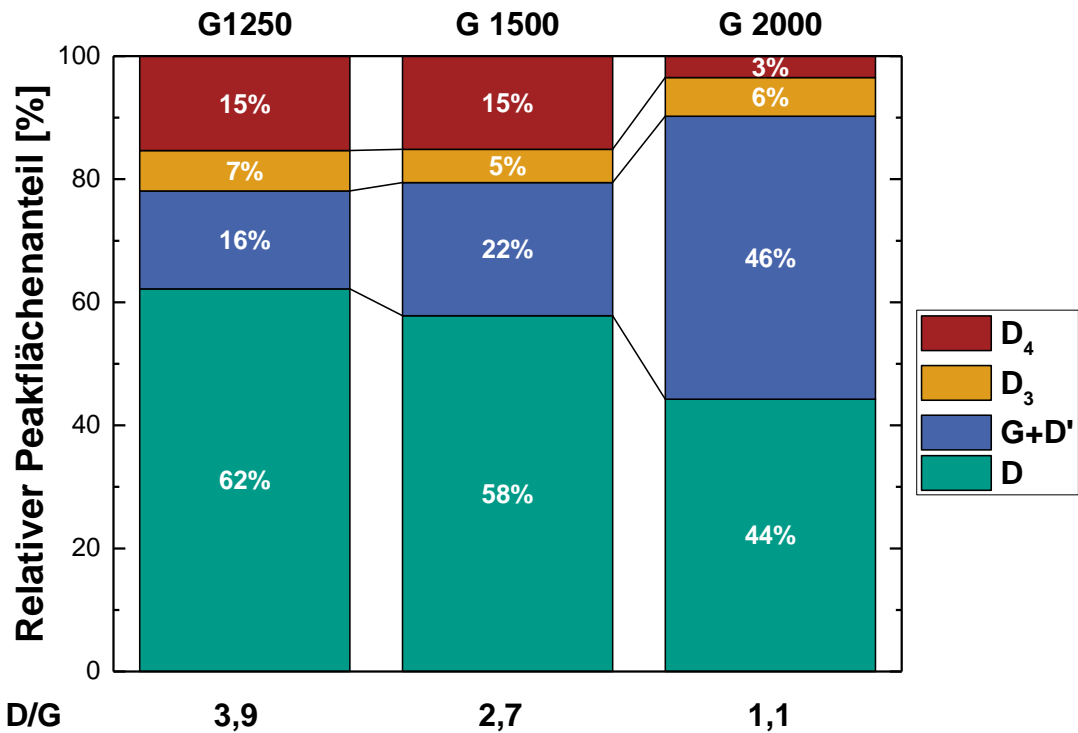


Abbildung 5-6: Relativer Peakflächenanteil der vier charakteristischen Ramanbanden der drei Proben. Unter den Balken ist das jeweilige D/G-Verhältnis vermerkt. Die gefitteten Spektren sind in Abbildung 5-9 dargestellt. Die Unsicherheit beträgt 2%.

## Kapitelzusammenfassung

Das Karbonisieren und Graphitieren der stabilisierten PAN-Fasern war erfolgreich. Es wurden Proben mit drei unterschiedlichen Graphitierungsgraden hergestellt und diese eingehend auf ihre chemische Zusammensetzung und Struktur hin untersucht. Die Fasern haben ihre zylindrische Form beibehalten und zeigen keinerlei große Poren oder Inhomogenitäten an der Oberfläche. Die Oberfläche nimmt mit steigendem Graphitierungsgrad ab, was auf das Verschließen von Schrumpfungsfalten zurückzuführen ist. Sie bestehen nach dem Karbonisieren fast nur noch aus Kohlenstoff, sowie etwas Sauerstoff und Stickstoff. Letzterer liegt hauptsächlich im Faserkern vor und ist so für die elektrochemischen Prozesse an der Oberfläche zu vernachlässigen. Die graphitische Struktur nimmt mit steigender Graphitierungstemperatur immer weiter zu. Dabei gilt: je graphitischer die Faser, desto geringer wird die Menge an Heteroatomen und umso weniger Defekte liegen in der Struktur vor.

## 5.2 Untersuchung der thermischen Oxidation der Fasern

---

Die elektrochemische Aktivität der Faserelektroden für die Reaktionen der VRFB lässt sich durch Oxidation der Faseroberflächen, wie von B. Sun und M. Skyllas-Kazacos [16,62] bereits 1992 beschrieben, steigern. Bis heute sind neben der thermischen und nasschemischen Oxidation ebenso Oxidationen auf elektrochemischer Basis sowie durch Plasma [68] oder Gammastrahlung [128] als wirksame Methoden im Bereich der VRFB demonstriert worden.

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zur Auswirkung der thermischen Oxidation auf die Faseroberflächen untersucht. Darauf folgend werden diese mit der elektrochemischen Aktivität der Proben in Zusammenhang gebracht. Hierzu wurden die zuvor karbonisierten und unterschiedlich hoch graphitierten PAN-basierten Faserelektroden (G1250, G1500 und G2000) thermisch oxidiert. Die graphitierten Vlieselektroden wurden zuerst gewaschen, anschließend getrocknet und bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C für 10 h in einem Muffelofen oxidiert. Vorab wurde die thermische Oxidationsbeständigkeit der Fasern unter Sauerstoffeinfluss untersucht. Die Auswirkung der thermischen Oxidation auf die graphitische Struktur der Fasern wurde daraufhin mit Ramanspektroskopie, NEXAFS und XPS untersucht. Außerdem wurden über die Doppelschichtkapazität- und BET-Oberflächenbestimmung Rückschlüsse auf die Defektdichte an der Faseroberfläche gezogen.

Die verwendeten Probenbezeichnungen setzen sich jeweils aus der Ausgangsgraphitierungstemperatur (G1250, G1500, G2000) und ihrer jeweiligen thermischen Oxidationstemperatur (T400, T450, T500, T550, T600) zusammen. Der Suffix „P“ steht für eine Probe, die nicht thermisch oxidiert wurde und somit „pristine“ (engl.: unberührt) ist.

### Oxidationsbeständigkeit (TG) und Massenverlust

Die thermische Zersetzung der Fasern in Sauerstoffatmosphäre wurde mit einer thermogravimetrischen Messung unter einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre (Verhältnis 1 : 1) bei einer Heizrate von 5 K/min untersucht. Der Massenverlust in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5-7 aufgetragen. Die Massenabnahme der Proben durch die vollständige Oxidation der Fasern setzt mit steigendem Graphitierungsgrad zu höheren Temperaturen ein. Schlussendlich verbrannten alle Proben vollständig. Die Beobachtung deckt sich mit der von K. Kinoshita [72], der zeigte, dass defektärmeres Graphit im Vergleich zu defektreicherem Graphit oder amorphem Kohlenstoff in oxidativer Atmosphäre bei höheren Temperaturen langsamer durch Kohlenstoffkorrosion zersetzt wird.

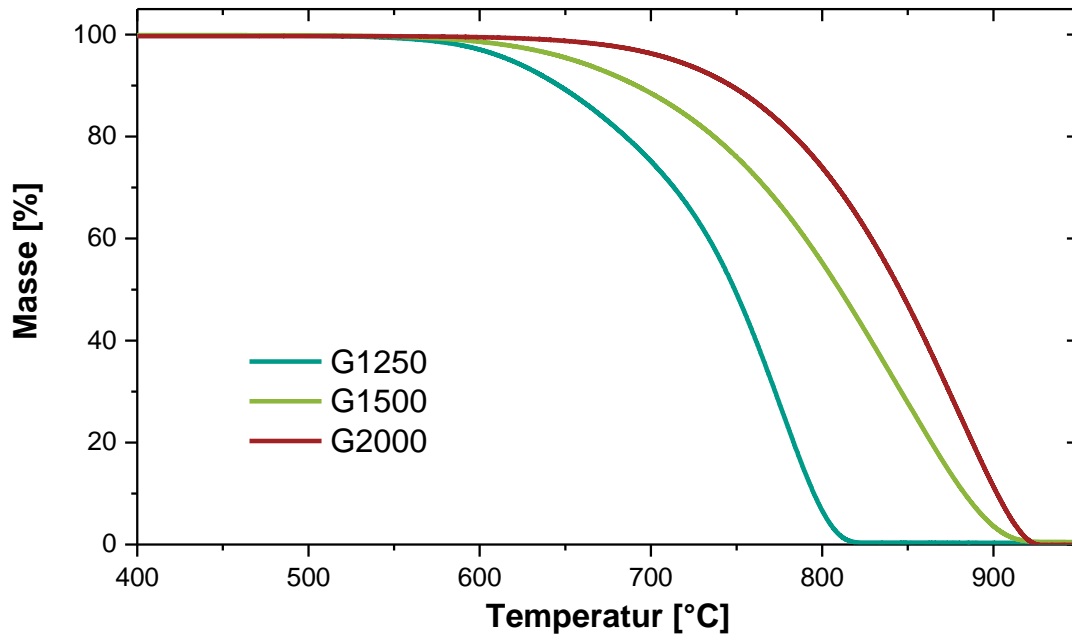


Abbildung 5-7: Thermogravimetrische Messungen der drei Graphitierungsstufen unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre.

Aus dieser Messung wurde der Beginn des Massenverlusts nicht absolut bestimmt, da bei dieser Methode mit einer dynamischen Temperaturänderung gemessen wird. Im Unterschied dazu wurden die Vlieselektroden isotherm für 10 h thermisch oxidiert. Dennoch zeigt diese Analyse denselben qualitativen Trend wie in der TG-Analyse bereits verzeichnet: die Proben mit dem höheren Graphitierungsgrad sind oxidationsstabiler.

In Tabelle 5-4 ist der Massenverlust der Proben in Abhängigkeit von der Temperatur aufgrund von thermischer Oxidation aufgelistet. Für die beiden Probenreihen G1500 und G2000 zeigt sich ein Massenverlust von 5% bei 400 °C. Dieser Verlust bleibt bei diesen Reihen bis 500 °C konstant. Darüber nimmt der Massenverlust deutlich zu. Die Reihe G1250 zeigt schon bei 400 °C einen Massenverlust von 9% und bei 450 °C von 12%. Bei den zweistelligen Massenverlusten ist eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie zu erwarten. Die Vlieselektroden wurden auch bei noch höheren Temperaturen oxidiert, doch verbrannten die Proben G1250 bei 500 °C, G1500 bei 600 °C und G2000 bei 650 °C vollständig. Nach der thermischen Oxidation wurde bei manchen Proben eine geringere Steifigkeit festgestellt, die aber nicht näher quantifiziert wurde. Die Proben mit mindestens 7% Massenverlust zeigten eine leicht geringere Steifigkeit, die mit zweistelligem Massenverlust eine deutlich spürbare.

Tabelle 5-4: Massenverlust durch thermische Oxidation.

	Flächengewicht [mg/cm <sup>2</sup> ]	Massenverlust [%]
G1250 P	17,5 ±0,2	0 ±0
G1250 T400	15,9 ±0,2	9 ±2
G1250 T450	15,3 ±0,1	12 ±2
G 1500 P	15,9 ±0,2	0±0
G 1500 T400	15,2 ±0,1	5 ±1
G 1500 T450	15,4 ±0,1	3 ±1
G 1500 T500	15,1 ±0,1	5 ±2
G 1500 T550	13,0 ±0,1	18 ±2
G 2000 P	15,9 ±0,0	0±0
G 2000 T400	15,1 ±0,1	5 ±1
G 2000 T450	15,1 ±0,1	5 ±1
G 2000 T500	15,3 ±0,1	4 ±3
G 2000 T550	14,9 ±0,2	7 ±3
G 2000 T600	11,5 ±0,1	24 ±2

### Ramanspektroskopie

Durch die Oxidation der Faseroberflächen wird die Oberflächenstruktur der Fasern verändert. Zum einen werden Sauerstoffgruppen an graphitischen Defekten, wie Kantenpositionen, gebildet und zum anderen Kohlenstoffatome über die Bildung von CO<sub>2</sub> und CO ausgetragen und somit weitere Kantenpositionen geschaffen [51]. Durch letzteren Effekt wird die Faseroberfläche aufgeraut, Poren erzeugt bzw. geschlossene Poren geöffnet. Dadurch wird die Oberfläche der Fasern größer. Mit Ramanspektroskopie ist es sehr gut möglich, Defekte in der graphitischen Struktur zu erfassen.

Dazu wurden jeweils drei Fasern einer Probe untersucht und der Wellenzahlenbereich um die D- und G-Bande (siehe Kapitel 3.5) gefittet [105]. In Abbildung 5-8 sind die Messungen der Proben im unbehandelten und thermisch oxidierten Zustand mit den gefitteten Banden gezeigt. Die Spektren sind auf das Maximum normiert und die Peakflächenanteile relativ zur Gesamtfläche der vier gefitteten Banden angegeben. Eine Übersicht über die vollständigen Fit-Ergebnisse aller Proben ist in Abbildung 5-9 gegeben.

Der Graphitierungsgrad der Proben nimmt, wie bereits im vorangegangenen Unterkapitel beschrieben, mit steigender Graphitierungstemperatur zu. Dies ist an der geringeren Bandenbreite und an dem geringeren D/G-Verhältnis zu erkennen. Des Weiteren nimmt die relative Fläche der D<sub>3</sub>- und D<sub>4</sub>-Banden, welche amorphen und aliphatischen Kohlenstoffen



zugeordnet werden können, mit steigender Graphitierungstemperatur ab. Für die Probenreihe G2000 ist eine Schulter an der G-Bande bei 1610  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese kann der D'-Bande zugeordnet werden.

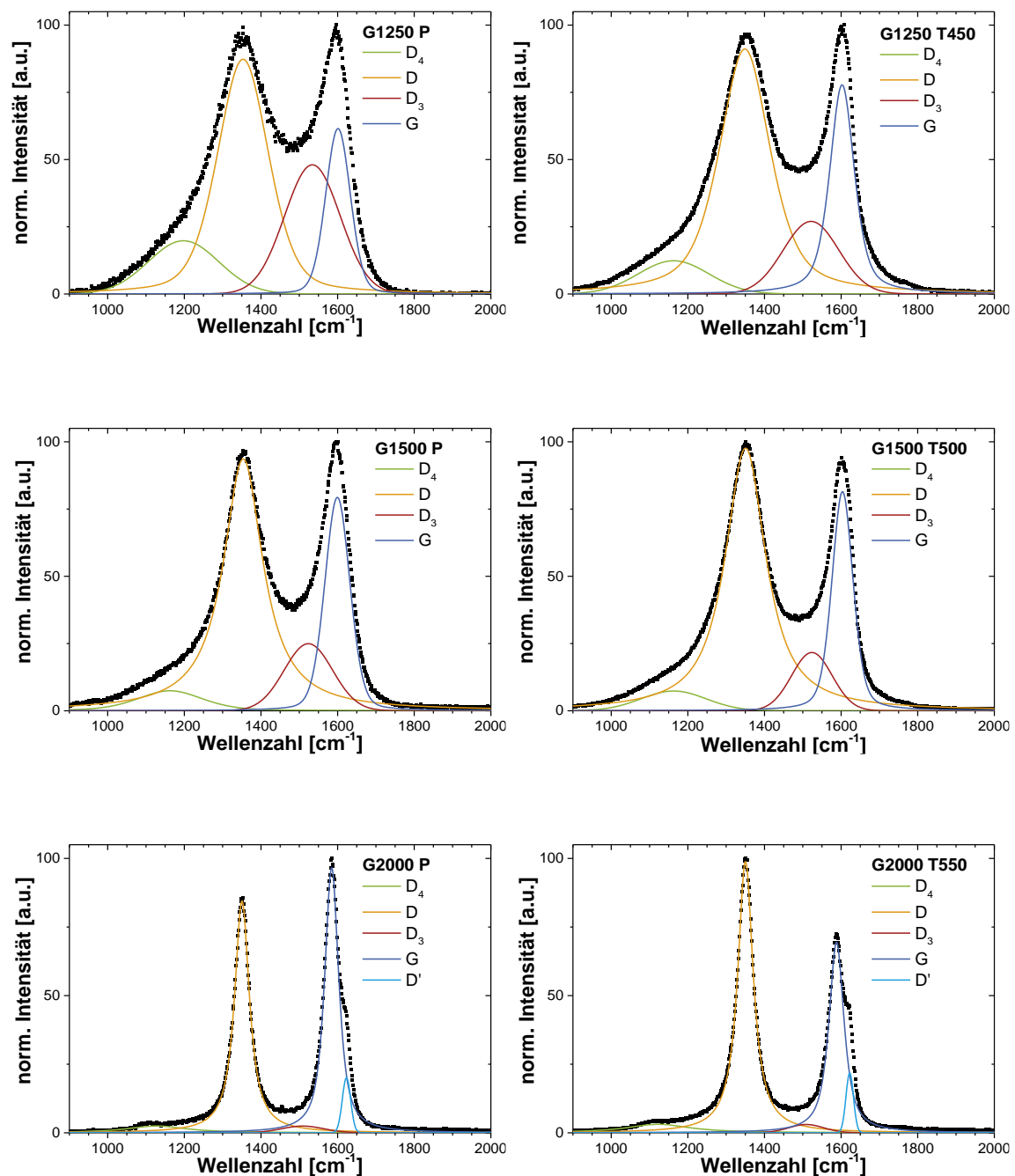


Abbildung 5-8: Ramanspektren der Probenreihen G1250, G1500 und G2000. Links: unbehandelt; rechts: thermisch oxidiert.

Für alle drei Probenreihen sind Unterschiede im Ramanspektrum zwischen der unbehandelten Probe „P“ und den thermisch oxidierten Proben zu erkennen, die unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Dabei lässt sich bei G1500 und G2000 eine Zunahme der D-Bande

und ebenso eine Abnahme der G-Bande beobachten. Diese fallen bei G2000 deutlicher aus. Die Proben von G1250 zeigen eine Abnahme der D-Bande und Zunahme der G-Bande. Für die Probenreihen G1250 und G1500 ist eine Abnahme der D<sub>3</sub>- und D<sub>4</sub>-Bande durch die thermische Oxidation zu erkennen. Für G2000 ist keine Veränderung festzustellen.

Aus diesen Beobachtungen lässt sich schließen, dass durch die thermische Oxidation die Oberfläche der Fasern stark verändert wird. Dabei ist zu bedenken, dass die Informationstiefe bei der Ramanspektroskopie ca. 50 nm beträgt, die thermische Oxidation aber durch die Gasphase geschieht und somit nur die Oberfläche der Fasern verändern kann. Daher ist von einer quantitativ noch größeren Veränderung an der unmittelbaren Oberfläche auszugehen. Durch die oxidativen Bedingungen werden aliphatisch gebundener Kohlenstoff und amorphe Domänen mit dem Sauerstoff zu CO oder CO<sub>2</sub> oxidiert und damit aus dem Festkörper ausgetragen. Die entsprechende Intensität der D<sub>3</sub>- und D<sub>4</sub>-Bande reduziert sich. Diese Banden lassen sich dem aliphatischen und amorphen Kohlenstoff zuordnen, welcher durch die thermische Oxidation präferenziell entfernt wird. Vollständig entfernt wird dieser aber nicht, da er sowohl an der Faser Oberfläche als auch im Inneren der Faser zwischen graphitischen Domänen vorhanden ist. Letzterer ist für den Sauerstoff nicht zugänglich und bleibt daher unverändert vorliegen bis die darüber liegenden Schichten weg-oxidiert sind.

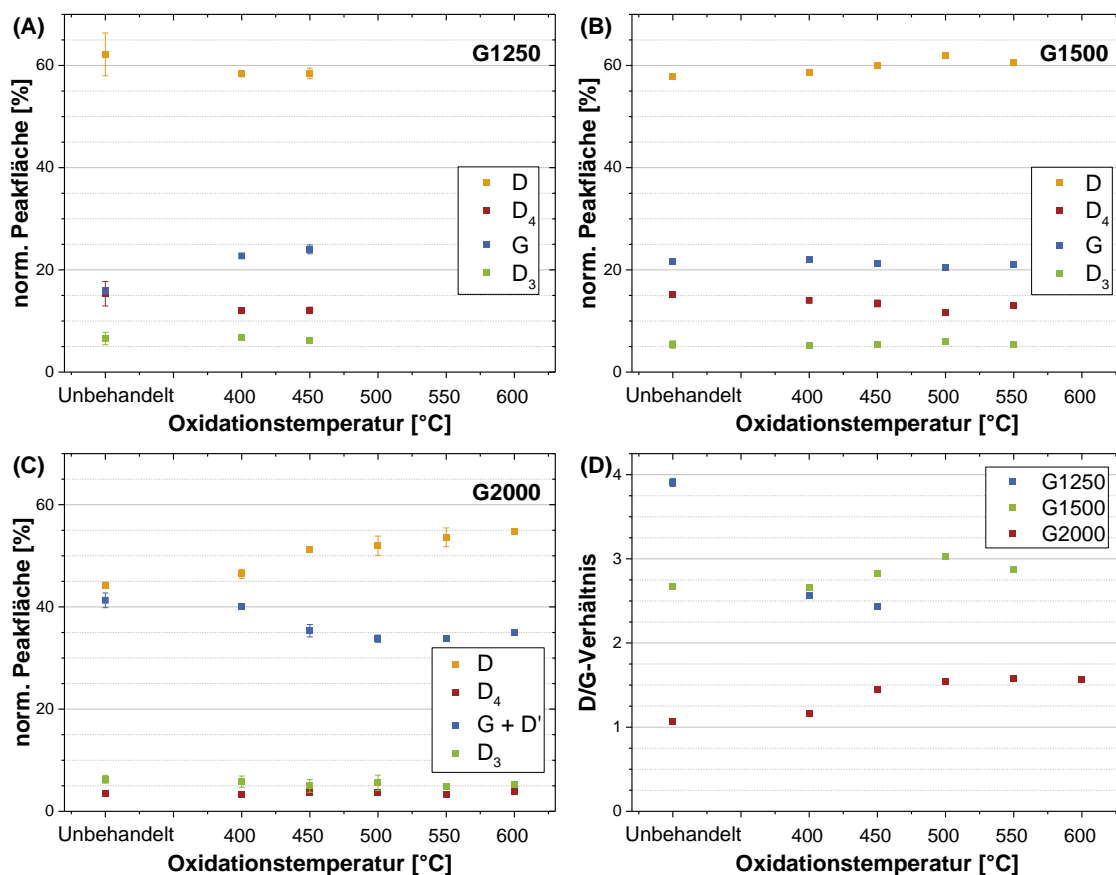


Abbildung 5-9: Relativer Flächenanteil der gefitteten Banden D, D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> und G(+D'). (A) G1250, (B) G1500, (C) G2000. (D) D/G-Verhältnis. Die Streuung der Messungen an einer Probe sind als Balken angegeben.

Durch die thermische Oxidation der Fasern wird zudem der graphitische Kohlenstoff verändert. Zum einen werden sich bevorzugt Oberflächengruppen wie Hydroxyl-, Carbonyl- und Carboxylgruppen an graphitischen Kantenpositionen bilden. Diese lassen sich mit Ramanspektroskopie allerdings wegen der im Vergleich zur graphitischen D- und G-Bande sehr geringen Intensität nicht nachweisen. Zum anderen wird mit steigender Oxidationstemperatur auch die Basalebene angegriffen, indem dort Kohlenstoffatome ausgebaut und auf diese Weise neue graphitische Kantenpositionen geschaffen werden. Ausgangspunkt dafür sind Defekte, wie Fremdatome oder Schraubenversetzungen. Die Basalebenen liegen bei PAN-basierten Fasern radial. Dadurch sind sie bestimmend für die Oberfläche der Fasern [58]. Die graphitischen Kantenpositionen, gesättigt durch ein Wasserstoffatom oder eine Sauerstoffgruppe, tragen in der Ramanspektroskopie in der D-Bande zur Intensität bei, da an solchen Stellen die perfekte graphitische Struktur gestört ist. Somit ist die Veränderung der D- und G-Bande für G1500 und G2000 mit einer Zunahme an graphitischen Kantenpositionen durch das Aufbrechen der Basalebenen zu erklären. Dies drückt sich auch im steigenden D/G-Verhältnis aus (vgl. Abbildung 5-9 (D)). In der Probenreihe G1250 ist eine Abnahme der D-Bande und der amorphen Bande durch die thermische Oxidation zu erkennen. Dadurch nimmt der Anteil der G-Bande zu und das Verhältnis der D- zur G-Bande nimmt somit ab. Diese Probenreihe wurde bei einer Temperatur von 1250 °C nur karbonisiert und noch nicht graphitiert. Daher ist insbesondere an der Oberfläche eine große Menge an Defekten in der graphitischen Struktur, sowie aliphatischer und amorpher Kohlenstoff zu erwarten. Dieser wird durch die thermische Oxidation entfernt, wodurch die Intensität der entsprechenden Banden verringert wird und die G-Bande steigt.

Die bereits im vorangegangenen Kapitel angewandte Gleichung von Pimenta et al. [126] zur Abschätzung der Ausdehnung der Graphitkristallite sollte hier nicht angewandt werden, da bekannt ist, dass die Defektverteilung an der Oberfläche durch die thermische Oxidation deutlich vergrößert wurde, während tieferliegende Schichten unbeeinflusst blieben. Auch lässt sich über die Ramanspektroskopie keine quantitative Aussage über das Verhältnis von  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff treffen, da die Hybridisierung von aliphatischem sowie amorphem Kohlenstoff nicht klar ist. Der Anteil an nicht-graphitischem Kohlenstoff kann zudem nicht bestimmt werden. Ein Verhältnis der Banden  $D_3 + D_4$  zu  $D + G$  gibt nur eine qualitative Antwort. Dieses Verhältnis nimmt mit steigendem Graphitierungsgrad und thermischer Oxidationstemperatur ab, da ein immer geringerer Anteil des Kohlenstoffs aliphatisch gebunden oder amorph vorliegt.

Somit kann mit Ramanspektroskopie gezeigt werden, dass die Faseroberfläche durch die thermische Oxidation stark verändert wird. Neben der Minderung der Anteile von aliphatischem und amorphem Kohlenstoff nimmt die Zahl an graphitischen Kantenpositionen zu. Diese Trends werden für alle drei Graphitierungsgrade in unterschiedlicher Ausprägung beobachtet. Im nächsten Schritt wird mit NEXAFS an der  $C1s$ -Kante die Bindungsart der Kohlenstoffatome an der Faseroberfläche systematisch untersucht.

## NEXAFS

Bei einer thermischen Oxidation wird die Zusammensetzung von graphitischem und nicht-graphitischem Kohlenstoff auf der Oberfläche verändert. Da die Information der Ramanspektroskopie bis zu einer Tiefe von 50 nm aus der Faser stammt und die chemischen Bindungen nicht unterscheidbar sind, wurden die Fasern auch mit Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS; engl. X-ray absorption near-edge structure spectroscopy) im Bereich der C1s-Kante untersucht. NEXAFS wurde im „partial-electron-yield“ Modus betrieben, womit die Informationstiefe unter 5 nm sinkt. In Abbildung 5-10 sind die Absorptionsspektren der beiden Probenreihen G1500 und G2000 gezeigt. Die Probenreihe G1250 wurde nicht mit NEXAFS untersucht, da diese zu dem Zeitpunkt der Messzeit am BESSY (Berliner Elektronenspeicherring - Gesellschaft für Synchrotronstrahlung) noch nicht hergestellt worden war.

Alle Proben zeigen eine klare Absorptionskante mit der charakteristischen Bande von aromatisch gebundenem Kohlenstoff bei 285,5 eV ( $1s-\pi^*$ ) und der Hauptkante bei 292 eV, welche sich dem  $1s-\sigma^*$  Übergang von Kohlenstoff zuordnen lässt [129]. Des Weiteren sind zwischen diesen beiden Charakteristika, die von reinen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen hervorgerufen werden, weitere charakteristische Banden von Heteroatomverbindungen zu erkennen. Die Schulter bei 286 eV lässt sich den Phenolgruppen ( $1s-\pi^*$ ) zuordnen. Die Features bei 287,8 eV, 288,2 eV und 288,9 eV können aliphatischen Gruppen ( $1s-3p/\sigma^*$ ), Carboxylgruppen ( $1s-\pi^*$ ) und Hydroxylgruppen ( $1s-\pi^*$ ) zugeordnet werden [130].

Mit NEXAFS wird somit aromatisch gebundener Kohlenstoff bei allen Proben nachgewiesen. Dieser wurde erwartet, da bereits mit der Ramanspektroskopie die graphitische Struktur gezeigt wurde. Die entsprechende Bande des Übergangs  $1s-\pi^*$  bei 285,5 eV zeigt in beiden Probenreihen eine zunehmende Intensität mit steigender Oxidationstemperatur. Außerdem ist die Intensität dieser Bande für die beiden Probenreihen sehr ähnlich. Da durch die thermische Oxidation kein zusätzlicher aromatischer Kohlenstoff gebildet werden kann, muss ein anders gebundener Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt werden. Wie bereits bei der Ramanspektroskopie diskutiert, kann dies aliphatischer oder amorpher Kohlenstoff sein, der entweder zwischen graphitischen Domänen oder als Deckschicht auf der Faser vorliegt. Eine solche Schicht kann aus kohlenstoffhaltigen Reaktionsprodukten während der Graphitierung entstehen, die entweder nicht in die Gasphase übergegangen oder wieder adsorbiert worden sind. Eine solche Deckschicht wurde von Zielke et al. [131] auf graphitierten PAN-Fasern mittels Rastertunnelmikroskopie und XPS gefunden.

Ebenso dafür spricht die Veränderung im Bereich des Spektrums zwischen den beiden Hauptkohlenstoffkomponenten. Dieser Bereich wird durch Bindungen von Kohlenstoff

mit Heteroatomen bestimmt. Dort ist in beiden Probenreihen der gleiche Trend zu beobachten: Für die unbehandelten Fasern zeigt sich eine deutliche Bande für C-H Bindungen bei 287,8 eV. Diese Bande nimmt mit steigender Oxidationstemperatur ab, wobei im gleichen Zuge eine Bande, die Sauerstoffgruppen zugeschrieben werden kann, bei höheren Energien wächst. Daraus lässt sich folgern, dass Sauerstoffgruppen gebildet werden und aliphatischer Kohlenstoff durch die Oxidation entfernt wird.

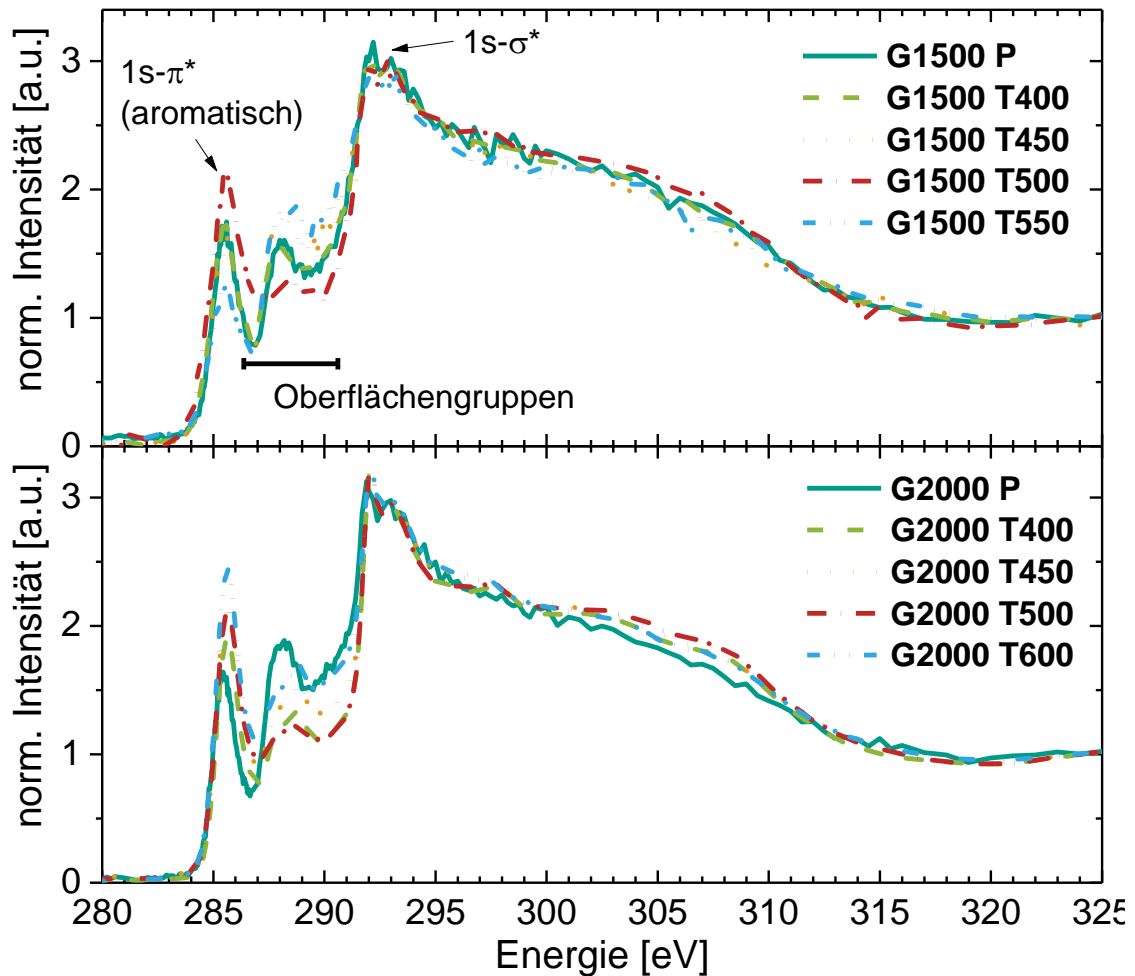


Abbildung 5-10: NEXAFS Spektren der C1s Kante von den Probenreihen G1500 (oben) und G2000 (unten).

## XPS

Eine qualitative und quantitative Aussage über die Bindungsart der Sauerstoffgruppen kann mit den NEXAFS-Spektren nicht gemacht werden. Daher wurden weitere Untersuchungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Die Übersichtscans der drei Probenreihen in unbehandelter und einer ausgewählten oxidierten Stufe sind in Abbildung 5-11 dargestellt. Daraus ist zu ersehen, dass bei der thermischen

Oxidation nur der O1s Peak deutlich zunimmt. Die Ergebnisse der C1s, O1s und N1s Regionen des Spektrums wurden mit den in Tabelle 5-5 angegebenen Peaks gefittet. In Abbildung 5-12 sind die O1s und N1s Spektren der drei Probenreihen dargestellt.

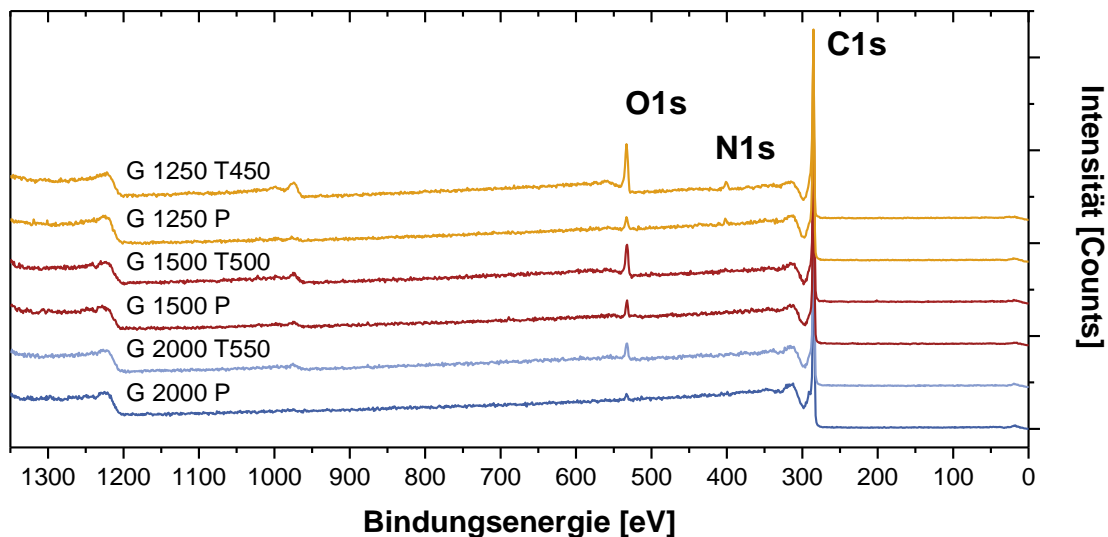


Abbildung 5-11: XPS Übersichtsspektren der drei Graphitierungsstufen, jeweils unbehandelt (P) und thermisch oxidiert (T).

Tabelle 5-5: Bandenzuordnung der einzelnen XPS-Kanten [55,70,132–136].

Spektrum	Position [eV]	Bindungstyp
C1s	284,4	C Graphit
C1s	285,5	C-H, C-C
C1s	286,5	C-O
C1s	288,3	C=O
C1s	290,6	$\pi$ - $\pi^*$
O1s	531,2	O=C
O1s	533,0	O-C
O1s	535,5	H <sub>2</sub> O (physisorbiert)
O1s	538,0	Shake up
N1s	398,6	pyridinisch gebunden
N1s	400,5	pyrrolisch gebunden
N1s	402,7	graphitisch gebunden

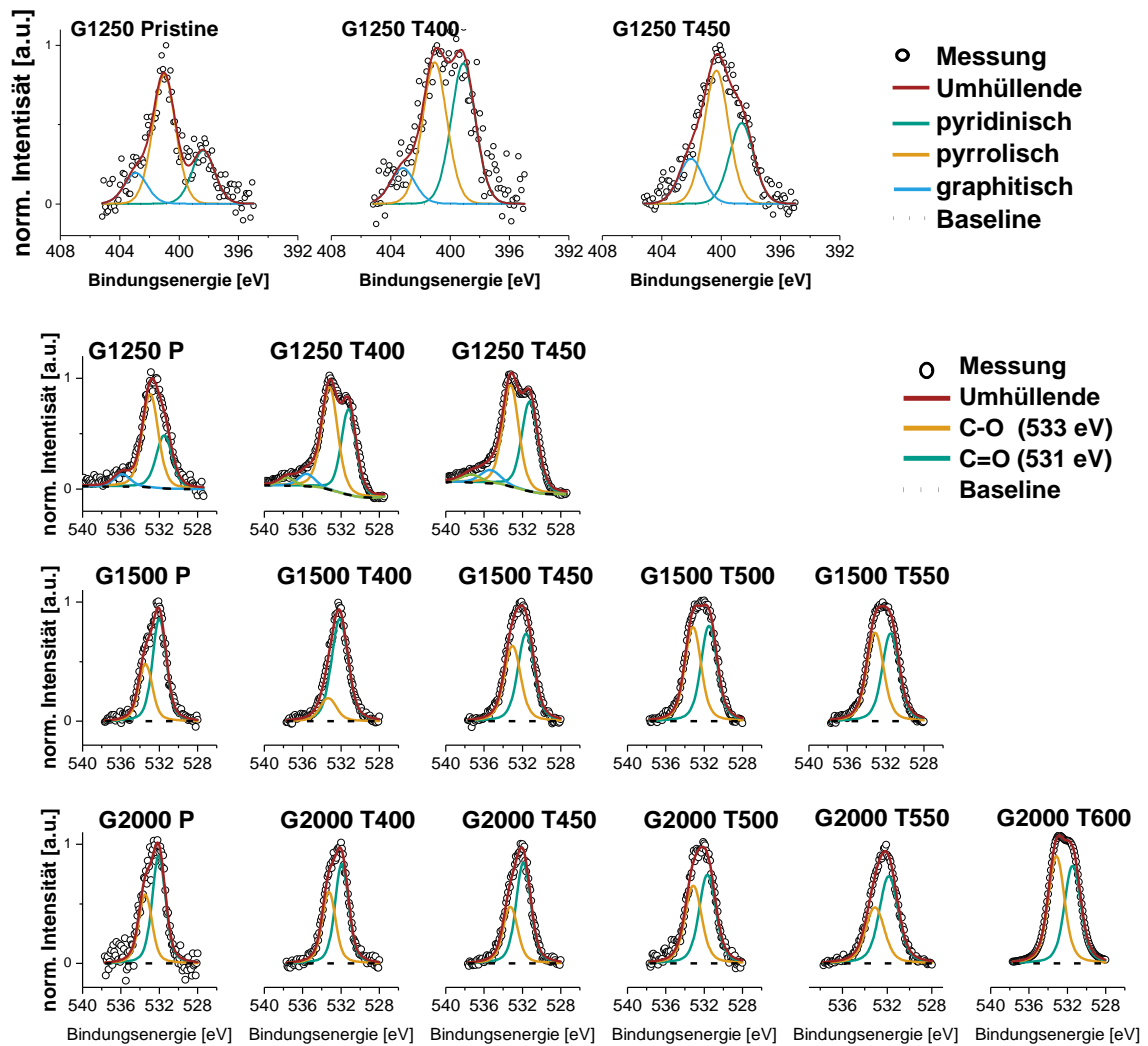


Abbildung 5-12: N1s und O1s Spektren der drei Probenreihen bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen.

Die Ergebnisse für die Gesamtzusammensetzung sowie das O1s und N1s Spektrum sind in Tabelle 5-6 und im Anhang in der Tabelle 12-2 aufgeführt. Wie bereits in Kapitel 5.1 gezeigt, setzen sich die Faseroberflächen der unbehandelten Fasern hauptsächlich aus Kohlenstoff und maximal 4 at% Sauerstoff für G1500 P bzw. minimal 1,2 at% Sauerstoff für G2000 P zusammen. Für die Probenreihe G1250 wurde neben 2,6 at% Sauerstoff auch 1,6 at% Stickstoff nachgewiesen. Das Stickstoffspektrum der Probenreihe zeigt dabei drei Peaks bei Bindungsenergien von 398,6 eV, 400,5 eV und 402,7 eV. Diese lassen sich Bindungszuständen von Stickstoff in karbonisiertem PAN zuordnen: pyridinisch, pyrrolisch und graphitisch gebundener Stickstoff [134]. Stickstoff-Sauerstoffbindungen konnten nicht zugeordnet werden. Auch zeigen die drei Peaks keinen Trend bei steigender Oxidationstemperatur. Diese Beobachtung stimmt mit der von Vautard et al. [136] sehr gut überein, der die Veränderung der Stickstoffgruppen auf PAN-basierten Kohlenstofffasern in Abhängigkeit der thermischen Oxidation untersuchte. Dabei konnte er zwischen 300 °C

und 600 °C keine Veränderung der vorhandenen Spezies oder zusätzliche Stickstoff-Sauerstoffbindungen erkennen.

Das C1s Spektrum aller Proben zeigte wegen des sehr hohen Kohlenstoffanteils nur sehr geringe Änderungen. Auch können keine eindeutig definierten Peaks im Bereich des Spektrums für Bindungen mit Stickstoff oder Sauerstoff beobachtet werden. Daher wurde zur weiteren Untersuchung der Sauerstoffgruppen das O1s Spektrum verwendet, da sämtlicher Sauerstoff an Kohlenstoffatome gebunden sein muss. Zur Kontrolle wurden die Fit-Ergebnisse aus dem O1s Spektrum zum Fitten des C1s Spektrums verwendet. Im O1s Spektrum wurden zwei klare Hauptpeaks bei Bindungsenergien von 531,2 eV und 533,0 eV bestimmt. Diese können entsprechend zweifach oder einfach an Kohlenstoff gebundenem Sauerstoff zugeordnet werden. Die G1250 Probenreihe zeigt bei höheren Bindungsenergien zusätzlich zwei weitere Peaks. Der Peak bei 535,5 eV hat für Sauerstoffspezies eine sehr hohe Bindungsenergie. Kozłowski et al. [134] und Vautard et al. [136] beobachteten ebenfalls diesen Peak bei Typ III PAN-Fasern. Ihre Interpretation war, dass er durch Wasser hervorgerufen wird und dabei entweder als physisorbiertes Wasser auf der Faseroberfläche oder zwischen den turbostratischen Graphitschichten interkaliert vorliegt. Da die beiden anderen Probenreihen vollständig karbonisiert und die oberflächennahen Graphitebenen durch die höhere Graphitierungstemperatur geordneter sind, ist dieser Peak bei diesen Probenreihen nicht vorhanden. Der Peak bei 538,0 eV lässt sich als „shake up“ der Sauerstoffkante identifizieren. Die beiden Hauptkomponenten des Sauerstoffspektrums nehmen bei allen drei Probenreihen mit steigender Oxidationstemperatur zu. Dabei nimmt der Sauerstoffanteil bei höherem Graphitierungsgrad deutlich weniger zu (14 at%, 9,4 at%, 5,7 at%). Die Bildung einer präferenziellen Art von Sauerstoffgruppe ist bei keiner der Probenreihen zu beobachten. Die Zunahme des Sauerstoffs ist durch die Oxidation des Kohlenstoffs zu erklären. Dies geschieht bei geringeren Temperaturen vorzugsweise an aliphatischem und amorphem aber auch, und insbesondere bei höheren Temperaturen, an graphitisch gebundenem Kohlenstoff. Dabei bildet sich CO<sub>2</sub> oder CO, wodurch es zu dem Massenverlust der Proben kommt. Bei diesem Prozess werden immer zuerst sauerstoffhaltige Oberflächengruppen gebildet. Dies können Carbonyl-, Carboxyl-, Hydroxyl- oder ähnliche Gruppen sein [72]. Diese Gruppen bilden sich vorzugsweise an bestehenden Gruppen und vermehrt bei höheren Temperaturen durch die Bildung neuer graphitischer Kantenpositionen in Basalebene aus. Da die Fasern mit geringerem Graphitierungsgrad eine größere Menge solcher Defekte an der Oberfläche besitzen, ist somit der größere Anteil an Sauerstoff an der Oberfläche zu erklären. Nichtsdestotrotz bilden sich durch die Oxidation des Kohlenstoffs mehr Defekte in der graphitischen Struktur, was durch die Auswertung der Ergebnisse aus der Ramanspektroskopie bereits gezeigt wurde. Die neuen Defekte bilden auch den Ausgangspunkt einer Oberflächenvergrößerung durch Aufrauhung. Ferner werden bereits geschlossene oberflächennahe Poren, die durch die Schrumpfung der Fasern entstanden sind, wieder geöffnet. Die Oberflächenver-



größerung in Bezug auf die Menge an graphitischen Defekten soll im Folgenden untersucht werden. Bereits aus der Literatur ist die große Bedeutung der graphitischen Kantenpositionen als Parameter zur Steigerung elektrochemischer Aktivität kohlenstoffbasierter Materialien bekannt [63,80,137,138].

*Tabelle 5-6: XPS-Ergebnisse der thermisch oxidierten Faserelektroden.*

	<b>C-O</b> [at%]	<b>C=O</b> [at%]	<b>O</b> [at%]	<b>N</b> [at%]	<b>C</b> [at%]
G1250 P	0,8	1,5	2,6	1,6	95,8
G1250 T400	4,7	5,6	11,8	1,7	86,5
G1250 T450	5,8	6,6	14,0	2,7	83,3
G 1500 P	2,5	1,4	3,9	0	95,3
G 1500 T400	3,8	0,9	4,7	0	92,8
G 1500 T450	3,2	2,7	5,9	0	93,5
G 1500 T500	3,8	3,7	7,5	0	92,5
G 1500 T550	4,7	4,7	9,4	0	90,6
G 2000 P	0,7	0,5	1,2	0	98,8
G 2000 T400	2,3	1,6	3,9	0	96,1
G 2000 T450	2,7	1,5	4,2	0	95,8
G 2000 T500	2,0	1,8	3,8	0	96,2
G 2000 T550	2,7	3,0	5,7	0	94,3
G 2000 T600	2,5	2,8	5,3	0	94,7

## Oberflächenuntersuchungen mit BET und DLC

Die Oberfläche der Fasern wurde mit Stickstoffadsorptionsmessungen nach dem Verfahren von Brunner, Emmet und Teller (BET) bestimmt. Zusätzlich wurde die geometrische Oberfläche idealisierter Fasern abgeschätzt. Hierzu wurden die Fasern als Zylinder mit einer vollständig glatten Oberfläche angenommen. Zur Berechnung wurde der über die REM-Aufnahmen bestimmte Radius und die Dichte der Faser verwendet.

$$A = 2\pi r * l$$

$$m = \rho * \pi r^2 * l$$

$$A = 2\pi r * \frac{m}{\rho * \pi r^2}$$

<i>A</i>	geometrische Oberfläche der Faser	in m <sup>2</sup> /g
<i>r</i>	Radius der Faser	4,5 μm
<i>m</i>	Masse	g
<i>ρ</i>	Dichte der Faser	1,6 – 1,8 g/cm <sup>3</sup>
<i>l</i>	Länge der Faser	m

Mit den angegebenen Werten ergibt sich eine geometrische Faseroberfläche von 0,25 - 0,28 m<sup>2</sup>/g.

Die mittels Stickstoffadsorption bestimmten Oberflächen der einzelnen Proben sind in Tabelle 5-7 aufgelistet. Die Oberfläche der unbehandelten Fasern nimmt mit steigendem Graphitierungsgrad von 2,2 m<sup>2</sup>/g (G1250) über 0,8 m<sup>2</sup>/g (G1500) auf 0,4 m<sup>2</sup>/g (G2000) ab. Dabei ist letztere der theoretisch abgeschätzten idealisierten Oberflächengröße am nächsten. Sie besitzt damit aber immer noch eine Rauigkeit, die die Oberfläche im Vergleich zur idealisierten Oberfläche vergrößert. Diese größere Oberfläche bei geringerem Graphitierungsgrad lässt sich mit den bereits erwähnten Schrumpfungsfalten an der Oberfläche der Fasern erklären [70]. Die Poren verschließen sich mit steigender Graphitierungstemperatur, wodurch die Oberfläche glatter wird und somit ihre Größe sich der idealisierten zylindrischen Faser immer mehr annähert. Aus den Messdaten lässt sich auch erkennen, dass mit steigender Oxidationstemperatur die Oberfläche zunimmt. Dabei ist das Ausmaß der Zunahme stark vom Graphitierungsgrad abhängig. Während bei G1250 die Oberfläche um das 25fache anwächst, ist es für die G1500 Probenreihe das 14fache und für die G2000 Probenreihe nur das 3,5fache. Somit steigt die Faseroberfläche bei der Probenreihe mit der größten Ausgangsoberfläche am stärksten. Dieses Verhalten lässt sich mit der Oxidationsstabilität, d.h. der Menge an graphitischen Defekten an der Oberfläche, erklären. Je größer deren Anzahl ist, desto leichter wird die Oberfläche oxidiert, aufgeraut und somit vergrößert. Zudem ist für die geringeren Graphitierungsgrade wegen des Öffnens der Schrumpfungsfalten durch die Oxidation zusätzliche Oberfläche zugänglich [55].

## Doppelschichtkapazität

Die Anzahl der Defekte, die sich durch die Oxidation der Faseroberfläche bilden, wurde über Doppelschichtkapazitätmessungen in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bestimmt. Die Doppelschichtkapazität (DLC) für graphitische Elektroden setzt sich nach Gerischer et al. [139] auf Seiten des Elektrolyten aus der Helmholtzdoppelschichtkapazität und festkörperseitig aus den Oberflächenzuständen und der freien Ladungsträgerzahl zusammen. Ferner hängt sie linear von der Oberfläche ab. Dabei können diese Beiträge idealisiert als materialseitig parallelgeschaltet und insgesamt als in Reihe geschaltet beschrieben werden (vgl. Abbildung 5-13). Der Zusammenhang zwischen der Doppelschichtkapazität und der Menge an Defekten in graphitischen Materialien wurde von Randin und Yeager [140] sowie Gerischer et al. [139] gezeigt. Dabei zeigten sie, dass die geringe Zustandsdichte am Fermi-niveau von Basalebene bei Graphit die Doppelschichtkapazität stark reduziert. Somit wird diese materialseitig und nicht durch die Helmholtzdoppelschicht bestimmt. Die Helmholtzdoppelschicht ist für Elektrolyte mit einer 2 M Konzentration mit  $200 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  anzunehmen ([28,139] und damit deutlich größer als die für die Graphitelektroden bestimmte Doppelschichtkapazität. Da die Helmholtzdoppelschicht in Reihe geschaltet ist, kann sie somit vernachlässigt werden. Randin und Gerischer erklären die geringe Kapazität mit der geringen Zustandsdichte und der damit verbundenen frei beweglichen Ladungsträgerkonzentration am Fermi-niveau von Basalebene. Dies führt wie in Halbleitern zur Ausbildung einer Raumladungszone. Eine weitere Rolle spielt hierbei die anisotrope, elektrische Leitfähigkeit von Graphit [61], welche in Richtung der Basalebene deutlich größer ist als orthogonal zu diesen. Dies führt ebenfalls zu einer Vergrößerung der Raumladungszone. Zusätzliche elektronische Zustände am Fermi-niveau können durch Defekte in der Basalebene, z.B. Kantenpositionen, erzeugt werden. Dadurch steigt die Kapazität. Randin und Yeager [140] zeigten dies für exponierte Basalebene und Kantenpositionen einer HOPG-Elektrode. Diese zeigte für graphitische Basalebene eine flächenspezifische Kapazität von  $3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  und für exponierte Kantenpositionen  $50 - 70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

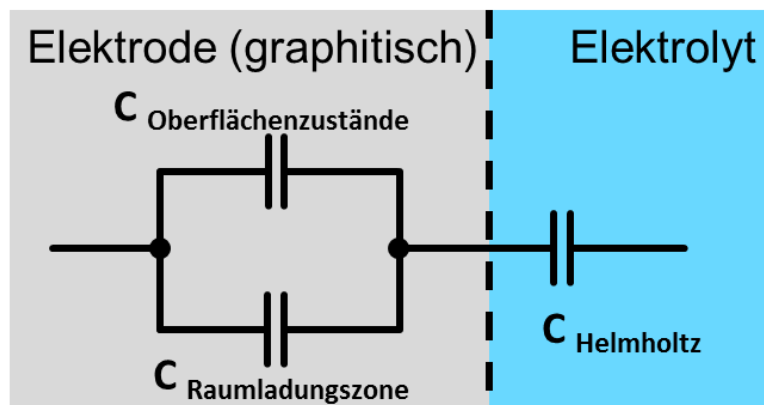


Abbildung 5-13: Ersatzschaltbild der Doppelschichtkapazität an graphitischen Materialien [139].

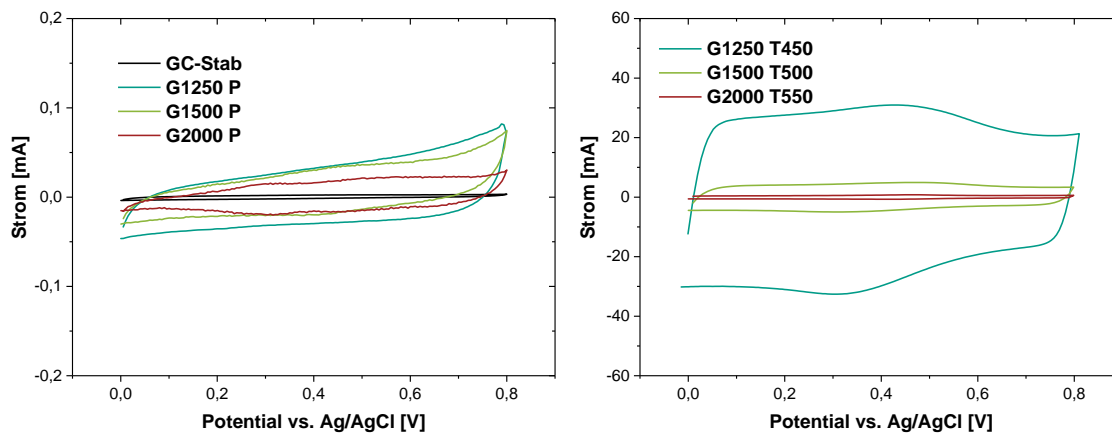


Abbildung 5-14: Zyklovoltammogramm in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Links: Messung der unbehandelten Proben und des GC-Stabs; rechts: thermisch oxidierte Proben der drei Probenreihen.

Die DLC wurde bestimmt, indem die Elektroden in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei einer angelegten Spannung zwischen 0 mV und 800 mV mit einer Scangeschwindigkeit von 500 mV/s zyklisiert wurden. In diesem Bereich findet nur der Aufbau der Doppelschichtkapazität, sowie die Oxidation und Reduktion von Quinonen und Hydroquinonen statt. Die gemessenen DLC-Kurven der unbehandelten Proben der drei Probenreihen und jeweils die mit der größten DLC sind in Abbildung 5-14 gezeigt. Für alle Messungen ist ein nahezu rechteckiger Stromverlauf über die variierte Spannung zu erkennen. Damit verhalten sich alle Proben ähnlich einem idealen Kondensator. Die Redoxpeaks bei 300 mV und 450 mV stammen von der Quinon-Hydroquinon Redoxreaktion [104]. Diese ist für die untersuchten Proben zu erwarten, da mit XPS sauerstoffhaltige Oberflächengruppen nachgewiesen wurden. Somit können diese als elektrochemisch aktive Oberflächengruppen eingestuft werden.

Um die Doppelschichtkapazität zu bestimmen, wurde der Strom im Potentialbereich von 100 mV und 300 mV integriert und anschließend durch diese Potentialdifferenz geteilt. Dabei wurde sowohl für den oxidativen als auch für den reduktiven Strom auf diese Weise vorgegangen und anschließend ein Mittelwert gebildet. In Tabelle 5-7 sind die massenspezifischen Doppelschichtkapazitäten aufgelistet. Die Werte wurden mit den über die Stickstoffadsorption bestimmten Oberflächen zur flächenspezifischen DLC normiert. Für die unbehandelten Proben ergibt sich mit steigendem Graphitierungsgrad 0,7  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , 1,1  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$  und 1,6  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Durch die thermische Oxidation steigen diese Werte in allen Probenreihen deutlich an. Dabei erreichen die flächenspezifischen DLC in der Probenreihe G1250 die höchsten Werte und liegen für 400 °C bei 111  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Bei G1500 ergibt sich für 500 °C ein Wert von 14  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Dies entspricht jeweils der zweithöchsten Oxidationstemperatur. In der Probenreihe G2000 erreichen die Werte bei 550 °C und bei 600 °C ihr Maximum mit ca. 19  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ .

Durch die Normierung der DLC auf die BET-Oberfläche ist der Einfluss der Oberfläche auf die Werte weitestgehend eliminiert. Dabei ist zu beachten, dass die BET-Oberfläche

auch Mikroporen beinhaltet. Für die Doppelschichtkapazität fallen auf Grund ihrer Ausdehnung von 3 nm solche Poren nicht ins Gewicht. Damit berücksichtigt die BET-Oberfläche diesbezüglich eine größere Oberfläche und die Normierung wird zu einer unteren Abschätzungsgrenze.

Der Anstieg der flächenspezifischen DLC ist mit der Zunahme an den bereits beschriebenen graphitischen Defekten in der Elektrodenoberfläche zu erklären. Diese liegt anfangs auf dem Niveau von graphitischen Basalebene ( $3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Somit liegt die Annahme nahe, dass die Faseroberflächen hauptsächlich durch graphitische Basalebene aufgebaut sind. Diese Annahme wird durch Bennet & Leo sowie Pittman et al. [58,70] bestätigt, die einen zwiebelschaligen Aufbau der Graphitlagen bei PAN-basierten Fasern beobachteten. Zusätzlich ist bei dieser Betrachtung zu bedenken, dass die Oberfläche der Fasern, wie bereits durch Ramanspektroskopie und NEXAFS gezeigt, nicht nur aus graphitischen Basalebene und Kantenflächen besteht, sondern auch aus amorphem und aliphatischem und damit elektrochemisch inaktivem Kohlenstoff. Diese Anteile reduzieren die flächenspezifische DLC. Durch die thermische Oxidation werden zum einen diese Anteile reduziert und zum anderen die Basalebene angegriffen. Dabei erhöhen sich die flächenspezifische DLC auf Werte zwischen den von der reinen Basalebene ( $3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) und den graphitischen Kantenpositionen ( $50 - 70 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von Rabbow et al. [141] überein, die kommerzielle hochgraphitische PAN-Fasern mit einer ähnlichen Methode auf massenspezifische DLC in Abhängigkeit der thermischen Oxidationstemperatur untersuchten. Dabei gingen sie von einer vernachlässigbaren Oberflächenvergrößerung aus. Für Fasern mit geringem Graphitierungsgrad gilt dies allerdings nicht, wie in dieser Arbeit gezeigt wird. Die Entwicklung der DLC ist mit der Zunahme der graphitischen Kantenpositionen und der damit einhergehenden Erhöhung der Zustandsdichte am Fermi-Niveau zu erklären. Dabei ist kein großer Unterschied in der Entwicklung der flächenspezifischen DLC zwischen den beiden Probenreihen G1500 und G2000 zu erkennen. Die Probenreihe G1250 fällt mit generell deutlich höheren Werten bei den thermisch oxidierten Proben auf. Dieser Unterschied könnte durch die höheren Graphitierungsgrade der beiden Probenreihen zu erklären sein. Die Probenreihe G1250 zeigt bereits in der PDF-Analyse und der Ramanspektroskopie deutlich mehr Defekte und damit mehr Angriffsflächen für die Oxidation. Auch sind die Schrumpfungsfalten bei dieser Probenreihe noch nicht geschlossen und somit für eine Oxidation direkt zugänglich.

Mit dieser Vorgehensweise kann die Erhöhung der graphitischen Kantenpositionen nun auch quantitativ abgeschätzt werden.

Tabelle 5-7: Übersichtstabelle der Daten von Doppelschichtkapazität (DLC), BET, flächenspezifischer DLC und dem D/G-Verhältnis aus der Ramanspektroskopie sowie dem Sauerstoffanteil aus der XPS-Analyse.

	<b>DLC</b> <b>[<math>\mu\text{F}/\text{mg}</math>]</b>	<b>BET</b> <b>[<math>\text{m}^2/\text{g}</math>]</b>	<b>Flächenspez. DLC</b> <b>[<math>\mu\text{F}/\text{cm}^2</math>]</b>	<b>D/G</b>	<b>O-Anteil</b> <b>[at%]</b>
G1250 P	16	2,2	0,7	3,9	2,6
G1250 T400	11604	10,4	111,6	2,6	11,8
G1250 T450	12244	50,3	24,3	2,5	14
G 1500 P	13	0,8	1,1	2,7	3,9
G 1500 T400	48	0,8	6,0	2,7	4,7
G 1500 T450	586	9,6	6,1	2,8	5,9
G 1500 T500	1843	13,2	14,0	3,0	7,5
G 1500 T550	929	8,8	10,6	2,9	9,4
G 2000 P	6	0,4	1,6	1,1	1,2
G 2000 T400	13	0,4	3,2	1,2	3,9
G 2000 T450	40	0,5	7,9	1,4	4,2
G 2000 T500	226	1,4	16,1	1,5	3,8
G 2000 T550	256	1,4	18,3	1,6	5,7
G 2000 T600	152	0,8	18,9	1,6	5,3

## Kapitelzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Auswirkung der thermischen Oxidation auf die Oberflächenstruktur und Morphologie der Fasern mit unterschiedlichem Graphitierungsgrad untersucht. Dazu wurden Oxidationstemperaturen zwischen 400 °C und 600 °C gewählt, welche zu unterschiedlich starkem Massenverlust und Sauerstoffanteil auf der Oberfläche führten. Mit REM-Aufnahmen und Stickstoffadsorptionsmessungen konnte eine Vergrößerung der Oberfläche beobachtet werden. Diese liegt zum einen in der Aufrauung der Oberfläche durch die Oxidation und dem damit einhergehenden Materialabtrag begründet und zum anderen an dem Öffnen von geschlossenen Schrumpfungsfalten. Ferner kann mit Ramanspektroskopie eine Zunahme von Defekten, d.h. graphitischen Kantenpositionen, im oberflächennahen Bereich beobachtet werden. Auch konnte gezeigt werden, dass der Anteil an aliphatischem und amorphem Kohlenstoff in diesem Bereich abnimmt. Die Untersuchung mit NEXAFS bestätigt diese Beobachtungen und zeigt, dass aufgrund der Oxidation der Anteil an aromatisch gebundenem Kohlenstoff an der Faseroberfläche zunimmt. Die Bildung von Sauerstoffgruppen an der Oberfläche wird durch die XPS-Analyse ersichtlich. Die Veränderung der Oberfläche hin zu mehr graphitischen Kantenpositionen konnte mit der Bestimmung der flächenspezifischen DLC gezeigt werden. Die drei Probereihen verhalten sich dabei sehr ähnlich, wobei ein geringerer Graphitierungsgrad bei gleicher Oxidationstemperatur zu Oberflächenvergrößerung, Zunahme an graphitischen Kantenpositionen und Sauerstoffanteil führt.

### 5.3 Auswirkung der thermischen Oxidation auf die elektrochemische Aktivität

---

Die Redoxreaktionen beider Halbzellen einer Vanadium Redoxflow Batterie (VRFB) finden an der heterogenen Grenzfläche von Faseroberfläche und Elektrolyt statt. Die Oberflächenbeschaffenheit der Faser ist dabei die zentrale Stelle, welche die Reaktion durch Bildung von unterschiedlichen Übergangszuständen behindern oder katalysieren kann. Dies wurde für graphitische Kohlenstoffoberflächen von verschiedenen Arbeitsgruppen gezeigt [63,80,137,138]. Dabei sind die im vorangegangenen Unterkapitel untersuchten und diskutierten Eigenschaften (Oberfläche, Sauerstoffgruppen, graphitische Kantenpositionen, Kohlenstoffhybridisierung) als potentielle Einflussgrößen identifiziert worden.

Die elektrochemische Aktivität der hergestellten Probenreihen wurde in dieser Arbeit mittels zyklischer Voltametrie und den daraus bestimmten Onset-Potentialen ermittelt. Außerdem wurde das Onset-Potential der Wasserstoffentwicklung, welche als unerwünschte Nebenreaktion in der negativen Halbzelle auftritt, bestimmt. Abschließend wurden charakteristische Materialien ausgewählt, um den Einfluss von elektrochemischer Aktivität, Oberfläche und elektrischer Leitfähigkeit an diesen zu untersuchen.

#### Positive Halbzellenreaktion

Die Proben wurden in einem Elektrolyten, bestehend aus 0,1 M  $\text{VOSO}_4$  und 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zyklisiert. Die Scanbereiche wurden für die jeweilige Halbzellenreaktion angepasst. In Abbildung 5-15 sind diese Zykelvoltammogramme der drei Probenreihen sowie der negativen und positiven Halbzellen zusammengestellt. In allen Probenreihen finden sich elektrochemisch aktive Proben. Dabei ist deren Aktivität und Reversibilität stark von der thermischen Oxidationstemperatur abhängig.

Für die  $\text{V}^{4+/5+}$  Reaktion zeigt sich in allen drei Probenreihen ein sehr ähnliches Verhalten. Die unbehandelten Proben zeigen jeweils eine sehr große Peakseparation, die mit steigender Oxidationstemperatur abnimmt. Die Redoxpeaks der unbehandelten Proben zeigen zudem ein irreversibles Verhalten. Neben der extrem hohen Peakseparation, daher auch das höhere Umkehrpotential, zeigt sich eine deutlich größere Fläche unter dem Oxidations- als unter dem Reduktionspeak. Für die Probenreihen G1500 und G2000 lässt sich überhaupt kein Maximum des Reduktionspeaks der unbehandelten Probe bestimmen, da dieses außerhalb des Potentialfensters liegt. Die Reversibilität nimmt mit steigender Oxidationstemperatur zu. Dieses ist je nach Graphitierungsgrad bei unterschiedlich Oxidationstemperaturen zu beobachten. Dabei zeigt sich dies sich beim geringeren Graphitierungsgrad der Probenreihe bei einer niedrigeren Oxidationstemperatur.



Das unsymmetrische Verhalten der  $V^{5+/4+}$  Reaktion wurde bereits von Gattrell et al. [93] beschrieben. Dabei stellte er die Vermutung an, dass bei dem nicht vollständig geklärten Reaktionsmechanismus möglicherweise eine Adsorbatschicht von Zwischenprodukten auf der Oberfläche die Reduktionsreaktion hemmt und so das unsymmetrische Verhalten zur Folge hat. Die zunehmende Symmetrie mit steigender Oxidation der Kohlenstoffoberfläche wird dabei allerdings nicht betrachtet.

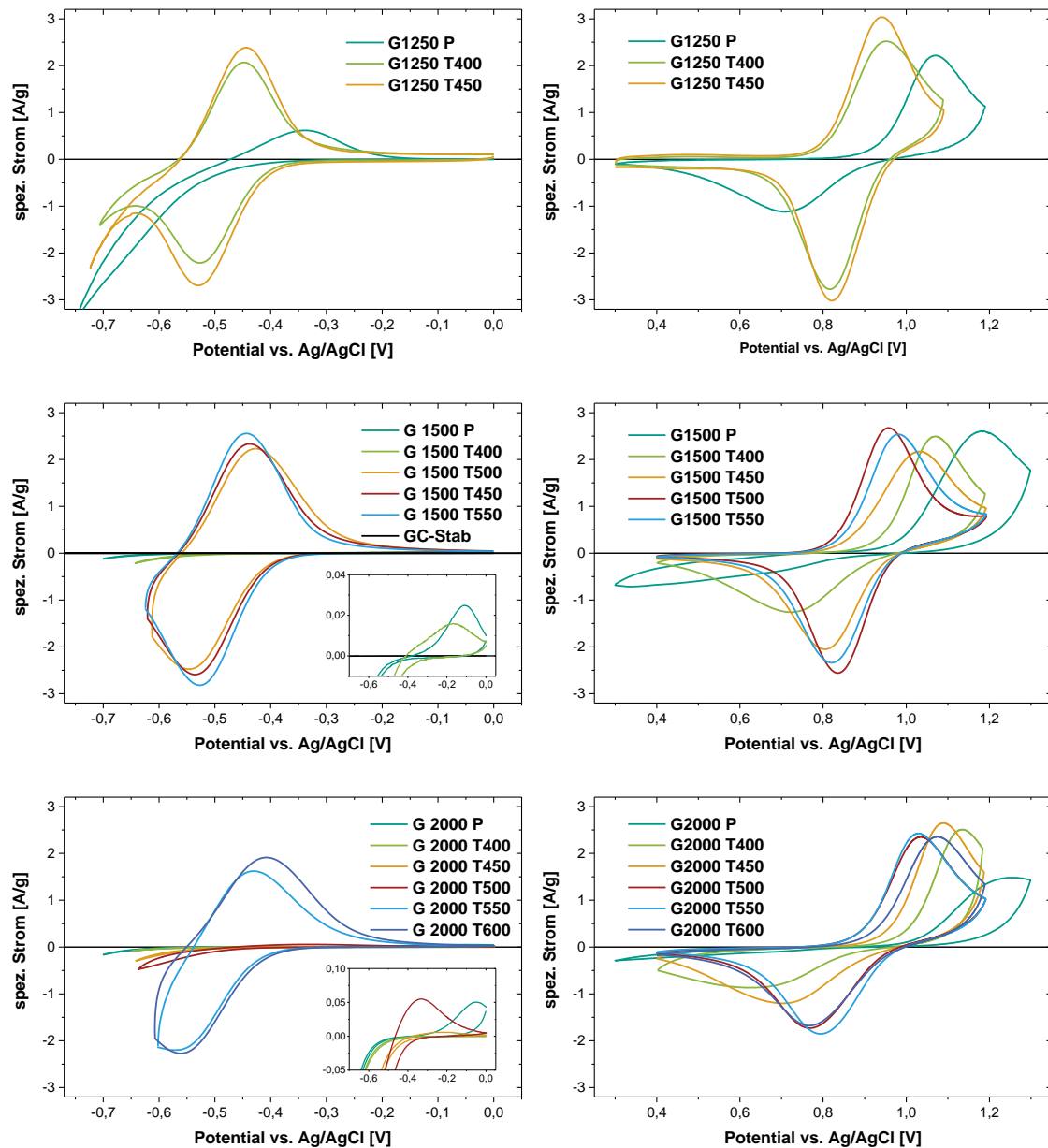


Abbildung 5-15: Zyklovoltammogramme im Potentialfenster der negativen und positiven Halbzellenreaktion. Vorschubgeschwindigkeit 5 mV/s.

Das Onset-Potential der jeweiligen Oxidations- oder Reduktionsreaktion wird als Maß der elektrochemischen Aktivität genutzt. Wegen der stark überlappenden Diffusionsschichten der einzelnen Fasern lassen sich Peaklage und Peakseparation nur bedingt verwenden, um wie in der gängigen Literatur als Maß für die Aktivität der Elektroden zu dienen (siehe Kapitel 3.3).

Die in Abbildung 5-15 dargestellten Zyklovoltammogramme wurden jeweils auf die BET-Oberfläche, die Doppelschichtkapazität (DLC) und die flächenspezifische DLC der entsprechenden Proben normiert. Hierzu wurde für jede Normierung ein bestimmter Mindeststrom gewählt, welcher als Ordinate zum Ablesen des Onset-Potentials diente (Abbildung 5-16). Mit dieser Normierung und Quantifizierung wird es ermöglicht, die Einflüsse von Oberfläche und Defektmenge auf die elektrochemische Aktivität zu bestimmen. Dabei werden die Ströme von Proben, die eine unterschiedlich große Oberfläche oder DLC besitzen, entsprechend gewichtet und so vergleichbar unter Berücksichtigung der jeweiligen Normierungsgröße. Fallen die Onset-Potentiale dadurch zusammen, ist dies als ein starkes Indiz für eine Korrelation der elektrochemischen Aktivität mit der entsprechenden Eigenschaft zu werten. Dabei lassen sich nur relative Vergleiche innerhalb einer Normierung anstellen. Die Auswahl der Ordinate ist beliebig und ermöglicht nur einen qualitativen Vergleich. Maßgebend ist folglich die Streuung. Als Ordinate wurde stets eine Stromstärke gewählt, bei welcher sämtliche Proben einen exponentiellen Verlauf zeigten (d.h. einen linearen Verlauf bei logarithmischer Auftragung).

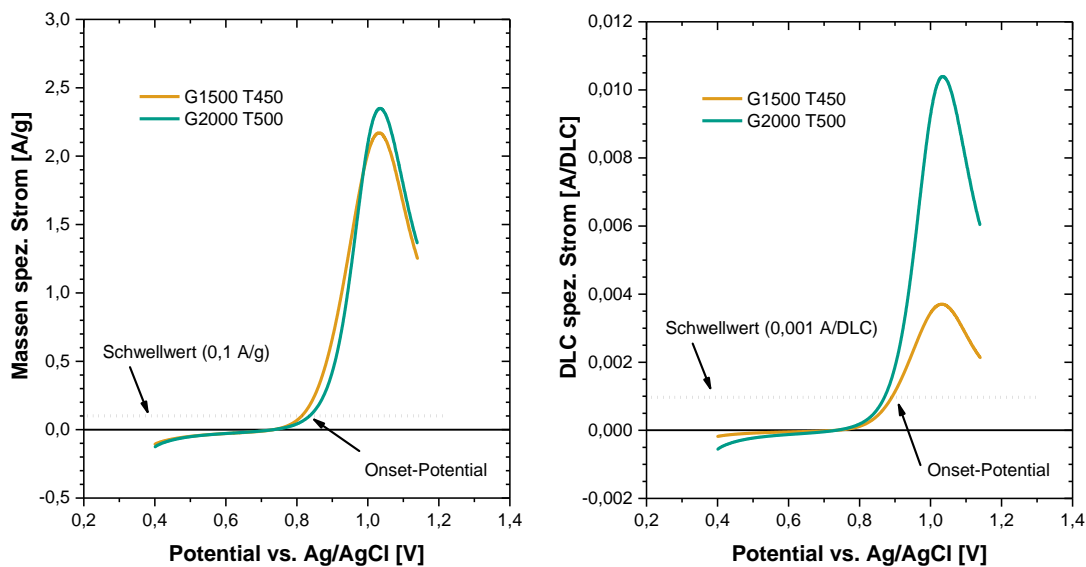


Abbildung 5-16: Bestimmung des Onset-Potentials über einen Schwellwert. Die Messkurven sind links mit der Masse der Elektrode und rechts mit der DLC der jeweiligen Probe normiert.

In Abbildung 5-17 sind diese Onset-Potentiale über den jeweiligen Proben aufgetragen. Alle ermittelten Werte sind im Anhang in Tabelle 12-3 zu finden. In Tabelle 5-8 sind die jeweils gemittelten Potentiale der Probenreihen und ihre Streuung angegeben. Die auf die Masse normierten Kurven entsprechen denen aus Abbildung 5-15.

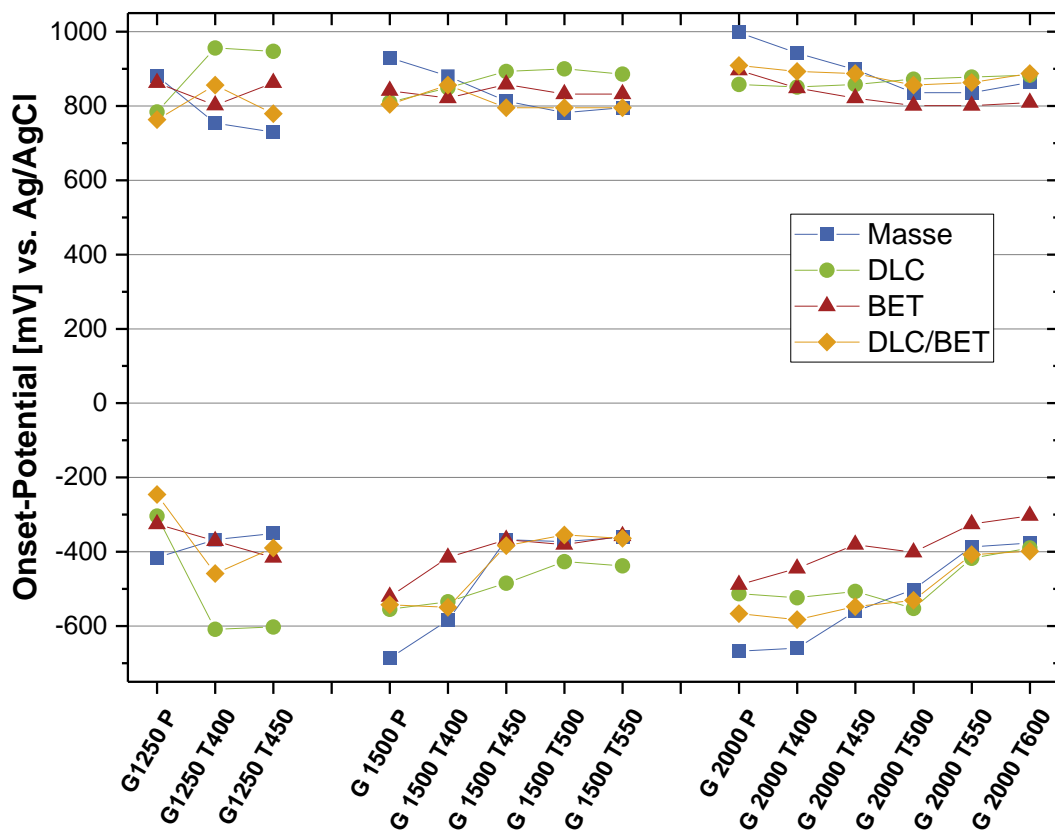


Abbildung 5-17: Auf Masse, DLC, BET und flächenspez. DLC normierte Onset-Potentiale der  $V^{4+}$ -Oxidation ( $> +700$  mV) und der  $V^{3+}$ -Reduktion ( $< -200$  mV).

Tabelle 5-8: Gemittelte normierte Onset-Potentiale der jeweiligen Probenreihe und ihre Streuung. Angaben in mV vs. Ag/AgCl.

		Masse	DLC	BET	DLC/BET
$V^{3+}$ -Reduktion	G1250	-378 ±25	-505 ±134	-371 ±30	-365 ±79
	G1500	-475 ±129	-488 ±46	-409 ±48	-439 ±86
	G2000	-526 ±104	-484 ±53	-391 ±54	-506 ±68
$V^{4+}$ -Oxidation	G1250	788 ±62	891 ±71	842 ±27	799 ±38
	G1500	840 ±52	868 ±30	837 ±10	809 ±19
	G2000	896 ±51	867 ±11	829 ±28	883 ±15

Die Normierung der Messkurven führt dazu, dass sich die Onset-Potentiale der einzelnen Proben relativ zueinander verschieben und sich dabei tendenziell annähern. Eine Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität von der Oberfläche und Defektmenge scheint vorhanden zu sein. Diese wird im Folgenden zuerst für die positive und daran anschließend für die negative Halbzelle diskutiert.

Das Onset-Potential der  $V^{4+}$ -Oxidation verschiebt sich, wie zuvor an den Zyklovoltammogrammen bereits beschrieben, durch die thermische Oxidation zu geringeren Potentialen hin. Dies ist für alle drei Probenreihen zu beobachten. Mit der Normierung auf die beiden Kenngrößen BET-Oberfläche und DLC (Anzahl der graphitischen Kantenpositionen) wird deren Einfluss betrachtet. Für die Probenreihen ergeben sich dabei scheinbar verschiedene Abhängigkeiten. Die Onset-Potentiale der Proben der Reihe G2000 fallen durch die Normierung auf die DLC auf ein Potential von  $867 \pm 11$  mV zusammen. Damit ist die Streuung der Werte um das 5fache kleiner als bei den Masse-normierten Proben. Die Streuung der Onset-Potentiale der G1500 Proben wird wiederum durch die BET-Normierung um einen Faktor fünf auf  $\pm 10$  mV gemindert. Die Probenreihe G1250 zeigt ebenfalls die geringste Streuung mit  $\pm 27$  mV bei dieser Normierung. Dieses widersprüchliche Verhalten lässt sich klären, wenn Trends in den einzelnen Probenreihen zusätzlich in Betracht gezogen werden. Die Probenreihen G1250 und G1500 zeigen beide mit steigender Oxidationstemperatur eine deutliche Zunahme der BET-Oberfläche. Noch stärker ausgeprägt ist die Zunahme der DLC. Besonders für die Proben mit sehr hoher DLC wird ein hohes Onset-Potential ermittelt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die durch die Oxidation erzeugten graphitischen Kantenpositionen in Meso- oder Mikroporen gelegen sind und so auf Grund von Diffusionslimitierung keinen Beitrag zur Aktivität leisten können. Des Weiteren zeigen die Onset-Potentiale der BET-Normierung der G2000 Probenreihe einen Verlauf, der diese Erklärung bestätigt. Hier zeigen die Proben T500, T550 und T600 die geringsten Onset-Potentiale. Bei diesen drei Proben tritt durch die Oxidation eine deutliche Zunahme der DLC und Sauerstoffgruppen auf. D.h. bei nahezu gleicher Oberflächengröße haben diese deutlich an Aktivität gewonnen.

Diese Betrachtung lässt sich über die Normierung der Messung auf die flächenspezifische DLC zusammenfassen und erklären. Die Streuungen bei dieser Normierung sind mit  $\pm 19$  mV (G1500) und  $\pm 15$  mV (G2000) ebenfalls sehr klein. Die Werte aus der G1250 Reihe bestätigen den hier diskutierten Trend. Ihre größere Streuung ist möglicherweise auf eine größere Inhomogenität der Probeoberfläche zurückzuführen. Diese äußert sich zum einen in einer größeren Defektdichte in den graphitischen Domänen, zum anderen durch offene Schrumpfungsfalten und Abstände zwischen den einzelnen Graphitlagen, welche durch die turbostratische Ordnung vergrößert sind.

Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die elektrochemische Aktivität von Kohlenstoffoberflächen für die  $V^{5+/4+}$ -Reaktion von den Defekten ausgeht. Dabei ist zu beachten, dass diese nicht durch Oberflächenvergrößerung in kleinen Poren liegen und somit durch die

Diffusionslimitierung von den Vanadiumionen nicht erreicht werden können. Die anfänglich beobachtete Verringerung des Onset-Potentials ist also auf mehr elektrochemisch aktive Zentren an der Faseroberfläche zurückzuführen und nicht auf einen katalytischen Effekt. Dies zeigt auch die Auswertung des Onset-Bereichs mittels Tafelauftragung. Die Steigungen der ermittelten Tafel-Geraden sind in Tabelle 5-9 aufgeführt. Die daraus bestimmten Werte sind in ihren Absolutwerten nicht unbedingt als reine Durchtrittsfaktoren zu werten, da die Elektrodenoberfläche eine Porosität aufweist. Daher kann die ermittelte Tafelgeradensteigung auch von weiteren Einflüssen abhängen. Eine Diffusionslimitierung würde sich als Stauchung auf den exponentiellen Anstieg auswirken und somit einen kleineren Wert der Durchtrittsfaktoren erzeugen. Da die Durchtrittsfaktoren tendenziell mit größerer Oberflächenrauigkeit steigen, ist dieser Einfluss auszuschließen. Für alle Proben der drei Reihen beträgt der Durchtrittsfaktor 0,5 bis 0,6. Diese Werte befinden sich im erwarteten Bereich [28].

Tabelle 5-9: Steigung der Tafelgeraden und daraus bestimmte Durchtrittsfaktoren ( $\alpha$ ), ermittelt aus den Zyklovoltammogrammen der  $V^{3+}$ -Reduktion und  $V^{4+}$ -Oxidation.

	<b>V<sup>3+</sup>-Reduktion</b>		<b>V<sup>4+</sup>-Oxidation</b>	
	<b>Tafel-Steigung</b>	<b><math>\alpha</math></b>	<b>Tafel-Steigung</b>	<b><math>\alpha</math></b>
G1250 P	15	0,4	21	0,5
G1250 T400	25	0,6	23	0,6
G1250 T450	24	0,6	23	0,6
G 1500 P	15	0,4	20	0,5
G 1500 T400	15	0,4	23	0,6
G 1500 T450	31	0,8	20	0,5
G 1500 T500	32	0,8	25	0,6
G 1500 T550	30	0,7	23	0,6
G 2000 P	18	0,4	20	0,5
G 2000 T400	15	0,4	22	0,6
G 2000 T450	16	0,4	23	0,6
G 2000 T500	20	0,5	22	0,6
G 2000 T550	32	0,8	22	0,6
G 2000 T600	32	0,8	21	0,5

Der Reaktionsmechanismus ändert sich durch die Oxidation der Oberfläche also nicht, da sich ansonsten eine deutlichere Veränderung des Durchtrittsfaktors ergeben müsste. Dies wiederum bestätigt die Ergebnisse von Friedl et al. [40], die mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie zeigten, dass der Durchtrittswiderstand der  $V^{5+/4+}$ -Redoxreaktion direkt von der Doppelschichtkapazität der von ihm untersuchten Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) abhängt. In dieser Arbeit wurde neben der eingesetzten Probenmenge (d.h. Oberfläche) auch die Sauerstoffbeladung der CNT variiert. Dabei wurde ein negativer Einfluss der Sauerstoffgruppen auf die Aktivität festgestellt. Diese These wird zudem von der Arbeit von Fink et al. [117] gestützt, der mit EIS einen negativen Einfluss von Sauerstoffgruppen auf die elektrochemische Aktivität der Vlieselektroden für die  $V^{5+/4+}$ -Redoxreaktion beobachtete. Weitere Arbeiten fanden ebenfalls einen negativen Einfluss der Sauerstoffgruppen auf diese elektrochemische Aktivität [93,142,143]. Eine vergleichbare Beobachtung in den hier vorgestellten Messungen lässt sich aufgrund der DLC-normierten Onset-Potentiale machen (vgl. Abbildung 5-18). Dadurch kann gezeigt werden, dass für höhere Sauerstoffanteile auch höhere Onset-Potentiale zu finden sind. Kritisch anzumerken ist allerdings, dass die DLC nicht nur durch eine Vergrößerung der Faseroberfläche zunimmt sondern auch durch die Zunahme an graphitischen Kantenpositionen. Wird dies nicht berücksichtigt führt dies zu fehlerhaften Ergebnissen. Unter Berücksichtigung der mit der Oxidation einhergehenden drastischen Oberflächenvergrößerung kann dieser Effekt hier nicht bestätigt werden.

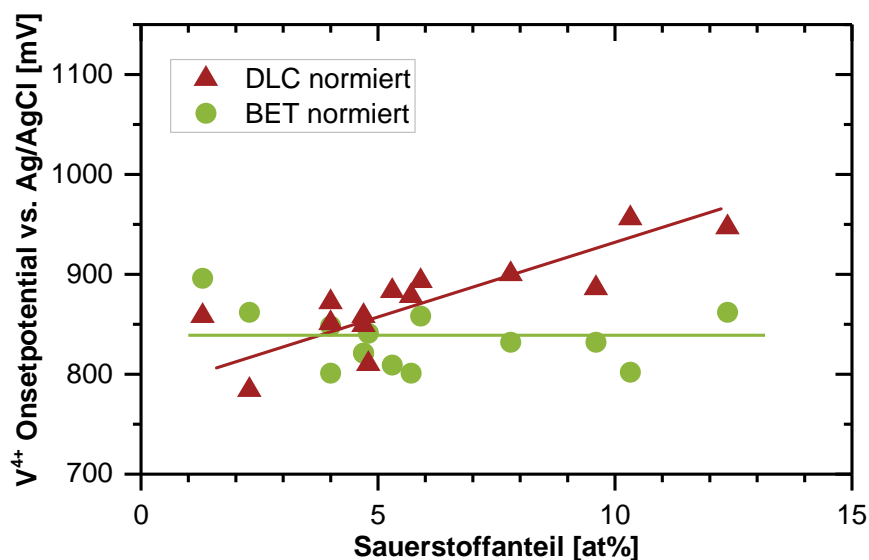


Abbildung 5-18:  $V^{4+}$ -Oxidations-Onset-Potentiale über dem Sauerstoffanteil der Probenoberfläche.

Für die elektrochemische Aktivität der Fasern ist eine vollständige Benetzung derselben notwendig, wie bereits in verschiedenen Arbeiten gezeigt wurde [36,41,117]. Da sich in dieser Arbeit alle thermisch oxidierten Proben gut mit dem Elektrolyten benetzen ließen,

ist festzuhalten, dass Benetzung zwar notwendig ist, aber die Oberfläche entsprechend aktive Zentren für die Reaktion aufweisen muss. Ein solcher Nachweis für unterschiedlich graphitisierte Kohlenstofffasern wurde in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal in dieser umfassenden Ausführlichkeit gebracht. Ein ausreichendes Karbonisieren des Materials ist darüber hinaus notwendig, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu erzielen. Letzteres wurde von Melke et al. [36,92] für poröse Kohlenstoffe gezeigt.

Für eine ideale Elektrode ist in Bezug auf die positive Halbzellenreaktion somit eine gut zugängliche Oberfläche mit möglichst vielen graphitischen Kantenpositionen an der Oberfläche anzustreben. Dies lässt sich mit allen drei Graphitierungsgraden mit unterschiedlich hohen Oxidationstemperaturen erreichen. Die Oberfläche wird dabei bei höherem Graphitierungsgrad durch die Oxidation weniger aufgeraut. Ein geringerer Graphitierungsgrad verlangt dabei nur eine niedrigere Oxidationstemperatur. Letzteres ist wirtschaftlich sehr interessant, da es hohe Kosten beim Graphitieren und der thermischen Oxidation erspart.

### Die negative Halbzellenreaktion

Das elektrochemische Verhalten der drei Probenreihen zeigt ebenso bei einer  $V^{3+/2+}$  Redoxreaktion eine Veränderung mit steigender Oxidationstemperatur (vgl. Abbildung 5-15). Bei diesen Proben wurde ein Abbruchkriterium von -0,7 V gewählt, da bei geringeren Potentialen die Wasserstoffentwicklung aufgrund von Blasenbildung das elektrochemische Verhalten der Proben durch Transportlimitierung und Verringerung der Kontaktfläche zwischen Fasern und Elektrolyt beeinflusst. Vergleichbar mit den Ergebnissen der positiven Seite zeigen die unbehandelten Proben, die größeren Reaktionsüberspannungen. Dabei lassen sich die Proben in zwei Gruppen einteilen: Eine Gruppe zeigt dabei nur einen sehr geringen Reduktionsstrom. Bei dieser ist die Amplitude des zugehörigen Oxidationspeaks um mehrere Größenordnungen kleiner. Sie ist in den Insets der jeweiligen Graphen (vgl. Abbildung 5-15) zu sehen. Die zweite Gruppe zeigt einen nahezu symmetrischen Stromverlauf und eine deutlich geringere Peakseparation sowie höhere Onset-Potentiale für die  $V^{3+}$ -Reduktion. Da die Probenreihe G1250 bis -0,7 Volt zyklisiert wurde, zeigt sich ein an den  $V^{3+}$ -Reduktionspeak anschließender weiterer reduktiver Strom. Dieser ist bei G1250 am deutlichsten ausgeprägt. Eine Gasblasenentwicklung konnte nicht beobachtet werden. Dennoch ist davon auszugehen, dass dieser Strom auf Wasserstoffentwicklung zurückzuführen ist. Bei den beiden anderen Probenreihen wurde der Umkehrpunkt des Zyklus bei -0,6 V gewählt, weshalb dieser Strom dort nicht gemessen wurde.

Die Zyklovoltammogramme der negativen Halbzellenreaktion wurden ebenfalls mit DLC, BET und DLC/BET normiert und die Onset-Potentiale bestimmt. Sie sind in Abbildung 5-17 aufgetragen und im Anhang in Tabelle 12-4 vollständig aufgelistet. Im direkten Vergleich mit dem Verlauf der Onset-Potentiale der positiven Halbzelle fällt auf, dass

diese durch die Normierung nicht auf ein gemeinsames Potential zusammenrücken. Die Streuung der Potentiale in jeder Probenreihe und Normierung ist in Tabelle 5-8 aufgelistet. Diese beträgt für die negative Halbzellenreaktion in Reihe G1250 mindestens 25 mV, aber für die beiden anderen Probenreihen 46 mV bis 129 mV. Nichtsdestotrotz nimmt die Streuung der Proben durch die Normierung auf BET und DLC im Vergleich zur Massen-Normierung um einen Faktor zwei deutlich ab. Dennoch, alle Probenreihen zeigen auch nach den jeweiligen Normierungen einen klaren Trend: Eine höhere Oxidationstemperatur führt zu höheren Onset-Potentiale. Dies ist für eine Reduktionsreaktion gewünscht. Dieser Trend ist auch zu erkennen, für die Veränderung der Onset-Potentiale über dem Sauerstoffanteil an der Faser Oberfläche. Dies ist in Abbildung 5-19 für die BET-normierten Onset-Potentiale gezeigt. Im Gegensatz zur positiven Halbzelle zeigt sich somit ein positiver Einfluss der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen und nicht nur der Oberflächengröße oder Anzahl der graphitischen Defekten. Die Probenreihe G1250 zeigt hier einen gegenläufigen Trend. Es ist zu vermuten, dass die deutlich größere Oberflächenzunahme durch die thermische Oxidation um einen Faktor 25 auch durch Porenbildung zustande gekommen ist. Die Oberfläche in den Poren ist aber für Reaktion aufgrund von Transportlimitierung sehr rasch inaktiv und daher nicht von Bedeutung, was ein irreführendes Ergebnis der Normierung zur Folge hat.

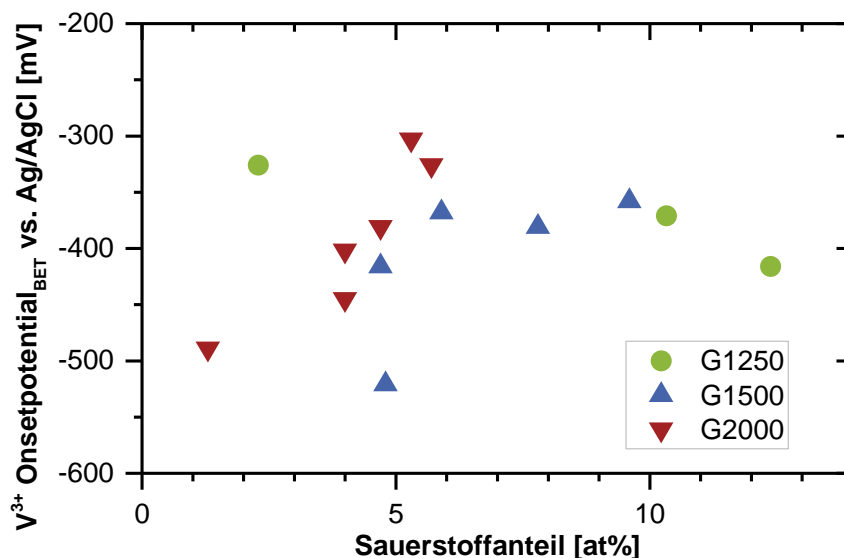


Abbildung 5-19: Sauerstoffanteil auf der Faser Oberfläche über dem BET-normierten Onset-Potential der  $V^{3+}$ -Reduktion.

Die weiterhin starke Veränderung der normierten Onset-Potentiale weist somit auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin. McCreery et al. [80,82,144,145] zeigte in zahlreichen Arbeiten, dass für die  $V^{3+}/2+$  Redoxreaktion auf Glaskohlenstoffelektroden eine starke Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität von Sauerstoffoberflächengruppen be-



steht. Dies führt er auf zwei verschiedene Reaktionsmechanismen zurück. Ist an der Kohlenstoffoberfläche kein Sauerstoff vorhanden, wird das  $V^{3+}$ -Ion über einen „outer-sphere“ Mechanismus reduziert. Sind Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche vorhanden, können diese zu einem Teil der Solvat-Hülle des  $V^{3+}$ -Ions werden und so einen „inner-sphere“ Mechanismus ermöglichen. Diese Mechanismen wurden im Allgemeinen von R. Marcus beschrieben [83]. Der „inner-sphere“ Mechanismus besitzt bei homogenen oder heterogenen Elektronentransferreaktionen immer eine größere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und ist daher für diese Anwendung von Vorteil [83].

Auch für die  $V^{3+}$ -Reduktion wurde der Onset-Bereich nach Tafel gefittet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-9 aufgelistet. Die aus der Steigung berechneten Werte für den Durchtrittsfaktor variieren deutlich und steigen mit der Oxidationstemperatur in allen Probenreihen von 0,4 auf 0,8. Die Werte sind auch hier mit dem Verweis versehen, dass sie durch die poröse Oberfläche möglicherweise beeinflusst werden und daher nicht absolut zu setzen sind. Ihre starke Zunahme weist somit auch auf eine Veränderung des Reaktionsmechanismus hin. Dies wird auch von Pour et al. für diese Reaktion an HOPG Oberflächen gezeigt und diskutiert [137]. Darüber hinaus zeigt Fink et al. [117] mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie eine deutliche Abnahme des Durchtrittswiderstands der Reaktion an thermisch oxidierten Faserelektroden in Abhängigkeit von der Menge an Sauerstoffoberflächengruppen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das elektrochemische Verhalten der Faseroberfläche direkt für unterschiedlich graphitierte PAN-basierten Fasern, mit verschiedenen Oxidationsgraden, qualitativ und quantitativ untersucht [146]. Es zeigt sich dabei, dass eine optimale Elektrodenoberfläche für die negative Halbzelle einer VRFB unbedingt Sauerstoffgruppen an der Oberfläche besitzen muss. Diese sind hier nicht nur notwendig für eine gute Benetzung mit dem Elektrolyten, sondern ermöglichen einen alternativen und energieeffizienteren Reaktionspfad, der die Überspannungen der Redoxreaktion deutlich reduziert und ihre Reversibilität erhöht.

## Wasserstoffentwicklung

Für die negative Halbzellenreaktion tritt aufgrund ihrer Potentiallage die Wasserstoffentwicklung (HER) als Nebenreaktion auf. Diese ist unerwünscht, da sie zum Kapazitätsverlust der Batterie und einem Ungleichgewicht der Ladezustände der beiden Halbzellen führt. Daher wurde die elektrochemische Aktivität der einzelnen Proben in Bezug auf die HER untersucht. Hierzu wurden in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Single-Sweep-Experimente im entsprechenden Potentialfenster von 0,0 V vs. Ag/AgCl bis -1,0 V durchgeführt. Die Messergebnisse der drei Probenreihen sind in Abbildung 5-20 zu sehen. Die Onset-Potentiale der HER sind in Tabelle 5-10 aufgelistet. Der gemessene reduktive Strom entspricht der Wasserstoffentwicklung. Gasentwicklung war bei allen Proben mit reduktiven Strömen über 5 mA zu beobachten. Die unbehandelten Proben der drei Probenreihen zeigten jeweils die geringste Wasserstoffentwicklung, wobei diese mit steigendem Graphitierungsgrad kleiner wurde. Für alle thermisch oxidierten Proben ist eine deutlich früher einsetzende HER zu beobachten, wodurch die Onset-Potentiale um bis zu 500 mV verschoben werden.

Diese Verschiebung des Onsets ist auf die durch die thermische Oxidation entstandenen zusätzlichen graphitischen Kantenpositionen zurückzuführen. An diesen ist die Überspannung der HER deutlich geringer als an graphitischen Basalebene[n] [138]. Ferner wird amorpher und aliphatischer Kohlenstoff durch die Oxidation entfernt. Diese sind elektrochemisch inaktiv und verringern so zusätzlich die aktive Oberfläche.

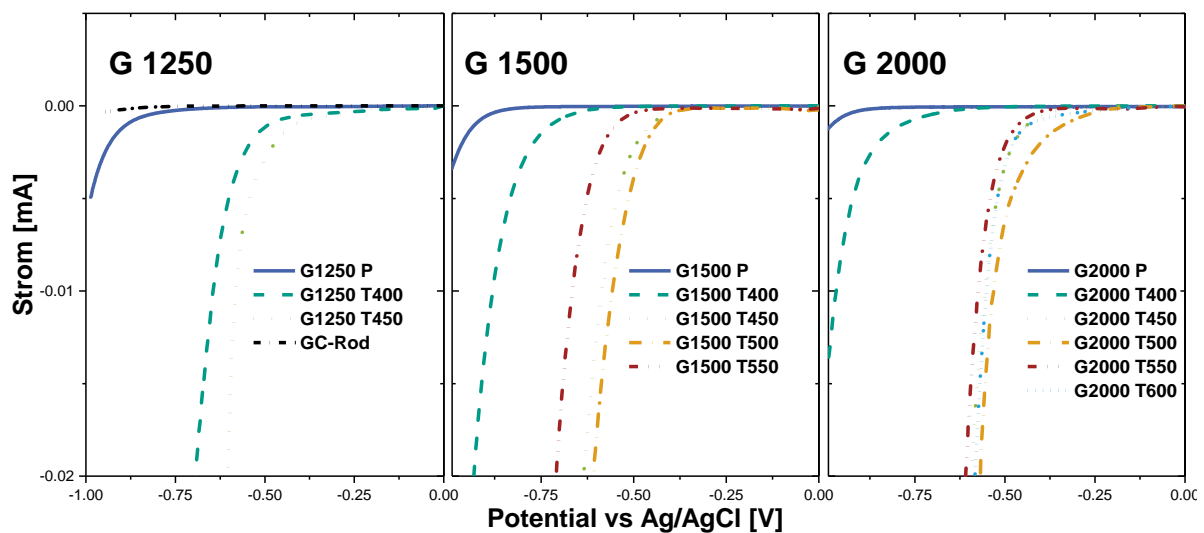


Abbildung 5-20: Single-Sweep-Messung der drei Probenreihen im Bereich der Wasserstoffentwicklung. Gemessen in 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Onset-Potentiale der oxidierten Proben liegen somit in unmittelbarer Nähe des Gleichgewichtspotentials der  $V^{3+/2+}$  Reaktion ( $E_0 = -460$  V vs Ag/AgCl). Dennoch ist bei den thermisch oxidierten Proben in diesem Potentialbereich keine HER im Zyklovoltammogramm zu beobachten (vgl. Abbildung 5-15). Dies wird durch eine gemeinsame Auftragung des Zyklovoltammogramms der negativen Halbzellenreaktion und der Single-Sweep-Messung noch einmal deutlich (siehe Abbildung 5-21). Die starke Wasserstoffentwicklung in 2 M  $H_2SO_4$  findet in Anwesenheit von  $V^{3+}$ -Ionen nicht beim gleichen Potential statt, sondern wird um ca. 200 mV zu geringeren Potentialen verschoben. Diese Beeinflussung der HER durch die  $V^{3+}$ -Reduktion wurde in Abhängigkeit der Temperatur untersucht, um ein besseres Verständnis für den Vorgang zu erlangen. Das Temperaturintervall wurde zwischen  $-10$  °C und  $+50$  °C gewählt und Messungen in Schritten von  $10$  °C vorgenommen. Dieses Temperaturintervall entspricht dem thermischen Stabilitätsfenster des Elektrolyten [24]. Höhere Temperaturen sind für diese Anwendung nicht von Bedeutung, tiefere Temperaturen konnten nicht gewählt werden, da der Elektrolyt in der Ag/AgCl-Referenzelektrode einfrohr.

Tabelle 5-10: HER Onset-Potentiale der drei Probenreihen

	HER Onset-Potential [mV] vs. Ag/AgCl
G1250 P	-969
G1250 T400	-598
G1250 T450	-536
G 1500 P	< -1000
G 1500 T400	-837
G 1500 T450	-542
G 1500 T500	-511
G 1500 T550	-617
G 2000 P	< -1000
G 2000 T400	-913
G 2000 T450	-530
G 2000 T500	-549
G 2000 T550	-530
G 2000 T600	-509

In Abbildung 5-21 sind die Messkurven bei -10 °C, +30 °C und 50 °C abgebildet. Weitere Temperaturen (0 °C, 10 °C, 20 °C, 40 °C) sind im Anhang in Abbildung 12-3 und Abbildung 12-4 zu sehen. Aus dieser Messreihe wird eine starke Temperaturabhängigkeit der HER ersichtlich. Die  $V^{3+/2+}$  Redoxreaktion im Gegenzug wird von der Temperatur nur schwach beeinflusst. Beeinflusst wird sie aber durch die HER, welche bei steigender Temperatur bei höheren Potentialen einsetzt. Bei 50 °C wird die  $V^{3+}$ -Reduktion durch die HER bereits fast vollständig unterdrückt und nur ein kleiner Oxidationspeak ist zu erkennen.

Die Verdrängung der HER durch die  $V^{3+}$ -Reduktion bei  $T < 50$  °C kann über eine bevorzugte Reaktionsroute der Vanadiumionen zu erklären sein. Dies könnte über eine raschere Adsorption der Ionen an der Oberfläche erklärt werden.

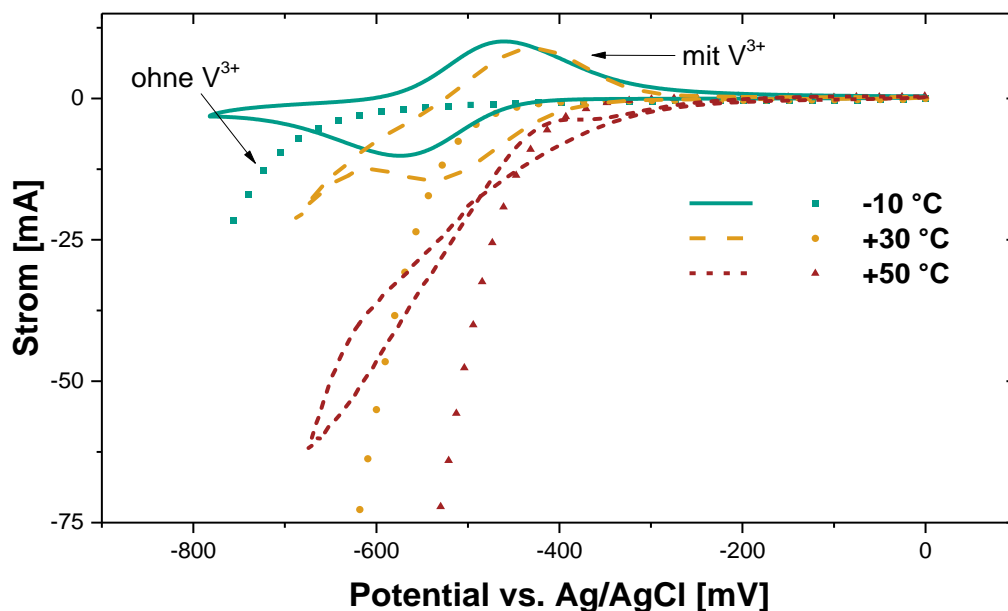


Abbildung 5-21: Zyklovoltammogramm der  $V^{3+}$ -Reduktion und HER bei unterschiedlichen Temperaturen.

### Einzelzelle

Die präparierten Elektroden wurden im Einzellaufbau auf ihr elektrochemisches Verhalten getestet. Dabei standen die elektrochemische Aktivität und die ohmschen Verluste im Fokus, weswegen  $i$ - $U$ -Kennlinien gemessen wurden. In Abbildung 5-22 sind diese Kennlinien für jeweils eine optimal thermisch oxidierte Probe der drei Probenreihen und jeweils eine unbehandelte Probe von G1250 und G1500 gezeigt. Optimal thermisch oxidiert bedeutet, dass sie in den massennormierten ZV-Messungen möglichst geringe Überspannungsverluste zeigten.

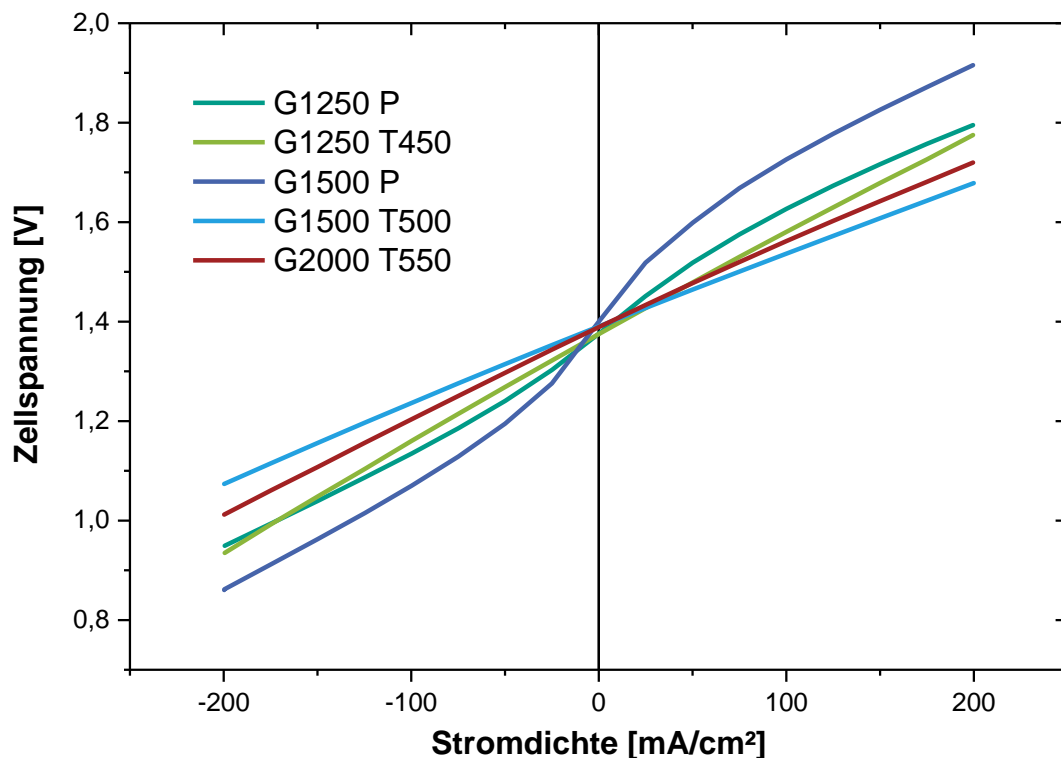


Abbildung 5-22: *i-U-Kennlinien der unbehandelten und thermisch oxidierten Proben.*

Die beiden unbehandelten Proben zeigen einen s-förmigen Verlauf der Kennlinien und lassen daher kinetische Überspannungsverluste vermuten. Die drei thermisch oxidierten Proben dagegen zeigen einen vollkommen linearen Kennlinienverlauf. Dies weist somit ausschließlich auf ohmsche Verluste hin. Die kinetischen Verluste der Elektroden können über die Halbzellpotentiale bestimmt werden. Diese sind in Abbildung 5-23 ohmsch-korrigiert dargestellt. Die Halbzellenpotentiale wurden um  $12 \text{ m}\Omega$  korrigiert, was den ohmschen Verlusten der Halbzellpotentialmessungen entspricht. In Tabelle 5-11 sind die Überspannungsverluste bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  neben weiteren Kennwerten aufgelistet. Es zeigt sich, dass die beiden unbehandelten Proben deutliche Überspannungsverluste in der negativen Halbzelle besitzen. Dies ist an dem steilen Anstieg der Überspannung und dem Abflachen bei höheren Stromdichten zu erkennen. Die thermisch oxidierten Proben zeigen deutlich geringere Verlustspannungen in dieser Halbzelle und einen linearen Spannungsverlauf, der auf ohmsche und nicht auf kinetischen Verluste hinweist. Für die positive Halbzelle ist bei keiner Probe eine kinetisch bedingte Überspannung zu beobachten. Alle Proben zeigen einen linearen Verlauf des Verlustes, der ungefähr  $5 \text{ mV}$  bei  $100 \text{ mA/cm}^2$  ausmacht. Die Probe G1250 T450 bildet hier eine Ausnahme, die fast zehnmal so große Überspannungen zeigt. Die zusätzlichen ohmschen Verluste in den beiden Halbzellen können anhand der thermischen Oxidation der Fasern erklärt werden. Die elektrische Leitfähigkeit

der Vliesstoffe hängt stark mit deren Kompressionswiderstand zusammen, welcher für einen guten elektrischen Kontakt zwischen Elektrode und Bipolarplatte sorgt. Dieser nahm, wie bei der Oxidationsbeständigkeit der Fasern bereits beschrieben, bei allen Proben jeder Reihe mit der höchsten Oxidationstemperatur deutlich ab. Auch die Probe G2000 T550 zeigte hier eine geringe Steifigkeit. Dieses Verhalten der Proben wurde nur qualitativ festgestellt, erklärt aber die zusätzlichen ohmschen Verluste der Probe G1250 T450 und den zusätzlichen, aber deutlich geringeren Verlust bei G2000 T550. Die zusätzlichen Verluste durch die thermische Oxidation, welche der Minderung der kinetisch-bedingten Spannungsverluste entgegenstehen, lassen sich auch an den Zellwiderständen beobachten. Diese wurden auf zwei Arten bestimmt: über den HFR (10kHz) und den linearen Bereich der i-U-Kennlinie. Beide wurden in flächenspezifische Widerstände umgerechnet (ASR: Area Specific Resistance). Die Werte sind in Tabelle 5-11 neben der Spannungseffizienz der Zellen bei 100 mA/cm<sup>2</sup> aufgelistet. Der  $ASR_{HFR}$  der Proben unterscheidet sich dabei nur geringfügig voneinander und bewegt sich zwischen 114 Ωcm<sup>2</sup> und 120 Ωcm<sup>2</sup>. Damit liegt er im Bereich der Streuung des Messaufbaus und somit ist kein klarer Unterschied zu erkennen. Der Trend passt aber dennoch sehr gut zu den jeweiligen Widerständen aus den linearen Kennlinien-Steigungen ( $ASR_{i-U}$ ), die deutlich größere Unterschiede zeigen. Vergleicht man die Probe G1250 T450 mit der unbehandelten Probe G1250 P, wird bei G1250 T450 ein deutlich größerer elektrischer Widerstand gemessen als bei der unbehandelten Probe. Für die Spannungseffizienzen der Probenreihe G1250 ergibt sich daher auch nur eine geringe Steigerung durch die thermische Oxidation. Dies ist mit den gegenläufigen Effekten von Reduktion der kinetischen Verluste bei gleichzeitiger Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit zu begründen. Die Reihe G1500 zeigt dabei keine Minderung der elektrischen Leitfähigkeit und somit eine deutliche Steigerung der Spannungseffizienz, da sämtliche kinetischen Verluste in dieser Zelle beseitigt sind. Die Probe G2000 T550 zeigt ebenfalls keine kinetischen Verluste mehr, aber einen höheren elektrischen Widerstand, welcher möglicherweise durch die thermische Behandlung hervorgerufen wurde.

Somit lässt sich feststellen, dass die elektrochemische Aktivität aller Proben durch die thermische Oxidation so weit gesteigert werden konnte, dass dieser Verlustmechanismus in der Einzelzelle nicht mehr zum Tragen kommt. Dennoch ist die Oxidation der Fasern mit Maß durchzuführen, da ein übermäßiger Massenverlust der Fasern zum einen deren intrinsische elektrische Leitfähigkeit reduzieren kann. Zum andern kann dies zusätzlich zu einer Minderung der Steifigkeit der Vliesstoffe führen und somit deren Anpressdruck an die Bipolarplatte reduziert werden, was einen höheren Kontaktwiderstand zur Folge hat.

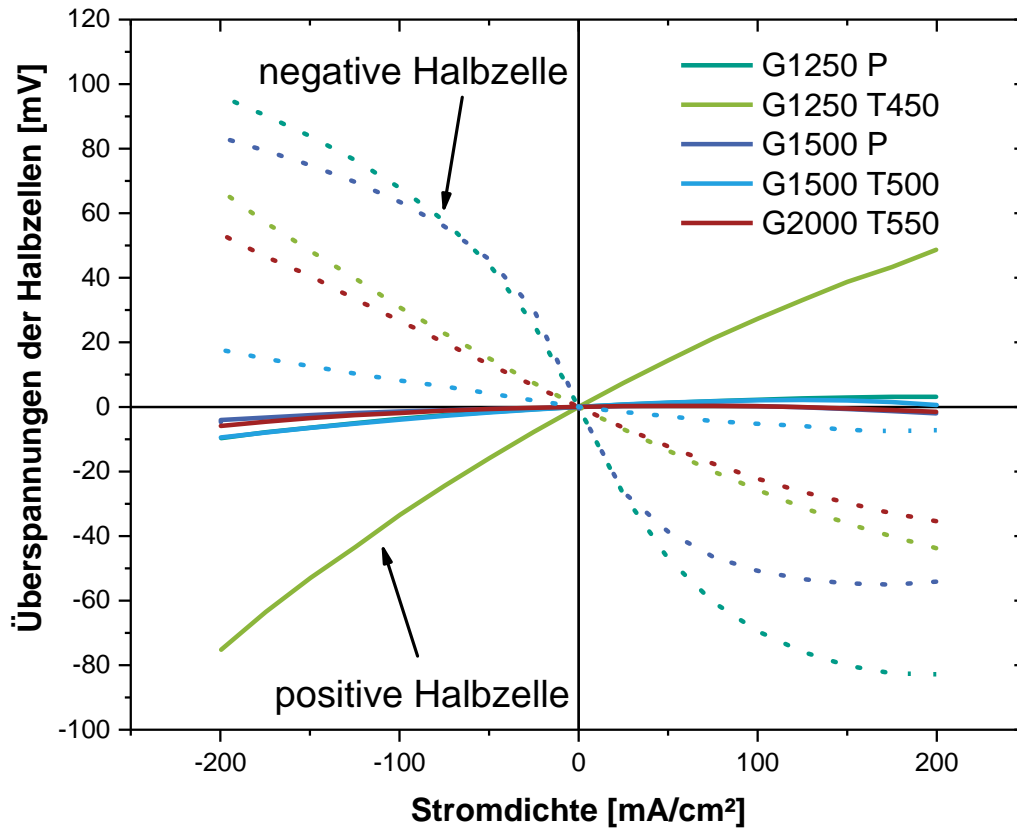


Abbildung 5-23: Korrigierte Überspannungen der beiden Halbzellen.

Tabelle 5-11: Elektrische flächenspezifische Widerstände der Zellen. Bestimmt über den HFR (10 kHz) und die Steigung der  $i$ - $U$ -Kennlinien. Spannungseffizienz [VE] und die gemittelte Überspannung der jeweiligen Halbzelle (HZ) bei  $\pm 100 \text{ mA/cm}^2$ .

	HFR (10kHz) [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	aus UI [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	VE [%]	$E\eta$ HZ [mV]	neg. $E\eta$ HZ [mV]	pos. $E\eta$ HZ [mV]
G1250 P	1,15	1,69	69	68	2	
G1250 T450	1,20	1,93	73	31	33	
G1500 P	1,20	1,75	62	63	2	
G1500 T500	1,14	1,42	80	8	4	
G2000 T550	1,17	1,59	77	27	2	

## 5.4 Kapitelzusammenfassung

---

In diesem Kapitel standen die Untersuchungen des Zusammenhangs der Materialeigenschaften PAN-basierter Kohlenstofffasern und deren elektrochemische Aktivität in der VRFB im Mittelpunkt.

Hierzu wurden in einem ersten Schritt die Elektrodenmaterialien, welche bei drei unterschiedlichen Graphitierungstemperaturen präpariert wurden, im Hinblick auf ihre Morphologie, chemische Zusammensetzung der Oberfläche und ihren Graphitierungsgrad untersucht. Die Ergebnisse wurden mit Literaturquellen verglichen. Dabei konnte eine gute Übereinstimmung gefunden und somit eine gute Ausgangslage für die weiterführenden Untersuchungen zur Auswirkung von Modifikationen der Fasern geschaffen werden.

Im zweiten Schritt wurden die Elektrodenmaterialien bei unterschiedlichen Temperaturen thermisch oxidiert und die dadurch bezweckten Änderungen der Materialeigenschaften in Bezug auf Morphologie, Oberfläche, Defektbildung und Sauerstoffgruppenbildung detailliert analysiert. Es wurde mit steigender Oxidationstemperatur beobachtet, dass die Faseroberfläche sich vergrößerte, eine aliphatische Deckschicht entfernt wurde und sowohl die Zahl der Defekte in der graphitischen Struktur als auch der Sauerstoffanteil an der Oberfläche zunahm. Alle drei Probenreihen zeigten dabei den gleichen Trend auf. Bei geringerem Graphitierungsgrad der Proben traten die genannten Änderungen allerdings bereits bei geringeren Oxidationstemperaturen in entsprechendem Umfang auf. Ein Unterschied der drei Probenreihen in Hinblick auf die Ausprägung der entstandenen Defektdichte an der Oberfläche muss jedoch noch hinzugefügt werden: diese ist für die Probenreihen G1500 und G2000 sehr ähnlich, für die Reihe G1250 allerdings von Beginn an deutlich stärker ausgeprägt und nahm durch die Oxidation zudem überproportional zu.

Für alle Probenreihen konnte durch die thermische Oxidation eine deutliche Zunahme der elektrochemischen Aktivität der Proben beobachtet werden. Trotz der unterschiedlichen Graphitierungsgrade lag die höchste Aktivität der jeweiligen Reihe für beide Halbzellenreaktionen sehr nahe beieinander. Durch die Normierung der Onset-Potentiale mit jeweils der Faseroberfläche, der Doppelschichtkapazität (Defektmenge) und dem Sauerstoffanteil konnte festgestellt werden, dass die positive Halbzellenreaktion mit der Defektmenge korreliert. Dies bedeutet für den Reaktionsmechanismus, dass dieser durch die thermische Oxidation nicht verändert wird, sondern die Reaktion nun an mehreren aktiven Zentren ablaufen kann. Für die negative Halbzelle zeigte sich ein solcher Zusammenhang nicht. Hier änderte sich die Aktivität der Fasern deutlich stärker und eine Änderung des Reaktionsmechanismus von einem „outer shell“- zu einem „inner shell“-Reaktionspfad aufgrund von Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche ist wahrscheinlich. Die Ergebnisse zeigen in vollem Umfang, dass die Arbeiten anderer Arbeitsgruppen, welche diese Zusammenhänge auf Glaskohlenstoff und HOPG gefunden haben [40,51,137], auch für Oberflächen von PAN-basierten Kohlenstofffasern zutreffen. Da alle thermisch oxidierten Proben



im Elektrolyt benetzten, sollte ferner festgehalten werden, dass Benetzung notwendig, aber nicht der entscheidende Grund für die gesteigerte elektrochemische Aktivität der Proben ist.

Für thermisch oxidierte Proben konnte ferner eine Verdrängung der Wasserstoffentwicklung zugunsten der  $V^{3+}$ -Reduktion beobachtet werden. Diese Bevorzugung ist temperaturabhängig, da bei höheren Temperaturen die Überspannungen der HER deutlich abnehmen. Ab 40 °C wird die  $V^{3+}$ -Reduktion deutlich verdrängt und schließlich bei 50 °C nahezu unterdrückt.

Diese Ergebnisse wurden durch Messungen in der Einzelzelle verifiziert und um den Aspekt der elektrischen Leitfähigkeit erweitert. Dadurch konnte gezeigt werden, dass die thermische Oxidation der drei Probenreihen zum Verschwinden der Reaktionsüberspannungen der negativen Halbzelle führt. Somit kann die Spannungseffizienz der Einzelzelle in Bezug auf diese Verluste vollständig ausgereizt werden. Darüber hinaus wurde zudem beobachtet, dass eine zu starke Oxidation der Elektroden deren elektrische Leitfähigkeit reduziert, was zu einem größeren ohmschen Verlust der Einzelzelle und damit einer geringeren Spannungseffizienz führt. Dies kann zum einen auf eine geringere mechanische Steifigkeit dieser Vliese zurückgeführt werden, welche so einen geringeren Anpressdruck und damit höheren Kontaktwiderstand zur stromabführenden Graphitplatte zeigen. Auch wird die graphitische Struktur an Faseroberfläche durch die Oxidation beschädigt wovon ihre elektrische Leitfähigkeit betroffen ist.

---

## 6 Kompositelektroden

---

Im Rahmen des Projektes „Flow 3D - Redoxflow-Zellen mit robuster kohlenstoffbasierter 3D Elektrodenarchitektur“, gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, wurden am KIT Kompositelektroden charakterisiert. Dabei wurden zwei unterschiedliche Kompositelektroden untersucht: Zum einen vom Projektpartner Freudenberg New Technologies bezogene, zum anderen selbsthergestellte Kompositelektroden. Das Ziel des Projektes war es, durch eine kohlenstoffbasierte Sekundärphase in Form eines porösen Kohlenstoffs zusätzliche elektrochemisch aktive Oberflächen in der Elektrode zu schaffen. Als Sekundärphase wurde ein templatierter Kohlenstoff (Porocarb®) von der Firma Heraeus eingesetzt. In diesem Kapitel wird das Porocarb® charakterisiert und auf die Ansprüche zur Anwendung in der RFB optimiert. Porocarb® soll dabei homogen in der Vlieselektrode verteilt und dauerhaft an die Fasern gebunden werden, was durch das Bindersystem erreicht werden soll. Deshalb wurden auch verschiedene Binder auf ihre Eignung getestet.

Im Folgenden wird zuerst auf die Charakterisierung von Porocarb® und anschließend auf die Charakterisierung von zwei der drei untersuchten Bindersysteme eingegangen. In diese Arbeit wurde auch an einem umweltverträglicheren und großtechnisch besser zu verarbeitenden Bindersystem als den hier vorgestellten gearbeitet. Diese Arbeit wird als Patent angemeldet und daher hier nicht weiter ausgeführt.

### 6.1 Sekundärphase – Porocarb®

---

Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits die Ansprüche an ein kohlenstoffbasiertes Elektrodenmaterial für die VRFB ausführlich beschrieben. Die genannten Eigenschaften sollen auch von der ausgewählten Sekundärphase Porocarb® erfüllt werden. Porocarb® wurde in diesem Projekt ausgewählt, da es über ein Templatverfahren hergestellt wird und so seine Porosität im Herstellungsprozess vorgegeben werden kann. Es wird als Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 5 µm geliefert. Seine Makroporosität verspricht eine gute Zugänglichkeit der Oberfläche für die Vanadiumionen. Diese werden gelöst in verdünnter Schwefelsäure durch das Elektrodenmaterial gepumpt. Dadurch wird der Nachschub an Ionen an der Elektrodenoberfläche zusätzlich zur Diffusion durch Konvektion gesichert. Ein hochporöser Kohlenstoff ist in einem solchen Fall nicht von Vorteil, da seine Poren so klein sind, dass Verarmung in diesen auftreten wird.

In diesem Projekt wurde mit Porocarb® LD2N gearbeitet, welches auf Pech als Ausgangsmaterial basiert. Es besitzt eine BET Oberfläche von 32 m<sup>2</sup>/g und wurde bei Temperaturen bis 700 °C karbonisiert. Dabei zeigte sich in den ersten Messungen, dass die elektrische Leitfähigkeit des gelieferten Porocarbs® zu gering war. Daher wurde es noch weiter karbonisiert und anschließend graphitiert. Die Aktivierung erfolgte wie für die Vliese mit thermischer Oxidation. Dabei ist, wie bei den zuvor untersuchten PAN-basierten Fasern, zu berücksichtigen, dass ein höherer Graphitierungsgrad eine höhere Oxidationstemperatur erfordert, um ähnliche Aktivitäten zu erhalten. Somit ist, wie im Kapitel zuvor, erneut ein Optimum zwischen elektrischer Leitfähigkeit, Kohlenstoffkorrosionsresistenz und Aktivität zu suchen.

Die notwendige weitere Karbonisierung von Porocarb®, um dessen elektrische Leitfähigkeit zu erhöhen, wurde mittels Thermogravimetrie und Abgasanalyse mit FTIR untersucht. Dadurch konnten etwaige Karbonisierungsstufen ermittelt werden. Die Probe wurde hierzu unter einem Argongasstrom bei 5 K/min von Raumtemperatur bis 1500 °C erhitzt. In Abbildung 1 links sind die FTIR-Spektren der gasförmigen Reaktionsprodukte im zeitlichen Verlauf abgebildet. In der rechten Abbildung 1-1 werden die Entwicklung des Massenverlustes und die FTIR-Intensität der Reaktionsprodukte im zeitlichen Verlauf aufgetragen. Insgesamt lassen sich für den gesamten untersuchten Temperaturbereich drei gasförmige Reaktionsprodukte ausmachen: Wasser, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonooxid. Diese treten bei verschiedenen Temperaturen in Kombination mit einem Massenverlust auf und lassen so Rückschlüsse auf ihren Ursprung zu.

Das untersuchte LD2N wurde von Heraeus geliefert und bereits bis 700 °C karbonisiert. Aus der TG-Analyse (Abbildung 6-1) lassen sich bis 1500 °C zwei weitere Karbonisierungsschritte erkennen: bei 750 °C mit 6% Massenverlust und bei 1400 °C mit weiteren 2,5%. Ferner ist bis 125 °C ein Massenverlust von 0,3% festzustellen, wobei über das FTIR-Spektrometer Wasser als Reaktionsprodukt gemessen wird. Dieser Massenverlust ist auf die Restfeuchte im Pulver zurückzuführen, welche bei höheren Temperaturen desorbiert. Weitere 0,5% Masse werden zwischen 150 °C und 350 °C verloren. Dabei ist die Entwicklung von Kohlenstoffdioxid zu beobachten. Den Untersuchungen von Figueiredo et al. und Zielke et al. [74,147] zufolge kann dies auf die Zersetzung von Sauerstoffgruppen an der Oberfläche zurückgeführt werden. Anhand des Zersetzungsprodukts im entsprechenden Temperaturintervall kann vermutet werden, dass es sich um Carboxyl- und Lactongruppen handelt. Unter Bildung von weiterem CO<sub>2</sub> und zudem vermehrt von CO, zersetzen sich bis 650 °C weitere sauerstoffhaltige Oberflächengruppen (0,1% Massenverlust). Bei 650 °C setzt nun der größte Massenverlust von ca. 6% ein, der bei 900 °C nachlässt. H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und CO entstehen. Vollständig ist die Karbonisierung aber erst bei 1400 °C abgeschlossen, nachdem eine weitere Zersetzungsstufe von 2,5% Massenverlust beendet ist. Dabei wird hauptsächlich CO freigesetzt, neben einer geringen Menge an CO<sub>2</sub>. Dabei ist zu berücksichtigen, dass ab 700 °C das Reaktionsgleichgewicht immer mehr auf die Seite von CO verschoben wird (Boudouard-Gleichgewicht).

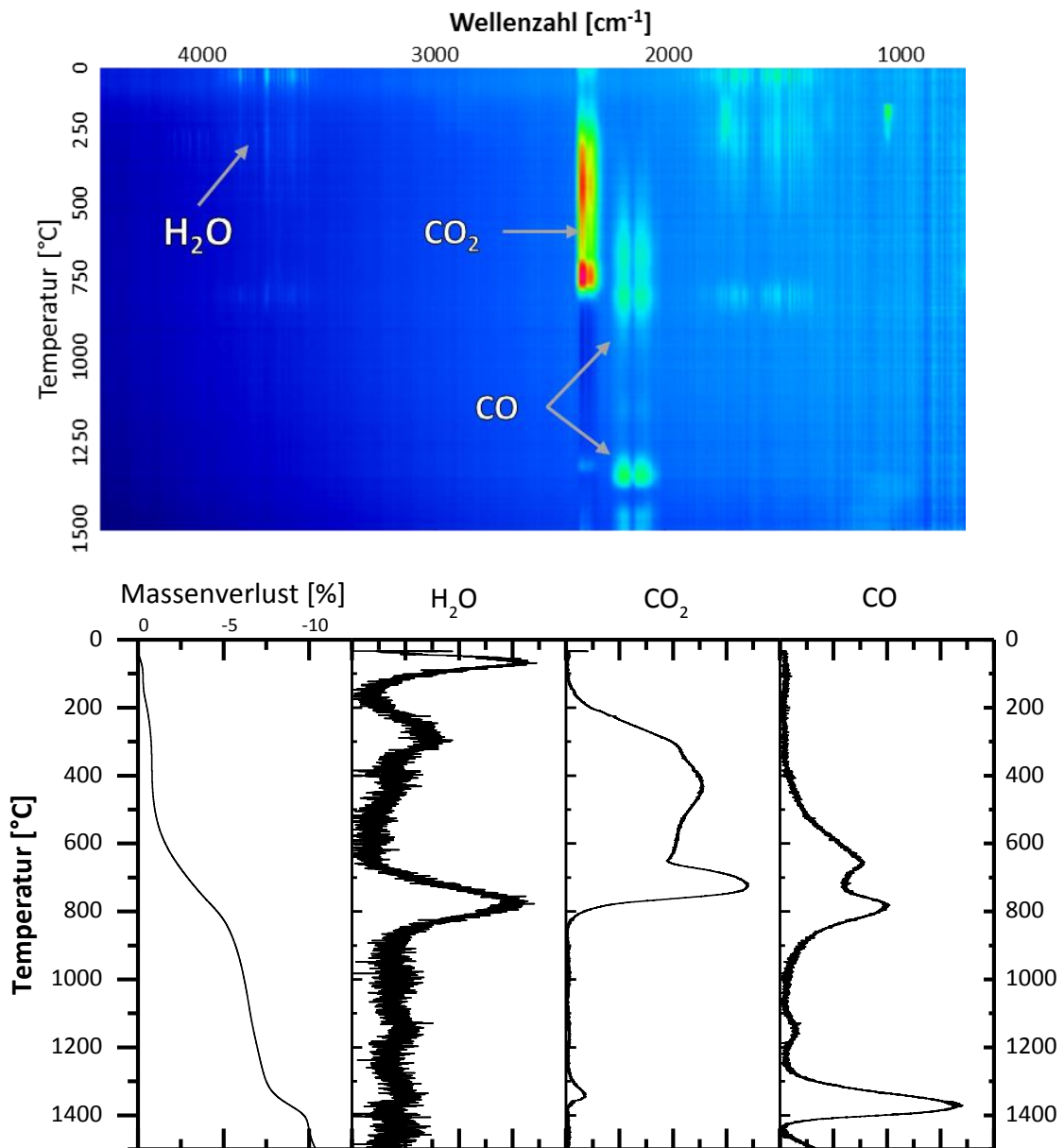


Abbildung 6-1: Oben: FTIR-Messung des Abgases bei der Karbonisierung von LD2N über der Zeit. Unten: Entwicklung des Massenverlusts und der FTIR-Intensität der gasförmigen Reaktionsprodukte mit der Zeit.

In den folgenden Untersuchungen werden drei verschiedene Stufen des LD2Ns untersucht: Zum einen die von Heraeus gelieferten Proben LD2N 700 sowie das bei 2800 °C graphitierte LD2N 2800 und zum anderen das am KIT aus LD2N 700 hergestellte LD2N 1500, das bei 1500 °C vollständig karbonisiert wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur übersichtlichen Probenzeichnung die Suffixe (700, 1500, 2800) hinzugefügt, entsprechen aber nicht den offiziellen Produktbezeichnungen von Heraeus.

Die Morphologie des Porocarbs® wurde rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Die Übersichtsaufnahme (Abbildung 6-2) zeigt eine unterschiedliche Größe und Form der Partikel des Porocarbs®. In der Vergrößerung zeigen sich die poröse Struktur und die Größe der Partikel (Abbildung 6-3), die durch das Templatverfahren entstanden sind. Der Negativabdruck der Silikakugeln ist gut zu erkennen. Eine weitere Vergrößerung ist in Abbildung 6-4 zu sehen. Sie zeigt, dass die Wände des Porocarbs® bis zu wenigen zehn Nanometern dick sind. Auch lassen sich zwei verschiedene Hierarchien der Poren erkennen: eine im Bereich der Mesoporen und die andere im Bereich der Makroporen.

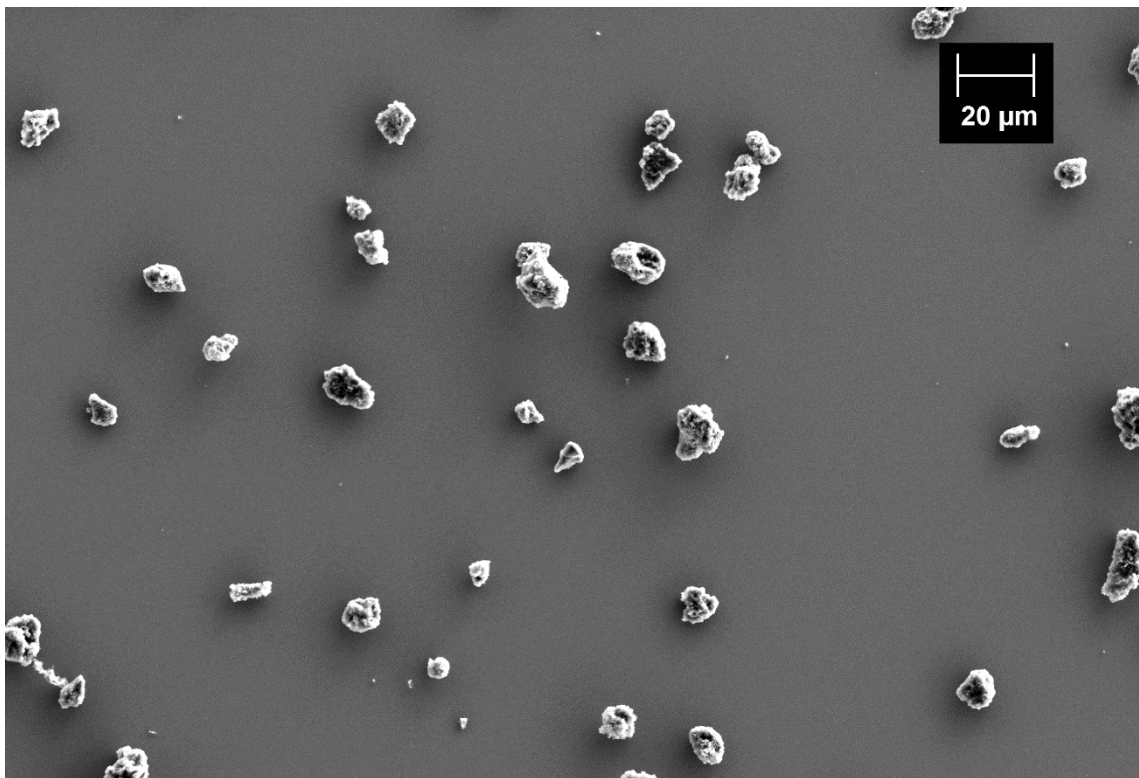


Abbildung 6-2: REM Aufnahme vieler LD2N 1500 Partikel.

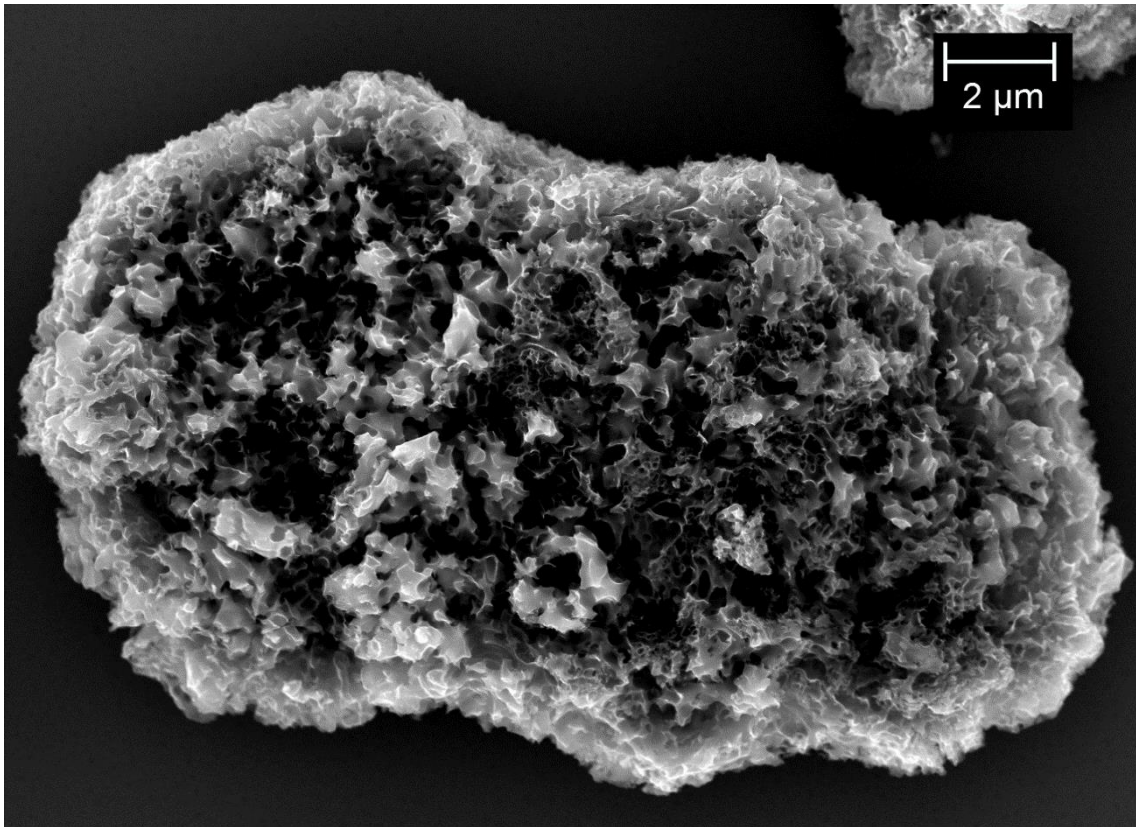


Abbildung 6-3: REM Aufnahme eines LD2N 1500 Partikels.

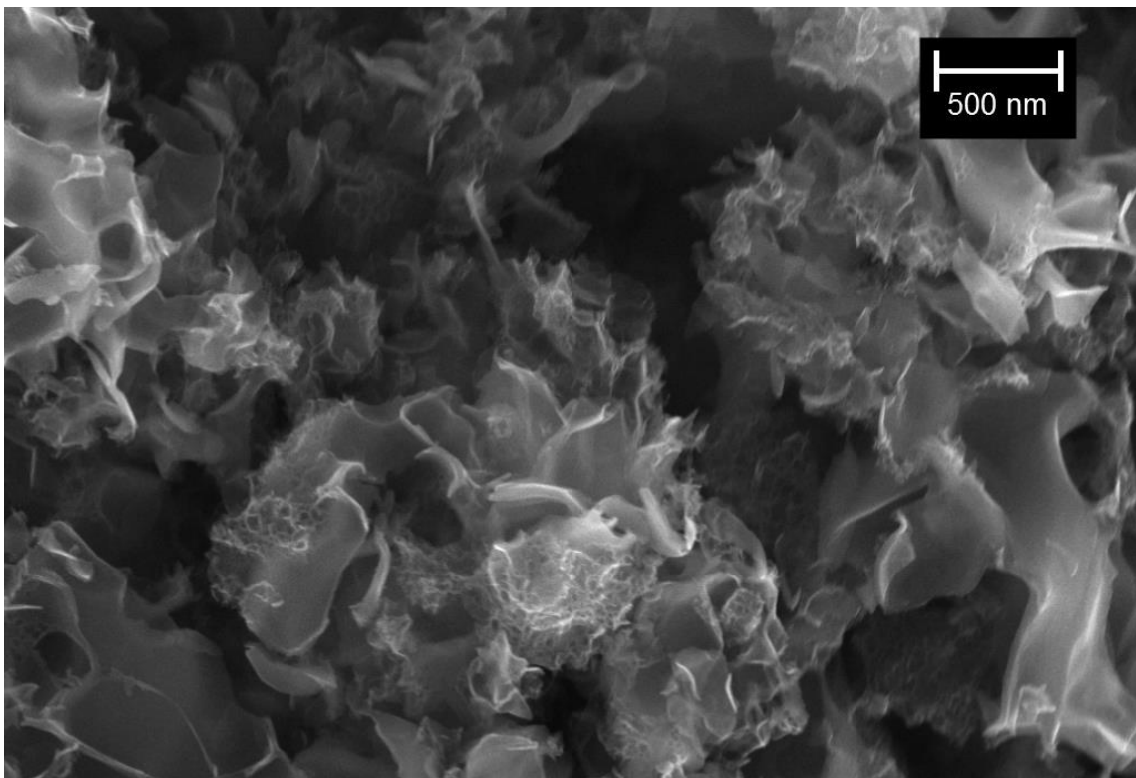


Abbildung 6-4: Vergrößerte REM-Aufnahme eines LD2N 1500 Partikels

Der Graphitierungsgrad der Proben wurde mit Ramanspektroskopie untersucht. Dabei ist zu beachten, dass die im REM beobachtete Morphologie Strukturen im sub-Mikrometer Bereich besitzt. Auch liegt die Partikelgröße nahe an der Auflösungsgrenze des Mikroskops. Dies zeigt sich als Inhomogenität und daher kann nur durch mehrere Raman-Messungen an verschiedenen Orten der Probe eine statistische Aussage über das Material getroffen werden. Dabei wurde das Porocarb®-Pulver auf einem Objektträger verteilt und durch einen weiteren Objektträger glattgezogen. Anschließend wurden 11 mal 11 Messungen im Abstand von 5  $\mu\text{m}$  vorgenommen, wobei der Fokus mit Hilfe der Autofokussfunktion trotz der Höhenunterschiede immer wieder eingestellt wurde. In

Abbildung 6-5 ist das gemittelte Ramanspektrum der drei Proben zu sehen. Klare Unterschiede lassen sich direkt in der Breite der D- und G-Banden sowie deren Intensitätsverhältnis feststellen. Dabei verringert sich die Bandenbreite mit steigendem Graphitierungsgrad und die G-Bande wird dominierend. Die Einzelspektren wurden wie in Kapitel 3.5 beschrieben ausgewertet und die Ergebnisse gemittelt. Diese sind in Abbildung 6-6 als Balkendiagramm zu sehen. Die Anteile der amorphen und aliphatischen Banden lassen sich in den beiden Proben LD2N 700 und LD2N 1500 sehr gut erkennen, wobei deren Anteil nach der vollständigen Karbonisierung geringer wird. Bei LD2N 2800 ist der Anteil dieser beiden Banden gleich Null und nur die D- und G-Bande lassen sich im Ramanspektrum bestimmen. Das gemittelte Verhältnis der D- zur G-Bande (D/G-Verhältnis) beträgt für LD2N 700  $1,86 \pm 0,09$ , für LD2N 1500  $1,60 \pm 0,13$ , und für LD2N 2800  $0,68 \pm 0,08$ . Durch die vollständige Karbonisierung und Graphitierung steigt die Ordnung der Kohlenstoffatome und sie bilden eine graphitische Struktur aus. Diese wird wegen des Precursors aber einen hohen Anteil an  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff aufweisen.

Die Inhomogenität der Partikel lässt sich am ermittelten D/G-Verhältnis der Einzelmessungen sehr gut erkennen. Diese sind in Abbildung 6-7 durch eine Heatmap dargestellt. Eine wärmere Farbe steht hierbei für ein größeres D/G-Verhältnis und damit für eine defektreichere graphitische Struktur.

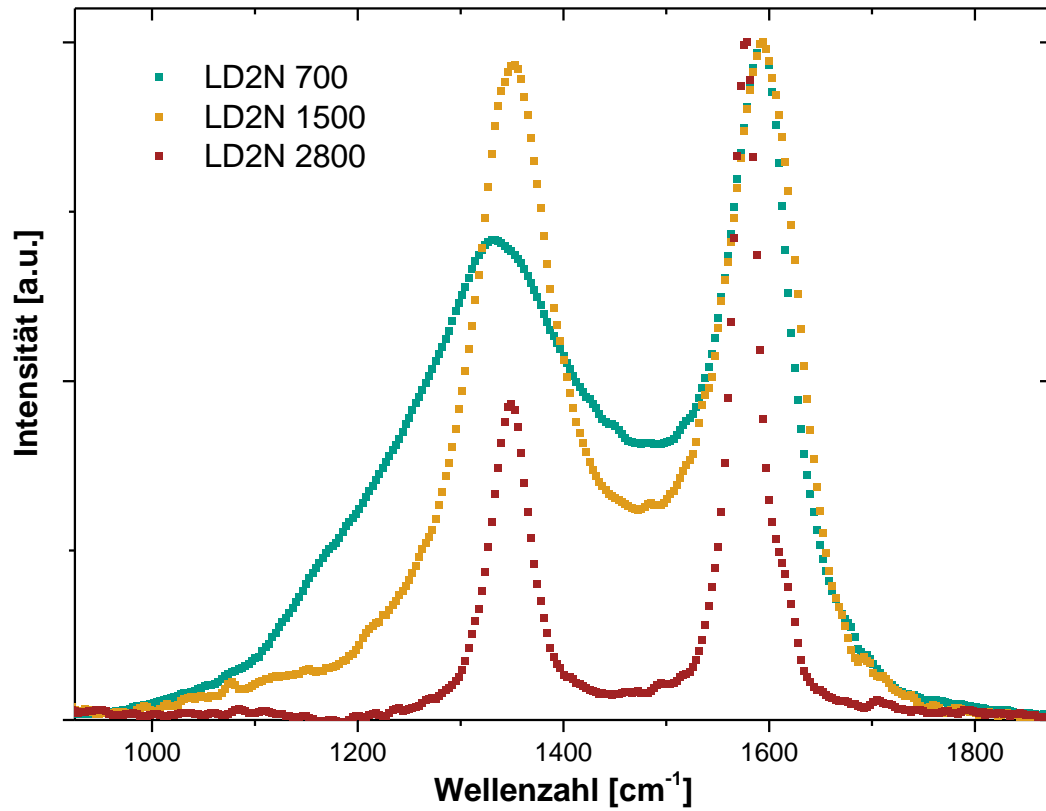


Abbildung 6-5: Gemittelte Ramanspektren der drei LD2N Proben im Bereich der D- und G-Bande aus elf Messungen.

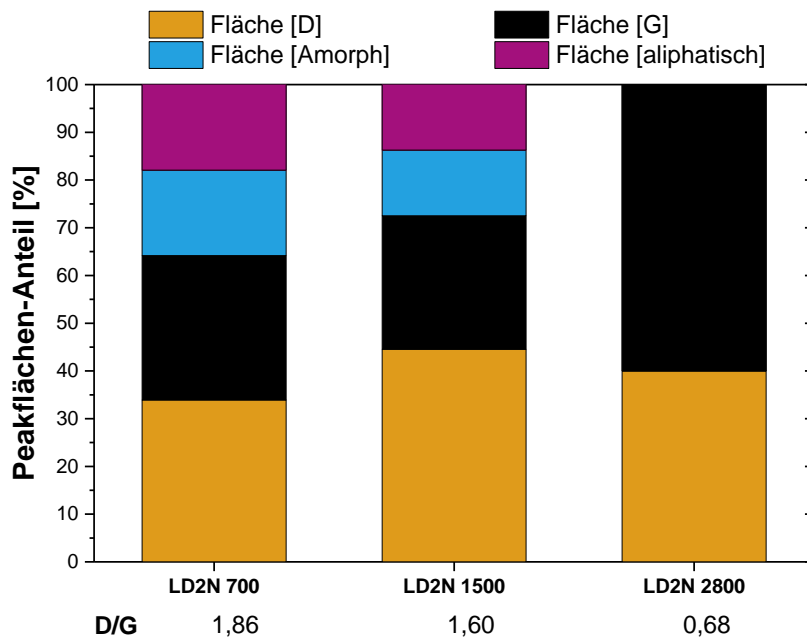


Abbildung 6-6: Peakflächen-Anteile der Einzelkomponenten aus dem Fit der Ramandaten.



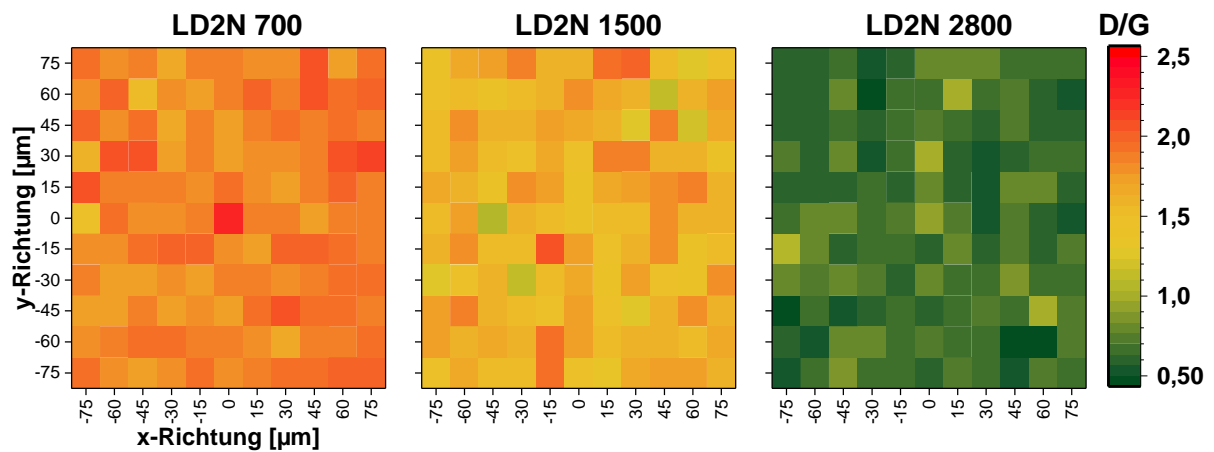


Abbildung 6-7: Heatmap des D/G-Verhältnisses der Proben LD2N 700, 1500 und 2800

Die Proben wurden zur Aktivierung thermisch oxidiert und dabei für zehn Stunden unter Luftatmosphäre im Kammerofen belassen. LD2N 700 wurde bei 400 °C, die beiden anderen Proben bei 500 °C oxidiert. Die unterschiedliche Oxidationstemperatur ergab sich aus den verschiedenen Karbonisierungsgraden, wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde.

### Elektrochemische Charakterisierung mit zyklischer Voltammetrie

Die elektrochemische Charakterisierung mittels Zyklischer Voltammetrie wurde in einem Drei-Elektroden-Aufbau durchgeführt. Die Durchführung ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

Die Probe LD2N 2800 P war stark hydrophob; alle anderen zeigten ein hydrophiles Verhalten. Daher blieb bei LD2N 2800 P eine Luftblase unterhalb der Elektrode bestehen, welche sich nicht abschütteln ließ. Diese Luftblase war für die Aktivierung des Porocarbs® allerdings von Nutzen: In Abbildung 6-8 ist der erste Zyklus gezeigt. Beim Erreichen von 1,3 V vs. Ag/AgCl stieg der oxidative Strom sprunghaft an und die Luftblase unterhalb der Elektrode löste sich auf und die gesamte Elektrodenfläche kam daraufhin mit dem Elektrolyten in Kontakt. Sobald das Potential wieder reduziert wurde, zeigte sich ein reduktiver Strom, welcher bei 0,87 V seinen maximalen Betrag annahm und der  $V^{5+}$ -Reduktion zugeordnet werden kann. Im zweiten Zyklus konnte ebenfalls die entsprechende Oxidation von  $V^{4+}$  beobachtet werden. Der geringe oxidative Strom im ersten Zyklus zwischen 0,9 V und 1,1 V wird der  $V^{4+}$ -Oxidation zugeordnet, welche aber, bevor das Porocarb® elektrochemisch oxidiert wurde, gehemmt abläuft. Ohne diese elektrochemische Oxidation ist die Aktivität von LD2N 2800 P deutlich geringer.

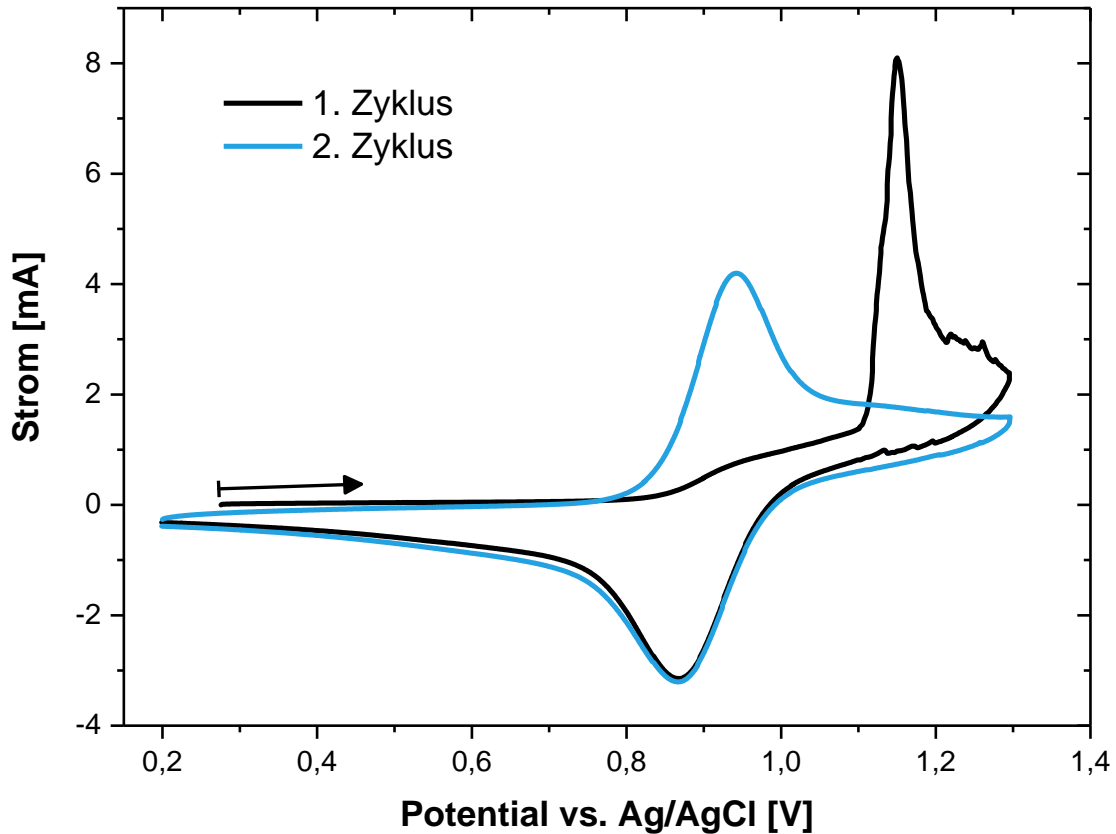


Abbildung 6-8: Elektrochemische Aktivierung von LD2N 2800 P. Gemessen mit 50 mV/s Scangeschwindigkeit.

Die Zyklovoltammogramme der unbehandelten und thermisch oxidierten Proben für die positive Halbzellenreaktion sind in Abbildung 6-9 dargestellt. Es handelt sich jeweils um den vierten Zyklus. Somit ist die „pristine“ Probe LD2N 2800 P dann bereits elektrochemisch oxidiert. Die Proben LD2N 2800 P, LD2N 2800 T500 und LD2N 1500 T500 zeigen deutlich die Redoxreaktion der  $V^{5+/4+}$ -Ionen, die drei anderen Proben eine gehemmte Oxidation bei höheren Onset-Potentialen. Eine eindeutige Reduktionsreaktion ist bei diesen Proben nicht beobachtet worden. Ferner ist die elektrochemische Aktivität von LD2N 700 T400 geringer als die seiner unbehandelten Form. Die geringen Aktivitäten der LD2N 700 Proben sind mit dem geringen Karbonisierungsgrad und damit der geringeren elektrischen Leitfähigkeit zu erklären. Durch die Oxidation wird die Oberfläche des Porocarbs® mit weiteren Defekten versehen und der Anteil an aromatischem gebundenem Kohlenstoff nimmt ab. Dies ist ausführlich in einer Veröffentlichung von J. Melke diskutiert [92]. Die Steigerung der elektrochemischen Aktivität von LD2N 1500 P durch die thermische Oxidation lässt sich mit der Bildung von Sauerstoffgruppen und Erhöhung der Defektdichte in der graphitischen Struktur erklären.

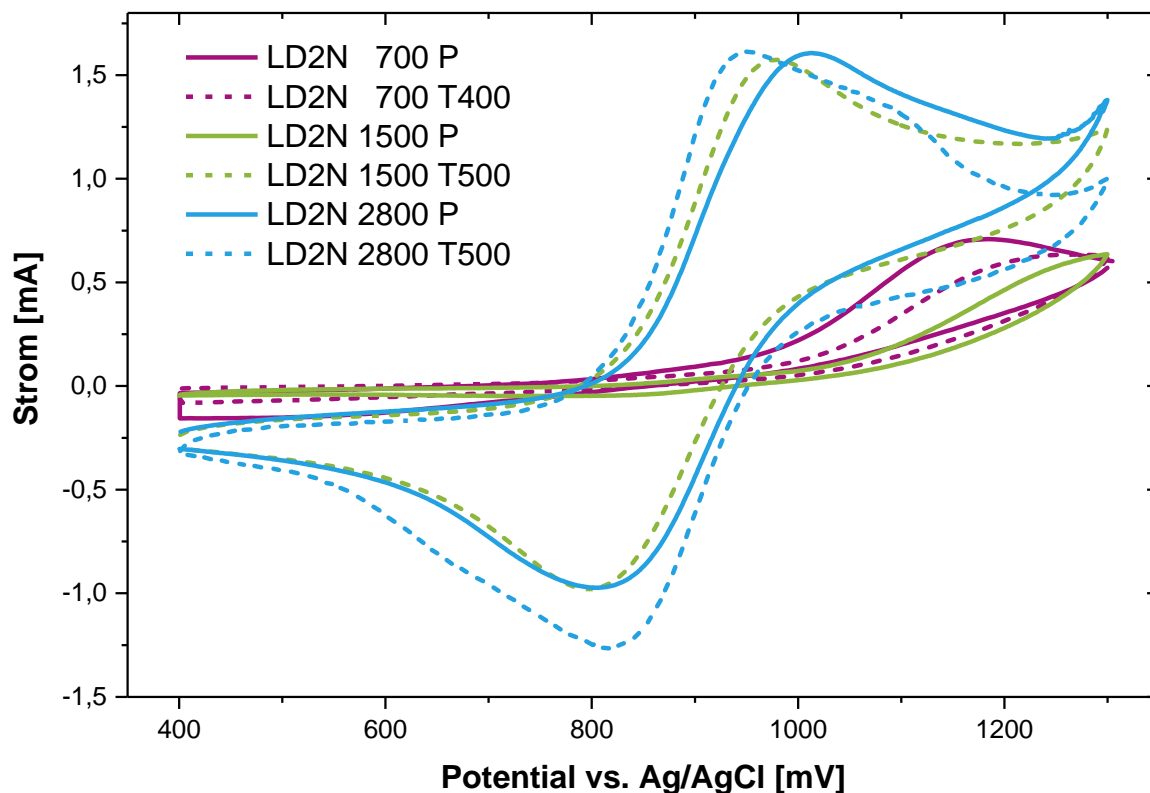


Abbildung 6-9: Zyklovoltammogramm der unterschiedlichen Karbonisierungsstufen von LD2N. Gemessen mit 10 mV/s Scangeschwindigkeit.

Abbildung 6-10 zeigt die Zyklovoltammogramme von LD2N 1500 und LD2N 2800 im Vergleich mit dem Ruß Vulcan XC 72R. Dabei ist bei dem Ruß ein sehr hoher oxidativer Strom oberhalb des Oxidationspeaks von  $V^{4+}$  zu erkennen. Dieser kann der Kohlenstoffkorrosion zugeschrieben werden. Bei den beiden Porocarb® Proben ist ein solcher Anstieg des Stroms bei hohen Potentialen nicht zu beobachten. Eine höhere Resistenz gegenüber der Kohlenstoffkorrosion durch einen höheren Graphitierungsgrad kann dafür eine Erklärung sein.

Auffällig ist außerdem der sehr geringe Peakabstand des Rußes mit 49 mV. Das Experiment wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die minimale Peakseparation einer Ein-Elektronen-Redoxreaktion beträgt theoretisch 59 mV [28]. Damit ist die gemessene Peakseparation kleiner als dies theoretisch überhaupt möglich erscheint. Eine Erklärung für das Verhalten ist die hohe Porosität der Probe. Durch sie kommt es frühzeitig zur Verarmung der Reaktionsspezies (hier  $V^{4+}$ ) in den Poren, da die Diffusionswege zu lang werden. Damit fällt diese Oberfläche mit der Zeit als Reaktionsoberfläche weg und es steht nur noch die direkte Filmoberfläche zur Verfügung. Dieser Mechanismus ist in der Theorie für die zyklische Voltammetrie nicht berücksichtigt, da sie auf ebenen Elektrodenoberflächen beruht [28]. Daher ist es nicht möglich, aus Peaklage und Peakstrom elektrochemische Kenndaten wie Durchtrittsfaktoren oder Reaktionskonstanten zu bestimmen.

Nur ein rein qualitativer Vergleich, am besten zudem nur für Proben mit der gleichen Porosität, ist möglich.

Darüber hinaus hemmt das als Binder eingesetzte Nafion ebenfalls die Reaktion. Dieser hemmende Effekt von grenzflächenaktiven Substanzen wird im Folgenden am Beispiel eines Tensids vertieft, welches zur Steigerung der Dispergierfähigkeit von Porocarb® anfänglich verwendet wurde.

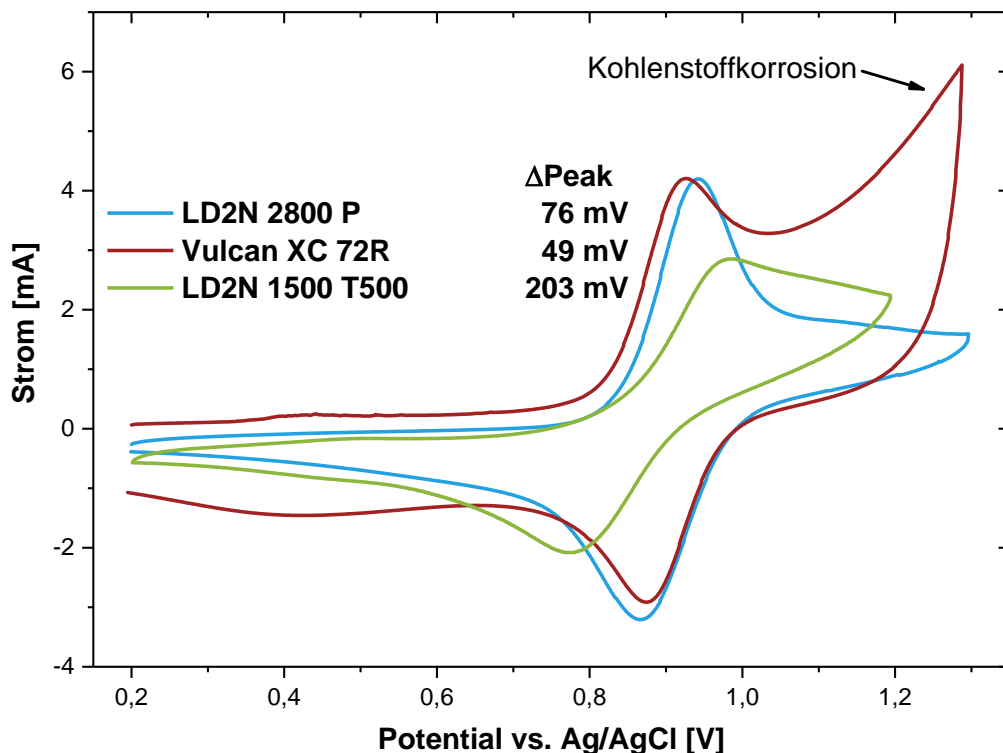


Abbildung 6-10: Zyklovoltammogramme von LD2N 2800 P, LD2N 1500 T500 und dem Ruß Vulcan XC 72R. Gezeigt ist jeweils der 5. Zyklus. Gemessen mit 50 mV/s Scangeschwindigkeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus LD2N 700 durch vollständiges Karbonisieren und anschließende thermische Oxidation zur Aktivierung ein Aktivmaterial hergestellt werden konnte, das den Anforderungen zum Einsatz in der VRFB genügt. Wichtig dafür sind die geringe Peakseparation und Reversibilität sowie die Resistenz gegenüber Kohlenstoffkorrosion bei erhöhten Potentialen. Zwar ist die thermische Oxidation zur Aktivierung weiterhin notwendig, dennoch ist Porocarb® damit eine geeignete Sekundärphase für eine Kompositelektrode. Die Graphitierung von LD2N 700 bei 2800 °C zeigte eine geringfügig höhere Aktivität als die Probe LD2N 1500. Doch ist in Hinsicht auf Wirtschaftlichkeit dieser Graphitierungsschritt kritisch zu hinterfragen.

## 6.2 Einfluss oberflächenaktiver Substanzen

---

Von Freudenberg New Technologies wurde zu Beginn des Projekts ein Tensid als Dispergierhilfe verwendet. Grund hierfür war, die Homogenität der Paste aus Sekundärphase, Binder und Lösungsmittel zu gewährleisten und so die Reproduzierbarkeit und Homogenität der Kompositelektroden zu ermöglichen.

Im Vertiefungspraktikum von Marcel Merkel am KIT unter meiner Betreuung wurde der Einfluss dieses Tensids und anderer Dispergierhilfen im Hinblick auf die elektrochemische Aktivität der Elektroden untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz dargestellt und auf diese Weise in den Kontext der Entwicklung von Kompositelektroden für VRFB gestellt. Alle Abbildungen dieses Kapitels sind aus der Vertiefungsarbeit entnommen [148].

Der Einfluss der Benetzungshilfen Genapol® X-100 (kommerzieller Emulgator), Polyethylenglykol (PEG) und Ethanol auf die elektrochemische Aktivität wurde mittels zyklischer Voltammetrie für die positive sowie negative Halbzellenreaktion untersucht. Als Referenzmaterial wurde ein bei 400 °C thermisch oxidiertes FB-G Vlies von Freudenberg verwendet. Dieses Elektrodenmaterial wurde durch Tauchbeschichtung in einer wässrigen Lösung mit den oberflächenaktiven Substanzen benetzt und anschließend ohne zu trocknen mit ZV charakterisiert.

In Abbildung 6-11 sind die Messungen dargestellt. Für alle Proben sind die charakteristischen Redoxpeaks zu erkennen. FB-G T400 zeigte dabei für die positive wie für die negative Halbzelle die geringste Peakseparation und den höchsten Peakstrom. Die drei verschiedenen oberflächenaktiven Substanzen reduzierten die elektrochemische Aktivität auf zwei unterschiedliche Arten. Bei den Proben mit Ethanol und PEG blieb die Peaklage nahezu unverändert und die Peakströme reduzierten sich geringfügig. Die Vlieselektrode mit Genapol zeigte für beide Halbzellen einen starken Anstieg der Peakseparation. Für die positive Halbzellenreaktion zeigte sich zusätzlich ein asymmetrisches Redoxreaktionsverhalten und die Reduktion erscheint stark gehemmt. Bei der negativen Halbzellenreaktion verschiebt sich die Reduktion von  $V^{3+}$  so weit, dass ihr Maximum aus dem Potentialfenster hinaus verschoben wurde.

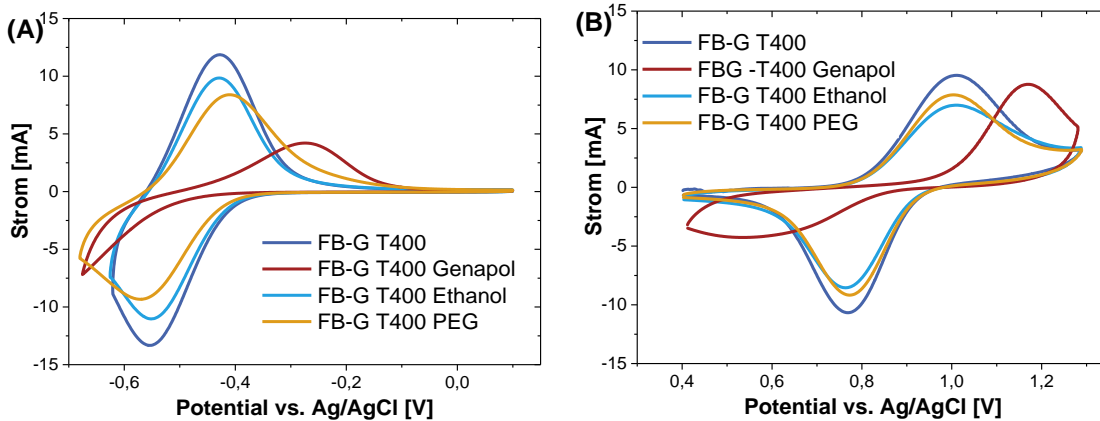


Abbildung 6-11: Zykelvoltammogramme der negativen (A) und positiven (B) Halbzellenreaktion ohne Zusätze und mit dem Tensid Genapol®, Ethanol und PEG auf einem thermisch oxidierten Elektrodenvlies.

Somit lässt sich zeigen, dass in Anwesenheit von Dispergierhilfen die elektrochemische Aktivität für beide Halbzellenreaktionen reduziert wird. Dies geschieht entweder durch eine Blockade der Oberfläche, was für Ethanol und PEG wegen des reduzierten Peakstroms zu vermuten ist, oder durch eine zusätzliche Hemmung der Reaktionen, wie es bei Genapol® zu vermuten ist. Folglich muss bei Verwendung einer solchen Dispergierhilfe im Produktionsverfahren dieses im Anschluss wieder vollständig entfernt werden. Im Fall von Genapol® konnte dies durch mehrmaliges Waschen nicht erreicht und die Ausgangsaktivität nicht wiederhergestellt werden. PEG und Ethanol wurden von FNT wegen einer internen Vorschrift nicht in Betracht gezogen. Daher wurde im weiteren Verlauf des Projektes auf Dispergierhilfen oder Emulgatoren verzichtet.

## 6.3 Polymerbinder

Von Freudenberg New Technologies (FNT) wurden im Rahmen des Projektes Komposit-elektroden hergestellt. Dazu wurde als Vliesmaterial standardmäßig das Vliesmaterial „FB-E“ verwendet. Es basiert auf dem gleichen PAN-Faser-Vliesgelege, welches am KIT verwendet wurde; allerdings wurde dieses selbst von Freudenberg karbonisiert. Als Sekundärphase wurde LD2N 2800 eingesetzt, welches wiederum mit einem Polymerbinder an die Faser gebunden wurde. Die Fasern wurden zuvor thermisch oxidiert, da der Polymerbinder einer thermischen Oxidation bei 400 °C nicht standhalten kann. Die Polymerbinder werden zur Nomenklatur mit einer Ziffer versehen und nicht näher beschrieben.

Diese Kompositelektroden wurden zuerst mit zyklischer Voltammetrie auf ihre elektrochemische Aktivität hin untersucht. In Abbildung 6-12 sind die Messergebnisse dargestellt. Für die negative Halbzellenreaktion zeigen die Kompositelektroden eine hohe Reaktionsüberspannung im Vergleich zur thermisch oxidierten Referenzprobe auf. Auch für die positive Halbzellenreaktion zeigt sich eine deutlich geringere Reversibilität der Kompositelektroden. In beiden Halbzellen ist kein Einfluss der Sekundärphase zu erkennen.

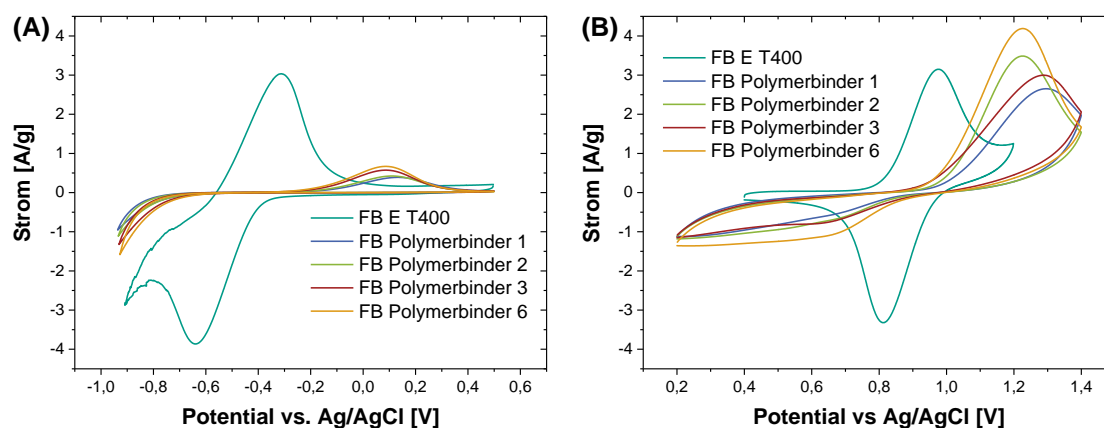


Abbildung 6-12: Zyklovoltammogramm einer unausgerüsteten Elektrode und der Kompositelektroden. Alle Elektroden sind zuvor thermisch oxidiert worden. (A) negative Halbzelle, (B) positive Halbzelle.

Die Einzelzellperformance der Kompositelektroden wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurden i-U-Kennlinien bei SoC 50% aufgenommen und die Halbzellpotentiale dabei mitgemessen (vgl. Abbildung 6-13). Es zeigt sich dabei, dass die Zellspannung der Kompositelektroden den charakteristischen s-förmigen Verlauf aufweist, der auf Reaktionsüberspannungsverluste hindeutet. Die thermisch oxidierte Referenzprobe FB-E T400 zeigt diese nicht. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen aus der zyklischen Voltammetrie überein. Betrachtet man die negativen Halbzellpotentiale der Kompositelektroden, erkennt man deutlich die entsprechende Verlustspannung, wohingegen in der positiven Halbzelle keine derartigen Verluste gemessen werden. Das elektrochemische Verhalten

der Proben ist dem der unbehandelten Proben sehr ähnlich. Die zusätzliche Oberfläche des Porocarbs® zeigt hierbei keinen Einfluss. Dies ist wahrscheinlich auf die nicht vorhandene elektrische Leitfähigkeit der Polymerbinder zurückzuführen. Dieser bindet zwar die Porocarb®-Partikel an die Fasern, wirkt dabei aber elektrisch isolierend. Ferner nimmt die elektrochemische Aktivität der Kompositelektroden im Vergleich zur unbehandelten Faser ab. Dies ist ein Hinweis darauf, dass der Binder auch die Faseroberfläche bedeckt und so, wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, deren elektrochemische Aktivität reduziert.

Der Einfluss des Polymerbinders auf die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien wurde ebenfalls bestimmt. Hierzu wurde der elektrische Widerstand der Materialien in einer Zwei-Punkt-Messung bei 30% Kompression gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 aufgelistet. Aus ihnen ist zu erkennen, dass die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien durch die Polymerbinder um das 2 bis 4-fache reduziert wird. Dies spiegelt auch das Verhalten in den *i*-*U*-Kennlinien wieder.

Damit stellt sich der Einsatz von Polymerbindern als kontraproduktiv für das Erreichen der Ziele des Vorhabens heraus. Zwar sind die Polymerbinder sehr gute Binder und die Porocarb®-Partikel sind gut mit den Fasern verbunden, doch zeigt sich gerade darin der größte Nachteil: Durch die nicht vorhandene elektrische Leitfähigkeit ist das Porocarb® nicht elektrisch leitend zugänglich und darüber hinaus wird die elektrochemische Aktivität und die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden zusätzlich reduziert.

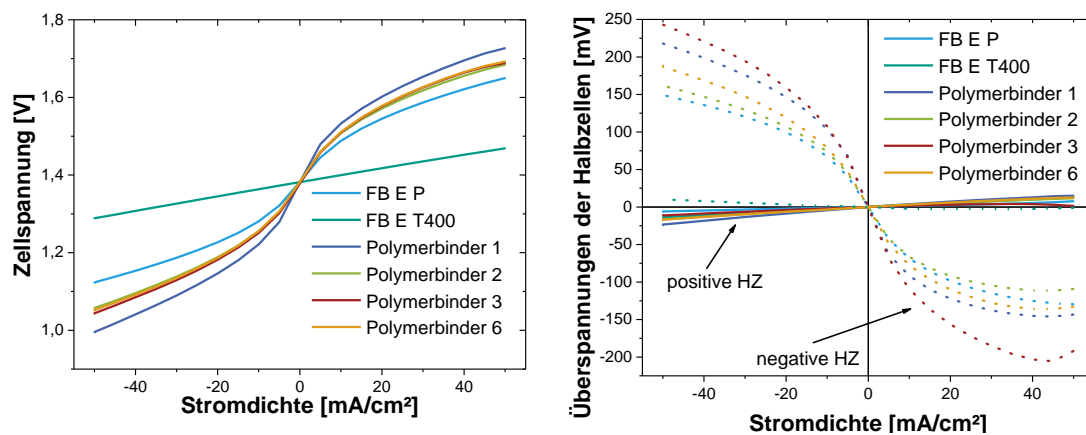


Abbildung 6-13: (A) *i*-*U*-Kennlinien der Kompositelektroden; (B), Überspannungen an den Halbzellen.



Tabelle 6-1: Flächenspezifischer elektrischer Widerstand (ASR) der Kompositelektroden mit Polymerbinder bei einer Kompression von 30%.

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Fl. Spez. Widerstand [Ohm cm<sup>2</sup>]</b>
<b>FB-E</b>	0,5
<b>FB-E Polymerbinder 1</b>	2,4
<b>FB-E Polymerbinder 2</b>	1,9
<b>FB-E Polymerbinder 3</b>	1,1
<b>FB-E Polymerbinder 6</b>	1,0

## 6.4 Polyacrylnitril als Binder

Die mit den Polymerbindern gemachten Erfahrungen wurden genutzt, um einen besser geeigneten Binder zu finden. Dieser soll die elektrische Leitfähigkeit zwischen Sekundärphase und Faser und eine dauerhafte Bindung zwischen den beiden gewährleisten. Dazu wurde Polyacrylnitril (PAN) gewählt. Grund hierfür war, dass PAN nach dem Karbonisieren eine hohe elektrische Leitfähigkeit zeigt, bei diesem Prozess aber nur ca. 50 Gew.% Masse verliert [121]. Zudem kann es zusammen mit den Fasern, welche aus stabilisiertem PAN bestehen, karbonisiert werden, was eine optimale Einbindung in den Produktionsprozess ermöglicht. Zu dem Zeitpunkt dieser Versuche wurde eine Karbonisierungstemperatur von 1500 °C und eine Temperatur von 500 °C zur thermischen Oxidation gewählt. Dabei konnte auf die Erfahrungen mit Material G1500 (vgl. Kapitel 1.3) zurückgegriffen und eine Vergleichbarkeit mit demselben ermöglicht werden.

Bereits die getrocknete Elektrode ist durch das eingebrachte PAN versteift worden. Dies änderte sich nicht durch die Stabilisierung. Nach dem Karbonisieren war das Material allerdings deutlich spröder, wodurch sich das Elektrodenvlies nur unter Zerschneiden der Verklebung verformen ließ. Karbonisiertes Material konnte aus der Elektrode geklopft werden, wobei kein Unterschied zwischen Kompositelektroden mit und ohne Porocarb® beobachtet werden konnte.

Der Versuch, die stabilisierten PAN-Fasern zusammen mit dem PAN als Binder zu karbonisieren, schlug fehl. Denn durch die Versteifung der Elektrode nach dem Ausdampfen des NMPs war eine ungehinderte Schrumpfung der Fasern der Vlieselektrode nicht mehr möglich. Dadurch verzog sich die Form der Elektroden vollständig. Somit konnten diese nicht mehr ohne Zerschneiden in einen planen Zustand gebracht werden, wie es für die Elektrode notwendig ist. Die Dimensionsänderung ist für PAN-Fasergelege bekannt und für größere Gelege-Abmaße noch ausgeprägter. Daher wurde für diese Versuche immer

ein G1500 Vlies verwendet, das bereits bei 1500 °C karbonisiert war und deshalb keine weitere Schrumpfung beim Karbonisieren des PAN-Binders zeigen wird.

Die Gewichtszunahme der getrockneten Proben betrug bei reinem PAN 4 Gew.% und nach dem Graphitieren verblieben von diesem Gewicht noch 47 Gew.%. Dies entspricht dem für PAN zu erwartenden Gewichtsverlust. Das Gewicht der Kompositelektroden mit PAN und LD2N nahm nach dem Trocknen um 20 Gew.% zu. Nach dem Graphitieren verblieben noch 54 Gew.%. Dieser höhere Wert ist mit dem deutlich geringeren Gewichtsverlust des LD2N während des Karbonisierens zu erklären.

Die Morphologie der Kompositelektroden und die Verbindung von karbonisiertem PAN, Porocarb® und Fasern wurde mit REM-Aufnahmen genauer untersucht (vgl. Abbildung 6-14). Die drei Phasen sind gut zu erkennen. Das PAN trocknet insbesondere an den Faserkreuzungspunkten und bildet so eine Verbindung zwischen ihnen. Außerdem überzieht es die Fasern auch mit einer dünnen Schicht. Porocarb®-Partikel sind durch das karbonisierte PAN an die Faser gebunden. Diese Verbindung ist elektrisch leitend, da während der Aufnahme des Bildes keine elektrische Aufladung der Partikel zu erkennen ist. In dem REM-Bild ist exemplarisch ein Faserkreuzungspunkt mit Porocarb®-Partikel und Binder gezeigt. Deutlich ist seine poröse Oberfläche zu erkennen. Dabei zeigt sich diese teilweise von einer Kohlenstoffschicht bedeckt, sodass die Poren verschlossen sind. Diese Schicht ist wahrscheinlich PAN, welches auf den Porocarb®-Partikeln und in deren Poren getrocknet und dann karbonisiert ist. Es sind auch Risse zwischen dem Porocarb®-Partikel und der Faser sowie zwischen den beiden Fasern zu erkennen. Diese sind entweder durch die Schrumpfung des PAN während des Karbonisierens oder durch mechanische Belastung entstanden. Letztere kann durch die Kompression der Vlieselektrode hervorgerufen werden. Im Hinblick auf die Anwendung wird dies beim Einbau in die Einzelzelle zwangsläufig stattfinden.

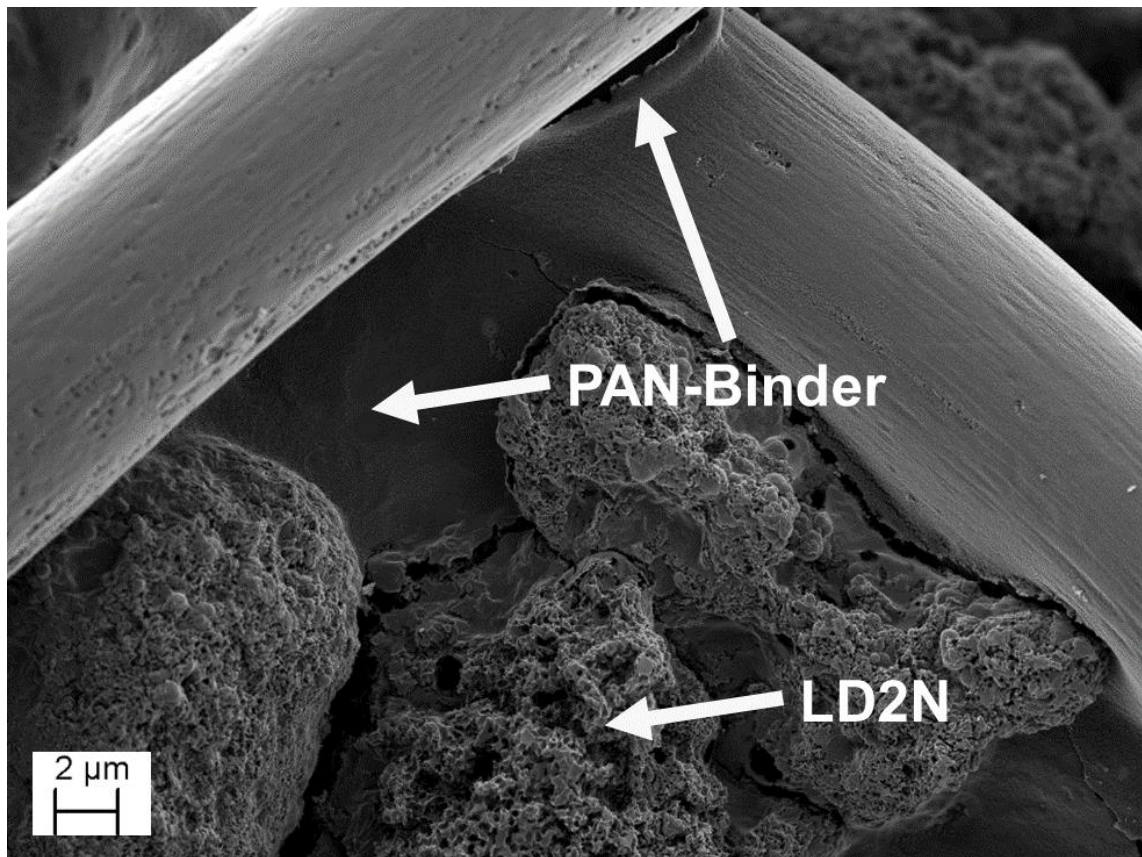


Abbildung 6-14: REM-Aufnahme einer Kompositelektrode mit PAN als Binder und LD2N 1500 als Sekundärphase. Die Elektrode ist bei 500 °C thermisch oxidiert worden

Die Kompositelektroden wurden auf ihre elektrische Leitfähigkeit und auf ihre elektrochemische Aktivität mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Anschließend wurden sie in einer Einzelzelle verbaut und ihre Energie- und Spannungseffizienz durch mehrere Lade- und Entladezyklen bei verschiedenen Stromstärken charakterisiert.

Der Einfluss von Binder und Sekundärphase auf die intrinsische elektrische Leitfähigkeit der Kompositelektroden ist, wie in Kapitel 6.3 gezeigt, nicht zu vernachlässigen. Daher wurde diese wie zuvor beschrieben mit einem 2-Punkt-Messverfahren bestimmt. In Tabelle 6-2 sind die Messergebnisse aufgelistet. Die elektrische Leitfähigkeit der Elektrodenmaterialien wird allein durch das karbonisierte PAN um einen Faktor 2 erhöht. Auch die Probe „G1500 +PAN +LD2N 1500“ zeigt einen im Vergleich zum unausgerüsteten Elektrodenmaterial höheren Wert. Die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit kann auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Zum einen durch ausgedehntere Faser-Faser-Kontakte, die aufgrund der Verklebung derselben durch das karbonisierte PAN zustande kommen; zum anderen durch die damit einhergehende Versteifung der Vlieselektrode, die somit einen höheren Anpressdruck auf die Stromabnehmerplatte ausübt, wodurch der Kontaktwiderstand reduziert wird. Die geringere elektrische Leitfähigkeit von „G1500 +PAN +LD2N 1500“ rührt möglicherweise daher, dass ein Teil des Binders von

diesen aufgesaugt und in der Partikel-Fasern-Anbindung gebunden wurde. Dadurch würde weniger für die direkte Faser-Faser-Verbindungen zur Verfügung stehen, wodurch sich dieser Effekt reduziert. Dieser Trend wird auch von den Messwerten des HFR während des Zyklrierens wiedergegeben.

*Tabelle 6-2: Flächenspezifischer elektrischer Widerstand (ASR) der PAN-Kompositelektroden bei einer Kompression von 30% und der gemittelte HFR während des Zyklrierens. Die Unsicherheit beträgt  $\pm 5\%$ .*

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Fl. Spez. Widerstand [<math>\Omega\text{cm}^2</math>]</b>	<b>HFR [<math>\Omega\text{cm}^2</math>]</b>
<b>G1500</b>	0,48	1,25
<b>G1500 + PAN</b>	0,21	1,15
<b>G1500 + PAN + LD2N 1500</b>	0,33	1,15

Die elektrochemische Aktivität der Kompositelektroden für die positive Halbzellenreaktion wurde mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Die entsprechenden Zyklovoltammogramme sind in Abbildung 6-15 zu sehen. Alle drei Kompositelektroden zeigen ein ähnliches Verhalten. Die Reduktion und Oxidation von  $\text{V}^{5+/4+}$  findet ungehemmt statt. Dabei ist festzustellen, dass die beiden präparierten Proben ein scheinbar minimal geringeres Onset-Potential besitzen. Wie in Kapitel 5.3 beschrieben, ist dies aber auf die größere Oberfläche zurückzuführen, die durch das PAN und das LD2N 1500 zustande kommt. Die Sekundärphase LD2N 1500 zeigte bei diesen Messungen keine zusätzliche Aktivität. Dies kann auf die elektrochemische Aktivität des PAN-Binders zurückzuführen sein. Zum einen erhöht dieser schon die Aktivität und die elektrische Leitfähigkeit der Kompositelektrode, zum anderen bedeckt er, wie im REM-Bild zu erkennen, auch einen Teil der Porocarb®-Partikel. In Bezug auf die Kohlenstoffkorrosion der Kompositelektroden werden keine weiteren oxidativen Ströme bei über 1,1 V vs. Ag/AgCl gemessen. Die Elektrode ist folglich ausreichend oxidationsstabil.

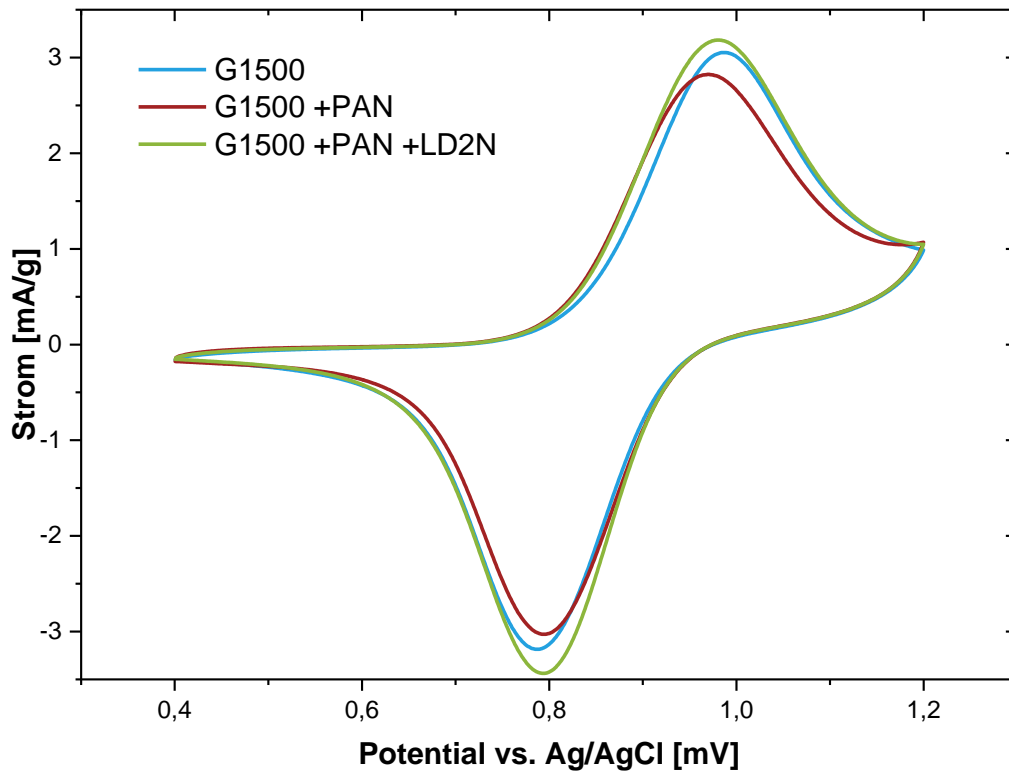


Abbildung 6-15: Zyklovoltammogramm der PAN-Kompositelektroden im Bereich der positiven Halbzellenreaktion

Die drei Elektrodenmaterialien wurden mit der 10 cm<sup>2</sup>-Einzelzelle und 75 mL Elektrolyt im Tank bei einer Pumprate von 50 mL/min zyklisiert. Dabei wurde jeweils für vier Zyklen der gleiche Lade- und Entladestrom gewählt. Die aus den Zyklen ermittelten Spannungseffizienzen (VE) sind in Tabelle 6-3 und die dazugehörigen Energieeffizienzen (EE) in Tabelle 6-4 aufgeführt. Die VE von G1500 + PAN zeigt bei allen drei gemessenen Stromstärken die höchsten Werte (77% bei 100 mA/cm<sup>2</sup>), gefolgt von G1500 + PAN + LD2N (74%) und G1500 (72%). Der beobachtete Trend der VE wird durch die elektrische Leitfähigkeit der drei Elektrodenmaterialien genau abgebildet. Ein zusätzlicher Einfluss von Elektrodenoberfläche oder elektrochemischer Aktivität der Elektroden ist nicht vollkommen auszuschließen. Er ist aber unwahrscheinlich, denn die Zyklovoltammogramme von „G1500 + PAN“ und „G1500 + PAN + LD2N 2800“ zeigen keine nennenswerten Unterschiede.

Im Vergleich zu der VE von G1500 T500, welche aus der i-U-Kennlinie bestimmt wurde (80%; vgl. Kapitel 5.3), sind in diesem Wert auch Spannungsverluste, die durch Transportlimitierung insbesondere beim Entladen bei geringen Ladezuständen auftreten, mitberücksichtigt. Daher ist die VE in diesem Fall kleiner.

Tabelle 6-3: Spannungseffizienz der PAN-Kompositelektroden bei drei verschiedenen Stromdichten vollständiger Lade-/Entlade-Zyklen.

Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	G1500 [%]	G1500 +PAN [%]	G1500 +LD2N [%]	+PAN
80	77	82	79	
100	72	77	74	
120	67	72	68	

Tabelle 6-4: Energieeffizienz der PAN-Kompositelektroden bei drei verschiedenen Stromdichten vollständiger Lade-/Entlade-Zyklen.

Stromdichte [mA/cm <sup>2</sup> ]	G1500 [%]	G1500 +PAN [%]	G1500 +LD2N [%]	+PAN
80	76	80	77	
100	72	76	73	
120	67	71	67	

Es konnte gezeigt werden, dass karbonisiertes PAN als Binder in einer Vlieselektrode deren Energieeffizienz steigert. Dies wird hauptsächlich auf die durch PAN gesteigerte elektrische Leitfähigkeit zurückgeführt. Ferner ist kein positiver Einfluss der Sekundärphase beobachtet worden. Diese scheint hauptsächlich den Versteifungseffekt des Binders und so dessen Vorteile zu reduzieren.

## 6.5 Kapitelzusammenfassung

---

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie im Rahmen des Projektes „Flow 3D“ die Kompositelektroden für die VRFB am KIT untersucht und weiterentwickelt worden sind. Dazu wurde die für die Kompositelektrode ausgewählte Sekundärphase Porocarb® für den Einsatz in der VRFB durch vollständige Karbonisierung und anschließende thermische Oxidation optimiert. Darüber hinaus wurden oberflächenaktive Substanzen untersucht, die als Dispergierhilfen zur homogenen Herstellung der Kompositelektroden eingesetzt wurden. Dabei zeigte sich, dass diese die elektrochemische Aktivität herabsetzen. Daher müssen diese im Produktionsprozess entweder wieder restlos entfernt oder gänzlich auf sie verzichtet werden.

Für die verwendeten Binder konnte festgestellt werden, dass sie elektrisch leitfähig sein müssen, da sonst die zusätzliche Sekundärphase aber auch die bedeckte Oberfläche elektrochemisch inaktiv bleiben. Daher wurden der karbonisierbare Binder PAN gelöst in NMP untersucht. Bei beiden konnte die elektrische Leitfähigkeit der Vliese durch einen größeren Faser-Faser-Kontakt sowie Anpressdruck erhöht werden. Dieser Effekt wurde alleine durch die Zugabe der Binder erreicht. Die Sekundärphase zeigte in beiden Fällen keine Steigerung der Spannungseffizienz.

Die Methodik und Ergebnisse aus den Arbeiten an weiteren Bindersystem werden hier nicht gezeigt, da sie als Patent angemeldet werden sollen.

---

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

---

Kohlenstofffaser-basierte Elektroden sind im Bereich der Vanadium Redoxflow Batterie weit verbreitet. Ihr vollständiges Potential für diese elektrochemische Anwendung können sie aber erst durch eine Oberflächenoxidation entfalten. Ziel dieser Arbeit war es, die Spannungsverlustmechanismen in der Einzelzelle einer VRFB zu identifizieren und zudem quantifizieren zu können. Mit dem Erreichen eines besseren Verständnisses in Hinblick auf den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden auf deren elektrochemische Aktivität sollten die Elektroden für eine höhere Energieeffizienz optimiert werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend in drei Abschnitten vorgestellt.

### Bestimmung der Spannungsverluste in der VRFB-Einzelzelle

In dieser Arbeit wurde zuerst ein Messaufbau für die Halbzellenpotentialbestimmung mittels Referenzelektroden entwickelt und in Betrieb genommen. Damit ist es möglich, die unterschiedlichen Spannungsverlustmechanismen (Reaktionsüberspannung, ohmsche Verlustspannung und Transportverlustspannung) halbzellenspezifisch zu quantifizieren. Dadurch lassen sich die jeweiligen Ladungszustände der beiden Halbzellen separat voneinander bestimmen und es lässt sich dadurch ein etwaiges Ungleichgewicht zwischen ihnen identifizieren. Die Reaktionsüberspannungsverluste der Einzelzelle einer VRFB mit unbehandelter Kohlenstofffaserelektrode konnten mit diesem Messaufbau vollständig auf die negative Halbzellenreaktion zurückgeführt werden. Mit diesem Aufbau wurde es damit erstmals möglich, die aus der Literatur bereits bekannte Spannungseffizienzsteigerung direkt beim Einsatz von oxidierten Faserelektroden auf eine Verringerung der Reaktionsüberspannungsverluste der negativen Seite zurückzuführen. Dies ist von großer Bedeutung, da in einer Halbzellenanordnung beide Halbzellenreaktionen durch die Oberflächenoxidation der Fasern geringere Überspannungen zeigen.

Mit einer Weiterentwicklung in Bezug auf die Langzeitstabilität der Referenzelektroden werden diese auch für Langzeitmessungen interessant. So können daraufhin die Ladezustände der beiden Halbzellen separat voneinander während des Betriebs bestimmt werden und gezielt Maßnahmen sowohl gegen das bislang unvermeidliche „charge imbalance“ der Elektrolyten durch Crossover als auch gegen unerwünschte Nebenreaktionen getroffen werden. Für reale Systeme in Form von Stacks würde ein angepasster Aufbau darüber hinaus ebenfalls zudem noch wertvolle Informationen zur Alterung und Degradation der Elektrodenmaterialien in den einzelnen Halbzellen liefern. Damit können



Spannungseffizienzverluste bestimmt und gegebenenfalls die Architektur oder Betriebsweise des Systems anpasst werden.

### Einfluss der Kohlenstofffaseroberfläche auf die elektrochemische Aktivität

Die aus der Literatur bekannte Steigerung der Spannungseffizienz durch die Oberflächenoxidation der Fasern wurde in dieser Arbeit umfassend in Bezug auf die Oberflächenmorphologie und -zusammensetzung untersucht. Hierzu wurde gleichfalls der Graphitierungsgrad der Fasern, welcher bislang in der Literatur kaum Beachtung erfahren hatte, als Einflussgröße systematisch untersucht. Die Faseroberflächen der selbst graphitierten und anschließend thermisch oxidierten Elektrodenvliese wurden eingehend auf ihre Morphologie, chemische Zusammensetzung und ihren Graphitierungsgrad hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass unabhängig vom Graphitierungsgrad die Faseroberflächen bei höheren Oxidationstemperaturen mehr Sauerstoffgruppen aufwiesen, die Zahl der graphitischen Kantenpositionen stieg und sich die gesamte Faseroberfläche vergrößerte. Es konnte beobachtet werden, dass sich trotz unterschiedlichem Graphitierungsgrad vergleichsweise ähnliche Oberflächen ausbilden können. Dabei wird bei einem höheren Graphitierungsgrad aber immer eine höhere thermische Oxidationstemperatur benötigt. Ausgenommen ist die Oberflächenvergrößerung, welche bei geringerem Graphitierungsgrad deutlich stärker anwächst. Schließlich konnte auch gezeigt werden, dass durch die thermische Oxidation außerdem eine aliphatische Kohlenstoffschicht, welche elektrochemisch inaktiv ist, von der Faseroberfläche entfernt wird.

Diese Ähnlichkeit der Faseroberflächen zeigt sich in gleicher Weise im elektrochemischen Verhalten der Proben in Bezug auf die beiden Halbzellenreaktionen der VRFB. Dabei konnten anhand der durchgeführten Charakterisierungen folgende Zusammenhänge zwischen elektrochemischer Aktivität, Sauerstoffanteil und graphitischen Kantenpositionen an der Oberfläche gezogen werden:

- Die negative Halbzellenreaktion wird stark durch die Anwesenheit von Sauerstoffgruppen beeinflusst. Dabei ist anzunehmen, dass ein Reaktionsmechanismuswechsel von einem „outer-shell“ zu einem „inner-shell“ Reaktionspfad stattfindet. Damit stimmen die Ergebnisse dieser Arbeit sehr gut mit den Ergebnissen an Modellelektroden, durchgeführt von McCreery et al. [51], überein, und seine Erkenntnisse können folglich ebenso auf PAN-basierte Faserelektroden übertragen werden.
- Die positive Halbzellenreaktion zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Menge an graphitischen Kantenpositionen, aber keine direkte von Sauerstoffgruppen. Daraus ist zu schließen, dass diese Reaktion bevorzugt an diesen Kantenpositionen abläuft, es aber zu keiner grundlegenden Veränderung des Reaktionspfades durch die thermisch oxidierte Oberfläche der Kohlenstofffasern kommt.

Anhand von Messungen unter Verwendung verschiedener Elektrodenmaterialien in der Einzelzelle konnte gezeigt werden, dass unabhängig vom Graphitierungsgrad die Reaktionsüberspannungsverluste deutlich reduziert wurden. Dabei wurde allerdings beobachtet, dass eine zu starke thermische Oxidation der Faseroberflächen die elektrische Leitfähigkeit der Fasern reduzieren kann und so die Steigerung der Spannungseffizienz konterkariert.

Diese Ergebnisse sind auch in wirtschaftlicher Perspektive für Elektrodenhersteller interessant. Denn mit diesen Ergebnissen wird gezeigt, dass es bereits bei geringeren Graphitierungstemperaturen als bislang verwendet (ca. 1500 °C) möglich ist, ähnliche spannungseffiziente Elektrodenmaterialien herzustellen, welche zur Aktivierung ebenfalls nur bei geringeren Temperaturen thermisch oxidiert werden müssten.

Ein globales Optimum von Graphitierungstemperatur sowie der dazugehörigen Oxidationsbehandlung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden. Eine noch geringere Karbonisierungstemperatur von nur noch 800 °C ist bei PAN-basierten Faserelektroden vorstellbar, da oberhalb dieser Temperatur die elektrische Leitfähigkeit der Fasern vergleichsweise geringfügig ansteigt. Diese Fasern würden außerdem von sich aus Oberflächengruppen mitbringen, die für die Reaktionen als vorteilhaft identifiziert wurden, da sie nicht vollständig karbonisiert sind. Dies würde eine anschließende thermische Oxidation zur Aktivierung überflüssig machen. Sowohl aufgrund der unterschiedlichen Graphitierungsgrade der Elektrodenmaterialien als auch aufgrund der veränderten Faseroberflächen durch die thermische Oxidation muss insbesondere die Alterung und Degradation aus chemischer und elektrochemischer Sicht in zukünftigen Studien untersucht werden.

### Kompositelektroden

Die Möglichkeit die Spannungseffizienz der Elektroden weiter zu steigern, sollte in dieser Arbeit schließlich auch durch einen Kompositelektrodenansatz untersucht werden. Hierzu wurde eine zusätzliche Elektrodenoberfläche durch einen elektrochemisch hochaktiven Kohlenstoff eingebracht. Um diese Sekundärphase dauerhaft an die Fasern zu binden, wird beim Einsatz von elektrisch nicht leitfähigem Binder beobachtet, dass nicht nur die Sekundärphase inaktiv zurückgelassen wird, sondern zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit der Elektroden gemindert wird. Des Weiteren zeigt sich, dass Dispersionshilfen die Kohlenstoffoberflächen bedeckten und dabei die elektrochemische Aktivität dauerhaft und deutlich reduzierten.

Unter Verwendung von gelöstem PAN als karbonisierbarem Binder wurde die angestrebte Steigerung der Spannungseffizienz erreicht. Diese wurde aber bereits nur mit Binder und ohne Sekundärphase erreicht, was auf eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit

der Vlieselektrode zurückzuführen ist. Zum einen werden die Fasern durch das karbonisierte PAN über eine größere Fläche an ihren Kreuzungspunkten fest miteinander verbunden. Dadurch kommt es zu einem verbesserten elektrischen Faser-Faser-Kontakt. Zum andern versteift dadurch die Vlieselektrode und der Anpressdruck an die stromführende Graphitplatte in der Einzelzelle steigt. Dadurch wird wiederum der Kontaktwiderstand reduziert.

### Fazit

Nachdem gezeigt wurde, dass die Reaktionsüberspannungsverluste sich durch eine ausreichende Oxidation der Faseroberflächen nahezu vollständig eliminieren lassen, müssen im nächsten Schritt die ohmschen Verluste von Elektrode und Membran weiter reduziert werden, um höhere Spannungseffizienzen in der VRFB zu erreichen. Für die Elektroden wurde durch die Verklebung der Fasern mit einem elektrisch leitfähigen Binder bereits eine erste Möglichkeit in dieser Arbeit aufgezeigt. Hierbei ist von besonderem Interesse umweltverträgliche und gut zu verarbeitende Materialien zu verwenden. Ein möglicher Ansatz soll aus dieser Arbeit als Patent hervorgehen und wurde daher hier nicht weiter behandelt. Darüber hinaus könnte eine Versteifung der Vliese durch ein anderes Fasergelege oder eine rauere Oberfläche erreicht werden. Des Weiteren könnte der Kontaktwiderstand zur Bipolarplatte, welche in der Regel aus einem Graphit-Polymerbindergemisch besteht, reduziert werden, indem das Vlies fest mit diesem verschmolzen wird.



---

## 8 Abkürzungsverzeichnis

---

ASR	flächenspezifischer Widerstand (engl.: Area Specific Resistance)
at. %	Atomprozent
BET	Oberflächenbestimmung durch Stickstoffadsorption (benannt nach: Brunner, Emmet und Teller)
CE	Coulomb-Effizienz
CFK	Kohlenstofffaser verstärkter Verbundwerkstoff (engl.: Carbon fiber Composite)
DHE	Dynamische Wasserstoffelektrode
DLC	Doppelschichtkapazität
DMF	Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
EE	Energieeffizienz
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FB-D, FB-E	Vliesstoffelektrode von Freudenberg
FNT	Freudenberg New Technologies
FWHM	Halbwertsbreite (engl.: Full Width at Half Maximum)
G1250	Vliesstoffelektrode
G1500	Vliesstoffelektrode
G2000	Vliesstoffelektrode
GC	Glaskohlenstoff (engl.: Glassy Carbon)
Gew. %	Gewichtsprozent
GO	Graphitoxid
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl.: Hydrogen Evolution Reaction)
HFR	Hochfrequenzwiderstand (engl.: High Frequency Resistance)
HOPG	Highly oriented Pyrrhotic Graphite
HZ	Halbzelle
i-U-Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie
LD2N	Porocarb®
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: X-ray absorption near-edge structure spectroscopy)
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
PAN	Polyacrylnitril
PDF	Paar-Verteilungsfunktions-Analyse (engl.: Pair-Distribution-Function-Analysis)
PEG	Polyethylenglykol
RFB	Redoxflow Batterie
SoC	Ladezustand (engl.: State of Charge)
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VE	Spannungseffizienz (engl.: Voltage Efficiency)
VRFB	Vanadium Redoxflow Batterie
ZV	Zyklische Voltammetrie

---

## 9 Literaturverzeichnis

---

- [1] Deutsche Bundesregierung, Erster Fortschrittsbericht Energiewende, 2014.
- [2] P. Graichen, B. Praetorius, G. Rosenkranz, P. Litz, Elf Eckpunkte für einen Kohlekonsens, Berlin, 2016.
- [3] M. Sterner, M. Thema, F. Eckert, A. Moser, A. Schäfer, T. Drees, Stromspeicher in der Energiewende, Agora Energiewende. (2014) 137.
- [4] M. Sterner, I. Stadler, Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration, 2nd ed., Springer, 2016. doi:10.1007/978-3-662-48893-5.
- [5] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 325–335. doi:10.1016/j.rser.2013.08.001.
- [6] P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C.T.J. Low, F.C. Walsh, Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage, *RSC Adv.* (2012). doi:10.1039/c2ra21342g.
- [7] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. a. A. Szánto, F.C.C. Walsh, A. Frías-Ferrer, et al., Redox flow cells for energy conversion, *J. Power Sources.* 160 (2006) 716–732. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.095.
- [8] W. Kangro, Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie, 914264, 1949.
- [9] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R.G. Robins, A.G. Fane, M.A. Green, J.E. Soc, New All – Vanadium Redox Flow Cell New All-Vanadium Redox Flow Cell, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1057–1058. doi:10.1149/1.2108706.
- [10] R.M. Dell, D.A.J. Rand, Energy storage – a key technology for global energy sustainability, *J. Power Sources.* 100 (2001) 2–17. doi:10.1016/S0378-7753(01)00894-1.
- [11] L. Joerissen, J. Garche, C. Fabjan, G. Tomazic, Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems, *J. Power Sources.* 127 (2004) 98–104. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.066.
- [12] M.L. Perry, A.Z. Weber, Advanced Redox-Flow Batteries: A Perspective, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2015) A5064–A5067. doi:10.1149/2.0101601jes.
- [13] A.Z. Weber, M.M. Mench, J.P. Meyers, P.N. Ross, J.T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1137–1164. doi:10.1007/s10800-011-0348-2.
- [14] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazacos, T.M. Lim, Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Adv. Mater. Interfaces.* (2015). doi:10.1002/admi.201500309.

- [15] B. Li, M. Gu, Z. Nie, Y. Shao, Q. Luo, X. Wei, et al., Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery, *Nano Lett.* 13 (2013) 1330–5. doi:10.1021/nl400223v.
- [16] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Modification Of Graphite Electrode Materials For Vanadium Redox Flow Battery Application - I. Thermal Treatment, *Electrochem. Acta.* 37 (1992) 1253–1260. doi:10.1016/0013-4686(92)85064-R.
- [17] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, Die Chemie der Redox-Flow-Batterien, *Angew. Chemie.* 127 (2015) 9912–9947. doi:10.1002/ange.201410823.
- [18] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, et al., A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 394–400. doi:10.1002/aenm.201100008.
- [19] B. Turker, S. Arroyo Klein, E.-M. Hammer, B. Lenz, L. Komsijska, Modeling a vanadium redox flow battery system for large scale applications, *Energy Convers. Manag.* 66 (2013) 26–32. doi:10.1016/j.enconman.2012.09.009.
- [20] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, The Chemistry of Redox-Flow Batteries, *Angew. Chemie Int. Ed.* 54 (2015) 9776–9809. doi:10.1002/anie.201410823.
- [21] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, Y. Qiao, Corrosion behavior of a positive graphite electrode in vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 8783–8790. doi:10.1016/j.electacta.2011.07.083.
- [22] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, On-line mass spectrometry study of electrochemical corrosion of the graphite electrode for vanadium redox flow battery, *Electrochem. Commun.* 28 (2013) 58–62. doi:10.1016/j.elecom.2012.12.011.
- [23] C.-N. Sun, F.M. Delnick, L. Baggetto, G.M. Veith, T.A. Zawodzinski, Hydrogen evolution at the negative electrode of the all-vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources.* 248 (2014) 560–564. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.125.
- [24] S. Xiao, L. Yu, L. Wu, L. Liu, X. Qiu, J. Xi, Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery – Part 1: Electrolyte research, *Electrochim. Acta.* 187 (2015) 525–534. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.062.
- [25] A. Parasuraman, T.M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications, *Electrochim. Acta.* 101 (2013) 27–40. doi:10.1016/j.electacta.2012.09.067.
- [26] J.O. Besenhard, H.P. Fritz, The Electrochemistry of Black Carbons, *Angew. Chemie Int. Ed. English.* 22 (1983) 950–975. doi:10.1002/anie.198309501.
- [27] R.M. Darling, M.L. Perry, The Influence of electrode and channel configurations on flow battery performance, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1381–A1387. doi:10.1149/2.0941409jes.
- [28] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2nd ed., WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaG, 2001.

- [29] G. Li, P.G. Pickup, Measurement of single electrode potentials and impedances in hydrogen and direct methanol PEM fuel cells, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4119–4126. doi:10.1016/j.electacta.2004.04.005.
- [30] K.J.J. Mayrhofer, S.J. Ashton, J. Kreuzer, M. Arenz, An Electrochemical Cell Configuration Incorporating an Ion Conducting Membrane Separator between Reference and Working Electrode, *Cell.* 4 (2009) 1–8.
- [31] Y.A. Gandomi, D.S. Aaron, T.A. Zawodzinski, M.M. Mench, In Situ Potential Distribution Measurement and Validated Model for All-Vanadium Redox Flow Battery, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A5188–A5201. doi:10.1149/2.029305jes.
- [32] D. Aaron, C.-N. Sun, M. Bright, a. B. Papandrew, M.M. Mench, T. a. Zawodzinski, In Situ Kinetics Studies in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) A29–A31. doi:10.1149/2.001303eel.
- [33] C.-N. Sun, F.M. Delnick, D.S. Aaron, a. B. Papandrew, M.M. Mench, T. a. Zawodzinski, Probing Electrode Losses in All-Vanadium Redox Flow Batteries with Impedance Spectroscopy, *ECS Electrochem. Lett.* 2 (2013) A43–A45. doi:10.1149/2.001305eel.
- [34] R.S. Nicholson, Theory and Application of Cyclic Voltammetry f m Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Anal. Chem.* 37 (1965) 1351–1355. doi:10.1021/ac60230a016.
- [35] D.S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G.M. Grim, a. B. Papandrew, a. Turhan, et al., Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture, *J. Power Sources.* 206 (2012) 450–453. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.026.
- [36] R. Schweiss, Influence of bulk fibre properties of PAN-based carbon felts on their performance in vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources.* 278 (2015) 308–313. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.081.
- [37] D. Menshykau, R.G. Compton, The influence of electrode porosity on diffusional cyclic voltammetry, *Electroanalysis.* 20 (2008) 2387–2394. doi:10.1002/elan.200804334.
- [38] E.O. Barnes, X. Chen, P. Li, R.G. Compton, Voltammetry at porous electrodes: A theoretical study, *J. Electroanal. Chem.* 720–721 (2014) 92–100. doi:10.1016/j.jelechem.2014.03.028.
- [39] R.R. Moore, C.E. Banks, R.G. Compton, Basal Plane Pyrolytic Graphite Modified Electrodes: Comparison of Carbon Nanotubes and Graphite Powder as Electrocatalysts, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2677–2682. doi:10.1021/ac040017q.
- [40] J. Friedl, C.M. Bauer, A. Rinaldi, U. Stimming, Electron transfer kinetics of the VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>2+</sup> Reaction on multi-walled carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 63 (2013) 228–239. doi:10.1016/j.carbon.2013.06.076.



- [41] M.A. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang, The importance of wetting in carbon paper electrodes for vanadium redox reactions, *Carbon* N. Y. 101 (2016) 390–398. doi:10.1016/j.carbon.2016.02.011.
- [42] D. Aaron, Z. Tang, A.B. Papandrew, T.A. Zawodzinski, Polarization curve analysis of all-vanadium redox flow batteries, *J. Appl. Electrochem.* 41 (2011) 1175–1182. doi:10.1007/s10800-011-0335-7.
- [43] D. Chen, M. a. Hickner, E. Agar, E.C. Kumbur, Selective anion exchange membranes for high coulombic efficiency vanadium redox flow batteries, *Electrochem. Commun.* 26 (2013) 37–40. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.007.
- [44] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery, *Carbon* N. Y. 48 (2010) 3079–3090. doi:10.1016/j.carbon.2010.04.044.
- [45] A. Tang, J. Bao, M. Skyllas-Kazacos, Studies on pressure losses and flow rate optimization in vanadium redox flow battery, *J. Power Sources.* 248 (2014) 154–162. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.071.
- [46] E. Agar, a. Benjamin, C.R. Dennison, D. Chen, M. a. Hickner, E.C. Kumbur, Reducing capacity fade in vanadium redox flow batteries by altering charging and discharging currents, *J. Power Sources.* 246 (2014) 767–774. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.023.
- [47] X. Ma, H. Zhang, C. Sun, Y. Zou, T. Zhang, An optimal strategy of electrolyte flow rate for vanadium redox flow battery, *J. Power Sources.* 203 (2012) 153–158. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.036.
- [48] A.M. Pezeshki, J.T. Clement, G.M. Veith, T.A. Zawodzinski, M.M. Mench, High performance electrodes in vanadium redox flow batteries through oxygen-enriched thermal activation, *J. Power Sources.* 294 (2015) 333–338. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.118.
- [49] I. Derr, M. Bruns, J. Langner, A. Fetyan, J. Melke, C. Roth, Degradation of all-vanadium redox flow batteries (VRFB) investigated by electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopy: Part 2 electrochemical degradation, *J. Power Sources.* 325 (2016) 351–359. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.040.
- [50] A.H. Whitehead, M. Harrer, Investigation of a method to hinder charge imbalance in the vanadium redox flow battery, *J. Power Sources.* 230 (2013) 271–276. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.148.
- [51] R.L. McCreery, *Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry*, 108 (2008) 2646–2687. doi:10.1021/cr068076m.
- [52] F. Beguin, E. Frackowiak, *Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems*, 2009. <http://www.crcpress.com/product/isbn/9781420053074>.

- [53] M.K. Jain, M. Balasubramanian, P. Desai, A.S. Abhiraman, Conversion of acrylonitrile-based precursors to carbon fibres - Part 2 Precursor morphology and thermooxidative stabilization, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 301–312. doi:10.1016/0010-4361(88)90250-9.
- [54] I. Karacan, G. Erdogan, The influence of thermal stabilization stage on the molecular structure of polyacrylonitrile fibers prior to the carbonization stage, *Fibers Polym.* 13 (2012) 295–302. doi:10.1007/s12221-012-0295-5.
- [55] E. Pamula, P.G. Rouxhet, Bulk and surface chemical functionalities of type III PAN-based carbon fibres, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 1905–1915. doi:10.1016/S0008-6223(03)00177-5.
- [56] T.-H. Ko, L.-C. Huang, The influence of cobaltous chloride modification on physical properties and microstructure of modified PAN fiber during carbonization, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 2409–2415. doi:10.1002/app.1991.070430321.
- [57] M. Balasubramanian, M.K. Jain, S.K. Bhattacharya, a. S. Abhiraman, Conversion of acrylonitrile-based precursors to carbon fibres - Part 3 Thermooxidative stabilization and continuous, low temperature carbonization, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 3864–3872. doi:10.1007/BF01133333.
- [58] S.C. Bennett, D.J. Johnson, Electron-Microscope Studies of Structural Heterogeneity in PAN-based Carbon Fibres, *Carbon N. Y.* 17 (1979) 25–39. doi:10.1016/0008-6223(79)90067-8.
- [59] P.W. Manders, Carbon fibre structure by electrolytic etching, *Nature.* 271 (1978) 142–143. doi:10.1038/271142a0.
- [60] L.H. Peebles, Carbon fibres: Structure and mechanical properties, *Int. Mater. Rev.* 39 (1994) 75–92.
- [61] D. Marchand, C. Fretigny, M. Lagues, A.P. Legrand, E. McRae, J.F. Mareche, et al., Surface structure and electrical conductivity of natural and artificial graphites, *Carbon N. Y.* 22 (1984) 497–506. doi:10.1016/0008-6223(84)90082-4.
- [62] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Chemical Modification Of Graphite Electrode Materials For Vanadium Redox Flow Battery Application-Part II. Acid Treatments, *Electrochem. Acta.* 37 (1992) 2459–2465. doi:10.1016/0013-4686(92)87084-D.
- [63] X. Chu, K. Kinoshita, Surface modification of carbons for enhanced electrochemical activity, *Mater. Sci. Eng. B.* 49 (1997) 53–60. doi:10.1016/S0921-5107(97)00100-1.
- [64] G.M. Swain, *Solid Electrode Materials : Pretreatment and Activation*, (2007).
- [65] E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 937–950. doi:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [66] A. Di Blasi, O. Di Blasi, N. Briguglio, A.S.S. Aricò, D. Sebastián, M.J.J. Lázaro, et al., Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell, *J. Power Sources.* 227 (2013) 15–23. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.098.

- [67] W. Zhang, J. Xi, Z. Li, H. Zhou, L. Liu, Z. Wu, et al., Electrochemical activation of graphite felt electrode for VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> redox couple application, *Electrochim. Acta.* 89 (2013) 429–435. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.072.
- [68] E.-M. Hammer, B. Berger, L. Komsiyiska, Improvement of the Performance of Graphite Felt Electrodes for Vanadium-Redox-Flow-Batteries by Plasma Treatment, *Int. J. Renew. Energy Dev.* 3 (2014) 7–12. doi:10.14710/ijred.3.1.7-12.
- [69] X. Chu, L.D. Schmidt, Reactions of NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub> with the basal plane of graphite, *Surf. Sci.* 268 (1992) 325–332. doi:10.1016/0039-6028(92)90972-9.
- [70] C.U. Pittman, G.-R. He, B. Wu, S.D. Gardner, Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 317–331. doi:10.1016/S0008-6223(97)89608-X.
- [71] L. Xiaowei, R. Jean-Charles, Y. Suyuan, Effect of temperature on graphite oxidation behavior, *Nucl. Eng. Des.* 227 (2004) 273–280. doi:10.1016/j.nucengdes.2003.11.004.
- [72] K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaG, 1988.
- [73] Q. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, Dynamics of Surface Oxygen Complexes During Carbon Gasification With Oxygen, *Energy & Fuels.* 9 (1995) 630–634. doi:10.1021/ef00052a009.
- [74] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Modification of the surface chemistry of activated carbons, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 1379–1389. doi:10.1007/s10973-012-2932-z.
- [75] H.P. Boehm, Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and other Carbons, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 759–769. doi:10.1016/0008-6223(94)90031-0.
- [76] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. Fischer, Graphite intercalation compounds: Electronic properties in the dilute limit, *Phys. Rev. B.* 15 (1977) 3180–3192. doi:10.1103/PhysRevB.15.3180.
- [77] R. a. Marcus, Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture), *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993) 599–610. doi:10.1002/anie.199311113.
- [78] W. Schmickler, The franck-condon approximation in the theory of simple electrochemical redox reactions, *Electrochim. Acta.* 21 (1976) 777–781. doi:10.1016/0013-4686(76)85009-8.
- [79] W.J. Royea, T.W. Hamann, B.S. Brunshwig, N.S. Lewis, A comparison between interfacial electron-transfer rate constants at metallic and graphite electrodes, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 19433–19442. doi:10.1021/jp062141e.
- [80] K.K. Cline, M.T. Mcdermott, R.L. McCreery, Anomalously Slow Electron Transfer at Ordered Graphite Electrodes: Influence of Electronic Factors and Reactive Sites, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 5314–5319. doi:10.1021/j100071a023.

- [81] P. Chen, M.A. Fryling, R.L. McCreery, Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3115–3122. doi:10.1021/ac00114a004.
- [82] C. McDermott, K. Kneten, R. McCreery, Electron Transfer Kinetics of Aqueated Fe<sup>3+/2+</sup>, Eu<sup>3+/2+</sup>, and V<sup>3+/2+</sup> at Carbon Electrodes Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2593–2599. <http://jes.ecsdl.org/content/140/9/2593.short>.
- [83] R.A. Marcus, On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 679. doi:10.1063/1.1696792.
- [84] K.J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J.H. Kim, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem. A.* (2015). doi:10.1039/C5TA02613J.
- [85] W. Li, J. Liu, C. Yan, Multi-walled carbon nanotubes used as an electrode reaction catalyst for VO<sub>2</sub><sup>+</sup> for a vanadium redox flow battery, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3463–3470. doi:10.1016/j.carbon.2011.04.045.
- [86] W. Li, J. Liu, C. Yan, The electrochemical catalytic activity of single-walled carbon nanotubes towards VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> and V<sup>3+</sup>/V<sup>2+</sup> redox pairs for an all vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta.* 79 (2012) 102–108. doi:10.1016/j.electacta.2012.06.109.
- [87] G. Wei, C. Jia, J. Liu, C. Yan, Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources.* 220 (2012) 185–192. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.081.
- [88] Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, et al., Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 828–834. doi:10.1016/j.carbon.2011.09.041.
- [89] W. Li, J. Liu, C. Yan, Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery, *Carbon N. Y.* 55 (2013) 313–320. doi:10.1016/j.carbon.2012.12.069.
- [90] H. Zhou, J. Xi, Z. Li, Z. Zhang, L. Yu, L. Liu, et al., CeO<sub>2</sub> decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries, *RSC Adv.* 4 (2014) 61912–61918. doi:10.1039/C4RA12339E.
- [91] X. Wu, H. Xu, P. Xu, Y. Shen, L. Lu, J. Shi, et al., PbO<sub>2</sub>-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery, *J. Power Sources.* 263 (2014) 104–109. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.035.
- [92] J. Melke, P. Jakes, J. Langner, L. Riekehr, U. Kunz, Z. Zhao-Karger, et al., Carbon materials for the positive electrode in all-vanadium redox flow batteries, *Carbon N. Y.* 78 (2014) 220–230. doi:10.1016/j.carbon.2014.06.075.

- [93] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, The electrochemical reduction of  $\text{VO}_2^+$  in acidic solution at high overpotentials, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 395–407. doi:10.1016/j.electacta.2005.05.001.
- [94] H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, M. Kamimoto, Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta.* 36 (1991) 1191–1196. doi:10.1016/0013-4686(91)85108-J.
- [95] J.W. Lee, J.K. Hong, E. Kjeang, Electrochemical characteristics of vanadium redox reactions on porous carbon electrodes for microfluidic fuel cell applications, *Electrochim. Acta.* 83 (2012) 430–438. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.104.
- [96] G. Oriji, Y. Katayama, T. Miura, Investigations on V(IV)/V(V) and V(II)/V(III) redox reactions by various electrochemical methods, *J. Power Sources.* 139 (2005) 321–324. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.008.
- [97] M.A. Goulet, M. Eikerling, E. Kjeang, Direct measurement of electrochemical reaction kinetics in flow-through porous electrodes, *Electrochem. Commun.* 57 (2015) 14–17. doi:10.1016/j.elecom.2015.04.019.
- [98] T. Yamamura, N. Watanabe, T. Yano, Y. Shiokawa, Electron-Transfer Kinetics of  $\text{Np}(3+)/\text{Np}(4+)$ ,  $\text{NpO}_2(+)/\text{NpO}_2(2+)$ ,  $\text{V}(2+)/\text{V}(3+)$ , and  $\text{VO}(2+)/\text{VO}_2(+)$  at Carbon Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A830–A836. doi:10.1149/1.1870794.
- [99] E. Agar, C.R.R. Dennison, K.W.W. Knehr, E.C.C. Kumbur, Identification of performance limiting electrode using asymmetric cell configuration in vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources.* 225 (2013) 89–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.016.
- [100] J. Langner, J. Melke, H. Ehrenberg, C. Roth, Determination of Overpotentials in All Vanadium Redox Flow Batteries, *ECS Trans.* 58 (2014) 1–7. doi:10.1149/05837.0001ecst.
- [101] S. Park, J. Shim, J. Hoon, C. Jin, B. Suk, Y. Lee, et al., The influence of compressed carbon felt electrodes on the performance of a vanadium redox flow battery, *Electrochim. Acta.* 116 (2014) 447–452. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.073.
- [102] G. Hinds, E. Brightman, In situ mapping of electrode potential in a PEM fuel cell, *Electrochem. Commun.* 17 (2012) 26–29. doi:10.1016/j.elecom.2012.01.007.
- [103] S. Kaserer, Untersuchung von Adsorptions- und Vergiftungsprozessen in HT-PEM-Brennstoffzellen unter realistischen Betriebsbedingungen, 2014. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [104] M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, N.M. Zagudaeva, Redox reactions of quinones on carbon materials, *J. Electroanal. Chem.* 223 (1987) 161–169. doi:10.1016/0022-0728(87)85257-9.
- [105] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1731–1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.

- [106] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. doi:DOI 10.1038/nnano.2013.46.
- [107] Y. Wang, D.C. Alsmeyer, R.L. McCreery, Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra, *Chem. Mater.* 2 (1990) 557–563. doi:10.1021/cm00011a018.
- [108] B. Dippel, H. Jander, J. Heintzenberg, NIR FT Raman spectroscopic study of flame soot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4707–4712. doi:10.1039/a904529e.
- [109] A. Nefedov, C. Wöll, Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces, in: G. Bracco, B. Holst (Eds.), *Surf. Sci. Tech.*, Springer, 2013: pp. 277–303. doi:10.1007/978-3-642-34243-1\_10.
- [110] B. Watts, S. Swaraj, D. Nordlund, J. Lüning, H. Ade, O. Dhez, et al., Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 128 (2003) 85–96. doi:10.1016/S0368-2048(02)00237-2.
- [111] B. Watts, L. Thomsen, P.C. Dastoor, Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experiment and analysis, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 151 (2006) 105–120. doi:10.1016/j.elspec.2005.11.006.
- [112] P. Juhás, T. Davis, C.L. Farrow, S.J.L. Billinge, PDFgetX3: A rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 560–566. doi:10.1107/S0021889813005190.
- [113] K.L. Parry, A.G. Shard, R.D. Short, R.G. White, J.D. Whittle, A. Wright, ARXPS characterisation of plasma polymerised surface chemical gradients, *Surf. Interface Anal.* 38 (2006) 1578–1587. doi:10.1002/sia.
- [114] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths., *Surf. Interface Anal.* 21 (2000) 165–176. doi:10.1002/sia.1997.
- [115] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 8 (1976) 129–137. doi:10.1016/0368-2048(76)80015-1.
- [116] R.E.G. Smith, T.J. Davies, N.D.B. Baynes, R.J. Nichols, The electrochemical characterisation of graphite felts, *J. Electroanal. Chem.* 747 (2015) 29–38. doi:10.1016/j.jelechem.2015.03.029.
- [117] H. Fink, J. Friedl, U. Stimming, Composition of the Electrode Determines Which Half-Cell's Rate Constant is Higher in a Vanadium Flow Battery, *J. Phys. Chem. C.* (2016) acs.jpcc.5b12098. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12098.
- [118] K.R. Cooper, M. Smith, Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement, *J. Power Sources.* 160 (2006) 1088–1095. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.086.

- [119] D.S. Aaron, Z. Tang, J.S. Lawton, A.P. Papandrew, T. a. Zawodzinski Jr., In Situ Single Electrode Studies of an All-Vanadium Redox Flow Battery, 41 (2012) 43–51. doi:10.1149/1.3697453.
- [120] M. Skyllas-Kazacos, M. Kazacos, State of charge monitoring methods for vanadium redox flow battery control, J. Power Sources. 196 (2011) 8822–8827. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.06.080.
- [121] M.K. Jain, A.S. Abhiraman, Conversion of acrylonitrile-based precursor fibres to carbon fibres - Part 1 A review of the physical and morphological aspects, J. Mater. Sci. 22 (1987) 278–300. doi:10.1007/BF01160584.
- [122] A.S. Abhiraman, Precursor structure - fibre property relationships in PAN based carbon fibres, 1990.
- [123] F. Tuinstra, L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.
- [124] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, Phys. Rev. B. 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [125] Huang Y.S., Koenig J.L., Raman spectra of polyacrylonitrile, Appl. Spectrosc. 25 (1971) 620–622. doi:10.1016/B978-0-12-125450-6.50014-4.
- [126] M. a Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, a Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy., Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 1276–91. doi:10.1039/b613962k.
- [127] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. a. Kim, H. Mizusaki, et al., Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy, Carbon N. Y. 46 (2008) 272–275. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.015.
- [128] K.J. Kim, Y.-J. Kim, J.-H. Kim, M.-S. Park, The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries, Mater. Chem. Phys. 131 (2011) 547–553. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.10.022.
- [129] R.A. Rosenberg, P.J. Love, V. Rehn, Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite, Phys. Rev. B. 33 (1986) 4034–4037. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.4034.
- [130] G.D. Cody, H. Ade, S. Wirick, G.D. Mitchell, A. Davis, Determination of chemical-structural changes in vitrinite accompanying luminescence alteration using C-NEXAFS analysis, Org. Geochem. 28 (1998) 441–455. doi:10.1016/S0146-6380(98)00010-2.
- [131] U. Zielke, K.J. Huttinger, W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers .1. Surface structure and chemistry, Carbon N. Y. 34 (1996) 983–998. doi:10.1016/0008-6223(96)00032-2.
- [132] E.H. Lock, D.Y. Petrovykh, P. Mack, T. Carney, R.G. White, S.G. Walton, et al., Surface composition, chemistry, and structure of polystyrene modified by electron-beam-generated plasma, Langmuir. 26 (2010) 8857–8868. doi:10.1021/la9046337.

- [133] M.R. Alexander, F.R. Jones, Effect of electrolytic oxidation upon the surface chemistry of type a carbon fibres: III. Chemical state, source and location of surface nitrogen, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 1093–1102. doi:10.1016/0008-6223(96)00061-9.
- [134] C. Kozlowski, X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fibre surfaces, 1984. doi:10.1177/006947708402200115.
- [135] U. Zielke, K.J. Huttinger, W.P. Hoffman, Surface oxidized carbon fibers 2: Chemical modification, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 999–1005. doi:10.1016/0008-6223(96)00033-4.
- [136] F. Vautard, H. Grappe, S. Ozcan, Stability of carbon fiber surface functionality at elevated temperatures and its influence on interfacial adhesion, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2013) 61–72. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.158.
- [137] N. Pour, D.G. Kwabi, T.J. Carney, R.M. Darling, M.L. Perry, Y. Shao-horn, Influence of Edge- and Basal-Plane Sites on the Vanadium Redox Kinetics for Flow Batteries - Supporting Information, *J. Phys. Chem. C.* (2015) DOI: 10.1021/jp5116806. doi:10.1021/jp5116806.
- [138] M.P.J. Brennan, O.R. Brown, Carbon electrodes: Part 1. Hydrogen evolution in acidic solution, *J. Appl. Electrochem.* 2 (1972) 43–49. doi:10.1007/BF00615191.
- [139] H. Gerischer, R. McIntyre, D. Scherson, W. Storck, Density of the Electronic States of Graphite: Derivation from Differential Capacitance Measurements, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1930–1935. doi:10.1021/j100291a049.
- [140] J.-P. Randin, E. Yeager, Differential Capacitance Study of Stress-Annealed Pyrolytic Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 711–714. doi:10.1149/1.2408151.
- [141] T.J. Rabbow, M. Trampert, P. Pokorny, P. Binder, A.H. Whitehead, Variability within a single type of polyacrylonitrile-based graphite felt after thermal treatment. Part I: physical properties, *Electrochim. Acta.* 173 (2015) 17–23. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.020.
- [142] J. Maruyama, T. Shinagawa, A. Hayashida, Y. Matsuo, H. Nishihara, T. Kyotani, Vanadium-Ion Redox Reactions in a Three-Dimensional Network of Reduced Graphite Oxide, *ChemElectroChem.* (2016) 650–657. doi:10.1002/celec.201500543.
- [143] A. Bourke, N. Quill, R.P. Lynch, D.N. Buckley, Effect of Pretreatment on the Rate of the VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub> and V<sup>2+</sup>/V<sup>3+</sup> Reactions at a Carbon Electrode, *ECS Trans.* 61 (2014) 55–59. doi:10.1149/06137.0015ecst.
- [144] P. Chen, M.A. Fryling, R.L. McCreery, Electron Transfer Kinetics at Modified Carbon Electrode Surfaces: The Role of Specific Surface Sites, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3115–3122. doi:10.1021/ac00114a004.
- [145] P. Chen, R.L. McCreery, Control of Electron Transfer Kinetics at Glassy Carbon Electrodes by Specific Surface Modification, *Anal. Chem.* 68 (1996) 3958–3965. doi:10.1021/ac960492r.



- [146] J. Langner, M. Bruns, D. Dixon, A. Nefedov, C. Wöll, F. Scheiba, et al., Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries, *J. Power Sources*. 321 (2016) 210–218. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.128.
- [147] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, Surface-oxidized carbon fibers: III. Characterization of carbon fiber surfaces by the work of adhesion/pH diagram, *Carbon N. Y.* 34 (1996) 1007–1013. doi:10.1016/0008-6223(96)00034-6.
- [148] M. Merkel, Untersuchung von verschiedenen mit Surfactanten umprägnierten kohlenstoffbasierte Vlies-Elektroden für eine Vanadium Redoxflow Batterie, Karlsruhe Institute of Technology, 2014.

---

## 10 Eigene Publikationen

---

### Veröffentlichungen

- J. Langner, J. Melke, H. Ehrenberg, C. Roth  
Determination of Overpotentials in All Vanadium Redox Flow Batteries, *ECS Trans.* 58 (2014) DOI: 10.1149/05837.0001ecst
- J. Langner, D. Dixon, M. Bruns, A. Nefedov, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth, J. Melke  
The influences of characteristic surface properties of PAN-based fiber electrodes on the negative half-cell reaction in VRFB, *Journal of Power Sources* – DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.128
- J. Melke, P. Jakes, J. Langner, L. Riekehr, U. Kunz, Z. Zhao-Karger, A. Nefedov, H. Sezen, C. Wöll, H. Ehrenberg, C. Roth  
Carbon materials for the positive electrode in all-vanadium redox flow batteries, *Carbon* 78 (2014) DOI: 10.1016/j.carbon.2014.06.075.
- I. Derr, D. Przyrembel; J. Langner; J. Melke; M. Weinelt; C. Roth  
Degradation of all-Vanadium Redox Flow batteries (VRFB) investigated by Electrochemical Impedance and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Part 1 Chemical Aging, *Journal of Power Sources* - EINGEREICHT
- I. Derr, M. Bruns, J. Langner; A. Fetyan, J. Melke; C. Roth  
Degradation of all-Vanadium Redox Flow batteries (VRFB) investigated by Electrochemical Impedance and X-ray Photoelectron Spectroscopy: Part 2 electrochemical degradation, *Journal of Power Sources* – (2016) DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.040
- A. Fetyan, I. Derr, M.K. Kayarkatte, J. Langner, D. Bernsmeier, R. Kraehnert, et al.,  
Electrospun Carbon Nanofibers as Alternative Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemElectroChem.* (2015) DOI: 10.1002/celec.201500284.
- J. Melke, D. Dixon, L. Riekehr, J. Langner, C. Brieger, H. Sezen, A. Nefedov, C. Wöll, H. Ehrenberg, C. Roth  
Enhancing the Stability and the Activity for the Oxygen Reduction Reaction of Pt/C Electrodes by Tetradecyltrimethylammonium Bromide, *ACS Catalysis* - EINGEREICHT

## Konferenzbeiträge

- Overpotential Measurements with Reference Electrodes in all Vanadium Redox Flow Batteries -223rd Meeting of the Electrochemical Society,2013 (Vortrag)  
J. Langner, J. Melke, D. Dixon, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth
- Diagnostics in All-Vanadium Redox-Flow Batteries – GDCh Jahrestagung 2013, Darmstadt 2013 (Poster)  
J. Langner, J. Melke, D. Dixon, H. Ehrenberg, C. Roth
- Redox-flow batteries with robust 3D-structured carbon based electrodes - International Flow Batterie Forum, Dublin 2013 (Poster)  
J. Langner, J. Melke, D. Dixon, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth
- Influence of the carbonization degree of carbon nonwoven electrodes in vanadium redox flow batteries - International Flow Batterie Forum, Hamburg 2014 (Poster)  
J. Langner, S. Zils, F. Scheiba, C. Roth, H. Ehrenberg
- Surface study of PAN-based fiber electrodes used in Vanadium Redox Flow Batteries  
International Flow Batterie Forum, Glasgow 2015 (Poster)  
J. Langner, J. Melke, D. Dixon, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth
- Modification of Graphitization Degree of Carbon Based Electrodes in Vanadium Redox Flow Batteries - Energy Storage Technology Karlsruhe 2015 (Poster)  
J. Langner, J. Melke, D. Dixon, F. Scheiba, H. Ehrenberg, C. Roth



---

# 11 Danksagung

---

Mein Dank gilt Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Betreuung und das Ermöglichen dieser Promotion am IAM. Ebenso gilt dieser Dank Prof. Dr. Michael Hoffmann. Sie haben mir den Raum, die Zeit und die vielen Werkzeuge gegeben, um diese Arbeit anzufertigen.

Einen ebenso großen und herzlichen Dank möchte ich Prof. Dr. Christina Roth aussprechen, die diese Arbeit durch das Flow3D-Projekt ins Leben rief. Insbesondere aber auch für die vielen Diskussionen, die Vernetzungen, die Ermutigungen und die Betreuung in dieser Zeit; trotz der großen Entfernung. Ohne diese Hilfen und dem großen Interesse an dem Thema der Arbeit wäre sie nicht soweit gekommen.

Auch möchte ich meinem Gruppenleiter Dr. Frieder Scheiba für Diskussionen, Korrekturen und Anmerkungen danken. Ebenso möchte ich auch meinem ersten Gruppenleiter Dr. Kristian Nikolowski für seine Starthilfe bei meiner Arbeit am IAM-ESS danken.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Julia Melke für die produktiven und zahllosen Diskussionen zu den unüblichsten Tageszeiten. Deine kritische Meinung und dein Nachfragen haben sehr geholfen.

Darüber hinaus danke ich denen, die für mich Messungen durchgeführt, ausgewertet und/oder beim Verstehen geholfen haben: Dr. Thomas Bergfeldt, Dr. Michael Bruns, Dr. Alexei Nefedov, Margarete Offermann, Lukas Pfaffmann, Dr. Günter Schell und Dr. Murat Yavuz.

Einen besonderen Dank richte ich an meine Kollegen, die mit ihrem Humor, manch guter und manch abwegiger Idee und unerwarteten Fragen und Sichtweisen die Arbeit begleiteten: insbesondere Igor Derr, Christoph Dräger, Andy Fiedler, Dominique Mook, Michael Lang, Dr. Sebastian Kaserer, Dr. Ditty Dixon und Dr. Karin Kleiner. Danke dafür und für die gemeinsame Zeit!

Ebenso gilt mein Dank meiner Familie, die mich in dieser Zeit begleitet, immer wieder getragen und auf unterschiedliche Weise unterstützt hat.

Yvonne, dir danke ich für deine unermüdlichen Ermutigungen und nicht nur für zahlreiche Korrekturen und Anmerkungen, sondern für das Mitfiebern in dieser Zeit, das Ertragen, wenn es schlecht lief, die richtigen Worte zur richtigen Zeit und die geteilte Freude.

Ich will auch noch Bernhard von Clairvaux, Anthony de Mello und Joachim Ringelnatz für die vielen Male danken, die ihr mich zum Nachdenken, Innehalten und Lachen gebracht habt.

Zuletzt möchte ich dem Geldgeber, das Bundesministerium für Bildung und Forschung danken, welches das Projekt „Flow3D“ (Förderkennzeichen: 03EK3011A) förderte, sowie den beteiligten Partnern Freudenger New Technologies, Heraeus New Businesses und der AK Bron an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für die langjährige Zusammenarbeit.

## 12 Anhang

### Bestimmung des Onsetpotentials – Vergleich der Bestimmungsmethoden

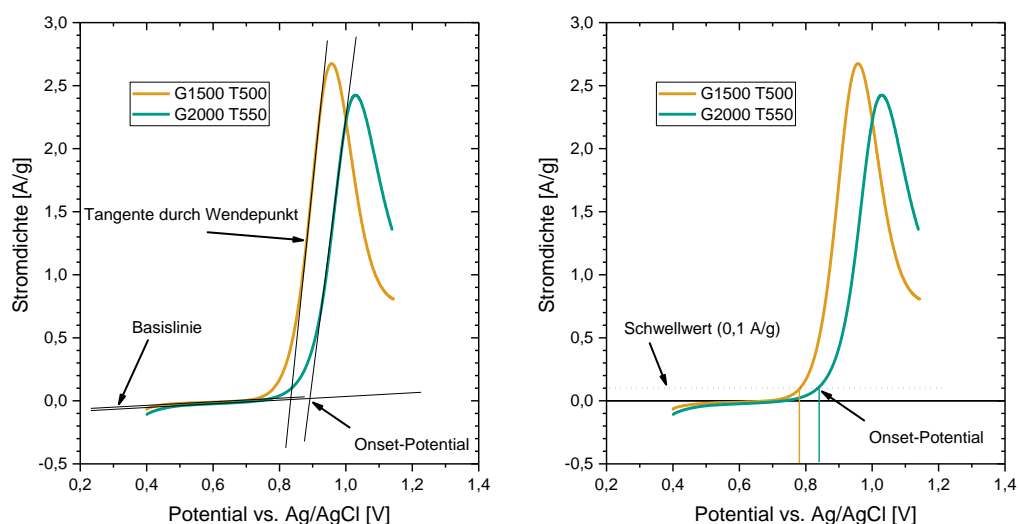


Abbildung 12-1: Vorgehen zur Onset-Potentialbestimmung. Links per Tangenten durch den Wendepunkt und Basislinie. Beides wird für jede Messung neu bestimmt. Rechts per Schwellwert. Dieser ist für alle Messungen dann gleich.

Tabelle 12-1: Vergleich der Bestimmung des Onsetpotentials in der ZV mittels Schwellwert- und der Tangentenmethode anhand der  $V^{4+}$ -Oxidation. Die Abweichung der Methoden ist in der dritten Spalte angegeben. Ihr Mittelwert beträgt  $57 \pm 7$  mV.

	Tangenten [mV]	Schwellwert [mV]	Differenz [mV]
G1250 P	936	880	56
G1250 T400	805	754	51
G1250 T450	803	741	62
G 1500 P	1004	930	74
G 1500 T400	935	880	55
G 1500 T450	861	813	48
G 1500 T500	835	782	53
G 1500 T550	841	795	46
G 2000 P	1029	991	38
G 2000 T400	1009	942	67
G 2000 T450	958	898	60
G 2000 T500	893	836	57
G 2000 T550	902	836	66
G 2000 T600	928	863	65

## Ramanspektroskopie

Einfluss der Laserintensität auf die Messung. Bei zu hohem Energieeintrag ändert sich wegen thermischem Einfluss die Position und Form der G- und D-Bande.

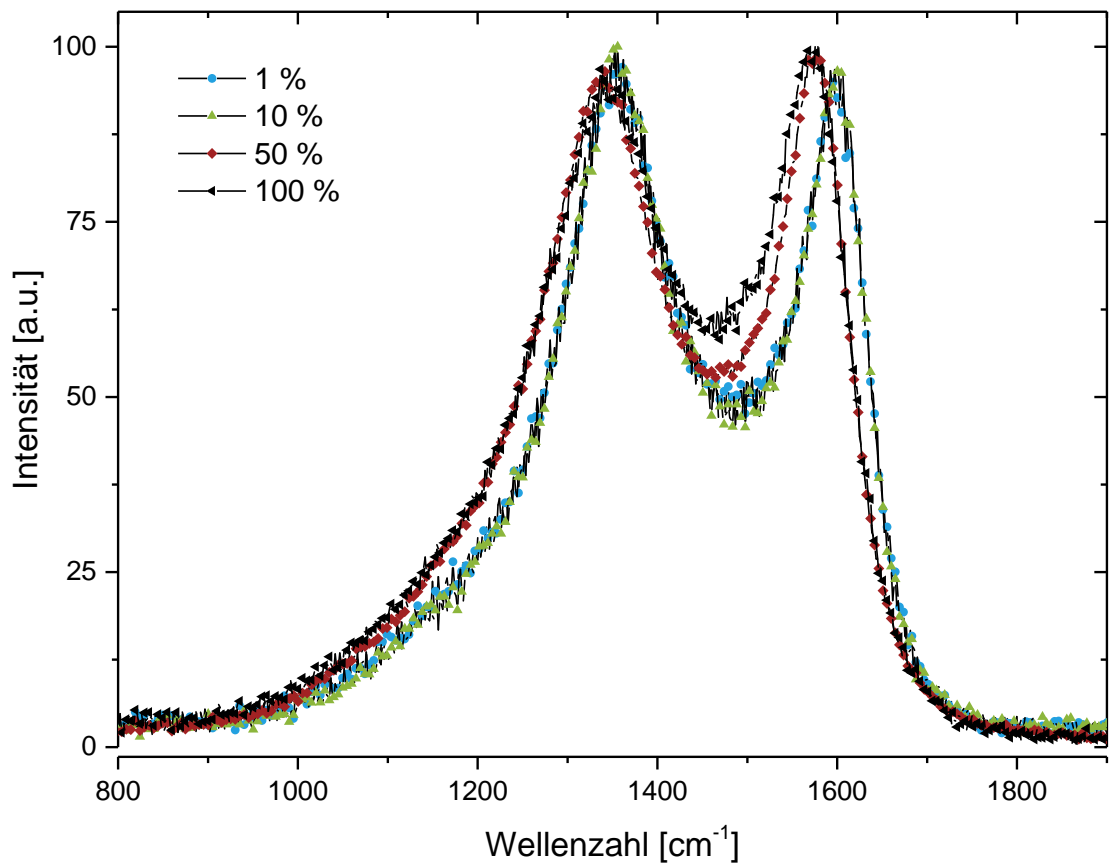


Abbildung 12-2: Ramanspektrum im Bereich der D- und G-Bande von G1500 P bei Messung mit unterschiedlicher Laserleistung.

XPS

Tabelle 12-2: Vollständige XPS-Ergebnisse der drei Probenreihen G1250, G1500 und G2000.

	C1s					O1s			N1s		
	C carbon	C-H, C-C	C-O	C=O	pi-pi*	C=O	C-O	Chem.sorp. O	N-C	N=C	N-O
<b>G 1250 P</b>	284,4	285,5	286,5	288,3	290,6	531,5	533	535,7	398,5	400,5	402,7
<b>G 1250 T400</b>	73,5	16,4	3,7	0	2,2	0,8	1,5	0,3	0,4	1	0,2
<b>G 1250 T450</b>	63,4	11,8	7,5	0	3,8	4,7	5,6	1,4	0,8	0,8	0,2
<b>G 1500 P</b>	51,5	19,1	8,3	0	4,2	5,8	6,6	1,7	0,9	1,4	0,5
<b>G 1500 T400</b>	67,1	17,9	2,9	2,2	6	2,5	1,4	0	0	0	0
<b>G 1500 T450</b>	60,9	21,8	3,3	3,8	5,5	3,8	0,9	0	0	0	0
<b>G 2000 T450</b>	66,4	15,9	3,2	3,2	5,4	3,2	2,7	0	0	0	0
<b>G 2000 T500</b>	61,5	17,1	3,9	3,9	6,1	3,8	3,7	0	0	0	0
<b>G 2000 T550</b>	59,7	15,2	4,8	4,8	6,1	4,7	4,7	0	0	0	0
<b>G 2000 P</b>	83	6,7	0,5	0,8	7,8	0,7	0,5	0	0	0	0
<b>G 2000 T400</b>	75	10,1	1,4	2,6	7	2,3	1,6	0	0	0	0
<b>G 2000 T450</b>	72,9	11,7	1,8	2,9	6,5	2,7	1,5	0	0	0	0
<b>G 2000 T500</b>	74	11,5	1,9	2,1	6,7	2	1,8	0	0	0	0
<b>G 2000 T550</b>	67	15,3	2,7	3	6,3	2,7	3	0	0	0	0
<b>G 2000 T600</b>	68,6	13,9	2,8	2,5	6,9	2,5	2,8	0	0	0	0



## Zyklische Voltammetrie: Onsetpotentiale

Tabelle 12-3: Onsetpotential der  $V^{4+}$ -Oxidation der drei Probenreihen G1250, G1500 und G2000.

	V4+ tresh Masse [0,1 mA]	V4+ tresh BET [0,03 mA]	V4+ tresh DLC [0,001 mA]	V4+ tresh DLC/BET [0,01]
G1250 P	880	862	784	763
G1250 T400	754	802	956	856
G1250 T450	729	862	947	779
G 1500 P	930	841	810	804
G 1500 T400	880	821	849	856
G 1500 T450	813	858	893	795
G 1500 T500	782	832	900	795
G 1500 T550	795	832	886	795
G 2000 P	998	896	858	909
G 2000 T400	942	848	851	893
G 2000 T450	898	821	858	887
G 2000 T500	836	801	872	856
G 2000 T550	836	801	878	863
G 2000 T600	863	809	883	887

Tabelle 12-4: Onsetpotential der  $V^{3+}$  Oxidation der drei Probenreihen G1250, G1500 und G2000.

	V3+ tresh Masse [0,1 mA]	V3+ tresh BET [0,03 mA]	V3+ tresh DLC [0,001 mA]	V3+ tresh DLC/BET [0,01]
G1250 P	-416	-326	-304	-246
G1250 T400	-368	-371	-609	-459
G1250 T450	-351	-416	-603	-390
G 1500 P	-687	-521	-555	-543
G 1500 T400	-585	-416	-535	-550
G 1500 T450	-368	-368	-485	-384
G 1500 T500	-373	-381	-427	-355
G 1500 T550	-361	-358	-438	-364
G 2000 P	-668	-489	-513	-567
G 2000 T400	-660	-445	-524	-583
G 2000 T450	-561	-381	-507	-548
G 2000 T500	-502	-402	-553	-531
G 2000 T550	-387	-326	-418	-408
G 2000 T600	-377	-303	-390	-399

### Temperaturabhängige zyklische Voltammetrie der negative Halbzelle

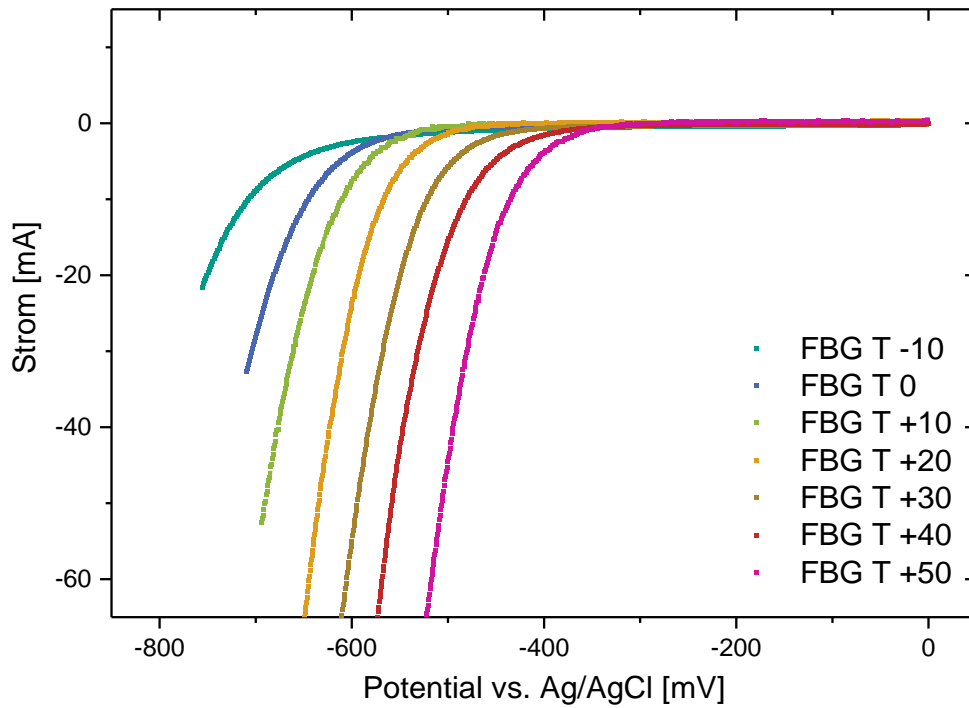


Abbildung 12-3: Temperaturabhängige Single-Sweep-Messung im Potentialbereich der negativen Halbzellenreaktion von G1500 T500.

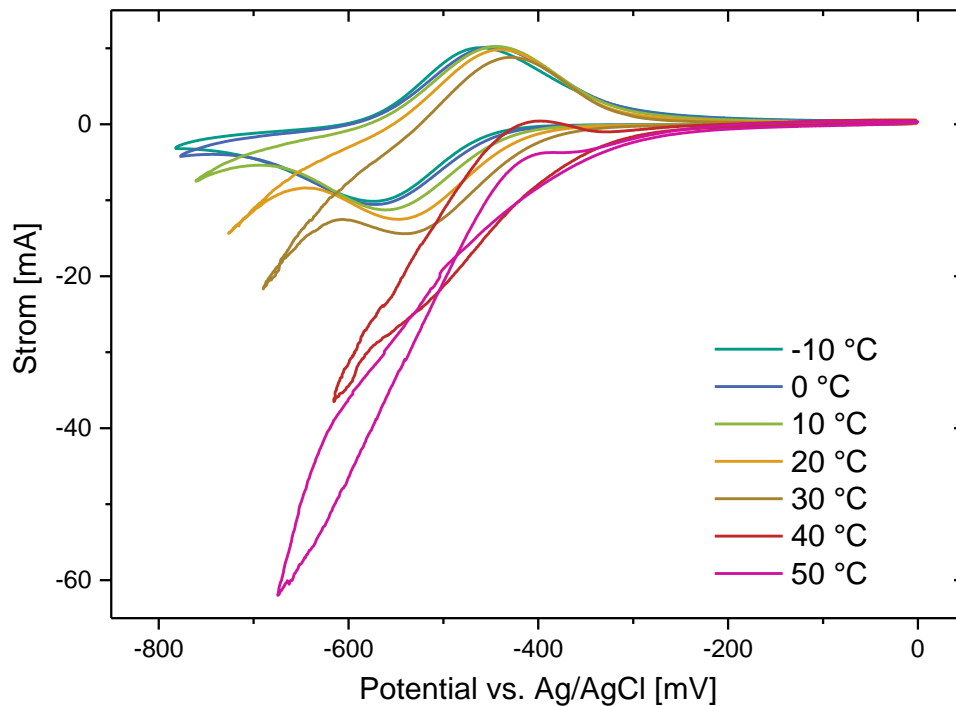


Abbildung 12-4: Temperaturabhängige Zyklovoltammogramme im Potentialbereich der negativen Halbzellenreaktion von G1500 T500