

**ENTWICKLUNG EINER HOCHLEITFÄHIGEN UND  
MECHANISCH STABILISIERTEN  
VLIESELEKTRODE UND  
BIPOLARELEKTRODENEINHEIT FÜR  
VANADIUM-REDOX-FLOW-BATTERIEN**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Jessica Pfisterer

1. Referent: Prof. Dr. Helmut Ehrenberg
2. Referentin: Prof. Dr. Annie Powell

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2021



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass ich die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe und dass ich die Satzung des KIT zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Karlsruhe, den 03.11.21

Jessica Pfisterer



# Inhaltsverzeichnis

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	IV
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	VI
TABELLENVERZEICHNIS .....	XI
1 EINLEITUNG.....	1
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	5
2.1 Funktionsweise der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.....	5
2.2 Kenndaten einer VRFB.....	7
2.3 Kohlenstoffbasierte Vliese als Elektrodenmaterial.....	8
2.3.2 Kompressionsstudie der Vlieselektroden in der VRFB.....	10
2.3.1 Aktivierung der Vlieselektrode .....	11
2.4 Bipolarelektrode.....	13
3 EXPERIMENTELLER TEIL .....	15
3.1 Elektrodenpräparation.....	15
3.1.1 Imprägnierung mit Polyacrylnitril und Poly(4-vinylphenol) .....	15
3.1.2 Oxidative Stabilisierung und Karbonisierung von Polyacrylnitril.....	15
3.1.3 Thermische Aktivierung der mit PAN imprägnierten Proben.....	16
3.1.4 Oxidative Stabilisierung und Karbonisierung der mit Poly(4-vinylphenol) imprägnierten Proben.....	16
3.2 Herstellung der Bipolarelektrodeneinheit.....	17
3.2.1 Herstellung leitfähiger PAN-basierter Kleber .....	17
3.3 Verwendete Analysemethoden.....	18
3.3.1 Strukturelle und physikochemische Eigenschaften.....	18
3.3.1.1 Untersuchung der mechanischen Stabilität.....	18
3.3.2 Elektrochemische Untersuchungen.....	21
4 IMPRÄGNIERUNG DER VLIESELEKTRODEN .....	27
4.1 Einfluss der Temperatur auf die Imprägnierung.....	27
4.1.1 Charakterisierung der Eigenschaften .....	28
4.1.2 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften .....	33
4.1.3 Kapitelzusammenfassung.....	35

4.2 Einfluss der Polymerkonzentration auf die Imprägnierung.....	37
4.2.1 Charakterisierung der Eigenschaften .....	37
4.2.2 Zusammenfassung Charakterisierung der Eigenschaften .....	47
4.2.3 Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften.....	47
4.2.4 Elektrochemische Untersuchung.....	48
4.2.5 Kapitelzusammenfassung.....	52
4.3 Thermische Aktivierung imprägnierter Vliese .....	53
4.3.1 Charakterisierung der Eigenschaften .....	53
4.3.2 Zusammenfassung der Stabilitäts- und Widerstandsbestimmung .....	64
4.3.3 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften .....	64
4.3.4 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen.....	73
4.3.5 Vollzelltest.....	73
4.4 Imprägnierung mit Poly(4-vinylphenol) .....	76
4.4.1 Oxidative Stabilisierung .....	77
4.4.2 Herstellung der imprägnierten Vliese mit Poly(4-vinylphenol).....	78
4.4.3 Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften .....	80
4.4.4 Elektrochemische Untersuchung.....	83
4.5 Kapitelzusammenfassung Imprägnierung der Vlieselektroden .....	85
5 BIPOLARELEKTRODENEINHEIT.....	87
5.1 PAN/Graphit Kleber .....	88
5.1.1 Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften.....	88
5.1.2 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften .....	89
5.1.3 Antrocknen von G/PAN1 .....	90
5.2 PAN/Graphit/Carbonblack- basierte Kleber.....	92
5.2.2 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit.....	92
5.2.3 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften .....	93
5.3 PAN/Graphit/Graphitfaser-basierte Kleber .....	94
5.3.1 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit.....	94
5.3.2 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften.....	95
5.4 Vergleich der Klebersysteme.....	96
5.5 Vollzelltest.....	97
5.6 Zusammenfassung.....	99

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	100
7 LITERATUR.....	103
8 ANHANG.....	113
9 DANKSAGUNG.....	117
10 WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE .....	119
10.1 Publikationen.....	119
10.2 Konferenzbeiträge.....	119

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

AE	Arbeits Elektrode
ASR	Flächenabhängiger Widerstand (engl.: <i>Area specific resistance</i> )
at.%	Atomprozent
a.u.	Willkürliche Einheit (engl.: <i>arbitrary unit</i> )
B	Binder
BET	Oberflächenbestimmung durch Stickstoffadsorption (benannt nach: Brunner, Emmet und Teller)
BPE	Bipolarelektrode
BPP	Bipolarplatte
CB	Carbon black (Leitruß)
CE	Coulombeffizienz
CV	Zyklovoltammetrie
CP	Anpressdruck (engl.: <i>Contact pressure</i> )
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: <i>differential scanning calorimetry</i> )
EDLC	Doppelschichtkapazität (engl.: <i>Electrochemical double layer capacitance</i> )
EE	Energieeffizienz
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
FTIR	Fourier-Transformierte Infrarotspektroskopie
G	Graphit
GC	Glaskohlenstoff (engl.: <i>Glassy carbon</i> )
GE	Gegenelektrode
GF	Graphitfasern
Gew.%	Gewichtsprozent, Anteil in % der Masse
LA	Leitadditiv



NHE	Normal-Wasserstoffelektrode
PAN	Polyacrylnitril
PE	Polyethylen
PTFE	Polytetrafluorethylen
P4VP	Poly(4-vinylphenol)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFB	Redox-Flow-Batterie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VE	Spannungseffizienz
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

<b>Abbildung 1.1</b>	Schematische Darstellung der Ziele dieser Arbeit. ....	3
<b>Abbildung 2.1</b>	Die vier Oxidationsstufen des Vanadiums. ....	5
<b>Abbildung 2.2</b>	Schematische Darstellung des Aufbaus einer VRFB. ....	6
<b>Abbildung 2.3</b>	Oxidative Stabilisierung und Karbonisierung von Polyacrylnitril. ....	9
<b>Abbildung 2.4</b>	Darstellung des Faser-Faser-Kontaktes in der Vlieselektrode. a) REM-Aufnahme einer kommerziellen Vlieselektrode, b) Schematische Darstellung zweier Fasern an einem Kreuzungspunkt. ....	10
<b>Abbildung 2.5</b>	Schematische Darstellung des von Skyllas-Kazacos et al. vorgeschlagenen Redox-Reaktionsmechanismus für a) das $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Redoxpaar im Katholyten und b) das $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Redoxpaar im Anolyt. ....	11
<b>Abbildung 2.6</b>	Schematische Darstellung des katalysierten Reaktionsmechanismus einer Stickstoffdotierten Graphenelektrode vorgeschlagen von Zhang <i>et al.</i> für die $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Redoxreaktion. a) Reduktionsreaktion und b) Oxidationsreaktion. ....	12
<b>Abbildung 2.7</b>	Neues Reaktionsschema für die Halbzellenreaktionen in einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie vorgeschlagen von Radinger <i>et al.</i> , a) Dreistufiger Reaktionsmechanismus der negativen Halbzelle: (1) Ionenaustausch von Wasserstoff, der an eine Randstelle der Elektrode gebunden ist, und einem VIII-Ion aus dem Elektrolyten; (2) Elektronenübertragung von der Elektrode reduziert den Oxidationszustand des Vanadium-Ions; (3) ein zweiter Ionenaustausch zwischen Vanadium und einem Proton aus dem Elektrolyten setzt VII frei, b) Vierstufiger Reaktionsmechanismus in der positiven Halbzelle: (1) Ionenaustausch von Wasserstoff $\text{VO}_2^+$ -Ionen aus dem Elektrolyten; (2) Sauerstoff aus dem Elektrolyten wird auf das positiv geladene Vanadium-Ion übertragen; (3) ein Elektron wird unter Freisetzung eines Protons auf die Elektrode übertragen; (4) Vanadium reagiert mit dem freien Proton durch Ionenaustausch, wodurch $\text{VO}^{2+}$ . <sup>[46]</sup> ....	13
<b>Abbildung 3.1</b>	Schematische Darstellung des verwendeten Teststands zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. ....	19
<b>Abbildung 3.2</b>	Bestandteile einer VRFB-Einzelzelle. ....	22
<b>Abbildung 3.3</b>	Zyklovoltammogramm einer kommerziellen Vlieselektrode. ....	24
<b>Abbildung 3.4</b>	Verwendetes Ersatzschaltbild zur Anpassung der Spektren. ....	25
<b>Abbildung 4.1</b>	Schematische Darstellung des Imprägniervorgangs an einer Vlieselektrode.....	27

<b>Abbildung 4.2</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression. ....28
<b>Abbildung 4.3</b>	a) Ramanspektren der verschiedenen Karbonisierungsstufen der imprägnierten Vliese mit PAN, b) D/G-Verhältnisse entsprechend zu den Ramanspektren in a). ....31
<b>Abbildung 4.4</b>	XPS-Messungen der imprägnierten Proben bei verschiedenen Karbonisierungstemperaturen. a) zeigt das O 1s Detailspektrum, b) N 1s und c) C 1s. ....33
<b>Abbildung 4.5</b>	a) Zyklovoltammogramm mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle der imprägnierten Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen karbonisiert wurden, b) Messung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität, graphische Auftragung der Ströme bei einem Potential von $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ für jede Scangeschwindigkeit.....34
<b>Abbildung 4.6</b>	a) REM-Aufnahmen der imprägnierten Vliese mit unterschiedlichen Konzentrationen a) 0,5 Gew.%; b) 1 Gew.%; c) 2 Gew.%; d) 3 Gew.% und e) 4 Gew.%. ....38
<b>Abbildung 4.7</b>	a) Vernetzung mehrerer Fasern gleichzeitig; b) Verbrückung parallel verlaufender Fasern; c) und d) Vergrößerung der Kontaktfläche am Berührungspunkt zweier Fasern; e) Ummantelung der Fasern durch karbonisiertes PAN und f) Querschnitt der ummantelten Fasern. .... 39
<b>Abbildung 4.8</b>	a) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Proben imprägniert mit unterschiedlich konzentrierter PAN-Lösung; b) vergrößerter Ausschnitt der Bruchstellen. .... 40
<b>Abbildung 4.9</b>	a) und b) REM-Aufnahmen der gebrochenen Vernetzungen der Probe VPAN2 nachdem diese bis zu 20 % komprimiert wurde. ....41
<b>Abbildung 4.10</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks der imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz. ....42
<b>Abbildung 4.11</b>	Flächenspezifischer Widerstand und Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression; rote Linie zeigt die Kompression die mindestens aufgebracht werden muss, um eine Verbesserung gegenüber der Referenz zu erzielen. a) VPAN0,5 mit einer Mindestkompression von 11 %, b) VPAN1 mit einer Mindestkompression von 7 %, c) VPAN2 mit einer Mindestkompression von 7 %, d) VPAN3 mit einer Mindestkompression von 6 % und e) VPAN4 mit einer Mindestkompression von 5 %. ....46
<b>Abbildung 4.12</b>	XPS-Messungen der imprägnierten Proben. ....48

<b>Abbildung 4.13</b>	Elektrochemische Untersuchung der mit PAN imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen in einem Dreielektrodenaufbau. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle und d) Auftragung des Stroms bei einem Potential von $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten. ....49
<b>Abbildung 4.14</b>	Elektrochemische Impedanzspektroskopie der imprägnierten Vliese im Vergleich zur Referenz. ....51
<b>Abbildung 4.15</b>	a) REM-Aufnahme einer VPAN3-Probe nach einer thermischen Aktivierung bei $400 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 h; b) vergrößerte Aufnahme einer Faser. ....53
<b>Abbildung 4.16</b>	Untersuchung der mechanischen Stabilität der aktivierten PAN-Proben bei einer Dauer von 10 h im Vergleich zur nicht aktivierten PAN-Probe und Referenz. a) Auftragung des Anpressdrucks in Abhängigkeit von der Kompression für VPAN0,5_10h; b) VPAN1_10h; c) VPAN2_10h; d) VPAN3_10h und e) VPAN4_10h. ....54
<b>Abbildung 4.17</b>	Mechanische Stabilität aller getesteten Aktivierungsdauern von a) VPAN0,5; b) VPAN1; c) VPAN2; d) VPAN3 und e) VPAN4. ....56
<b>Abbildung 4.18</b>	a) bis d) zeigen REM-Aufnahmen von VPAN3_1,5 bei unterschiedlichen Vergrößerungen. ....57
<b>Abbildung 4.19</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN0,5 bei verschiedenen Aktivierungsdauern. ....58
<b>Abbildung 4.20</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN1 bei verschiedenen Aktivierungsdauern. ....59
<b>Abbildung 4.21</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN2 bei verschiedenen Aktivierungsdauern. ....60
<b>Abbildung 4.22</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN3 bei verschiedenen Aktivierungsdauern. ....60
<b>Abbildung 4.23</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN4 bei verschiedenen Aktivierungsdauern. ....61
<b>Abbildung 4.24</b>	Flächenspezifischer Widerstand und Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression; rote Linie zeigt die Kompression die mindestens aufgebracht werden muss, um eine Verbesserung gegenüber der Referenz zu erzielen. a) VPAN0,5_1,5h mit einer Mindestkompression von 12 %; b) VPAN1_1,5h mit einer Mindestkompression von 8 %; c) VPAN2_1,5h mit einer Mindestkompression von 6 %; d) VPAN3_1,5h mit einer Mindestkompression von 6 % und e) VPAN4_1,5h mit einer Mindestkompression von 5 %. ....63
<b>Abbildung 4.25</b>	Elektrochemische Untersuchung der VPAN0,5-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden

	Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle. ....66
<b>Abbildung 4.26</b>	Elektrochemische Untersuchung der VPAN1-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle und d) Auftragung des Stroms bei einem Potential von 0,17 V vs. Ag/AgCl bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten. ....68
<b>Abbildung 4.27</b>	Elektrochemische Untersuchung der VPAN2-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle. ....69
<b>Abbildung 4.28</b>	Elektrochemische Untersuchung der VPAN3-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle. ....70
<b>Abbildung 4.29</b>	Elektrochemische Untersuchung der VPAN4-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle. ....71
<b>Abbildung 4.30</b>	Ergebnisse des Vollzelltests. a) typische Lade- und Entladespannungskurven bei $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , b) Entladekapazitäten aller imprägnierten Proben bei verschiedenen Stromdichten. ....73
<b>Abbildung 4.31</b>	a) Coulombeffizienz CE, b) Spannungseffizienz VE und c) Energieeffizienz EE bei einer Stromdichte von 250 mA, 500 mA, 750 mA und 1,25 A. ....74
<b>Abbildung 4.32</b>	Ausschnitt der Strukturformel des Poly(4-vinylphenol). ....76
<b>Abbildung 4.33</b>	a) TG und DSC in Abhängigkeit von der Temperatur von P4VP; b) FTIR-Intensitäten der Zersetzungsprodukte im Abgasstrom. ....77
<b>Abbildung 4.34</b>	Allgemeines Temperaturprofil mit den zu überprüfenden Parametern für die oxidative Stabilisierung von P4VP. ....77
<b>Abbildung 4.35</b>	a) TG und Gram Schmidt der Karbonisierung des stabilisierten P4VPs; b) Intensitäten der Zersetzungsprodukte während der Karbonisierung; c) 2D Plot der in b) dargestellten Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur. ....78
<b>Abbildung 4.36</b>	Verwendetes Temperaturprofil zur Karbonisierung von P4VP. ....79
<b>Abbildung 4.37</b>	a) bis d) zeigen REM-Aufnahmen der imprägnierten Probe mit P4VP mit jeweils verschiedenen Vergrößerungen. ....80
<b>Abbildung 4.38</b>	a) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Proben imprägniert mit unterschiedlich konzentrierter PAN-Lösung; b) vergrößerter Ausschnitt der Bruchstellen. ....81

<b>Abbildung 4.39</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks der P4VP-Probe im Vergleich zur VPAN2-Proben und zur Referenz. ....82
<b>Abbildung 4.40</b>	Elektrochemische Untersuchung der mit P4VP imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz sowie den PAN-Proben. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von $1 \text{ mV s}^{-1}$ der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des $V^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle und d) Auftragung des Stroms bei einem Potential von $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten. ....83
<b>Abbildung 5.1</b>	Schematische Darstellung einer Bipolarelektrode mit einem Graphit/ PAN-Kleber. ....88
<b>Abbildung 5.2</b>	Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % der Proben G/PAN1, G/PAN2 und G/PAN3 im Vergleich zur Referenz. ....89
<b>Abbildung 5.3</b>	a) CV, b) elektrochemisches Impedanzspektrum und c) Auswertung der Doppelschichtkapazität der verklebten Proben G/PAN1, G/PAN2 und G/PAN3 im Vergleich zur nicht verklebten Referenz. ....90
<b>Abbildung 5.4</b>	a) CV, b) elektrochemische Impedanzspektrum der angetrockneten G/PAN1-Probe im Vergleich zur nicht angetrockneten Probe. ....91
<b>Abbildung 5.5</b>	Schematische Darstellung einer Bipolarelektrode mit einem Graphit/Aktivkohle/PAN-Kleber. ....92
<b>Abbildung 5.6</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % der Proben G/CB/PAN1, G/CB/PAN2 und G/CB/PAN3 im Vergleich zur Referenz. ....92
<b>Abbildung 5.7</b>	a) CV, b) elektrochemische Impedanzspektrum der Proben G/CB/PAN1, G/CB/PAN2 und G/CB/PAN3 im Vergleich zur Referenz. ....93
<b>Abbildung 5.8</b>	Schematische Darstellung einer Bipolarelektrode mit einem Graphit/Graphitfaser/PAN-Kleber. ....94
<b>Abbildung 5.9</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % der Proben G/GF/PAN1, G/GF/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich zur Referenz. ....94
<b>Abbildung 5.10</b>	a) CV, b) elektrochemische Impedanzspektrum und c) Auswertung der Doppelschichtkapazität der Proben G/GF/PAN1, G/GF/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich zur Referenz. ....95
<b>Abbildung 5.11</b>	a) Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % und b) CV der verklebten Proben G/PAN1, G/CB/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich. ....96
<b>Abbildung 5.12</b>	REM-Aufnahmen der Querschnitte der Proben G/PAN1 (a-c), G/CB/PAN1 (d-f) und G/GFO/PAN (g-i). ....97
<b>Abbildung 5.13</b>	Ergebnisse des Vollzelltests. Lade- und Entladespannungskurven bei $50 \text{ mA cm}^{-2}$ der Probe G/PAN1 im Vergleich zur Referenz. ....98
<b>Abbildung 5.14</b>	a) Coulombeffizienz CE, b) Spannungseffizienz VE und c) Energieeffizienz EE bei einer Stromdichte von $250 \text{ mA}$ , $500 \text{ mA}$ , $750 \text{ mA}$ und $1,25 \text{ A}$ . ....99
<b>Abbildung A.1</b>	a) - e) Zyklovoltammogramme der aktivierten Proben der positiven Halbzelle: Vergleich der verschiedenen Aktivierungszeiten untereinander. ....115
<b>Abbildung A.2</b>	Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der verklebten Probe G/ PAN1 im Vergleich zur nicht verklebten Probe. ....117

## TABELLENVERZEICHNIS

<b>Tabelle 3.1</b>	Zusammensetzung der verschiedenen leitfähigen Kleber. Alle Kleber beinhalten als Basis Graphit (G) und Polyacrylnitril als Binder (B), die jeweils zugesetzten Leitadditive (LA) sind in der Tabelle falls vorhanden angegeben.....	18
<b>Tabelle 4.1</b>	Werte des Widerstandes ASR sowie des Anpressdrucks CP bei einer Kompression von 10 % und 20 %. .....	29
<b>Tabelle 4.2</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der imprägnierten Vliese mit PAN. ....	34
<b>Tabelle 4.3</b>	PAN-Anteil der getrockneten Vliese nach der Imprägnierung sowie der Anteil des karbonisierten PANs im Vlies. Werte links entsprechen der Masse in mg und Werte rechts der prozentuale Anteil bezogen auf die gesamte Vliesmasse. ....	37
<b>Tabelle 4.4</b>	Werte des Anpressdrucks CP bei einer Kompression von 10 % und 20 %. .....	41
<b>Tabelle 4.5</b>	Werte des Widerstandes ASR bei einer Kompression von 20 % (links) und einem Anpressdruck von $7 \text{ N cm}^{-2}$ . ....	43
<b>Tabelle 4.6</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der imprägnierten Vliese mit PAN. ....	50
<b>Tabelle 4.7</b>	Ladungstransferwiderstände $R_{DCT}$ der mit PAN imprägnierten Vliese, welche aus den Fits des Ersatzschaltbildes erhalten wurden. ....	52
<b>Tabelle 4.8</b>	Die gemessenen Anpressdrücke in $[\text{N cm}^{-2}]$ bei einer Kompression von 20 % der thermisch aktivierten Proben bei unterschiedlichen Aktivierungszeiten. ....	57
<b>Tabelle 4.9</b>	Die gemessenen Anpressdrücke in $[\text{N cm}^{-2}]$ und flächenspez. Widerstände ASR bei einer Kompression $CR_{Min}$ , die mindestens angewendet werden muss, um den Widerstand und den Anpressdruck zu verbessern. ....	62
<b>Tabelle 4.10</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der aktivierten VPAN0,5-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz mit. ....	67
<b>Tabelle 4.11</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der aktivierten VPAN1-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz mit. ....	68
<b>Tabelle 4.12</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der aktivierten VPAN2-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz mit. ....	69
<b>Tabelle 4.13</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der aktivierten VPAN3-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz mit. ....	71
<b>Tabelle 4.14</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der aktivierten VPAN4-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz mit. ....	72

<b>Tabelle 4.15</b>	Ladungstransferwiderstände $R_{CT}$ der mit PAN imprägnierten und aktivierten Vliese, welche aus den Fits des Ersatzschaltbildes erhalten wurden. ....	72
<b>Tabelle 4.16</b>	Massenanteile des eingebrachten Polymers PAN und P4VP, nach der Imprägnierung (links) und nach der Karbonisierung (rechts). ....	79
<b>Tabelle 4.17</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der imprägnierten Vliese mit P4VP im Vergleich zu aktivierten und nicht-aktivierten VPAN_2_Probe. ....	84
<b>Tabelle 4.18</b>	Ladungstransferwiderstände $R_{CT}$ der mit P4VP und PAN imprägnierten und aktivierten Vliese, welche aus den Fits des Ersatzschaltbildes erhalten wurden. ....	85
<b>Tabelle A.1</b>	Gewichtsangabe der verwendeten Vliese vor der Imprägnierung, nach der Imprägnierung und nach der Karbonisierung. ....	113
<b>Tabelle A.2</b>	Übersichtstabelle der Daten der BET-Messung der imprägnierten Vliese im Vergleich zur Referenz. ....	113
<b>Tabelle A.3</b>	Übersichtstabelle der Daten der BET-Messung der imprägnierten und aktivierten Vliese im Vergleich zur Referenz. ....	113
<b>Tabelle A.4</b>	Onsetpotentiale $E_{on}$ , Peakströme $I_{peak}$ sowie die Peakseparation $\Delta E_p$ der imprägnierten und aktivierten Vliese bei verschiedenen Aktivierungsdauern. ....	115



# 1 EINLEITUNG

Zur Verringerung der Treibhausgasemissionen sieht sich der Elektrizitätssektor in Europa mit einem enormen Anstieg an Erzeugerkapazitäten durch erneuerbare Energien konfrontiert. Eine vollständige Umstellung der Energieversorgung von fossilen Brennstoffen auf erneuerbare Energiequellen ist dabei das Ziel. Der größte Teil des erzeugten Stroms stammt aus Photovoltaik- und Windkraftanlagen, weshalb eine geeignete Technologie, um diese fluktuierend anfallende elektrische Energie effizient zu speichern benötigt wird um eine gewohnte sichere Versorgung für den Verbraucher zu allen Zeiten sicherzustellen.<sup>[1,2,3,4]</sup> Die entsprechende Wahl der Energiespeicherung hängt dabei von der Speicherzeit ab, welche in einer breiten Zeitspanne von Millisekunden bis hin zu einigen Monaten reichen kann:<sup>[5]</sup>

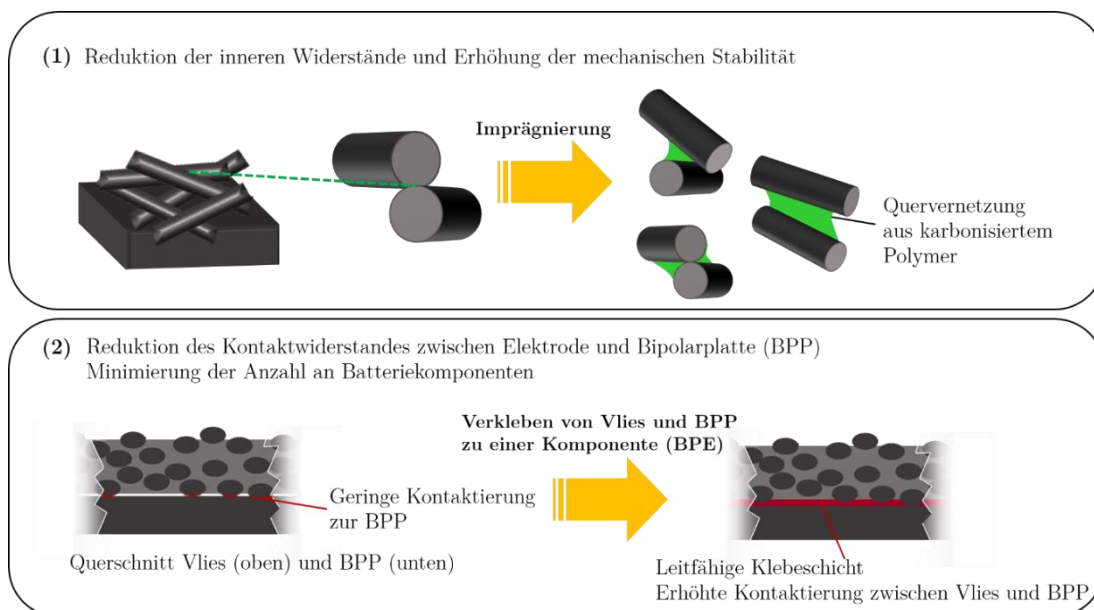
Millisekunden – Sekunden	Versorgungsqualität
Sekunden – Minuten	Frequenzstabilisierung
Minuten – Stunden	Spitzenlastverschiebung
Stunden – Wochen	Langzeitspeicher
Monate	Saisonspeicher

Welche Speichertechnologie geeignet ist, hängt von der jeweiligen Anforderung ab, die über die Leistung und Energie und somit über die Entladedauer definiert werden.<sup>[6]</sup> Für sehr kurze Speicherzeiten eignen sich vor allem physikalische Systeme wie Kondensatoren. Für sehr lange Zeiträume werden sekundäre Energieträger wie z.B. Wasserstoff oder Methan (power to gas) anvisiert.<sup>[7,8]</sup> Für den mittleren Zeitbereich eignen sich Pumpspeicherkraftwerke, sowie Batterien. Die aktuell am weitesten verbreitete Batterietechnologie ist der Blei-Säure-Akkumulator, mit geringen Investitionskosten aber einer geringen Anzahl an möglichen Lade- und Entladezyklen und somit einer geringen Lebensdauer. Weitere Batterietypen wie die Lithiumionen-, Nickel-Cadmium- und Nickelmetallhydrid-Batterien besitzen höhere Energiedichten, Zykluslebensdauer und ein kompaktes Zelldesign, aber dafür auch deutlich höhere Kosten. Für Lithiumionen-Batterien wird zudem zukünftig eine begrenzte Ressourcenverfügbarkeit prognostiziert.<sup>[2,9,10,11,12]</sup> Für die Speicherung von erneuerbaren Energien im großen Maßstab liegt das Hauptaugenmerk

nicht auf hohen Energie- und Leistungsdichten oder kompakten Design, sondern in langlebigen und zuverlässigen Speichern.<sup>[13]</sup> Durch eine unabhängige Skalierung von Leistung und Energie, einem modularen Aufbau und damit der Möglichkeit defekte Komponenten auszutauschen sowie kostengünstigen Energiespeichermedien, stellen Redox-Flow-Batterien (RFBs) eine attraktive Technologie dar. Bei RFBs handelt es sich um elektrochemische Energiespeicher, bei denen sich die redoxaktiven Spezies im Elektrolyten befinden und somit einen Anolyten und Katholyten bilden, welche aus externen Tanks in die Batterieeinheit gepumpt werden. Sie sind den Brennstoffzellen dadurch sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass die Reaktionen elektrochemisch umkehrbar sind. Beim Aufladeprozess wird durch eine Redoxreaktion in der Batteriezelle elektrische in chemische Energie umgewandelt, die dann dauerhaft in einem flüssigen Elektrolyten gespeichert wird, bis sie beim Entladevorgang wieder umgewandelt wird. Aufgrund der räumlichen Trennung von Energieumwandlung in den Batteriezellen und Energiespeicherung in den Elektrolyttanks sind Leistung und Energie unabhängig voneinander. Die Leistung wird somit über die Elektrodenfläche skaliert, während die Energie über das Elektrolytvolumen bestimmt wird.<sup>[14,15]</sup> Die Entwicklung der RFB begann mit einem Patent von Kangro aus dem Jahr 1949.<sup>[16]</sup> Das Patent beschrieb den Anspruch, dass „als elektrochemisch aktiver Stoff in Lösung ein einziger Stoff verwandelt wird, der in drei oder mehreren Wertigkeitsstufen aufzutreten imstande ist“, wodurch Diffusion- und Effizienzdefizite minimiert werden sollen. Das Patent wurde am Beispiel von Chrom ( $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}} // \text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ) beschrieben. Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) wurde in den 1980er Jahren von Maria Skyllas-Kazacos entwickelt und ist bis heute die am besten erforschte RFB-System. VRFB-Systeme haben sich bereits zu einer marktverfügbaren Technologie etabliert. Dennoch besteht weiterhin die Notwendigkeit einer deutlichen Kostensenkung, um für die Vielzahl an technisch sinnvollen Einsatzbereichen auch eine ökonomische Anwendung langfristig ermöglichen zu können. Das höchste, technologische Kostensenkungspotential liegt dabei im Stackbau bzw. bei den Materialien, weshalb die Optimierung dieser Faktoren ein wesentlicher Bestandteil aktueller Forschungen an VRFBs sind.<sup>[17]</sup>

Anknüpfend daran werden in dieser Arbeit zwei relevante Ansätze verfolgt: um einen die Bereitstellung höherer Leistungen durch verringerte Innenwiderstände und zum anderen ein vereinfachtes Assembling durch sogenannte Bipolarelektroden (BPE), wodurch die Anzahl an

notwendigen Komponenten pro Zelle von vier auf nur zwei reduziert wird. Als Elektrodenmaterial werden in VRFBs standardmäßig graphitbasierte Vlieselektroden eingesetzt, da diese porös, elektrisch leitfähig und sowohl im Spannungsbereich der Batterie, als auch im sauren Medium des Elektrolyten stabil sind. Ein großer Nachteil dieser Elektrodenmaterialien besteht darin, dass die wenige  $\mu\text{m}$ -dicken Fasern der Vliese nur lose miteinander verknüpft oder verwoben sind. Aufgrund des runden Faserquerschnitts ergeben sich folglich nur minimale Kontaktflächen zwischen den einzelnen Fasern, was sich negativ auf die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode auswirkt. Die geringe Steifigkeit der Vliese ermöglicht zudem nur einen geringen Anpressdruck gegen die Bipolarplatte, welche in Kombination mit der hohen Porosität und der durch die Fasergeometrie verursachte geringe Kontaktfläche zu einem hohen Kontaktwiderstand führt. Ziel dieser Arbeit ist es, eine kommerziell verfügbare Vlieselektrode mit Hilfe von geeigneten Polymeren zu imprägnieren um dadurch Quervernetzungen zwischen den Fasern zu erzeugen, wodurch die Leitfähigkeit erhöht und Innenwiderstände verringert werden können. Gleichzeitig wird dadurch die nötige Steifigkeit gewährleistet, um den Kontaktwiderstand zur Bipolarplatte deutlich zu reduzieren. Der zweite Ansatz beschreibt die Anbindung der Vlieselektrode an die Bipolarplatte mittels einer eigens entwickelten leitfähigen Klebepaste. Dadurch sollen die Kontaktwiderstände zwischen Elektrode und Bipolarplatte deutlich reduziert werden und ein vereinfachtes Assembling zu einem Bauteil realisiert werden (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1** | Schematische Darstellung der Zielsetzung dieser Arbeit. (1) Reduktion des elektrischen Widerstandes mit Hilfe der Imprägnierungsmethode, (2) Realisierung einer Bipolarelektroden Einheit (BPE) zur Minimierung der Kontaktwiderstände und Verringerung der Anzahl an Batteriekomponenten.

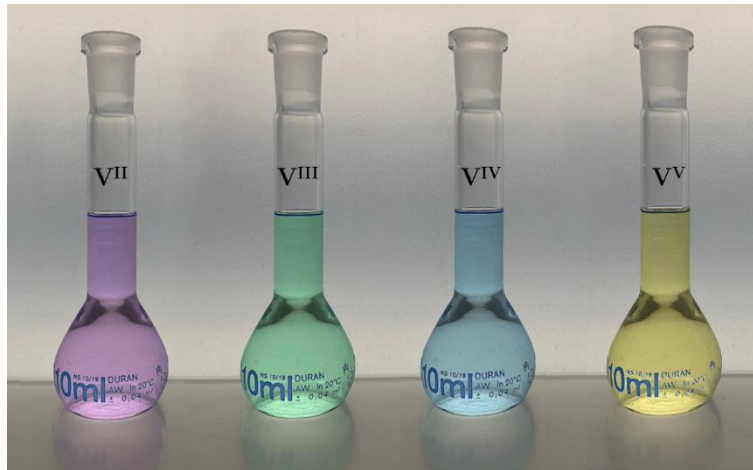
Hierfür werden verschiedene Klebersysteme hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften getestet und eingehend untersucht. Mit Hilfe dieser Erkenntnisse wird versucht, die Leistungsfähigkeit der Elektrode zu steigern und eine geeignete Bipolarelektrodeneinheit zu entwickeln, mit der die Innenwiderstände in der Zelle minimiert und somit die Leistung der Batterie gesteigert werden kann.

Die vorgestellte Arbeit wurde im Rahmen des BMWi-Projektes „HiCo-BiPEC“ (Förderkennzeichen: 03ET6130C) in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern Fraunhofer UMSICHT, Schunk Kohlenstofftechnik GmbH, Enerox GmbH und dem universitären Partner Freie Universität Berlin durchgeführt (September 2017 bis März 2021).

## 2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

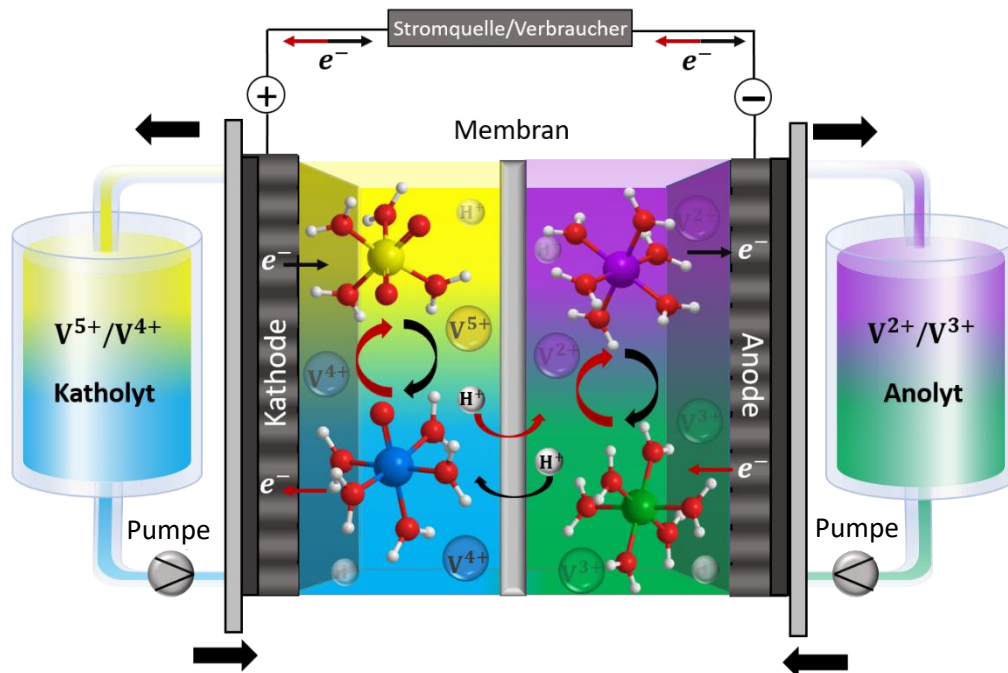
### 2.1 Funktionsweise der Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB) wurde von Maria Skyllas Kazacos an der University of New South Wales in den 1980ern entwickelt und gilt bis heute als die am besten erforschte Redox-Flow-Batterie (RFB).<sup>[18]</sup> Das Konzept der VRFB basiert auf der Verwendung der vier Oxidationsstufen des Vanadiums, die als elektrochemisch aktive Spezies gelöst im Elektrolyten vorliegen (Abbildung 2.1). Ermöglicht wird dies durch die vier Oxidationsstufen  $V^{II}$ ,  $V^{III}$ ,  $V^{IV}$  und  $V^V$ , wobei die höher oxidierten Spezies als Vanadyl  $V^{IV}O^{2+}$  bzw. als Pervanadyl  $V^VO_2^+$  vorliegen.<sup>[18]</sup>



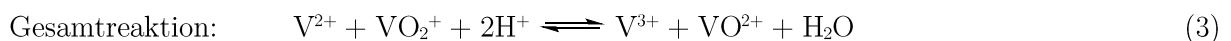
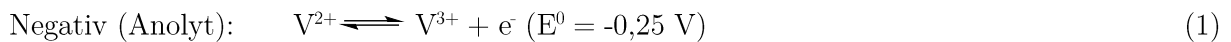
**Abbildung 2.1** | Die vier Oxidationsstufen des Vanadiums.

Durch die Verwendung von einem Element als Aktivmaterial können so Kreuzkontaminationen zwischen den beiden Halbzellen vermieden werden. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, besteht die Batterieeinheit der VRFB aus zwei Halbzellen, die räumlich durch eine Membran voneinander getrennt sind. Als Elektrodenmaterial werden hauptsächlich Graphitvliese, aufgrund ihrer hohen Porosität und großen Oberfläche, ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit und Stabilität im verwendeten Potentialfenster, sowie ihre Beständigkeit im korrosiven Medium und ihrer großen Oberfläche eingesetzt.<sup>[19]</sup> Der Elektrolyt wird jeweils aus separaten Tanks in die beiden Halbzellen und durch die porösen Elektroden gepumpt. Im positiven Elektrolyten (Katholyt) befinden sich gelöst in verdünnter Schwefelsäure die Vanadiumspezies  $VO^{2+}$  und  $VO_2^+$ , während im negativen



**Abbildung 2.2** | Schematische Darstellung des Aufbaus einer VRFB.

Elektrolyten  $V^{2+}$  und  $V^{3+}$  vorliegen. Ein Übertritt der aktiven Spezies in die jeweils andere Halbzelle ist möglich („Cross-over“) und bedingt eine Verringerung der Energiedichte, schädigt das System jedoch nicht irreversibel, wie es bei aktiven Spezies verschiedener Elemente der Fall ist. Während des Lade- bzw. Entladeprozesses laufen folgende Reaktionen ab:



Ist die Batterie vollständig geladen, so liegt in den Elektrolyttanks  $V^{2+}$  bzw.  $VO_2^+$  vor.<sup>[20]</sup> Beim Laden der Batterie werden Elektronen durch die Bipolarplatte von der positiven Seite zur negativen Halbzelle übertragen und Wasserstoffionen diffundieren durch die Membran zur negativen Seite.<sup>[12]</sup> Die selbe Reaktion erfolgt umgekehrt für den Entladeprozess ab.<sup>[21]</sup> Die Elektrode wird dabei vollständig durchströmt („flow-through“) oder durch Strömungskanäle in der Bipolarplatte überströmt („flow-by“).<sup>[22]</sup> Der elektrische Rückkontakt wird über den Stromsammler, der sogenannten Bipolarplatte (BPP), die aus Graphit oder einem Graphit-Polymer-Komposit besteht, gewährleistet. Durch Kombination mehrerer Einzelzellen zu einem Stack können höhere Systemspannungen generieren werden. Die Leistung einer VRFB hängt allein von der Elektrodenfläche ab, während die Ladungskapazität des Systems von der

Elektrolytmenge bzw. von der Stoffmenge an Vanadium bestimmt wird. Auf diese Weise können Leistung und Kapazität der Zelle unabhängig voneinander skaliert und je nach Bedarf angepasst werden. Aus der Konzentration resultiert eine theoretische Energiedichte von  $40 \text{ Wh L}^{-1}$ .<sup>[23]</sup> Da neben Leitungen und Pumpen auch Leistungselektronik zum Betrieb der Batterie benötigt werden, verringert sich dieser Wert für das Gesamtsystem.<sup>[24]</sup> Die flächenspezifische Leistungsdichte einer VRFB liegt im Bereich von  $50$  bis  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ . Dieser Wert entspricht einer um zehn Größenordnungen kleineren Leistungsdichte im Vergleich zu Brennstoffzellen und Li-Ionen-Batterien.<sup>[5,25]</sup> Bedingt durch die Vergleichsweise geringen Energie- und Leistungsdichte, wird die VRFB zur stationären Energiespeicherung genutzt. Da die Vanadium-Redoxpaare im wässrigen Elektrolyten vorliegen, wird das Potentialfenster durch Nebenreaktionen des Wassers begrenzt. Bei höheren Potentialen ab  $1,2 \text{ V vs. NHE}$  im Katholyten ist die Kohlenstoffkorrosion des Graphitvlieses unter Bildung von  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  zu berücksichtigen.<sup>[25]</sup> Ab einem Potential von  $-0,3 \text{ vs. NHE}$  ist im Anolyten die Wasserstoffentwicklung limitierend.<sup>[25]</sup> Die VRFB muss unter Ausschluss von Sauerstoff betrieben werden, da  $\text{V}^{2+}$  unmittelbar und  $\text{V}^{3+}$  träge im Kontakt mit Sauerstoff oxidiert, wodurch es zu einem Kapazitätsverlust der Batterie kommt. Durch den Cross-over kann es zu weiteren Kapazitätsverlusten kommen, da durch Migration oder Diffusion Vanadiumionen durch die Membran gelangen und diese in der anderen Halbzelle entsprechend oxidiert bzw. reduziert werden. Die Konzentration an Vanadiumsulfat im Elektrolyten wird möglichst hoch gewählt ( $1,5$  bis  $2 \text{ M}$ ), da die Energiedichte des Gesamtsystems direkt davon abhängig ist. Auch ist eine Wärmeregulierung des Systems zwischen  $10$  und  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  notwendig, um die Fällung von  $\text{VO}_2^+$  zu schwerlöslichem  $\text{V}_2\text{O}_5$  zu verhindern.<sup>[26]</sup>

## 2.2 Kenndaten einer VRFB

Um die Leistungsfähigkeit einer Batterie und ihrer Bestandteile zu bestimmen, können Lade- und Entladezyklen aufgenommen werden.<sup>[12]</sup> Dabei wird zum Vergleich der Elektroden eine festgelegte Menge an Elektrolyt zyklisch zwischen einer oberen und unteren Potentialgrenze galvanostatisch geladen bzw. entladen.<sup>[27,28]</sup> Aus den aufgenommenen Zyklen können dann mit Hilfe der Gleichungen 4 - 6 die Coulombeffizienz (CE), Spannungseffizienz (VE) und Energieeffizienz (EE) ermittelt werden.<sup>[29,30,31,32]</sup>

$$CE = (\text{Entladekapazität} / \text{Ladekapazität}) \times 100 \quad (4)$$

$$VE = (\text{Mittelwert des Entladepotentials} / \text{Mittelwert des Ladepotentials}) \times 100 \quad (5)$$

$$EE = CE \times VE \quad (6)$$

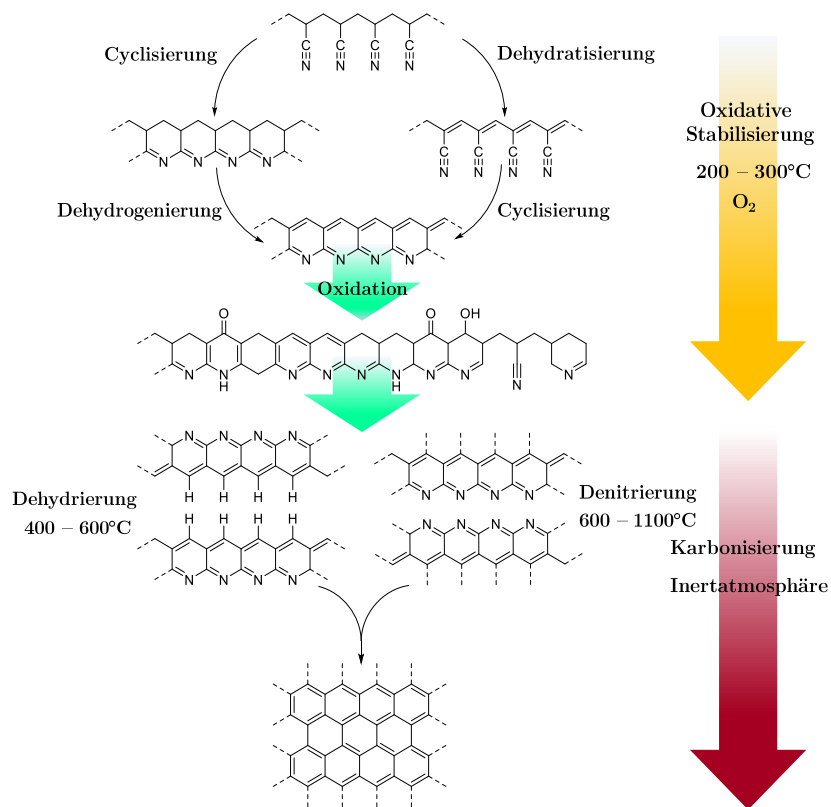
CE wird definiert als das Verhältnis von Ladungsmenge beim Entladen zur Ladungsmenge beim Laden. Dieser Kennwert wird hauptsächlich durch den Cross-over der Vanadiumionen, welcher zur Selbstentladung führt und durch mögliche Nebenreaktionen beeinflusst. Bei kohlenstoffbasierten Elektroden sind mögliche Nebenreaktionen die Wasserstoffentwicklung in der negativen Halbzelle, sowie die Kohlenstoffkorrosion und Sauerstoffentwicklung in der positiven Halbzelle. Der Cross-over lässt sich durch die Auswahl der Membran beeinflussen, weshalb die CE als Kenngröße für die Performance der Membran dient. Die VE wird aus dem Quotienten aus der mittleren Entladespannung und der mittleren Ladespannung gebildet. Diese wird von ohm'schen Verlusten und der Reaktionskinetik an der Oberfläche der Elektrode bestimmt, wodurch sich die Modifizierung des Elektrodenmaterials vergleichen lässt. Die Energieeffizienz ergibt sich aus dem Produkt der VE und CE, welche als Kenngröße für die gesamte VRFB dient. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass im Labormaßstab der zusätzliche Energieverbrauch der Zelleistung durch Leistungselektronik und Pumpen nicht berücksichtigt wird und die tatsächliche Gesamt-Energieeffizienz somit nicht ermittelt werden kann. Das Zyklieren einer Zelle dauert abhängig von der Elektrodenfläche und Elektrolytvolumen bis zu mehreren Tagen. Deshalb sind beim Zyklieren auch Degradationen zu berücksichtigen, die die Zellperformance reduzieren.<sup>[33]</sup>

### 2.3 Kohlenstoffbasierte Vliese als Elektrodenmaterial

Kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien kommen für elektrochemische Anwendungen häufig zum Einsatz aufgrund ihrer chemischen Inertheit und der elektrischen Leitfähigkeit. Für VRFB werden hauptsächlich kohlenstoffbasierte Vliesstoffe verwendet. Die Fasern werden in der Regel aus Polyacrylnitril (PAN) oder Rayon hergestellt.<sup>[34]</sup> In dieser Arbeit wurden ausschließlich Vlieselektroden basierend auf Polyacrylnitril verwendet. Zur Herstellung wird Polyacrylnitril zusammen mit Co-Monomeren wie Methylacrylat vermischt. Gesponnen werden die Fasern anschließend entweder durch Nassspinnen oder Schmelzspinnen. Anschließend werden sie in Luftatmosphäre bei 200 bis 300 °C oxidativ stabilisiert.<sup>[35]</sup> Dadurch wird Sauerstoff in die Struktur



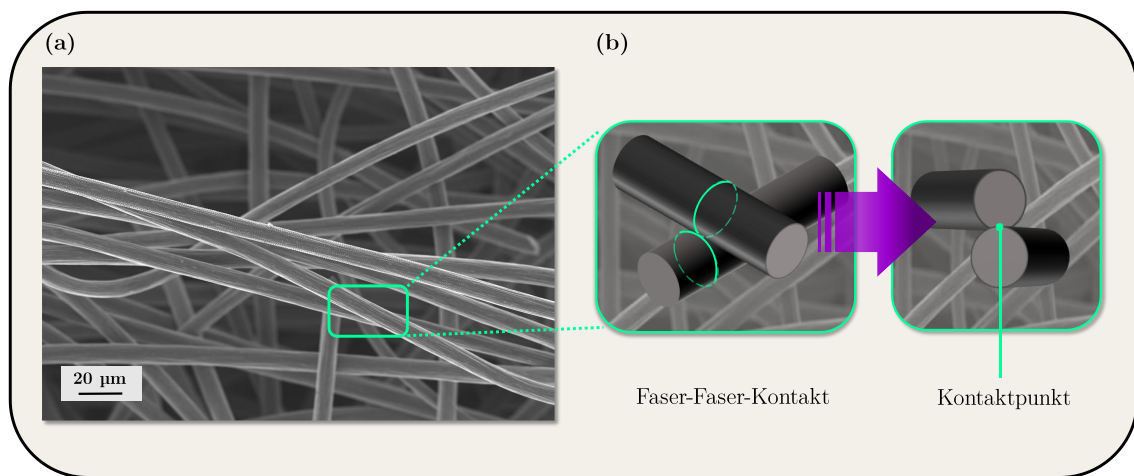
eingebaut und ein Ringschluss der Nitrilgruppen zu einer polyiminartigen Struktur ermöglicht. Dies ist notwendig, um die Vernetzungen des Polymers zu graphitischen Basalebene während der Karbonisierung zu erleichtern und die Bildung von teerartigen Nebenprodukten und somit eine geringere Kohlenstoffausbeute zu verhindern.<sup>[36,37]</sup> Anschließend werden die Fasern unter Schutzgasatmosphäre karbonisiert, wobei die vollständige Karbonisierung bei einer Temperatur von 1100 °C gewährleistet ist. Dabei werden Abspaltprodukte wie H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO und NH<sub>3</sub> gebildet. Der Masseverlust bis zur vollständigen Karbonisierung beträgt dabei etwa 45 - 50 %.<sup>[38]</sup> Während der Karbonisierung bilden sich aus dem Polymerpräkursor graphitische Basalebene, die zunächst turbostratisch vorliegen. Diese Unordnung in c-Richtung nimmt mit steigender Temperatur ab, bis ab einer Temperatur von 2200 °C die Fasern graphitisiert werden (Abbildung 2.3).<sup>[39-41]</sup>



**Abbildung 2.3** | Mechanismus der oxidativen Stabilisierung sowie der Karbonisierung von Polyacrylnitril.

### 2.3.2 Kompressionsstudie der Vlieselektroden in der VRFB

Da das Vliesmaterial aus einem losen Fasernetzwerk besteht, resultiert daraus eine hohe Flexibilität und dadurch eine sehr geringe mechanische Stabilität. Bedingt durch die runde Fasergeometrie ergeben sich so im Vlies nur wenige Kontaktflächen, was zu hohen elektrischen Widerständen im Vlies führt. Durch die Flexibilität können nur sehr geringe Anpressdrücke realisiert werden, wodurch hohe Kontaktwiderstände zur Bipolarplatte die Folge sind. Aus diesem Grund muss die Vlieselektrode in der Zelle gegen die Bipolarplatte gedrückt werden, um Kontaktwiderstände zu minimieren, wobei die Elektrode komprimiert wird. (Abbildung 2.4).



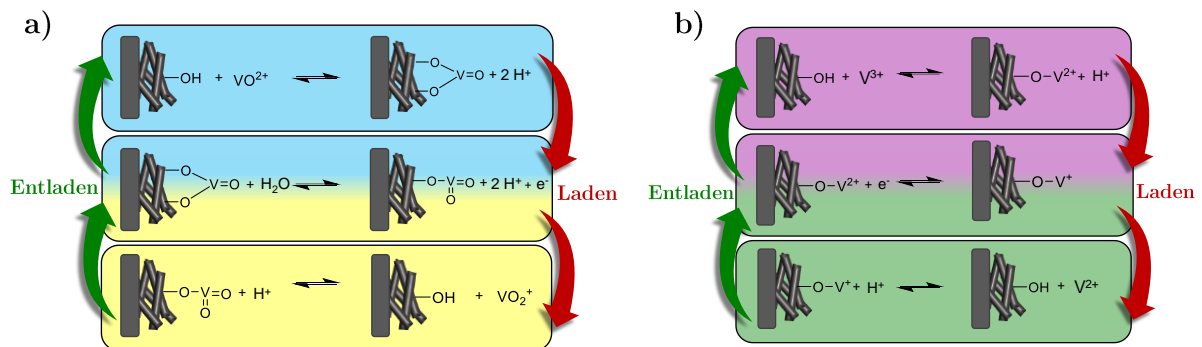
**Abbildung 2.4** | Darstellung des Faser-Faser-Kontaktes in der Vlieselektrode. a) REM-Aufnahme einer kommerziellen Vlieselektrode, b) Schematische Darstellung zweier Fasern an einem Kreuzungspunkt.

Die Kompression der Vlieselektrode führt zur Reduzierung der Porosität und somit zu einer Verringerung der Permeabilität. Eine Kompression von etwa 20 % erwies sich als geeignet, da so der Kontaktwiderstand minimiert wird und dennoch eine gute Durchströmbarkeit gewährleistet ist.<sup>[42]</sup> Studien zur Untersuchung der Auswirkung verschiedener Kompressionen auf die Vlieselektrode wurden haben gezeigt, dass durch höhere Kompressionen ohmsche Verluste deutlich reduziert und dadurch höhere Leistungsdichten sowie Energieeffizienzen erzielt werden. Allerdings nimmt dabei die Porosität bei steigender Kompression linear ab. Es konnte gezeigt werden, dass eine Kompression von 60 % eine Erhöhung des Druckabfalls um 44 % bewirkt, wodurch höhere Pumpleistungen die Folge waren.<sup>[43]</sup> Eine Kompression um 30 % erwies sich als optimal hinsichtlich der Kapazität und der maximalen Leistung der Zelle. Obwohl der Zellwiderstand reduziert und Lade- und Entladezyklen deutlich verlängert werden konnten, führt der dadurch erhöhte Durchflusswiderstand insgesamt zu einer niedrigeren Energieeffizienz. Eine Kompression von 20 % sollte folglich nicht überschritten werden, um eine maximale

Energieeffizienz zu erreichen.<sup>[42,44]</sup> Deshalb wird in dieser Arbeit versucht, die mechanische Stabilität der Vliese zu erhöhen. Dadurch können Kontaktwiderstände minimiert werden, ohne die Kompression erhöhen zu müssen. Alternativ könnten gar geringere Kompressionen in der Zelle realisiert werden, um den Durchflusswiderstand so gering wie möglich halten zu können.

### 2.3.1 Aktivierung der Vlieselektrode

Die Kinetik und Reaktionsmechanismen der  $V^{III}/V^{II}$  und  $V^{VO_2^+}/V^{IV}O^{2+}$ -Redoxreaktionen sind Gegenstand aktueller Forschung und konnten bisher noch nicht vollständig geklärt werden.<sup>[45,46]</sup> Frühere Studien haben gezeigt, dass funktionelle Sauerstoffgruppen auf der Kohlenstoffoberfläche die Kinetik der Redoxreaktionen von  $V^{III}/V^{II}$  und  $V^{VO_2^+}/V^{IV}O^{2+}$  stark fördern und die CE der VRFB dadurch gesteigert werden konnte. Die verbesserte Kinetik der Vanadium-Redoxpaare wurde auf die Bindung von Vanadiumionen an die Sauerstoffgruppen auf der Elektrode zurückgeführt.<sup>[47]</sup>

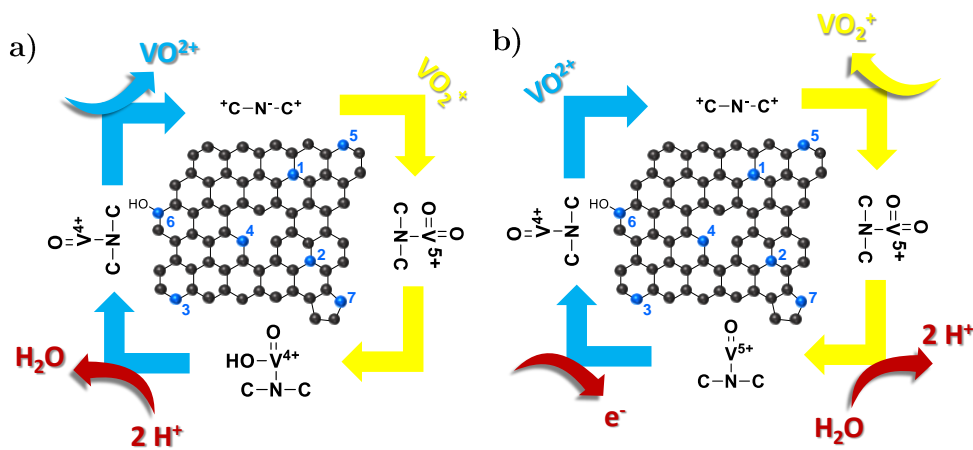


**Abbildung 2.5** | Schematische Darstellung des von Skyllas-Kazacos *et al.* vorgeschlagenen Redox-Reaktionsmechanismus für a) das  $VO_2^+/VO_2^+$ -Redoxpaar im Katholyten und b) das  $V^{2+}/V^{3+}$ -Redoxpaar im Anolyt.

Dabei ist eine Vielzahl an Methoden zur Aktivierung bekannt. Einige Beispiele dafür sind die thermische Oxidation, die elektrochemische Oxidation oder die chemische Behandlung mit  $H_2SO_4$ . Auch die Herstellung von Kompositelektroden aus einem Kohlenstoffvlies und Kohlenstoffnanoröhren<sup>[48-50]</sup>, Graphitoxid<sup>[51,52]</sup> oder metallischen Katalysatoren<sup>[53,54]</sup> können zur Aktivierung genutzt werden. Bei der Oxidation der Fasern werden die Defektstellen der sonst nahezu inerten Basalebene oxidiert. Dabei kommt es erst zur Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen und anschließend zur Kohlenstoffkorrosion, bei der die Kohlenstoffatome unter Bildung von  $CO$  und  $CO_2$  verflüchtigt werden. Dadurch vergrößert sich die Oberfläche der Fasern, da es zu einer weiteren Porenbildung kommt.<sup>[55,56]</sup> Die Bildung von  $CO$  und  $CO_2$  ist dabei abhängig von der Temperatur und der Verweildauer.<sup>[57-60]</sup> Auch die Einbringung anderer

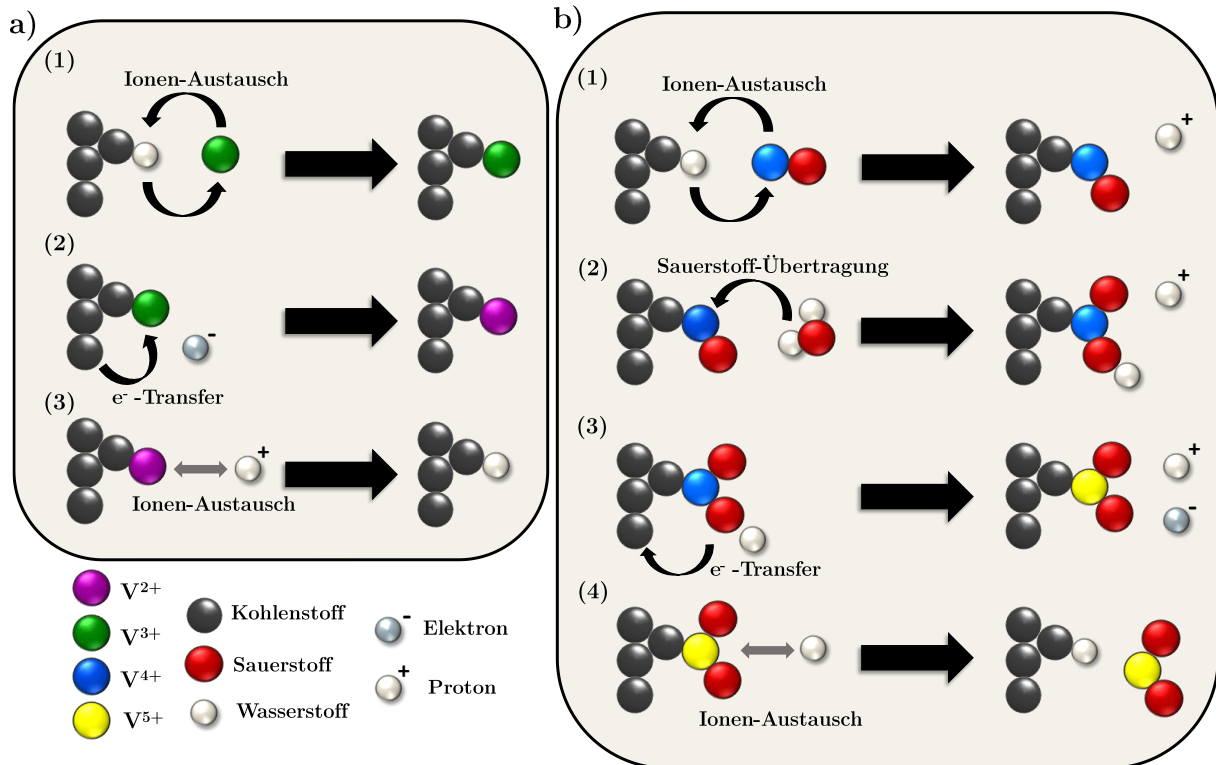
Heteroatome auf die Kohlenstoffoberfläche wie z.B. Stickstoff oder Schwefel führen zu einer verbesserten Reaktionskinetik gegenüber der Vanadium-Redoxpaare (Abbildung 2.6).<sup>[61-63]</sup>

Im Bereich der VRFB werden die katalytischen Eigenschaften von oxidierten Kohlenstoff bis heute diskutiert<sup>[64]</sup> Neueste Arbeiten zeigen, dass die Aktivierung nicht ausschließlich auf die Sauerstoffkonzentration zurückgeführt werden kann, da die Oberflächengröße und die Zunahme der Defektdichte im graphitischen Kohlenstoff eine entscheidende Rolle spielt.<sup>[64,65]</sup> Dabei konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung an Defekten und Kanten („edge-sites“) in der Basalebene zu



**Abbildung 2.6** | Schematische Darstellung des katalysierten Reaktionsmechanismus einer Stickstoffdotierten Graphenelektrode vorgeschlagen von Zhang *et al.* für die  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Redoxreaktion. a) Reduktionsreaktion und b) Oxidationsreaktion.

einer Erhöhung der Reaktionskinetik von  $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{II}}$  und  $\text{VO}_2^+/\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$  führt, vor allem bei geringen Konzentrationen. Hingegen konnte keine Korrelation zwischen der Konzentration bestimmter funktioneller Sauerstoffgruppen und der elektrochemischen Leistung festgestellt werden, da die sauerstofffreien Elektroden eine insgesamt bessere Halbzellenperformance zeigten. Hingegen konnte mit Hilfe von Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass ein direkter Zusammenhang zwischen bestimmten Kohlenstoffdefekten und den elektrochemischen Eigenschaften besteht. Als neuer Reaktionsmechanismus wurde vorgeschlagen (Abbildung 2.7), dass wasserstoffterminierte Kantenpositionen an den Redoxreaktionen beteiligt sind und diese nicht durch Sauerstoffgruppen (Hydroxylgruppen) unterstützt werden.<sup>[64]</sup>



**Abbildung 2.7** | Neues Reaktionsschema für die Halbzellenreaktionen in einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie vorgeschlagen von Radinger *et al.*, a) dreistufiger Reaktionsmechanismus der negativen Halbzelle: (1) Ionenaustausch von Wasserstoff, der an eine Randstelle der Elektrode gebunden ist und einem  $V^{3+}$ -Ion aus dem Elektrolyten; (2) Elektronenübertragung von der Elektrode reduziert den Oxidationszustand des Vanadium-Ions; (3) ein zweiter Ionenaustausch zwischen Vanadium und einem Proton aus dem Elektrolyten setzt  $V^{2+}$  frei, b) vierstufiger Reaktionsmechanismus in der positiven Halbzelle: (1) Ionenaustausch von Wasserstoff mit  $VO_2^+$ -Ionen aus dem Elektrolyten; (2) Sauerstoff aus dem Elektrolyten wird auf das positiv geladene Vanadium-Ion übertragen; (3) ein Elektron wird unter Freisetzung eines Protons auf die Elektrode übertragen; (4) Vanadium reagiert mit dem freien Proton durch Ionenaustausch, wodurch  $VO^{2+}$  entsteht.<sup>[46]</sup>

## 2.4 Bipolarelektrode

Die heutzutage kommerziell erhältlichen Bipolarplatten (BPP) werden aus Graphit hergestellt. Dabei kommen entweder Iso-Graphite zum Einsatz, die mechanisch in CNC-Anlagen auf Maß gebracht werden, oder Binder-gebundene Graphitmischungen, die im Heißpressverfahren hergestellt werden. Auch Kompositmaterialien aus einer Kunststoff-Graphit-Ruß Mischung werden eingesetzt. Jedoch verlieren diese Bipolarplatten während der Herstellung ihre thermoplastischen Eigenschaften, so dass eine Verschweißung bzw. Verbindung mit der Vlieselektrode nachträglich nicht möglich ist. Da die ohm'schen Verluste in der Zelle auf die elektrischen Widerstände der Zellkomponenten zurückzuführen sind<sup>[17]</sup>, wird versucht mit einer sogenannten Bipolarelektrode, einer Verbindung aus Vlies und Bipolarplatte zu einem Bauteil, die Leistungsdichte durch Verringerung der Zellwiderstände zu erhöhen. Dadurch können sowohl Kosten gesenkt, als auch der Stackbau vereinfacht werden. Dies wurde bisher jedoch aus Mangel

an Lösungswegen nur geringfügig verfolgt. Einen ersten Ansatz lieferte in den 1990er Jahren Maria Skyllas-Kazacos, indem zwei Vliese mit einer nichtleitenden Polymerplatte verschmolzen wurden.<sup>[66]</sup> Ein ähnlicher Ansatz wurde von Lee *et al.* verfolgt: die Vlieselektrode wurde hier durch ein thermoplastisches Schweißverfahren in eine Kohlenstofffaser/ Polyethylen-Bipolarplatte eingebettet, wodurch der flächenspezifische Widerstand deutlich reduziert wurde.<sup>[67]</sup> Qian *et al.* haben mit Hilfe einer adhäsiven leitfähigen Schicht eine Bipolarelektrode entwickelt. Dazu wurde eine phenolharzbasierte Graphitpaste hergestellt, die anschließend mit der Vlieselektrode heiß verklebt wurde. Dadurch konnte die Energieeffizienz der Zelle bei einer Stromdichte von  $40 \text{ mA cm}^{-2}$  auf 81 % erhöht werden.<sup>[68]</sup> Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wird in dieser Arbeit der Ansatz, die Elektrode mit Hilfe eines leitfähigen Klebers zu verbinden, weiterhin verfolgt und hinsichtlich der Materialkomponenten und Methodik optimiert. Des Weiteren werden die daraus resultierenden Einflüsse auf die Elektrochemie untersucht, da dies bisher in der Literatur kaum untersucht wurde. Dadurch können die Auswirkungen auf die Zellperformance besser beleuchtet werden.

## 3 EXPERIMENTELLER TEIL

### 3.1 Elektrodenpräparation

#### 3.1.1 Imprägnierung mit Polyacrylnitril und Poly(4-vinylphenol)

Die zur Imprägnierung verwendeten Vlieselektroden (GFD 4.6 mm, SGL Carbon) wurden auf eine Größe von 3,3 cm x 3,3 cm ( $\sim 10 \text{ cm}^2$ ) zurechtgeschnitten und mit 4 mL Polymerlösung imprägniert. Dafür wurden verschieden konzentrierte Polyacrylnitril- bzw. Poly(4-vinylphenol)-Lösungen hergestellt. Untersucht wurden für die Imprägnierung mit Polyacrylnitril (PAN, Sigma Aldrich,  $M_w = 150000$ ) folgende Konzentrationen: 0,5 Gew.%; 1 Gew.%; 2 Gew.%; 3 Gew.% und 4 Gew.%. Die entsprechende Menge an PAN wurde in 20 mL Dimethylsulfoxid (DMSO, Sigma Aldrich,  $\geq 99,7 \%$ ) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Proben wurden entsprechend der Konzentration bezeichnet als VPAN0,5; VPAN1, VPAN2, VPAN3 und VPAN4. Mit Poly(4-vinylphenol) (P4VP, Sigma Aldrich) wurden 2 Gew.% in 20 mL DMSO hergestellt. Die Probe wurde entsprechend als Probe P4VP\_ 2 bezeichnet. Ein Volumen von 4 mL wurde zur Imprägnierung gewählt, da dies die maximal aufnehmbare Menge für ein Vlies der Größe ( $10 \text{ cm}^2$ ) entspricht. In eine Petrischale wurden zunächst 2 mL der Polymerlösung vorgelegt, anschließend das Vlies auf diese Stelle gelegt und mehrfach mit einer zweiten Petrischale das Vlies zusammengedrückt, bis die Menge komplett vom Vlies aufgenommen wurde. Mit der noch trockenen Seite des Vlieses wurde ebenso mit den restlichen 2 mL der Lösung verfahren. Anschließend wurde das Vlies zum Trocknen zwischen zwei Gittern locker eingespannt, so dass es währenddessen nicht zu einer Kompression kommt und dadurch die Lösung wieder aus dem Vlies herausgedrückt werden kann, mit einem Heißluftfön bei einer Temperatur von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  für 20 min getrocknet. Entscheiden dabei ist für die homogene Verteilung des Polymers im Vlies hinterher, dass das Vlies während der Trocknung gedreht wird. Anschließend wurde das Vlies mit Hilfe von GC-Stäbchen aufgestellt und in einem Trockenschrank bei  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht zum vollständigen Abdampfen des Lösemittels getrocknet.

#### 3.1.2 Oxidative Stabilisierung und Karbonisierung von Polyacrylnitril

Die imprägnierte PAN-Probe wurde zur oxidativen Stabilisierung in einem Muffelofen (Nabertherm) unter Luftatmosphäre mit einer Heizrate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  auf  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und diese Temperatur für 3 h gehalten. Anschließend wurde die Probe in einen Ofen mit Metallretorte

(CWF 1200, Carbolite) unter Argonatmosphäre karbonisiert. Es wurden fünf unterschiedliche Temperaturen getestet: 900°C, 1100°C, 1500°C, 2000°C und 2500°C. Die Proben wurden entsprechend der Karbonisierungstemperatur als V900, V1100, V1500, V2000 und V2500 bezeichnet. Karbonisierungstemperaturen oberhalb von 1500 °C konnten im Arbeitskreis selbst nicht mehr realisiert werden, weshalb die Karbonisierung bei 2000°C und 2500 °C mit Hilfe des Projektpartners Schunk realisiert werden konnte. Die Proben wurden mit GC-Stäbchen in eine Korundschale gestellt und der Ofen wurde zunächst für 30 min mit einem Argonstrom von 3 L min<sup>-1</sup> gespült, um eine inerte Atmosphäre zu gewährleisten. Danach wurde die Probe zunächst mit einer Heizrate von 3 K min<sup>-1</sup> auf eine Temperatur von 850 °C erhitzt und diese Temperatur für eine Stunde gehalten. Dann wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 3 K min<sup>-1</sup> auf 1100 °C erhöht, die Probe wurde dabei 5 h lang karbonisiert. Nach 5 h wurde die Probe mit 3 K min<sup>-1</sup> auf 500 °C und dann unkontrolliert bis zur Raumtemperatur abgekühlt. Die karbonisierten Proben wurden anschließend mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen.

### **3.1.3 Thermische Aktivierung der mit PAN imprägnierten Proben**

Die karbonisierten Proben wurden zur Aktivierung einer weiteren thermischen Behandlung unterzogen. Dabei wurden die Proben in einem Kammerofen unter Luftatmosphäre bei 400 °C behandelt. Hierfür wurden mehrere Haltezeiten getestet: 10 h, 5 h; 2,5 h und 1,5 h. Dementsprechend wurden die Proben bezeichnet als: VPANX\_10h, VPANX\_5h usw.

### **3.1.4 Oxidative Stabilisierung und Karbonisierung der mit Poly(4-vinylphenol) imprägnierten Proben**

Zur Stabilisierung wurden die Proben in einem Kammerofen in Luftatmosphäre zunächst mit einer Heizrate von 3 K min<sup>-1</sup> auf 220 °C erhitzt und anschließend mit einer geringeren Heizrate von 1 K min<sup>-1</sup> auf eine Endtemperatur von 330 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 5 h gehalten. Anschließend wurde das imprägnierte Vlies in einen verschließbaren Graphittiegel gestellt und vor der Karbonisierung evakuiert und anschließend mit Argon geflutet, um eine inerte Atmosphäre im Tiegel gewährleisten zu können. Der Graphittiegel wurde dann in den Ofen gestellt, welcher dann mit einem Argonstrom von 3 L min<sup>-1</sup> gespült wurde und die Probe anschließend mit einer Heizrate von 3 K min<sup>-1</sup> auf eine Temperatur von 450 °C erhitzt und diese Temperatur für eine Stunde gehalten wurde. Dann wurde die Temperatur mit derselben Heizrate auf 650 °C erhöht und ebenfalls für eine Stunde gehalten. Anschließend wurde die Probe auf



1100 °C erhitzt und fünf Stunden lang karbonisiert. Die Probe wurde dann zunächst auf 500 °C mit einer Heizrate von 3 K min<sup>-1</sup> und dann unkontrolliert auf Raumtemperatur abgekühlt.

## **3.2 Herstellung der Bipolarelektrodeneinheit**

Zur Herstellung der Bipolarelektroden wurden Bipolarplatten (Sigracell, SGL Carbon) in die entsprechende Größe zurechtgeschnitten, mit einem leitfähigen Kleber beschichtet, indem eine dünne Schicht der Paste die komplette Bipolarplatte bedeckt und anschließend ein Vlies mit derselben Größe auf die nasse Klebeschicht gedrückt wurde. Dann wurde die verklebte Bipolarelektrode über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Im Folgenden sind die Zusammensetzungen und Herstellungen der einzelnen leitfähigen Kleber dargestellt.

### **3.2.1 Herstellung leitfähiger PAN-basierter Kleber**

Zur Herstellung der leitfähigen Kleber wurde zunächst Polyacrylnitril, das hier als Binder fungiert, in DMSO gelöst, so dass eine 10 Gew.-%-Lösung erhalten wird. Diese hohe Konzentration an PAN wird benötigt, um eine möglichst hochvisköse Lösung zu erhalten, da der Kleber sonst zu stark vom Vlies aufgenommen wird. Eine bestimmte Menge der PAN-Lösung wurde dann entsprechend der Kleberart dem Leitadditiv untergemischt. Als Leitadditiv-Basis diente für alle Kleber Graphit (C-Nergy SFG 6 L, Timcal). Als weiteres Leitadditiv wurde manchen Klebern Leitruß (Super C65, Timcal) bzw. Graphitfasern (GFD, SGL Carbon) hinzugefügt. Alle Zusammensetzungen der einzelnen Komponenten sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Zur Vermischung aller Komponenten wurde ein Vakuum-Zentrifugal-Mixer (Thinkymixer, THINKY USA) verwendet. Die Pasten wurden mit einer Geschwindigkeit von 800 rpm 8 min lang gerührt.

#### **3.2.1.1 PAN-GF**

Für die Herstellung des PAN-GF-Klebers wurde eine bestimmte Menge an Graphitvlies mit Hilfe eines Mörsers zerkleinert, bis ein feines Pulver aus Graphitfasern entstanden ist. Das Pulver wurde dann im entsprechenden Verhältnis (siehe Tabelle 3.1) dem PAN-Graphit untergemischt und wie bereits in Abschnitt 3.2.1 erläutert weiterverarbeitet.

### 3.2.1.2 PAN-GFO

Zur Herstellung der PAN-GFO Bipolarelektroden wurde die Bipolarplatte mit PAN1 bzw. PAN\_GF-Kleber beschichtet und anschließend zerkleinerte Graphitfasern mit Hilfe eines Siebs gleichmäßig über die nasse Oberfläche gestreut, so dass die gesamte Fläche vollständig bedeckt wurde. Anschließend wurde das Vlies auf die beschichtete Bipolarplatte gedrückt und über Nacht im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

**Tabelle 3.1** | Zusammensetzung der verschiedenen leitfähigen Kleber. Alle Kleber beinhalten als Basis Graphit (G) und Polyacrylnitril als Binder (B), die jeweils zugesetzten Leitadditive (LA) sind in der Tabelle falls vorhanden angegeben.

Kleber	Leitadditiv (LA)	Zusammensetzung (G:LA:B)	Kapitel
G/PAN1	-	9:1	5.1
G/PAN2	-	9,5 : 0,5	5.1
G/PAN3	-	9,7 : 0,3	5.1
G/CB/PAN1	Aktivkohle	8:1:1	5.2
G/CB/PAN2	Aktivkohle	7:2:1	5.2
G/CB/PAN3	Aktivkohle	4,5:4,5:1	5.2
G/GFPAN1	Graphitfaser	8,5:0,5:1	5.3
G/GFPAN2	Graphitfaser	4,5:4,5:1	5.3
G/GFO/PAN	Graphitfaser	4,5:4,5:1	5.3

## 3.3 Verwendete Analysemethoden

### 3.3.1 Strukturelle und physikochemische Eigenschaften

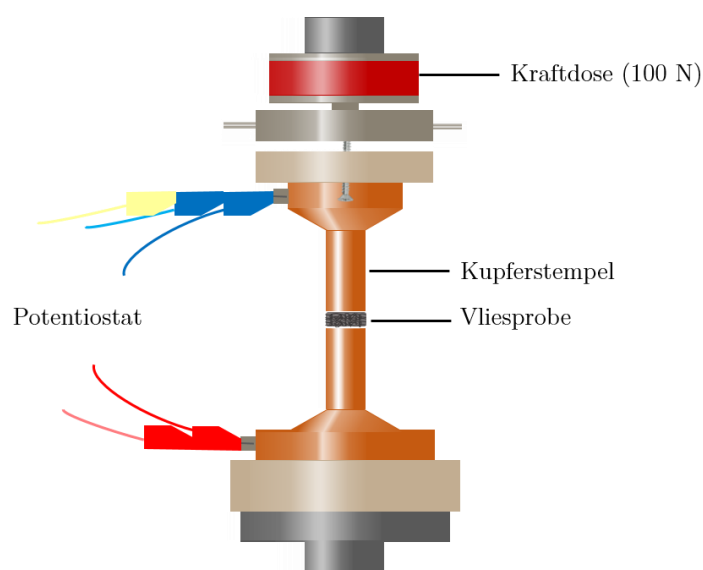
#### 3.3.1.1 Untersuchung der mechanischen Stabilität

Die Untersuchung der mechanischen Stabilität der imprägnierten Proben wurden mit einer Kraftzugmaschine ZwickiLine der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Dabei wurde eine Kraftdose mit einer Kraftaufnahme von 100 N verwendet. Zunächst wurde vor jeder Messung die Dicke der Probe bestimmt, indem die Stempel soweit zusammengefahren sind, bis ein Anpressdruck von 0,1 N cm<sup>-2</sup> erreicht wurde. Dieser Wert wurde einer Kompression von 0 % gleichgesetzt und als Anfangswert für die kompressionsabhängige Messung verwendet. Für die Messung wurde eine Probengröße von 1,4 x 1,4 cm (1,96 cm<sup>2</sup>) eingesetzt. Es wurde jeweils der Anpressdruck bis zu

einer Kompression von 60 % aufgenommen. Zur Erfassung und Auswertung der Druckkurven wurde die Software TestXpert verwendet.

### 3.3.1.2 Bestimmung des elektrischen Widerstandes

Die Widerstandsmessungen der Probe wurden ebenfalls mit Hilfe der Kraftzugmaschine und einer eigens im Arbeitskreis entwickelten Aufbau zur Bestimmung des Widerstands bei bestimmter Kompression bzw. bestimmten Anpressdruck bestimmen zu können. Dieser Aufbau (Abbildung 3.1) besteht aus zwei Kupferstempeln, die jeweils an der Stempelfläche mit Gold beschichtet wurden. Die Kupferstempel wurden an die Kraftzugmaschine montiert, so dass eine bestimmte Kompression bzw. Anpressdruck präzise eingestellt werden konnte. Die Kupferstempel wurden an einem Potentiostaten (SP 300, BioLogic) angeschlossen, um den Spannungsabfall bei einer konstanten Stromstärke von 100 mA zu messen. Der Einstellungen am Potentiostaten wurden mit Hilfe der Software EC-Lab (BioLogic) ausgeführt. Die Proben wurden für die Messungen auf eine Größe von 1,4 x 1,4 cm (1,96 cm<sup>2</sup>) zugeschnitten und aufgrund der hohen Streuung dreimal gemessen. Der so erhaltene gemittelte Wert der Spannung konnte mit Hilfe des ohmschen Gesetzes ( $R=U/I$ ) in den Widerstand umgerechnet werden. Dabei ist zu beachten, dass der Widerstandswert den Gesamtwiderstand und nicht den Widerstand des Materials selbst darstellt. Der Gesamtwiderstand setzt sich zusammen aus den Kontaktwiderständen  $R_{SV}$  zwischen Kupferstempel und Vlies bzw. im Fall der Bipolarelektrode der Kontaktwiderstand  $R_{VB}$  zwischen Vlies und Bipolarelektrode, sowie der Kontaktwiderstand  $R_{BS}$  zwischen Bipolarplatte und



**Abbildung 3.1** | Schematische Darstellung des verwendeten Teststands zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Kupferstempel und dem Vlieswiderstand  $R_V$ . Auch der Widerstand der Kupferstempel, sowie der Kabel ist in diesem Wert zusammengefasst. Die so erhaltenen Werte dienen demnach lediglich zu einem qualitativen Vergleich der Vliesproben bzw. Bipolarelektroden untereinander, so dass die so erhaltenen Werte nicht als Absolutwerte für den Widerstand der Probe betrachtet werden sollten. Um eine Aussage über die Leitfähigkeit des Materials selbst treffen zu können, müssen die Werte bei einem definierten Anpressdruck verglichen werden, umso die Proben bei identischem Kontaktwiderstand vergleichen zu können, da dieser sich durch die Imprägnierung der Proben untereinander verändert. So kann untersucht werden, ob sich der Widerstand  $R_V$  aufgrund der Vernetzungen der Vliesfasern verringert werden konnte.

### **3.3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Morphologie der Elektroden wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Merlin der Firma Zeiss GmbH untersucht. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 10-15 eV und ein Peakstrom von 150-500 pA eingestellt. Die Proben wurden mit Kupferklebepads auf den Probenhaltern platziert. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der Proben war keine zusätzliche Oberflächenbehandlung notwendig.

### **3.3.1.4 Raman-Spektroskopie**

Die Defektdichte der imprägnierten Proben, sowie der Graphitisierungsgrad wurde mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Verwendet wurde ein LabRAM HR Evolution (Horiba Scientific) mit einem HeNe-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm. Zur Fokussierung des Laserstrahls wurde ein 100x Objektiv verwendet. Zur Messung der Fasern wurden diese aufgrund der Inhomogenität des Materials dreimal gemessen. Alle Spektren wurden auf das höchste Signal normiert und zur Anpassung der Peakformen die Lorentz- und Gaussfunktionen verwendet.

### **3.3.1.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)**

Die XPS-Charakterisierungen wurden mit einem K-alpha<sup>+</sup>-Spektrometer (ThermoFischer Scientific) durchgeführt. Zur Fokussierung wurde monochromatisierte Al-K $\alpha$ -Röntgenstrahlung mit einem Anregungsfleckdurchmesser von 400  $\mu$ m benutzt. Die Photoelektronen wurden mit einem hemisphärischen 180 dualfokus Analysator mit 128 Kanaldetektoren detektiert. Um eine lokale Aufladung zu verhindern, wurde das K $\alpha$  Ladungskompensationssystem unter Verwendung von Elektronen mit einer Energie von 8 eV und niederenergetischer Argonionen eingesetzt. Die Datenerfassung und Auswertung wurde mit der Thermo Advantage Software durchgeführt.<sup>[69]</sup> Die

Peakanpassung erfolgte mit einem oder mehreren Voigt-Funktionen (Ungenauigkeit der Bindungsenergie  $\pm 0,2$  eV). Alle Spektren wurden auf die C 1s-Peaks von Kohlenwasserstoff bei 285,0 eV referenziert. Die Energieskala wurde über die bekannten Photoelektronenlinien von metallischem Gold, Silber und Kupfer kalibriert.

### **3.3.1.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die Messungen zur thermogravimetrischen Analyse wurden an einer Jupiter STA 449 C der Firma Netzsch durchgeführt. Verwendet wurde dazu ein Probenhalter aus Korund. Der Abgasstrom der Zersetzungsprodukte wurde mit einem Tensor 27 von Bruker über eine TG-FTIR Kopplung (Bruker) analysiert. Zur Auswertung der TGA-Messungen wurde die zugehörige Software Proteus von Netzsch, zur Auswertung der FTIR-Messungen wurde Opus von Bruker verwendet. Vor jeder Messung wurde eine Leermessung des leeren Korund-Tiegels durchgeführt. Die weiteren Messparameter sind in den entsprechenden Kapiteln in dieser Arbeit beschrieben.

### **3.3.1.7 Oberflächenbestimmung durch Stickstoffadsorption (BET)**

Zur Oberflächenbestimmung der Proben durch Stickstoffadsorption wurde der Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer der Firma Micrometics Instrument Corporation verwendet. Für die Messung wurden elf Adsorptionsmesspunkte bis zu einem Relativdruck von  $p/p_0 = 0,5$  aufgenommen, wobei die BET-Oberfläche im Bereich des Relativdrucks von 0,1 bis 0,25 bestimmt wurde.

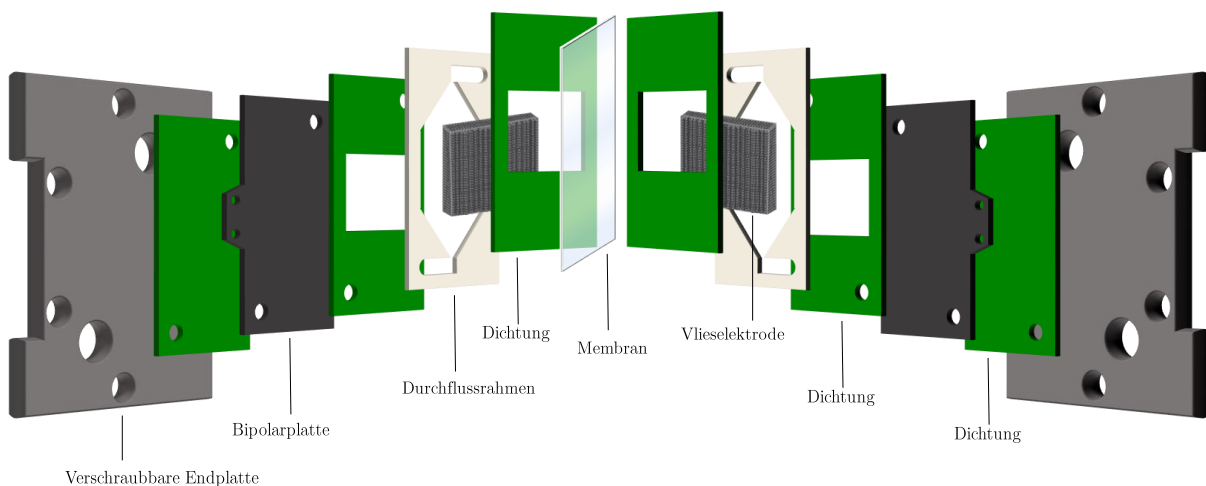
## **3.3.2 Elektrochemische Untersuchungen**

Zur Messung der Lade- und Entladezyklen der VRFB-Einzelzelle wurde ein Potentiostat Interface 5000P des Herstellers Gamry Instruments verwendet. Ausgewertet wurden die Daten mit Hilfe der Software EchemFramework und EchemAnalyst (Gamry Instruments). Alle Messungen der Halbzelle (Zyklovoltammetrie, EDLC, EIS) wurden mit Hilfe des Potentiostaten SP300 des Herstellers BioLogic durchgeführt und mit der dazugehörigen Software EC-Lab (BioLogic) ausgewertet.

### **3.3.2.1 Aufbau einer VRFB-Einzelzelle**

Der Aufbau basiert auf dem Aufbau einer MicroflowCell von Eletrocell und ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Aufbau besteht aus zwei PTFE-Endplatten mit jeweils einem Zu- und Ablauf, Stromkollektoren bzw. sogenannte Bipolarplatten aus Graphit-PE-Gemisch (Sigracell) und Dichtrahmen aus Viton, sowie Rahmen aus Teflon. Die Elektrodenfläche beträgt  $10 \text{ cm}^2$ , beide

Halbzellen wurden in der Mitte durch eine FAP450-Membran (Fumatech) voneinander getrennt. Über zwei Metall-Anpressplatten und 6 Schrauben wurden die Elektroden um 20 % komprimiert, um das geeignete Verhältnis von Porosität aber auch einen ausreichend hohen Anpressdruck zu generieren, um die Kontaktwiderstände so gering wie möglich zu halten. Der Vanadium-Elektrolyt wurde von GfE (Gesellschaft für Elektrometallurgie mbH) bezogen. Für die Tests in der Einzelzelle wurde ein Elektrolytvolumen von je 75 mL verwendet. Unter jedem Tank befinden sich Rührplatten mit jeweils einem Rührfisch in jedem Tank, um eine gleichmäßige



**Abbildung 3.2** | Bestandteile einer VRFB-Einzelzelle.

Durchmischung des Elektrolyten während der Messung zu gewährleisten. Das gesamte System wurde vor Beginn jeder Messung vorab mit Argon gespült, um einen Ausschluss von Sauerstoff in der Zelle zu sichern. Die Zelle wurde mit einer Flow-through-Geometrie betrieben. Durch den fächerförmigen Zufluss im Elektrodenrahmen wurden die Vlieselektroden seitlich durchströmt.

### 3.3.2.2 Lade-/Entladezyklen

Diese Art der Messmethode wird durchgeführt, um die Leistung einer Batterie und somit auch die Leistung der Elektrode zu bestimmen. Dazu wurden die beiden Elektrolyte bis zu einer unteren Grenze von 0,8 V bzw. oberen Grenze von 1,65 V mit einer festgelegten Menge an Elektrolyt ge- bzw. entladen. Dies wurde galvanostatisch bei unterschiedlichen Stromdichten von  $25 \text{ mA cm}^{-2}$  bis  $125 \text{ mA cm}^{-2}$  durchgeführt. Mit den so erhaltenen Werten lassen sich die Coulombeffizienz (CE), die Spannungseffizienz (VE) und die daraus resultierende Energieeffizienz (EE) mit den folgenden Gleichungen ermitteln:<sup>[29,30,31,32]</sup>

$$CE = (\text{Entladekapazität/Ladekapazität}) \times 100 \quad (4)$$

$$VE = (\text{Mittelwert des Entladepotentials/Mittelwert des Ladepotentials}) \times 100 \quad (5)$$

$$EE = CE \times VE \quad (6)$$

Die Coulomb-Effizienz wird hauptsächlich durch den Cross-over der Vanadiumionen, sowie durch Nebenreaktionen, wie der Sauerstoff- oder der Wasserstoffbildung, beeinflusst. Der Cross-over ist von der Membran abhängig, so dass die CE durch die Auswahl der Membran beeinflusst wird. Die Spannungseffizienz berechnet sich aus dem Quotienten der mittleren Entladespannung und der mittleren Ladespannung. Dabei wird diese durch die ohmschen Verluste und der Reaktionskinetik an der Elektrode beeinflusst und kann somit zur Bewertung der modifizierten Elektroden herangezogen werden. Um die Elektrodenmaterialien untereinander auf diese Art vergleichen zu können, müssen alle Parameter wie Membran, Elektrolytmenge und Temperatur gleichgehalten werden. Die Energieeffizienz kann als Kenngröße für die gesamte VRFB genutzt werden.<sup>[30]</sup>

### 3.3.2.3 Zyklovoltammetrie

Zur Untersuchung der elektrochemischen Aktivität der modifizierten Elektroden wurde die Zyklovoltammetrie verwendet. Dazu wurde ein Dreielektrodenaufbau in einer speziell dafür angefertigten Messzelle verwendet. Die zu untersuchende Elektrode wird als Arbeitselektrode geschaltet, eine Elektrode zweiter Art, in diesem Fall eine Silber-Silberchlorid-Elektrode, fungiert als Referenzelektrode. Ein Platinnetz dient als Gegenelektrode. Dabei wird das Potential zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode so eingestellt, wobei die resultierenden Ströme zwischen der AE und GE gemessen werden. Allgemein laufen Redoxreaktionen in drei Schritten ab: Diffusion zur Elektrode, Adsorption an der Elektrodenoberfläche und Ladungstransfer an der Elektrode. Es wird zwischen reversiblen, irreversiblen und quasi-reversiblen Reaktionen unterschieden. Reversible Reaktionen zeigen zwei Peaks mit gleichen Strommaxima und einer Peakseparation von  $57/n$  mV ( $n$  ist die Anzahl der übertragenen Elektronen).<sup>[70]</sup> Im Falle einer irreversiblen Reaktion ist der Peak der Rückreaktion im Zyklovoltammogramm nicht vorhanden. Eine quasi-reversible Reaktion zeigt nicht identische Strommaxima und die Peakseparation ist erhöht. Eine reversible Reaktion entspricht einer diffusionskontrollierten Reaktion mit ungehemmten Ladungstransfer. Ist der Ladungstransfer

allerdings gehemmt, so spricht man von einer quasi-reversiblen Reaktion. Reversible Reaktionen können mit Hilfe der Randles-Sevcik-Gleichung (4) beschrieben werden.<sup>[70]</sup> Bei quasi-reversiblen Reaktionen muss die Abhängigkeit des Durchtrittsfaktors  $\alpha$  miteinbezogen werden (5):<sup>[71]</sup>

$$I_{peak} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot AD^{1/2} \cdot cv^{1/2} \quad (7)$$

$$I_{peak} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{2/3} \cdot \alpha \cdot AD^{1/2} \cdot cv^{1/2} \quad (8)$$

Dabei ist  $I_{peak}$  der Peakstrom [A],  $n$  die Zahl der übertragenen Elektronen,  $A$  die Fläche der Elektrode [cm<sup>2</sup>],  $D$  der Diffusionskoeffizient [cm s<sup>-1</sup>],  $c$  die Konzentration der elektrochemisch aktiven Spezies [mol cm<sup>-3</sup>] und  $v$  die Scangeschwindigkeit [V s<sup>-1</sup>]. Zur Auswertung der CV-Messungen werden in der Regel die Peakmaxima, die Peakseparation, sowie die Onsetpotentiale bestimmt. Jedoch muss hier beachtet werden, dass aufgrund der Porosität der Vliese im Vergleich zu planaren Elektroden, diese verzerrte CV-Diagramme liefern und somit die erhaltenen Daten aus den Peaklagen und den Stromamplituden mit Vorsicht betrachtet werden müssen.<sup>[72]</sup> In dieser Arbeit wurde das Onsetpotential als Näherung zur Bestimmung der elektrochemischen Aktivität der Elektrodenmaterialien genutzt. Das Onsetpotential wurde als das Potential definiert, ab dem ein Stromschwellwert von 1 mA bezogen auf die Basislinie überschritten wurde (Abbildung 3.3). Dabei gilt für die Oxidationsreaktionen, je niedriger das Onsetpotential, umso höher ist die

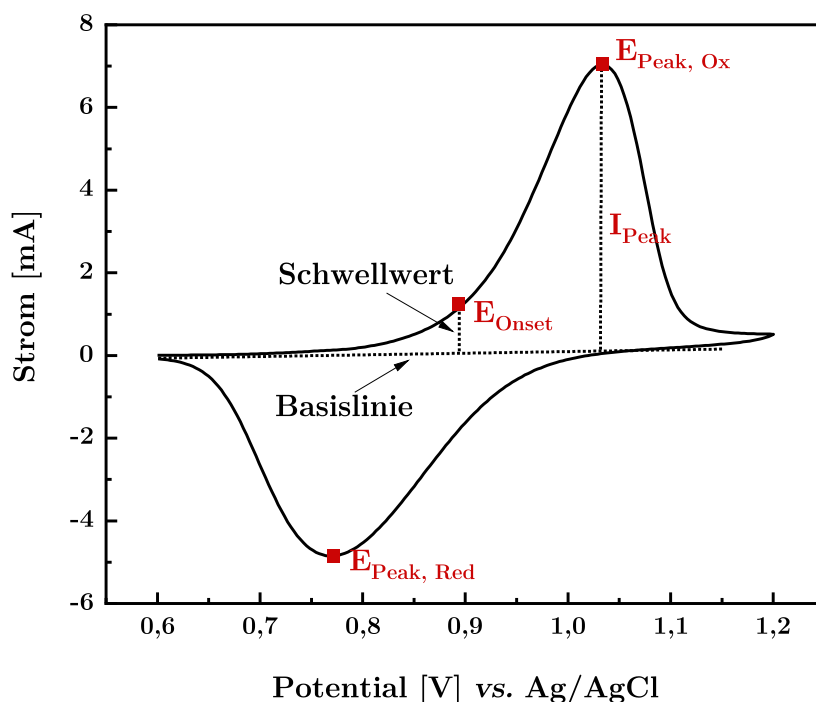


Abbildung 3.3 | Zyklovoltammogramm einer kommerziellen Vlieselektrode.



elektrochemische Aktivität der untersuchten Vlieselektrode. Für die Reduktionsreaktion gilt Gegenteiliges.

Für die Messungen wurden folgende Bedingungen gewählt: Das imprägnierte Vlies bzw. die Bipolarelektrode wurde als Arbeitselektrode geschaltet, als Referenzelektrode diente eine Ag/AgCl-Elektrode (3 M KCl,  $E = 0,210 \text{ V vs. NHE}$ ). Ein Platinnetz wurde als Gegenelektrode verwendet. Die Arbeitselektrode wurde aus einem größeren Vliesstück ausgestanzt (rund,  $d = 7 \text{ mm}$ ). Vor jeder Messung wurde die Vlieselektrode im entsprechenden Elektrolyten zentrifugiert, um eine vollständige Benetzung zu gewährleisten. Als Elektrolyt wurde für die positive Halbzelle  $0,1 \text{ M V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$  ( $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) in  $2 \text{ M}$  Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Merck, 98 %) hergestellt. Für die Untersuchung der negativen Halbzelle wurde der Elektrolyt zuvor in einer Vollzelle zu  $\text{V}^{3+}$  entladen und wurde entsprechend mit  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  zu einer  $0,1 \text{ M V}^{3+}$ -Lösung verdünnt. Der Elektrolyt wurde vor der Messung mit Argon durchspült und während der Messung mit Argon benetzt. Die verwendete Scangeschwindigkeit betrug  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 3.3.2.4 Elektrochemische Doppelschichtkapazität (EDLC)

Die Messung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität wurde in  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  als Elektrolyt in einem Potentialbereich von  $0,15 \text{ V}$  bis  $0,25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  aufgenommen. Der Wert des anodischen sowie des kathodischen Stroms wurden bei einem Potential von  $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  bestimmt. Die Auftragung der Steigung des Stroms in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit ergibt die Kapazität [mF].

### 3.3.2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektren wurden bei einer Spannungsamplitude von  $10 \text{ mV}$  für die positive Halbzelle bei einem Potential von  $0,9 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  aufgenommen. Die Spektren wurden mit dem Ersatzschaltbild in Abbildung 3.4 gefittet:

Dabei entspricht  $L$  induktiven Effekten,  $R_{EI}$  stellt den Elektrolytwiderstand dar,  $RQ_{GF}$  und  $RQ_{LT}$  entsprechen dem Widerstand und dem Constant Phase Element der Grenzfläche zwischen

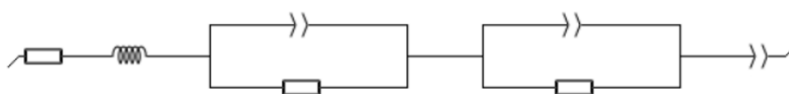
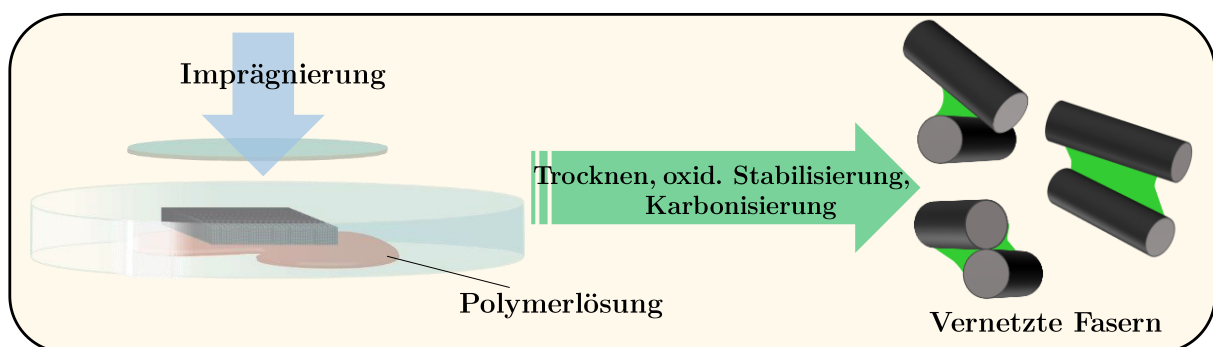


Abbildung 3.4 | Verwendetes Ersatzschaltbild zur Anpassung der Spektren.

Elektrode/Bipolarplatte bzw. Elektrode/ Elektrolyt.  $R_{QLT}$  beschreibt somit den Ladungstransfer vom Elektrolyt zur Elektrode.  $Q_{\text{Diff}}$  entspricht der Diffusion des Elektrolyten zur Faseroberfläche. Das Constant Phase Element wird anstelle eines Kondensators eingesetzt, um die inhomogene Struktur der Vliese und die daraus resultierende ungleichmäßige Spannungsverteilung an der Faseroberfläche zu simulieren.<sup>[73]</sup>

## 4 IMPRÄGNIERUNG DER VLIESELEKTRODEN

Graphitbasierte Vlieselektroden sind die am häufigsten eingesetzten Elektrodenmaterialien in VRFB. RFBs werden fast ausschließlich nach dem Flow-Through-Prinzip realisiert, wobei Vlieselektroden mit einer Dicke von 3 - 5 mm verwendet werden, um den Durchflusswiderstand möglichst gering zu halten. Die Fasern mit einer Dicke von etwa 10  $\mu\text{m}$  sind allerdings nur lose miteinander verknüpft, woraus sich nur sehr kleine Kontaktflächen zwischen den einzelnen Fasern ergeben, was sich negativ auf die Leitfähigkeit innerhalb der Elektrode auswirkt. Bedingt durch die lose Verknüpfung besitzen Vliese eine geringe Steifigkeit, weshalb ein nur sehr geringer Anpressdruck gegen die Bipolarplatte generiert werden kann. Dies wiederum führt zu einer geringen Kontaktfläche zwischen der Elektrode und der Bipolarplatte und deshalb zu einem hohen Kontaktwiderstand. Um diese Eigenschaften zu verbessern wurden Vliese mit karbonisierbaren Polymerbindern imprägniert, um dadurch einerseits die Faser-Faser-Kontaktflächen zu erhöhen, sowie andererseits durch mechanische Versteifung einen höheren Anpressdruck gegen die Bipolarplatte zu realisieren. Um die Benetzbarkeit und die elektrokatalytische Aktivität der Vliese zu erhöhen, wurden diese im Anschluss thermisch aktiviert. Im folgenden Kapitel werden die imprägnierten Vliese auf ihre strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften eingehend untersucht und mit einer kommerziellen Standardelektrode, die als Referenz bezeichnet wird, verglichen.



**Abbildung 4.1** | Schematische Darstellung des Imprägniervorgangs an einer Vlieselektrode.

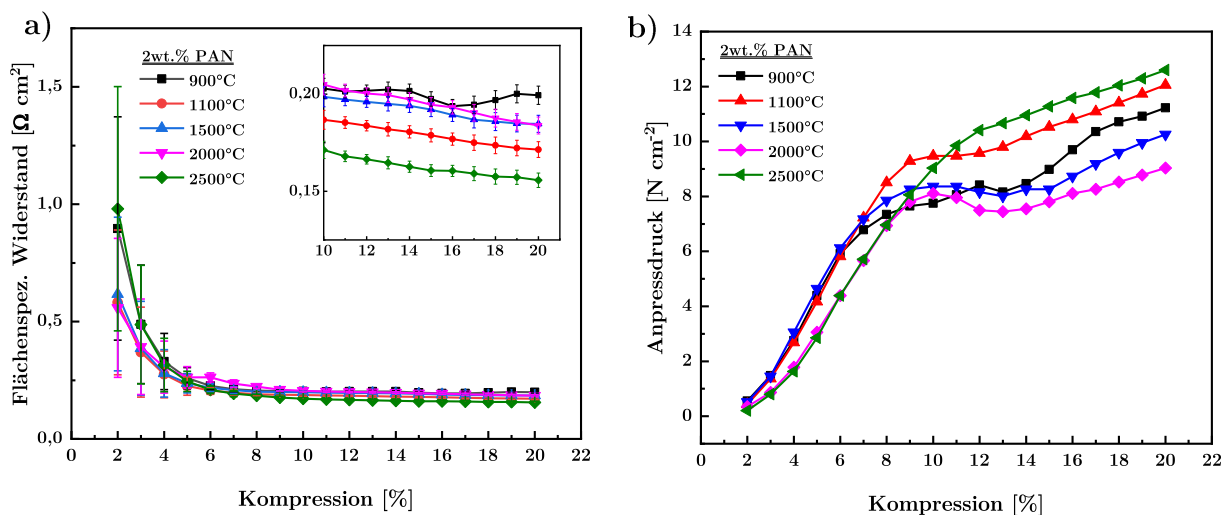
### 4.1 Einfluss der Temperatur auf die Imprägnierung

Um die Auswirkungen der Karbonisierungstemperatur auf die Imprägnierung zu untersuchen, wurden die imprägnierten Vliese bei fünf verschiedenen Temperaturen karbonisiert. Dazu wurden sie zunächst mit einer Polyacrylnitril-Lösung mit einer Konzentration von 2 Gew. % imprägniert,

anschließend oxidativ stabilisiert und zum Schluss mit der zu untersuchenden Temperatur karbonisiert. Die karbonisierten Vliese wurden dann mit Hilfe der Raman-Spektroskopie und XPS auf ihre strukturellen Eigenschaften untersucht. Die elektrischen Widerstände wurden über den Stromabfall an der Elektrode ermittelt. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden mittels Zyklovoltammetrie untersucht.

#### 4.1.1 Charakterisierung der Eigenschaften

Der Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit der Proben wurde anhand des Spannungsabfalls an der Elektrode bei verschiedenen Kompressionen von 0 bis 20 % ermittelt und entsprechend in den elektrischen Widerstand  $R$  umgerechnet. Gleichzeitig wurde dabei der



**Abbildung 4.2** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression.

Anpressdruck an der Elektrode bei jeder eingestellten Kompression gemessen. In Abbildung 4.2 sind die elektrischen Widerstände sowie der Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression dargestellt. Alle Proben zeigen in Bezug auf den Widerstand einen vergleichbaren Verlauf. Zunächst fällt der Widerstand im Bereich kleiner Kompressionen stark ab, mit steigender Kompression flacht dieser starke Abfall jedoch ab, so dass sich die Widerstände im Bereich von 10 bis 20 % einem konstanten Wert annähern. Im Vergleich der einzelnen Proben untereinander zeigt sich deutlich, dass wie erwartet V2500 den geringsten Widerstand zeigt, da ab etwa 2200 °C der Graphitisierungsprozess einsetzt und sich verstärkt eine kristalline Struktur mit einem wachsenden Anteil  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff bildet.<sup>[74]</sup> Mit dem Anteil an geordneten Graphitschichten steigt parallel die elektrische Leitfähigkeit.<sup>[38,75]</sup> In Tabelle 4.1 sind die

entsprechenden Werte für den elektrischen Widerstand und den Anpressdruck bei verschiedenen Kompressionen zusammengefasst. Das Vlies V2500 hat bei einer Kompression von 20 % einen Widerstand von  $0,155 \pm 0,003 \Omega \text{ cm}^2$  und somit den geringsten Widerstand aller untersuchten Proben. Bei den weiteren Proben ist allerdings kein klarer Trend zwischen ansteigender Temperatur und Leitfähigkeit erkennbar. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Karbonisierungstemperatur von 900 bis 2500 °C die Leitfähigkeiten nicht unmittelbar proportional mit der Temperatur ansteigen. Das Vlies V2000 hat nicht wie vermutet einen geringeren Widerstand als V1500 bzw. V1100, sondern ist fast identisch mit V1500. Diese Vliese haben, obwohl V2000 bei einer um 500 °C höheren Karbonisierungstemperatur behandelt wurde, einen Widerstandswert von  $0,184 \pm 0,004 \Omega \text{ cm}^2$  bei einer Kompression von 20 %. Auch Probe V900 liegt bis zu einer Kompression von 16 % im Bereich von V1500 und V2000. Ab einer Kompression über 16 % liegen die Widerstandswerte von V900 deutlich darüber, dabei wird ein Wert von  $0,199 \pm 0,004 \Omega \text{ cm}^2$  erhalten. Eine unerwartet hohe Leitfähigkeit zeigt das Vlies V1100, das bei einer Kompression von 20 % einen Widerstand von  $0,171 \pm 0,004 \Omega \text{ cm}^2$  besitzt. V1100 zeigt somit einen deutlich niedrigeren Widerstand als Probe V2000 bzw. V1500, obwohl hier bei einer um 900 K bzw. 400 K geringeren Temperatur karbonisiert wurde. Daraus lässt sich folgern, dass in einem Temperaturbereich von ca. 1100 bis 2400 °C die Karbonisierungstemperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der imprägnierten Vliese hat. Erst ab einer Temperatur von etwa 2500 °C lässt sich die Leitfähigkeit steigern.

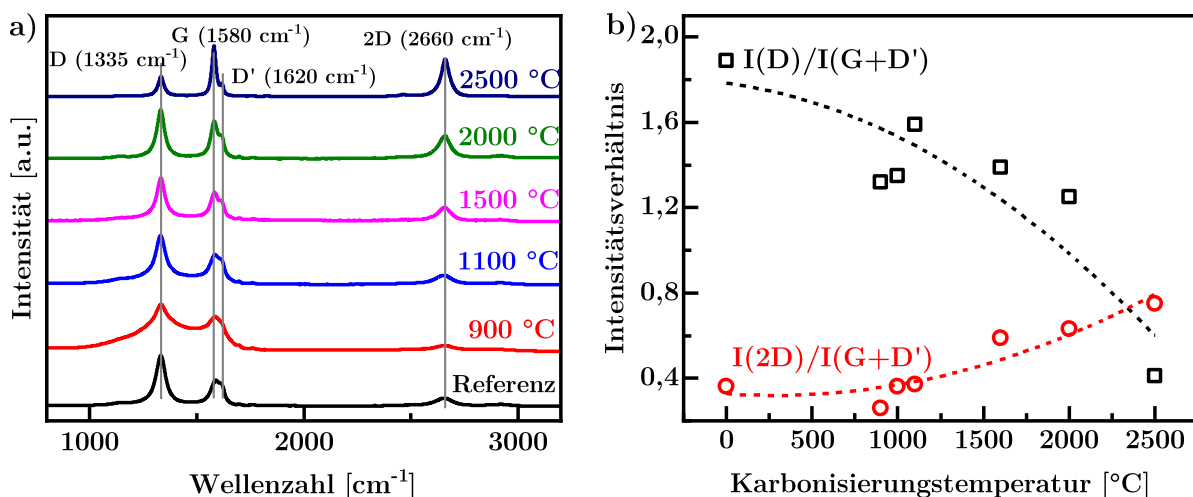
**Tabelle 4.1** | Werte des flächenspezifischen Widerstandes ASR sowie des Anpressdrucks CP bei einer Kompression von 10 % und 20 %.

Temperatur [°C]	ASR <sub>10 %</sub> [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	ASR <sub>20 %</sub> [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]	CP <sub>10 %</sub> [N cm <sup>2</sup> ]	CP <sub>20 %</sub> [N cm <sup>2</sup> ]
900	$0,202 \pm 0,005$	$0,199 \pm 0,004$	$7,755 \pm 0,98$	$11,224 \pm 0,14$
1100	$0,186 \pm 0,004$	$0,171 \pm 0,004$	$9,472 \pm 0,86$	$12,057 \pm 0,34$
1500	$0,198 \pm 0,005$	$0,184 \pm 0,004$	$8,367 \pm 0,61$	$10,255 \pm 0,53$
2000	$0,204 \pm 0,005$	$0,184 \pm 0,004$	$8,112 \pm 0,43$	$9,031 \pm 0,68$
2500	$0,171 \pm 0,004$	$0,155 \pm 0,003$	$9,03 \pm 0,39$	$12,602 \pm 0,21$

Der Einfluss der Temperatur auf die mechanische Stabilität wurde über die Messung des Anpressdrucks bei Kompressionen von 2 bis 20 % überprüft (Abbildung 4.2b). Dabei wird deutlich, dass die Proben V900, V1100 und V1500 im Bereich von 2 bis 7 % ähnliche Werte des Anpressdrucks annehmen und sich erst bei höheren Kompressionen deutlich voneinander unterscheiden. Wiederrum unterscheiden sich V2000 und V2500 im unteren Kompressionsbereich bis zu einer Kompression von etwa 9 % kaum voneinander. Insgesamt liegen jedoch alle Proben bis zu einer Kompression von 9 % in einem ähnlichen Wertebereich, so dass aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Streuung selbst hier keine deutliche Unterscheidung zwischen den einzelnen Proben möglich ist. Demnach macht sich die jeweiligen Behandlungstemperaturen in Bezug auf die Stabilität der Vliese bei geringen Kompressionen nicht wesentlich bemerkbar. Bei einer Kompression von 20 % zeigt auch hier das V2500 den höchstmöglichen Anpressdruck von  $12,602 \pm 0,21 \text{ N cm}^2$ . Außerdem unterscheidet sich V2500 deutlich von den anderen Proben, da die eingebrachten Faservernetzungen im Vlies nicht brechen, was durch das Ausbleiben einer plötzlichen Abnahme des Anpressdrucks deutlich wird. Bei allen anderen Proben lässt sich diese entsprechende Abnahme des Anpressdrucks im Bereich von 8 bis 12 % feststellen. Mit zunehmenden Graphitisierungsgrad der PAN-basierten Vernetzungen, nimmt die mechanische Stabilität ab. Aus diesem Grund generiert Probe V2500 zunächst einen geringen Anpressdruck. Allerdings stellt diese Eigenschaft insgesamt einen Vorteil dar, da das Material bei höheren Kompressionen flexibler und somit weniger spröde ist und es dadurch nicht zu einem Bruch der Faservernetzungen kommt. So können mit Probe V2500 bei einer gängigen Kompression von 20 % wesentlich höhere Anpressdrücke realisiert werden. Dies deutet darauf hin, dass ein Großteil der Vernetzungen intakt geblieben ist. Analog zu den Widerstandsmessungen, hat auch hier V1100 nach V2500 die besten Eigenschaften. Der Grund für die gute Leitfähigkeit und den höheren Anpressdruck relativ zu den Vliesen V900, V1100, V1500 und V2000 könnte allerdings ebenso auf die Streuung der Imprägnierung selbst zurückzuführen sein. Während der Imprägnierung wird nicht immer exakt dieselbe Menge an Polymerlösung in das Vlies aufgenommen, was bei einzelnen Proben dadurch zu einem höheren bzw. geringeren Vernetzungsgrad führt und somit Proben entsprechend eine höhere bzw. geringere Steifigkeit besitzen. Dies führt dann wiederrum zu einem höheren bzw. niedrigeren Anpressdruck und einem

niedrigeren bzw. höheren elektrischen Widerstand. Dies könnte eine Ursache für die unterschiedlichen Werte der Vliese V900, V1100, V1500 und V2000 sein.

Mit Hilfe der Raman-spektroskopie kann der Graphitisierungsgrad sowie der Grad der Defekte in der graphitischen Struktur untersucht werden. Dies kann Aufschluss über die elektrische Leitfähigkeit des Materials sowie die elektrochemischen Eigenschaften der Vliesoberfläche geben. Zu den wichtigsten Merkmalen des Ramanspektrums eines graphitbasierten Materials gehört zum einen die G-Bande bei etwa  $1580\text{ cm}^{-1}$ , welche der Streckschwingung der C=C-Bindungen zuzuordnen ist. Zum anderen ist im Spektrum die D-Bande um  $1335\text{ cm}^{-1}$  zu finden, welche aufgrund eines gestörten graphitischen Gitters, wie z.B. durch Kanten oder Versetzungen hervorgerufen wird.<sup>[76-78]</sup> Je größer der fehlgeordnete Anteil in der Struktur, desto breiter erscheinen die Banden im Spektrum. Das Intensitätsverhältnis der D- und G-Bande kann einen wichtigen Aufschluss über das Maß an Unordnung in der Struktur geben. Dabei weist ein großes D/G-Verhältnis auf eine große Anzahl an Defekten hin. Die Raman-spektren der Vliese der fünf Karbonisierungsstufen sowie die dazugehörigen D/G-Verhältnisse sind in Abbildung 4.2 dargestellt.



**Abbildung 4.3** | a) Raman-spektren der verschiedenen Karbonisierungsstufen der imprägnierten Vliese mit PAN, b) D/G-Verhältnisse entsprechend zu den Raman-spektren in a).

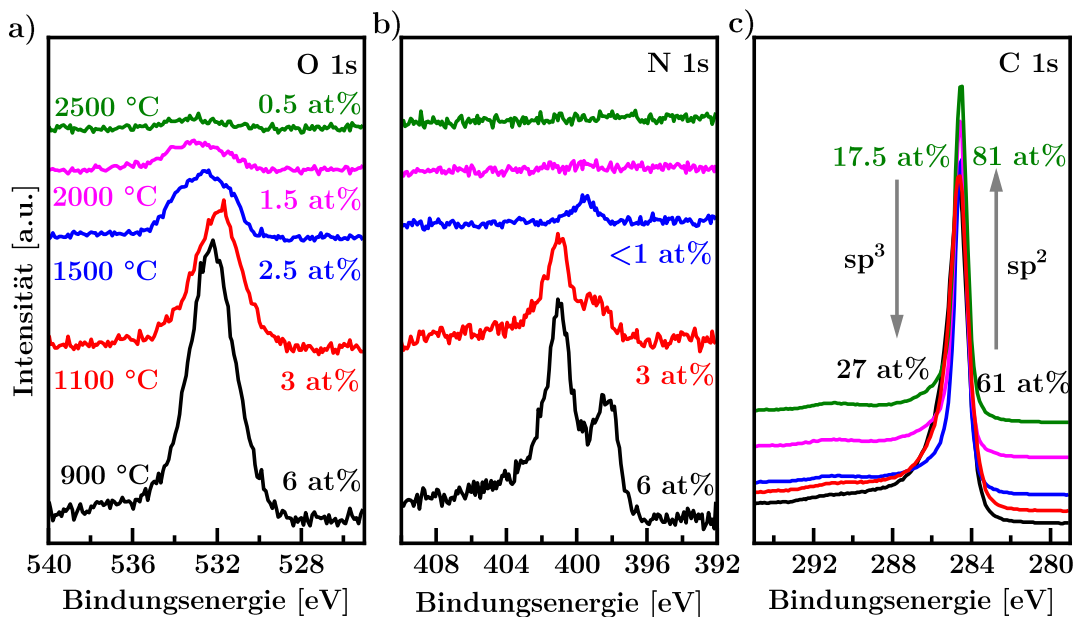
Im Bereich von  $1200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$  sind für alle Proben stark ausgeprägte Banden zu erkennen, die der D-Bande bei  $1335\text{ cm}^{-1}$  und der G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$ , sowie der D'-Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  entsprechen.<sup>[79]</sup> Im höheren Wellenzahlenbereich bei  $2660\text{ cm}^{-1}$  ist eine 2D-Bande zu erkennen, die sensitiv für die Schichtstruktur einzelner Graphenlagen ist.<sup>[79]</sup> Diese ist bei niedrigen

Temperaturen nur sehr schwach ausgeprägt und nimmt mit steigender Temperatur deutlich zu. Sie erreicht ihr Maximum bei einer Karbonisierungstemperatur von 2500 °C. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der D-Bande ab und umgekehrt die Intensität der G-Bande zu. Auch die Halbwertsbreite der Banden nimmt mit steigender Temperatur ab. Daraus lässt sich ableiten, dass durch die Temperaturerhöhung der Anteil an graphitischen und geordnetem Kohlenstoff zunimmt und somit die Intensität der D-Bande abnimmt. Analog dazu steigt die Intensität der 2D-Bande und somit auch die graphitische Ordnung in c-Richtung. Die Auftragung der D/G-Intensitätsverhältnisse zeigt bei steigender Temperatur eine Abnahme dieses Verhältnisses und damit auch eine Abnahme an Defekten und eine größere Ausdehnung der graphitischen Struktur.

Die chemische Zusammensetzung der Faseroberfläche wurde mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (Abbildung 4.4). Das O 1s Detailspektrum beinhaltet drei verschiedene Sauerstoffgruppen: O=C (Carbonylgruppe) bei ~531,6 eV, O-C (Hydroxylgruppen) bei ~532,8 eV und O=C-OH (Carboxylgruppen) bei einer Bindungsenergie von 533,9 eV.<sup>[80]</sup> Im O 1s Spektrum ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Sauerstoffgehalt von 6 at% auf 0,5 at% stark abnimmt. Auch das N 1s-Detailspektrum zeigt mit steigender Temperatur eine Abnahme an Stickstoff von 6 at% bis zu einer nicht mehr nachweisbaren Konzentration. Dabei handelt es sich um graphitische C<sub>3</sub>N-Gruppen bei einer Bindungsenergie von ~431 eV, sowie pyridinischer Stickstoff bei ~398,7 eV.<sup>[55,81-85]</sup> Die hohe Stickstoffkonzentration bei 900 °C zeigt, dass hier die Karbonisierung noch nicht vollständig abgeschlossen ist und somit noch Stickstoffatome des PANs in der Struktur verbleiben. Ab einer Temperatur von 1100 °C wird das PAN-basierte Vlies vollständig karbonisiert.<sup>[86]</sup> Jedoch wurde immer noch eine Konzentration von 3 at% Stickstoff festgestellt. Dies könnte auf die Reaktion der stickstoffhaltigen Zersetzungsprodukte des PANs zurückzuführen sein.<sup>[63]</sup> Durch die Erhöhung der Temperatur werden Fremdatome aus der Struktur ausgetragen, was in einem höheren Kohlenstoffanteil resultiert. Dabei verschiebt sich



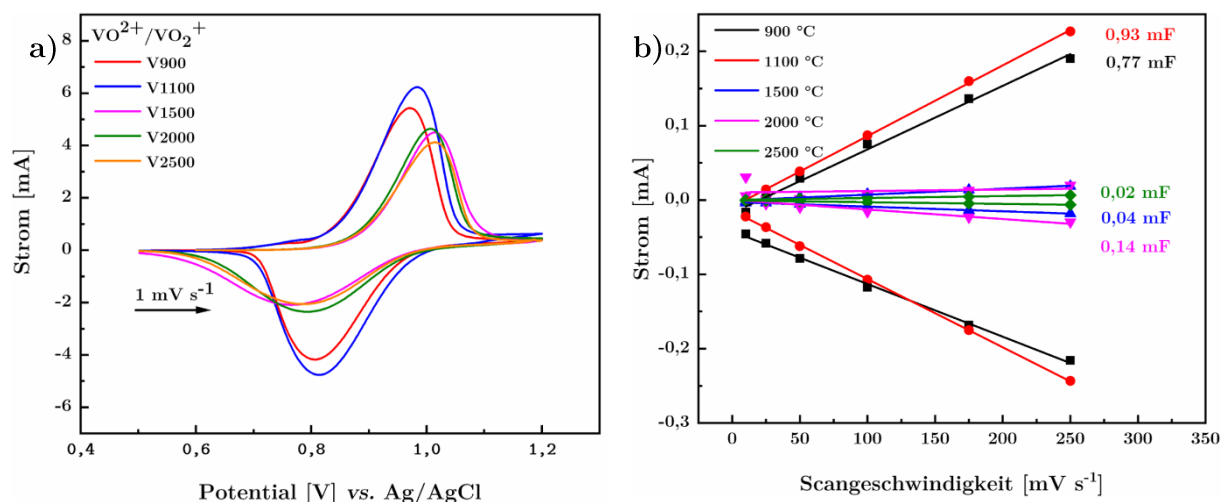
der  $sp^2$ -Bindungsanteil von 61 at% auf 81 at%, da ab einer Temperatur von 2200 °C die Graphitisierung einsetzt.<sup>[38,75]</sup>



**Abbildung 4.4** | XPS-Messungen der imprägnierten Proben bei verschiedenen Karbonisierungstemperaturen. a) zeigt das O 1s Detailspektrum, b) N 1s und c) C 1s.

#### 4.1.2 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrochemischen Aktivität der behandelten Vliesproben in Abhängigkeit von der Karbonisierungstemperatur wurden zykovoltammetrische Messungen in einer Dreielektrodenmesszelle durchgeführt. Dabei wurden die Reaktionen der positiven Halbzelle untersucht. Zur Bestimmung der Aktivität wurden die Peakseparationspotentiale  $\Delta E_p$ , die maximalen Peakströme, sowie die Onsetpotentiale ermittelt und in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die Zykovoltammogramme der einzelnen Vliese in Abbildung 4.5a zeigen, dass die Karbonisierungstemperatur einen starken Einfluss auf die elektrochemische Aktivität hat und sich somit deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Proben feststellen lassen. Die maximalen Peakströme der Zykovoltammogramme der positiven Halbzellenreaktion nehmen mit zunehmender Temperatur deutlich ab.



**Abbildung 4.5** | a) Zyklovoltammogramm mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle der imprägnierten Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen karbonisiert wurden, b) Messung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität, graphische Auftragung der Ströme bei einem Potential von  $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  für jede Scangeschwindigkeit.

Für V1100 ( $6,2 \text{ mA}$ ) und V900 ( $5,4 \text{ mA}$ ) liegen die Peakstromintensitäten der  $\text{VO}_2^+$ -Oxidation deutlich über denen von V1500 ( $4,5 \text{ mA}$ ), V2000 ( $4,6 \text{ mA}$ ) und V2500 mit dem geringsten Wert von  $4,1 \text{ mA}$ . Für die Reduktion von  $\text{VO}_2^+$  zeigt sich dasselbe Verhalten, was aus den Werten in Tabelle 4.2 entnommen werden kann.

**Tabelle 4.2** | Onsetpotentiale  $E_{\text{on}}$ , Peakströme  $I_{\text{peak}}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der imprägnierten Vliese mit PAN.

Temperatur [°C]	$I_{\text{Peak}}$ Ox   Red [mA]	$E_{\text{On}}$ Ox   Red [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
900	5,42   -4,77	842,2   932,57	164,56
1100	6,22   -4,76	846,46   942,48	170,71
1500	4,49   -2,08	903,93   886,8	247,65
2000	4,64   -2,35	896,37   902,41	213,8
2500	4,12   -2,05	900,17   896,74	229,3

Mit Hilfe der Erkenntnisse der Raman- und XPS-Untersuchung in Kapitel 4.1.1 lässt sich das elektrochemische Verhalten sehr gut erklären. Da mit steigender Behandlungstemperatur der Anteil an Kantenpositionen an der Faseroberfläche deutlich abnimmt, führt dies zu einer geringeren elektrochemischen Aktivität.<sup>[87]</sup> Dies lässt sich anhand der Onsetpotentiale erkennen, da diese sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Potentialen verschieben. Auch die Peakseparationspotentiale nehmen mit steigender Temperatur, von  $264,6 \text{ mV}$  für V900 bis zu  $229,3 \text{ mV}$  für V2500, zu. Da Probe V1100 das höchste D/G-Verhältnis zeigte und somit den

höchsten Anteil an Kantenpositionen besitzt, spiegelt sich dies unmittelbar in der elektrochemischen Aktivität wieder, da der Anteil an Defekten mit der katalytischen Aktivität korreliert.<sup>[64]</sup> V900 zeigt ebenfalls eine deutlich höhere Aktivität gegenüber V1500, V2000 und V2500, obwohl das D/G-Verhältnis von V900 vergleichbar mit V1500 ist. Dies könnte auf das Vorhandensein von Stickstoffgruppen an der Faseroberfläche zurückzuführen sein, was bei einer Temperatur von 1500 °C nicht mehr der Fall ist. Stickstoffdotierte Fasern wirken als elektrochemisch aktive Zentren und können die  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Reaktion katalysieren.<sup>[61]</sup>

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass V1100 aufgrund des größten Anteils an Defektstellen und infolge der stickstoffdotierten Fasern durch die Karbonisierung von PAN die vielversprechendste elektrokatalytische Aktivität besitzt. V900 zeigt ähnliche Resultate, ist aber wegen des geringeren D/G-Verhältnisses in Hinblick auf das Stromintensitätsmaximum schlechter als V1100. Im Vergleich dazu sind V1500, V2000 und V2500 deutlich kinetisch gehemmt gegenüber der  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Reaktion, was sich durch eine Verschiebung des Onset zu höheren Potentialen sowie durch eine erhöhte Peakseparation äußerte.

#### 4.1.3 Kapitelzusammenfassung

In Abschnitt 4.1 wurde der Einfluss der Karbonisierungstemperatur der mit PAN imprägnierten Vlieselektroden untersucht. Da erst ab einer Temperatur von ca. 2200 °C die Graphitisierung von Kohlenstoffmaterialien beginnt, konnte bei einer Behandlungstemperatur von 1100 °C bis 2000 °C der Proben keinen Unterschied hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit und der mechanischen Stabilität festgestellt werden. Lediglich V900 zeigt eine deutlich geringere Leitfähigkeit, weshalb die imprägnierten Vliese über einer Temperatur von 900 °C karbonisiert werden sollten. Die Strukturänderung des Kohlenstoffgerüsts aufgrund der Graphitisierung macht sich oberhalb von 2500 °C durch eine erhöhte Leitfähigkeit bemerkbar. Die Belastbarkeit nimmt mit steigendem Graphitisierungsgrad ab, was sich jedoch als Vorteil herausstellte, da die Faser-Quervernetzungen bei höherer Kompression der Vliese nicht brechen. Alle anderen Proben sind hingegen steifer und spröder und einzelne Verbrückungen beginnen bereits bei 10 - 12 % zu brechen. Die Strukturanalyse der einzelnen Proben ergab, dass mit zunehmender Temperatur das D/G-Intensitätsverhältnis geringer wird und es zu einer Ausdehnung der graphitischen, geordneten Struktur kommt. Gleichermaßen kommt es zu einer Abnahme an Defekten (Kantenpositionen), sowie zu einer Reduzierung an Stickstoffgruppen auf der Faseroberfläche.

Aus diesen Gründen sind die Proben V1500, V2000 und V2500 gegenüber der  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Reaktion deutlich kinetisch gehemmt, was durch kleine Strompeaks und einer Verschiebung der Onsetpotentiale zu höheren Potentialen gezeigt wurde. Da Probe V1100 sowohl elektrochemisch, als auch in Bezug auf den elektrischen Widerstand und der mechanischen Stabilität sehr gute Eigenschaften aufwies, wurde  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  als die am besten geeignete Temperatur zur Karbonisierung der imprägnierten Vliese bestimmt. In den folgenden Kapiteln wurden deshalb alle zu untersuchenden Vlieselektroden bei einer Temperatur von  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  karbonisiert.

## 4.2 Einfluss der Polymerkonzentration auf die Imprägnierung

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Polymermenge in Vlies auf die strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurden fünf verschieden konzentrierte Polyacrylnitril/ Dimethylsulfoxid-Lösungen zur Imprägnierung verwendet. Anschließend wurden die Vliese oxidativ stabilisiert und dann bei einer Temperatur von 1100 °C karbonisiert. Aufgrund der variierenden Konzentrationen und der damit unterschiedlichen Vernetzungsgrade der Fasern, sind Unterschiede in der mechanischen Stabilität der Vliese, sowie dem elektrischen Widerstand durch veränderte Kontaktflächen zu erwarten. Die Überprüfung dieser Eigenschaften wird durch kompressionsabhängige Messungen des Anpressdrucks bzw. des Spannungsabfalls an der Elektrode realisiert. Der Vernetzungsgrad wird mit Hilfe von REM, sowie die Oberflächenchemie der Fasern und der Vernetzungen mit XPS untersucht.

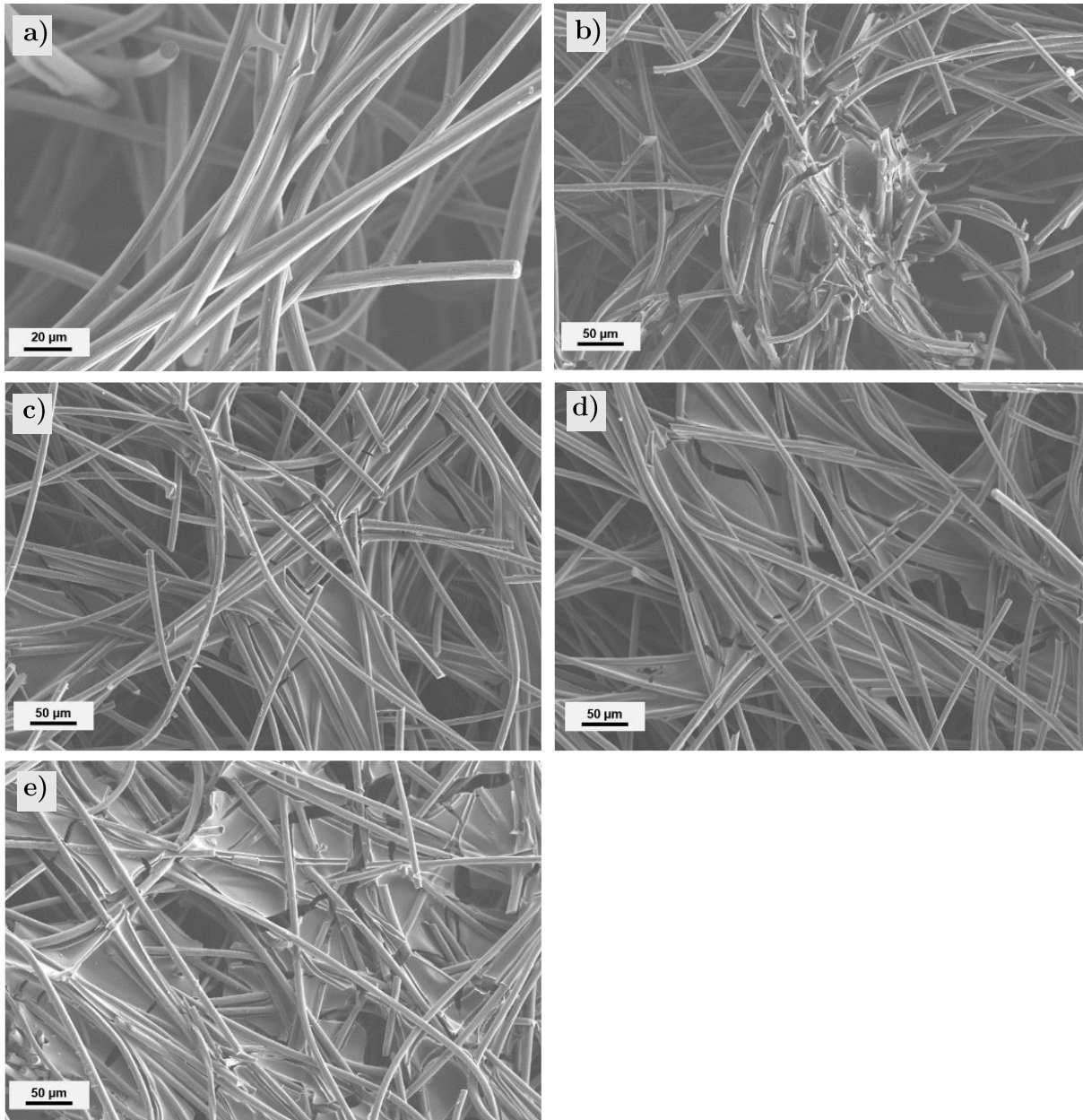
### 4.2.1 Charakterisierung der Eigenschaften

Die Vlieselektroden wurden jeweils mit einer 0,5 - bis 4 Gew.-%-igen PAN/ DMSO-Lösung imprägniert. Das Gewicht der aufgetragenen Polymermenge wurde nach dem Trocknen bei 80 °C und nach der Karbonisierung bei 1100 °C bestimmt. Dadurch konnte der Masseverlust von PAN während der Karbonisierung ermittelt werden. Die Werte sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

**Tabelle 4.3** | PAN-Anteil der getrockneten Vliese nach der Imprägnierung sowie der Anteil des karbonisierten PANs im Vlies. Werte links entsprechen der Masse in mg und Werte rechts der prozentuale Anteil bezogen auf die gesamte Vliesmasse. Die ursprünglichen Vliesmassen sind in Tabelle A.1 angegeben.

Konzentration PAN-Lösung [Gew. %]	PAN-Anteil <sub>80 °C</sub> [mg]   [%] nach Trocknen	Kohlenstoffanteil <sub>1100 °C</sub> [mg]   [%] nach Karbonisierung
0,5	23,9   4,8	9,19   2,08
1	47,13   9,4	17,76   3,98
2	90,23   20,01	37,5   8,3
3	137   30,41	58,4   12,96
4	188,2   42,58	81,06   18,34

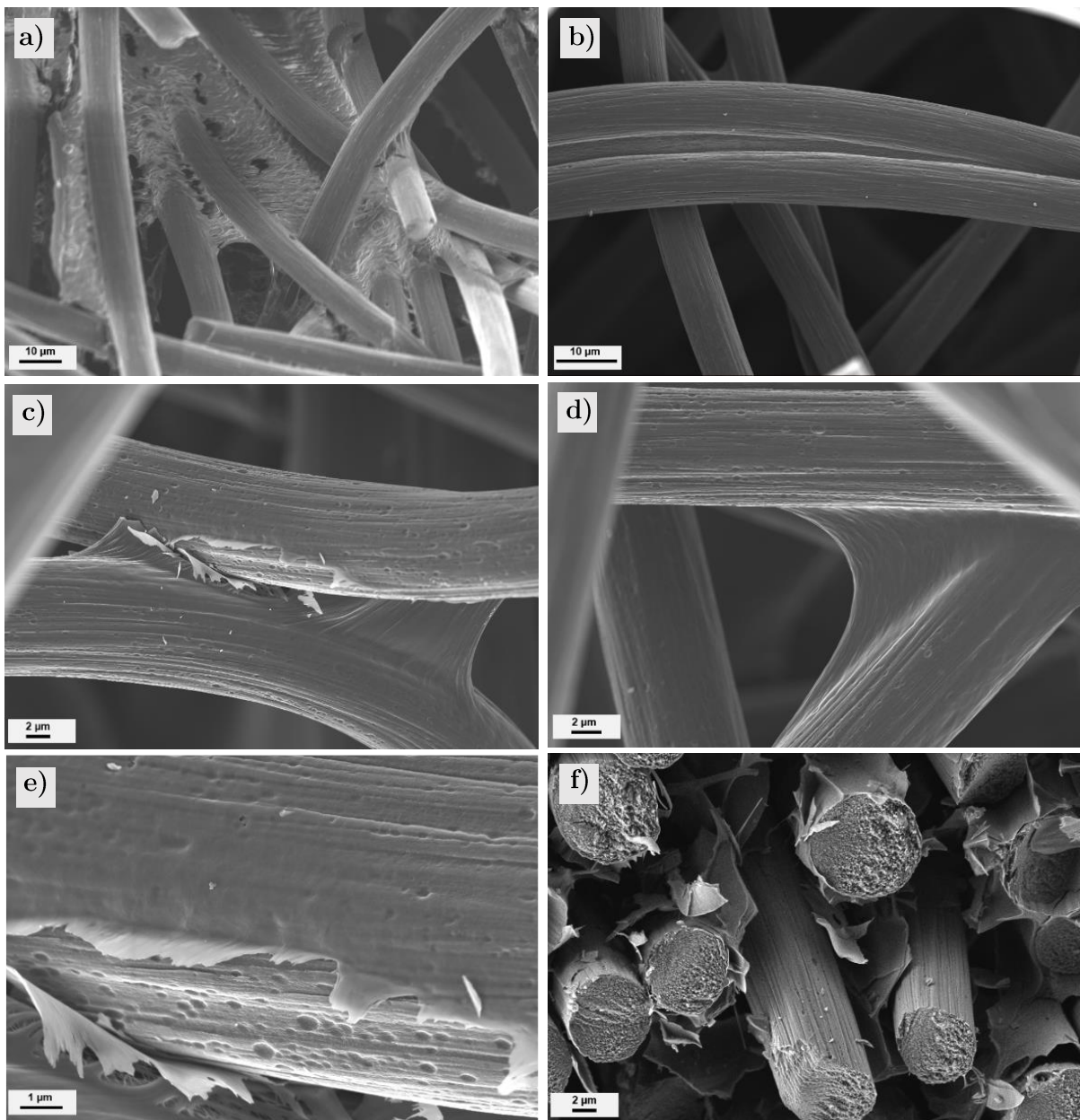
Der Massenanteil an PAN im Vlies nimmt linear mit steigender Konzentration der PAN-Lösung zu. Nach der Karbonisierung verbleiben ca. 43 % des PANs als Kohlenstoff im Vlies zurück. Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit der in der Literatur bestimmten Werte für den Masseverlust von PAN durch die Karbonisierung.<sup>[38]</sup>



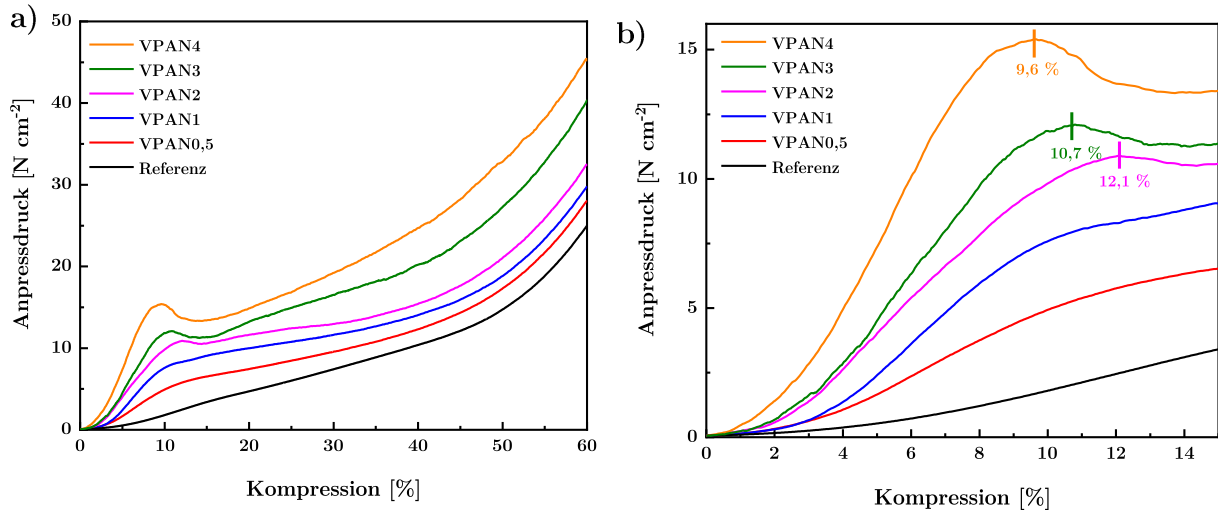
**Abbildung 4.6** | REM-Aufnahmen der imprägnierten Vliese mit unterschiedlichen Konzentrationen: a) 0,5 Gew.%, b) 1 Gew.%, c) 2 Gew.%, d) 3 Gew.% und e) 4 Gew.%.

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.6 zeigen, dass Quervernetzungen zwischen den einzelnen Fasern stattgefunden haben. Je höher der Anteil an PAN im Vlies, desto stärker ist die Vernetzung zwischen den einzelnen Fasern. In Abbildung 4.7a - d ist deutlich zu erkennen, dass die Kontaktfläche der Fasern durch die Imprägnierung vergrößert wurde. Mit zunehmender

Konzentration der Polymerlösung nimmt die Fläche der Vernetzungen somit zu. Ein weiterer Effekt der Imprägnierung ist, dass die einzelnen Fasern von einer hauchdünnen zusätzlichen Kohlenstoffschicht ummantelt werden, was aus Abbildung 4.7e + f ersichtlich wird. Der Einfluss des Vernetzungsgrades auf die mechanische Stabilität und Steifigkeit der Proben wurde durch kompressionsabhängige Messungen des Anpressdrucks untersucht und ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass mit steigendem Vernetzungsgrad bzw. steigendem Polymeranteil im Vlies die mechanische Stabilität deutlich zunimmt. Dabei hat das Vlies VPAN4



**Abbildung 4.7** | a) Vernetzung mehrerer Fasern, b) Verbrückung parallel verlaufender Fasern, c) und d) Vergrößerung der Kontaktfläche am Berührungspunkt zweier Fasern, e) Ummantelung der Fasern durch karbonisiertes PAN und f) Querschnitt der ummantelten Fasern.

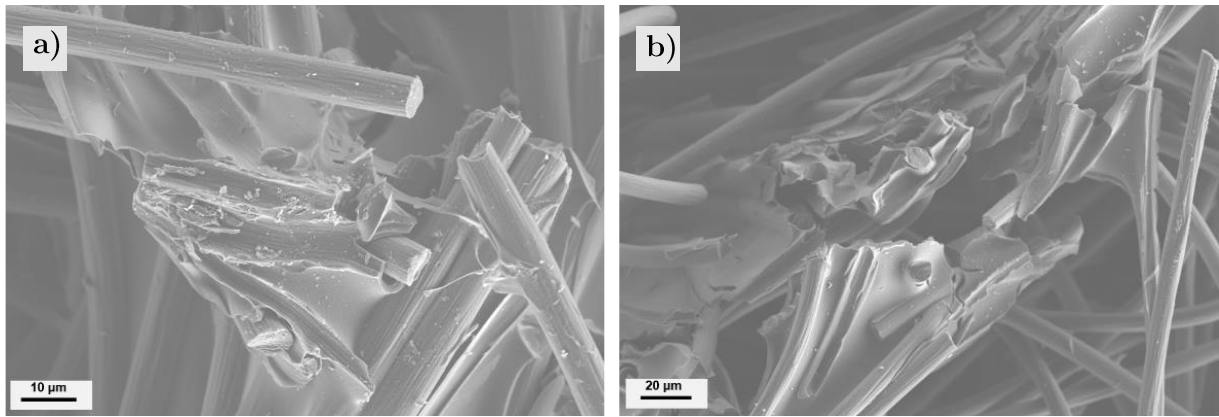


**Abbildung 4.8** | a) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Proben, welche mit unterschiedlich konzentrierter PAN-Lösung imprägniert wurden b) vergrößerter Ausschnitt der Maxima in a) und Bruchpunkte der Vliese.

mit dem höchsten Vernetzungsgrad eine um  $10,57 \text{ N cm}^{-2}$  gesteigerte Stabilität bei einer Kompression von 20 % im Vergleich zur Referenz. Die weiteren Werte des gemessenen Anpressdrucks sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Bei einer Imprägnierung mit einer 2 Gew.-%-igen PAN-Lösung oder höher, ist in Abbildung 4.8b ein Abfall des Anpressdrucks zu beobachten. Dies lässt auf ein Brechen der Vernetzungen von VPAN2 bei einer Kompression von 12,1 %, sowie für Probe VPAN3 bei 10,7 % und für Probe VPAN4 bei einer Kompression von 9,6 % schließen. Mit steigendem Vernetzungsgrad verschiebt sich der Punkt des Zusammenbruchs hin zu geringeren Kompressionen. Allerdings wird davon ausgegangen, dass nur ein Teil der Vernetzungen durch die Kompression brechen, da nach einem kurzen Abfall des Anpressdruckes bei weiterer Kompression dieser wieder zunimmt, so dass die Versteifung der Vliese weitestgehend erhalten bleibt und diese selbst nach dem Bruch einiger Vernetzungen um ein vielfaches stabiler sind als das unbehandelte Vlies. REM-Aufnahmen in Abbildung 4.9 bestätigen die Annahme, dass die Abnahme des Anpressdrucks auf das Brechen der Quervernetzungen zurückzuführen ist.

Da die kommerziell erhältlichen Standardvliese bei einer Kompression von 20 % in einer Vollzelle eingebaut werden, sollte überprüft werden, ob die imprägnierten Vliese trotz des Brechens bei Kompressionen deutlich unter 20 % in die Zelle mit einer Kompression von 20 % eingesetzt werden können oder ob dies sich negativ auf die Zelleistung auswirkt. In diesem Fall müsste für jedes entsprechende Vlies die geeignete Kompression für den Einsatz in der Vollzelle ermittelt





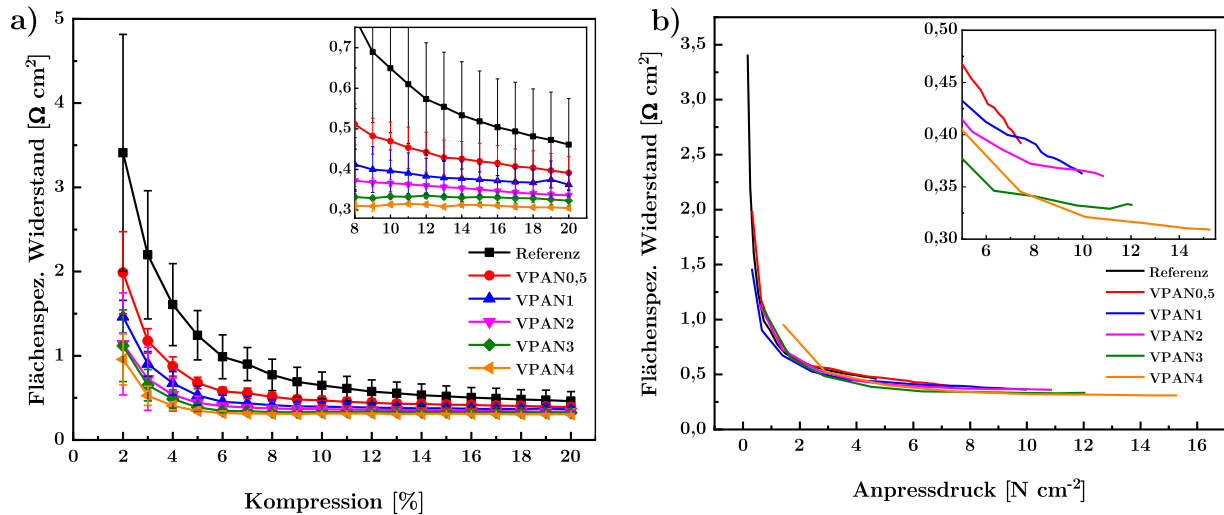
**Abbildung 4.9** | a) und b) REM-Aufnahmen der gebrochenen Vernetzungen der Probe VPAN2 nachdem diese bis zu 20 % komprimiert wurde.

werden. Dabei liegt die Herausforderung darin, trotz einer verminderten Kompression im Vergleich zum Standard, einen höheren Anpressdruck und besseren Kontakt zur BPP und dadurch einen geringeren elektrischen Widerstand zu erzielen.

**Tabelle 4.4** | Werte des Anpressdrucks (CP) bei einer Kompression von 10 % und 20 %.

Vlies	CP <sub>10 %</sub> [N cm <sup>-2</sup> ]	CP <sub>20 %</sub> [N cm <sup>-2</sup> ]
Referenz	1,81 ± 0,24	4,71 ± 0,54
VPAN0,5	4,94 ± 0,03	7,44 ± 0,12
VPAN1	7,59 ± 0,19	9,98 ± 0,03
VPAN2	9,84 ± 0,86	11,63 ± 0,34
VPAN3	11,85 ± 0,75	13,25 ± 0,11
VPAN4	15,28 ± 0,97	15,28 ± 0,31

Der Einfluss der erhöhten Stabilität der imprägnierten Vliese auf den elektrischen Widerstand und somit auf den Kontaktwiderstand zwischen Elektrode und Bipolarplatte ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Da die Imprägnierung keinen Einfluss auf die Dicke der Proben nimmt, zeigen alle Proben annähernd denselben Wert für die Dicke von 4,6 mm. Somit ist für einen Vergleich der Proben untereinander die Angabe des flächenspezifischen Widerstands



**Abbildung 4.10** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks der imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz.

ausreichend. Die ermittelten Werte für den flächenspezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Durch die Imprägnierung konnte eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur Referenz erzielt werden, was sich bereits in Abbildung 4.10a bei VPAN0,5 mit dem geringsten Anteil an Vernetzungen zeigt. Da die Untersuchungen zur Stabilität für VPAN0,5 einen deutlich höheren Anpressdruck im Vergleich zur Referenz zeigte (Abbildung 4.8), war zu erwarten, dass deshalb ein geringerer Kontaktwiderstand die Folge ist. Mit Probe VPAN0,5 konnte deshalb bei einer Kompression von 20 % bereits eine Verbesserung um 15 % erreicht werden. Mit einem höheren Anteil an Vernetzungen im Vlies steigt der Anpressdruck bei gleicher Kompression und der Kontaktwiderstand nimmt weiter ab. Probe VPAN4 zeigt somit den geringsten elektrischen Widerstand aller untersuchten Proben.

Alle Proben unterliegen jedoch einer relativ hohen Standardabweichung, so dass zwischen einzelnen Proben nicht deutlich unterschieden werden kann. Dieser große Fehler resultiert zum einen aus der sehr großen Streuung der unbehandelten Vliese selbst, bedingt durch das lose Fasergewebe. Auch die Imprägnierung ist zusätzlich noch mit einem systematischen Fehler behaftet, so dass unterschiedliche Mengen an Polymer im Vlies verbleiben und dies entsprechend

zu einer niedrigeren bzw. höheren Vernetzung führen kann, weshalb nicht exakt zwischen Proben mit geringen Konzentrationsunterschieden der PAN-Lösung unterschieden werden kann. Der gemessene Widerstand ergibt sich aus den Kontaktwiderständen zwischen Kupferstempel und Faser und dem internen Widerstand des Vliesmaterials. Um herauszufinden, ob die Verbesserung des elektrischen Widerstandes sich nur auf die Verringerung des Kontaktwiderstandes zurückführen lässt, oder ob auch die zusätzlichen Leitungspfade im Vlies aufgrund der Vernetzung zu einer Verbesserung des internen Widerstandes des Vlieses selbst führt, müssen die Widerstände der einzelnen Proben bei einem definierten Anpressdruck betrachtet werden, um so den Einfluss des Kontaktwiderstandes an der Vliesoberfläche vernachlässigen zu können.

**Tabelle 4.5** | Werte des flächenspezifischen Widerstandes (ASR) bei einer Kompression von 20 % und einem Anpressdruck von 7 N cm<sup>-2</sup>.

Vlies	ASR <sub>CR 20 %</sub> [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	ASR <sub>CP 7 N cm<sup>-2</sup></sub> [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]
Referenz	0,46 ± 0,11	0,46 ± 0,11 (5 N cm <sup>-2</sup> )
VPAN0,5	0,39 ± 0,04	0,4 ± 0,04
VPAN1	0,36 ± 0,02	0,39 ± 0,05
VPAN2	0,33 ± 0,007	0,38 ± 0,02
VPAN3	0,32 ± 0,01	0,34 ± 0,02
VPAN4	0,3 ± 0,04	0,34 ± 0,02

Die Auftragung des flächenspezifischen Widerstandes in Abhängigkeit des Anpressdrucks ist in Abbildung 4.10b dargestellt. Im vergrößerten Ausschnitt ist zu erkennen, dass die Kurven sich unterscheiden, wodurch sich die Reduktion des Widerstandes nicht nur auf den Kontaktwiderstand zurückführen lässt. Somit wurde der interne Widerstand des Vliesmaterials selbst verbessert. Aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Stabilität der Proben untereinander sind diese bei einem definierten Anpressdruck unterschiedlich komprimiert und zeigen somit unterschiedliche Probendicken. Demnach könnte eine geringere Dicke mit einem geringeren Widerstand einhergehen. Allerdings muss im Fall der Vliesmaterialien die komprimierte Probendicke für einen direkten Vergleich unterschiedlich behandelten Proben nicht berücksichtigt werden, da die Leitfähigkeit bei sehr porösen Materialien nicht durch das Volumen, sondern hauptsächlich durch die Tortuosität  $\tau$  bestimmt wird. Die Tortuosität gibt

den Grad der Gewundenheit der Transportwege in den Poren poröser Materialien an. <sup>[88]</sup> Sie ist durch folgende Gleichung geben:

$$\tau = \left(\frac{l_{eff}}{l}\right)^2 \quad (9)$$

Dabei gibt  $l_{eff}$  die effektive Länge des Transportweges durch eine poröse Schicht an und  $l$  ist die Dicke der Schicht. Da die Vlieselektroden höchporöse Materialien sind, weil sie eine Porosität von 95 % besitzen, hängt die Leitfähigkeit selbst nur von den Kohlenstofffasern ab. Das Porenvolumen, das aus Luft besteht, trägt somit selbstverständlich nicht zur Leitfähigkeit bei. Durch die ansteigende Kompression wird demnach zunächst das Volumen der Poren verkleinert, der absolute Volumenanteil des Kohlenstoffs selbst ändert sich dabei nicht und somit der Weg der Elektronen entlang der Fasern ebenfalls nicht. Die Leitfähigkeit von Fasermaterialien wird demnach größtenteils nur durch die Tortuosität bestimmt.<sup>[89]</sup> Einen Zusammenhang zwischen der Tortuosität und der elektrischen Leitfähigkeit lässt sich mit Hilfe der Bruggeman-Gleichung beschreiben.<sup>[90,91,92]</sup> Gleichung 10 zeigt die allgemeine Form:

$$\tau = \gamma \varepsilon^{1-\alpha} \quad (10)$$

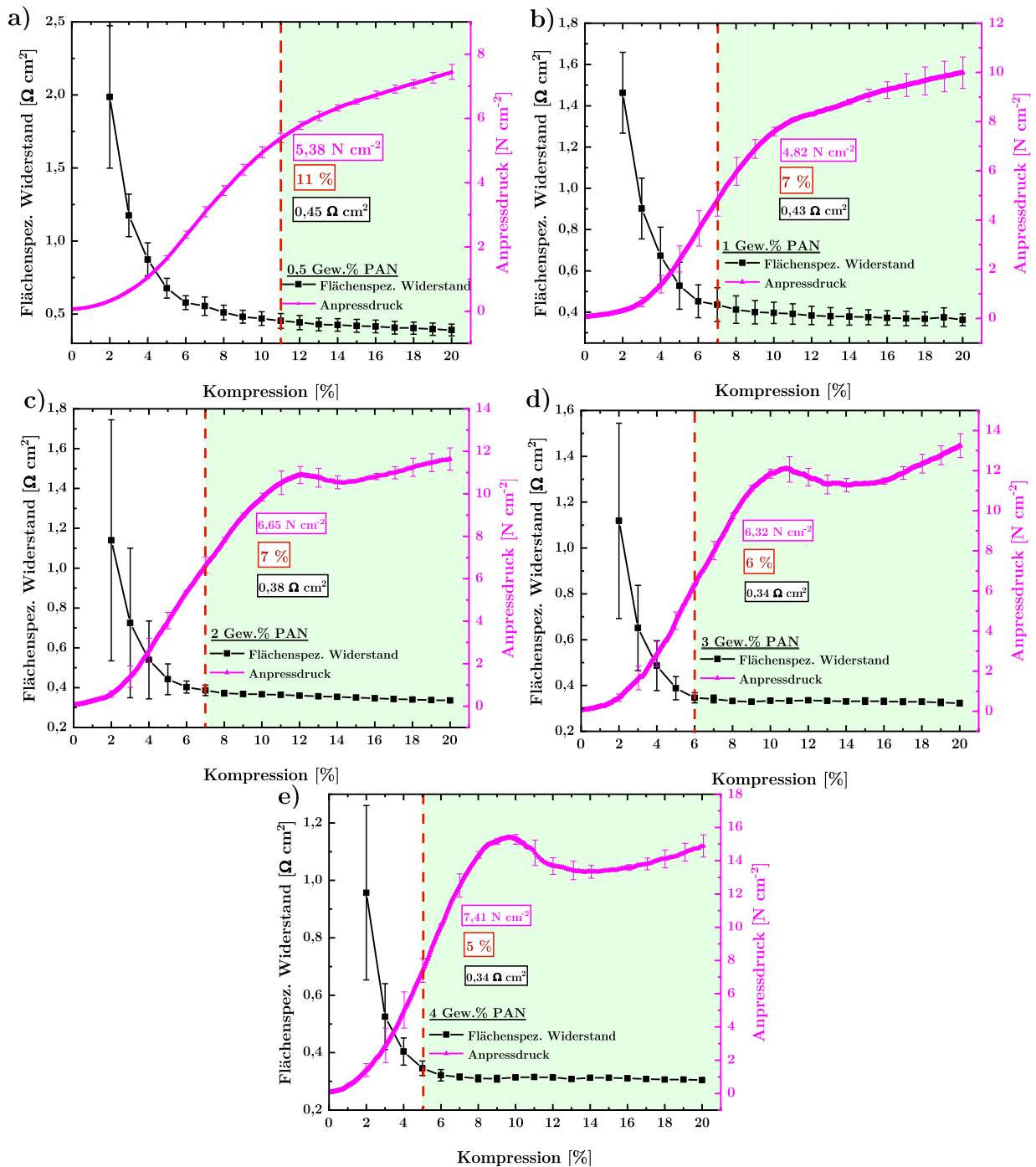
Dabei ist  $\varepsilon$  die Porosität,  $\gamma$  und  $\alpha$  sind Konstanten, die von der Morphologie und der Porengrößenverteilung abhängen. Zur Berechnung der Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Tortuosität kann Gleichung 11 angewendet werden:<sup>[91,92]</sup>

$$k_{eff} = \frac{k\varepsilon}{\tau} \quad (11)$$

Dabei ist  $k$  die intrinsische Leitfähigkeit des Systems. Jervis *et al.* konnte bereits mit Hilfe von röntgentomographischen Aufnahmen komprimierter Vlieselektroden zeigen, dass erst ab einer Kompression von etwa 90 % einer 4,6 mm dicken Vlieselektrode die Tortuosität abnimmt.<sup>[89]</sup> Somit nimmt die Kompression der Elektrode im ausgewählten Kompressionsbereich keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials selbst und kann deshalb vernachlässigt werden. Die geringere Änderung der Probendicke hat demnach keinen Einfluss auf den elektrischen Widerstand ( $R$ ) bei einem definierten Anpressdruck und die Verbesserung von  $R$  lässt sich deshalb ausschließlich auf den erhöhten Vernetzungsgrad zurückführen, da aufgrund der Vernetzungen zusätzliche und kürzere Leitungspfade ermöglicht wurden. Die Verbesserung des Gesamtwiderstandes  $R_{Ges}$  basiert demnach nicht nur auf der Abnahme des Kontaktwiderstandes,

sondern beruht zum Teil auch auf der Verbesserung der Leitfähigkeit des Materials selbst, wobei allerdings dennoch der Kontaktwiderstand den größeren Einfluss auf den Gesamtwiderstand hat.

Aufgrund der Imprägnierung wurde in die Vliesstruktur zusätzliches Material eingebracht. Dadurch wurde das relative Volumen des Kohlenstoffanteils erhöht und somit die Porosität verringert. Damit im Hinblick auf den Elektrolytdurchfluss kann der so entstandene Nachteil der imprägnierten Vliese, aufgrund ihrer erhöhten Stabilität, durch das Einsetzen bei einer geringeren Kompression in der Batterie kompensiert werden. Deshalb sollte eine optimale Kompression für jede Probe gefunden werden, bei der ein erhöhter Anpressdruck, sowie ein geringerer Kontaktwiderstand im Vergleich zum Standardvlies dennoch gegeben ist und dabei der Durchfluss des Elektrolyten durch die Elektrode nicht beeinträchtigt wird. Dazu wurde der Bereich gesucht, bei dem der Anpressdruck und der Widerstand über bzw. unter den Werten des Standards bei 20 % Kompression liegen, was in diesem Fall  $4,71 \text{ N cm}^{-2}$  und  $0,46 \pm 0,11 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  entsprechen. Dieser Bereich wurde in den Graphen in Abbildung 4.11 gekennzeichnet. Es zeigt sich, dass bei allen imprägnierten Vliesen dieser Grenzwert des Standardvlieses bereits bei niedrigeren Kompressionen übertroffen wird. Je höher der Vernetzungsgrad, desto geringer ist der nötige Anpressdruck, um mindestens die Referenzwerte zu erreichen. Die Kompression, die mindestens angewendet werden muss, liegt bei 11 % für Probe VPAN0,5 bis zu nur 5 % für VPAN4. Dadurch kann vermieden werden, dass die Porosität der imprägnierten Vliese deutlich geringer ist als die der Referenz bei 20 %. Des Weiteren konnte anhand der REM-Aufnahmen gezeigt werden, dass hauptsächlich die Vliesoberflächen mit PAN imprägniert wurden und sich weniger im Vliesinneren anlagerte. Da für die Vollzelltests der Elektrolyt durch das Innere der Elektrode gepumpt wird („flow through“), sollte die Vernetzung der Fasern noch einen geringeren Einfluss auf den Elektrolytdurchfluss haben.



**Abbildung 4.11** | Flächenspezifischer Widerstand und Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression; rote Linie zeigt die Kompression die mindestens aufgebracht werden muss, um eine Verbesserung gegenüber der Referenz zu erzielen. a) VPAN0,5 mit einer Mindestkompression von 11 %, b) VPAN1 mit einer Mindestkompression von 7 %, c) VPAN2 mit einer Mindestkompression von 7 %, d) VPAN3 mit einer Mindestkompression von 6 % und e) VPAN4 mit einer Mindestkompression von 5 %.

BET-Messungen der imprägnierten Vliese haben ergeben (Anhang, Tabelle A.1), dass die Oberfläche aller imprägnierten Vliese im Vergleich zur Referenz verringert wurde. Dabei zeigte sich, dass VPAN0,5 die geringste Oberfläche besitzt. Da bei Probe VPAN0,5 kaum Vernetzungen

zu erkennen sind (Abbildung 4.6a, 4.7e), lässt sich die Verringerung der Oberfläche auf die Bedeckung der Fasern mit einer PAN-Schicht und somit der bereits vorhandenen Poren zurückführen. Ab VPAN1, also mit steigendem PAN-Gehalt, steigt die Oberfläche wieder leicht an. Grund dafür sind die Verbrückungen, die mit steigendem PAN-Gehalt vermehrt ausgebildet werden, da diese wieder zu einer Oberflächenvergrößerung führen.

#### 4.2.2 Zusammenfassung Charakterisierung der Eigenschaften

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, dass durch die Imprägnierung die Faser-Faser-Kontaktflächen deutlich erhöht werden können und Vernetzungen zwischen den einzelnen Fasern stattgefunden haben. Die mechanische Stabilität der Elektroden konnte so deutlich verbessert werden, wodurch ein höherer Anpressdruck realisiert und somit auch der Kontaktwiderstand reduziert werden kann. Durch Messungen des Spannungsabfalls bei definierten Anpressdrücken konnte gezeigt werden, dass auch die Vernetzungen der Fasern selbst zu einer erhöhten Leitfähigkeit im Bulk des Materials führte. Der Vernetzungsgrad steigt dabei linear mit der PAN-Konzentration der Imprägnierlösung.

#### 4.2.3 Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften

Mit Hilfe von XPS-Messungen soll nun untersucht werden, inwiefern die Konzentration einen Einfluss auf die atomare Zusammensetzung der Faseroberfläche hat. Wie bereits in Kapitel 4.1 diskutiert, ist neben dem Kohlenstoff und Sauerstoff auch Stickstoff in den Proben enthalten. Das O 1s Spektrum in Abbildung 4.12a beinhaltet drei verschiedene Sauerstoffgruppen: O=C (Carbonylgruppe) bei  $\sim 531,6$  eV, O-C (Hydroxylgruppen) bei  $\sim 532,8$  eV und O=C-OH (Carboxylgruppen) bei einer Bindungsenergie von  $533,9$  eV. Beim Sauerstoffgehalt des Referenzvlieses von 11 at% handelt es sich hauptsächlich um adsorbierten Sauerstoff aus der Umgebung, der sich bei längerer Lagerung an Luft an den Defektstellen anlagert. Bei der Karbonisierung von PAN wird dieser Sauerstoff von der Faseroberfläche abgetragen, was zu Werten von etwa 4 Gew.% führt. Aus dem detaillierten N 1s-Spektrum in Abbildung 4.12 geht hervor, dass mit steigendem PAN-Anteil im Vlies der Stickstoffgehalt auf den Fasern ebenfalls ansteigt. Dabei erhöht sich der Stickstoffanteil von 1 at% für die Referenz auf 3 at% für VPAN4. Hier handelt es sich um graphitische  $C_3N$ -Gruppen mit einer Bindungsenergie von  $\sim 431$  eV sowie pyridinischer Stickstoff mit  $\sim 398,7$  eV. Das Referenzvlies enthält ebenfalls einen geringen Anteil an Stickstoff, da die Fasern ebenfalls aus PAN hergestellt wurden und nach der Karbonisierung

ein Rest an Stickstoffatomen in den Fasern verbleibt. Bei näherer Betrachtung des C 1s-Spektrums in Abbildung 4.12c wird deutlich, dass aufgrund der Karbonisierungstemperatur von 1100 °C, keine Graphitisierung des PAN auftritt und stattdessen ungeordnetes Graphit bildet. Deshalb verschiebt sich der C 1s-Peak analog zur eingebrachten Menge an karbonisierten PAN hin zur  $sp^3$ -Bindungsenergie mit  $\sim 285,2$  eV.

Der Anteil an Stickstoff auf den Fasern lässt sich karbonisiertem PAN zuordnen. Während der Karbonisierung werden Zersetzungsprodukte wie  $NH_3$  frei, die in der Gasphase bei hohen

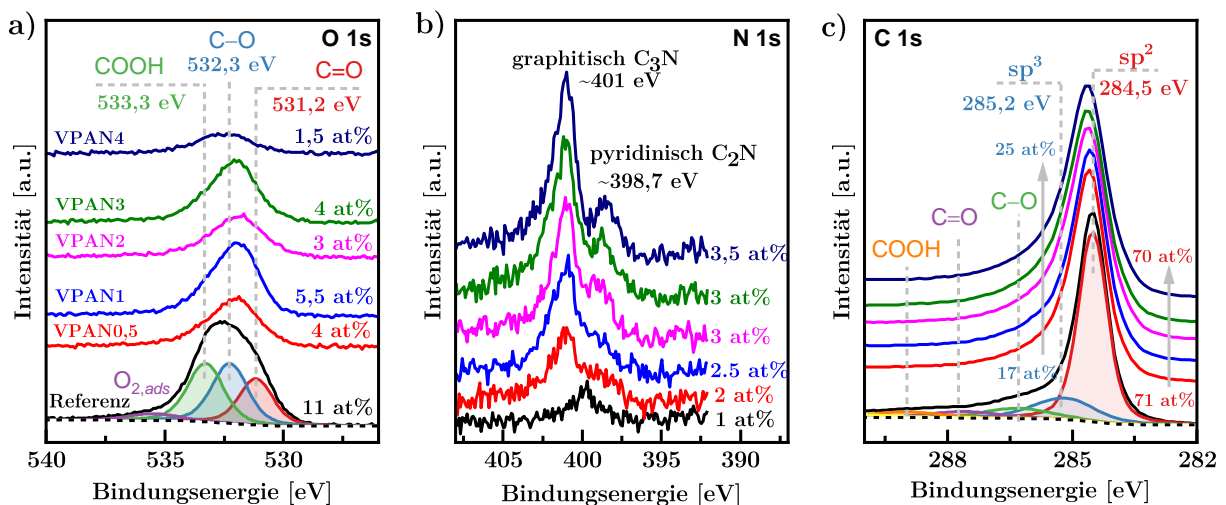


Abbildung 4.12 | XPS-Messungen der imprägnierten Proben.

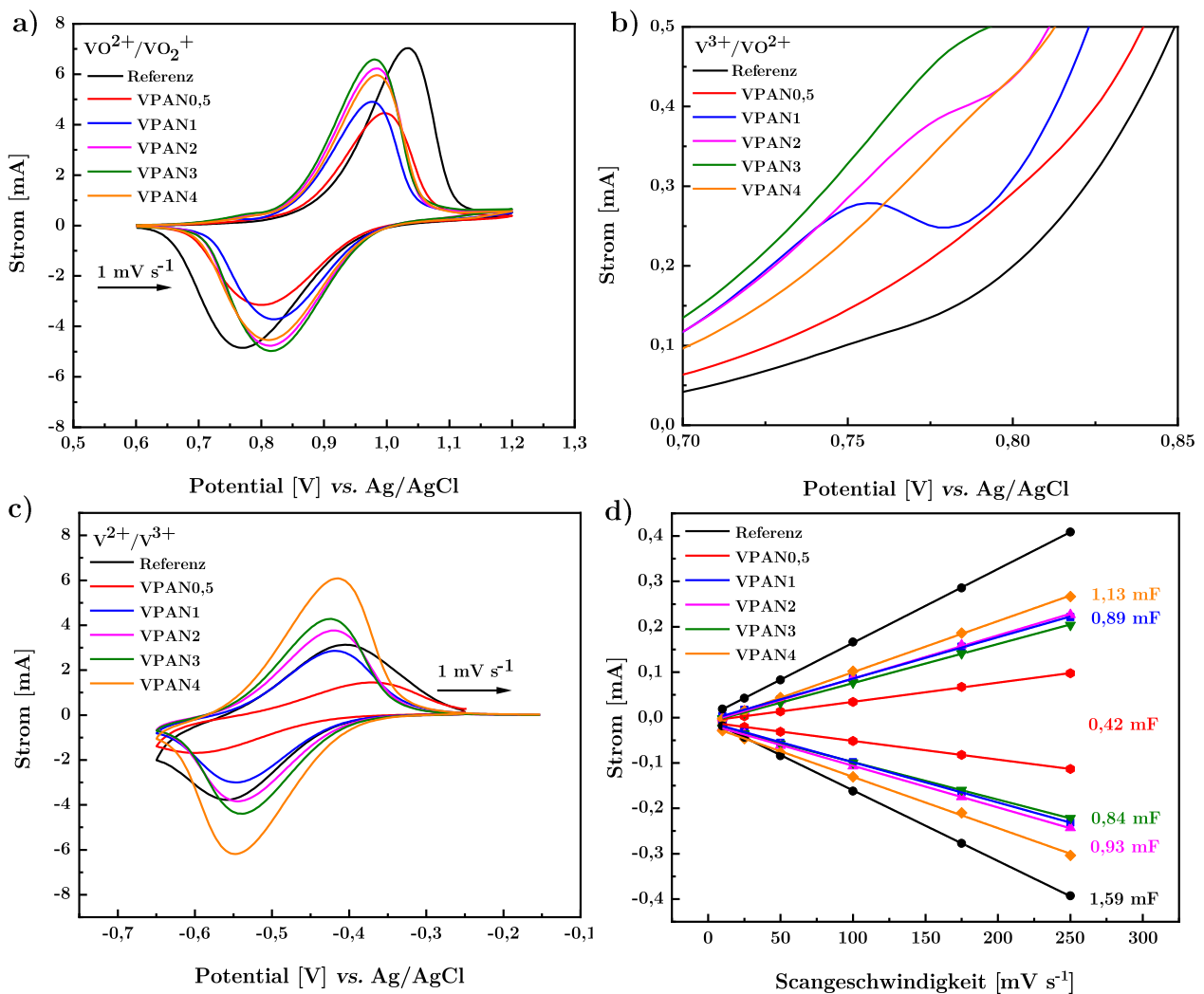
Temperaturen mit der Kohlenstoffoberfläche reagieren und diese dotieren. Yoon *et al.* zeigten bereits, dass auf diese Weise Kohlenstofffasern mit Stickstoff dotiert werden können. Kim *et al.* konnte anhand der Karbonisierung mit Polyacrylnitril zeigen, dass diese in der Gasphase stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte bilden, die zu Stickstoff dotierten Kohlenstofffasern führen.<sup>[63]</sup> Bei höheren Konzentrationen der PAN-Lösung nimmt somit auch der Anteil an Stickstoff auf der Oberfläche weiter zu.

#### 4.2.4 Elektrochemische Untersuchung

Zur Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften wurden Halbzelltests durchgeführt. Dabei wurde mit Hilfe der Zyklovoltammetrie die elektrochemische Aktivität der entsprechenden Proben untersucht. In Abbildung 4.13 sind jeweils die Zyklovoltammogramme der positiven und der negativen Halbzelle dargestellt. Für die positive Halbzelle in Abbildung 4.13a ist deutlich erkennbar, dass bei allen Proben im Vergleich zur Referenz das Onsetpotential zu niedrigeren Potentialen verschoben ist. Ebenfalls wird die Peakseparation  $\Delta E_p$  im Vergleich zur Referenz



verringert. Trotz niedrigerer Onsetpotentiale und Peakseparation, ist die maximale Stromintensität geringer als die der Referenz. Am deutlichsten wird dies für Probe VPAN0,5, die hier im Vergleich zu allen anderen imprägnierten Proben am schlechtesten abschneidet. In Tabelle 4.6 sind die entsprechenden Werte für die Onsetpotentiale und Peakseparation, sowie die der Strommaxima aufgelistet. Mit steigender Konzentration der PAN-Lösung werden diese Eigenschaften deutlich verbessert. Probe VPAN3 zeigt hier den höchsten Peakstrom von 6,6 mA, was allerdings um 0,5 mA geringer ist



**Abbildung 4.13** | Elektrochemische Untersuchung der beiden Halbzellen in einem Dreielektrodenaufbau der mit PAN imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks aus a), c) der negativen Halbzelle und d) Auftragung des Stroms bei einem Potential von  $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

als der Wert für das Standarddvlies. Eine Ursache hierfür könnte eine beobachtete geringere Benetzbarkeit der Proben im Elektrolyt sein, welches mit der Zunahme an oberflächlichen  $\text{sp}^3$

Kohlenstoffanteil zusammenhängen könnte und dadurch eine geringere Oberfläche zur Redoxreaktion genutzt werden kann. Ein weiterer Grund könnte die Abnahme der Oberfläche aufgrund der Imprägnierung sein. Durch die Ummantelung der Fasern werden kleine Faserporen bedeckt. Bestätigt werden konnte diese Annahme mit der Bestimmung der elektrochemischen Doppelschichtkapazitäten, welche in Abbildung 4.12d dargestellt sind. Diese zeigen eine geringere Doppelschichtkapazität im Vergleich zur Referenz und somit eine deutlich geringere Oberfläche. Probe VPAN0,5 zeigt auch hier die geringste Oberfläche, obwohl diese Probe den geringsten Anteil an karbonisiertem PAN besitzt. Zwar führt die Ummantelung der Fasern zu einer Verringerung der Oberfläche, aber dennoch steigt mit der PAN-Konzentration der Anteil an Vernetzungen. Diese Vernetzungen bilden selbst wieder eine Mikrostruktur, wodurch die Gesamtoberfläche erhöht wird. Bei VPAN0,5 tritt ausschließlich nur die Ummantelung der Fasern auf und noch kaum Vernetzungen, weshalb diese Probe die geringste Oberfläche besitzt und somit in Bezug auf die maximale Stromintensität am schlechtesten abschneidet.

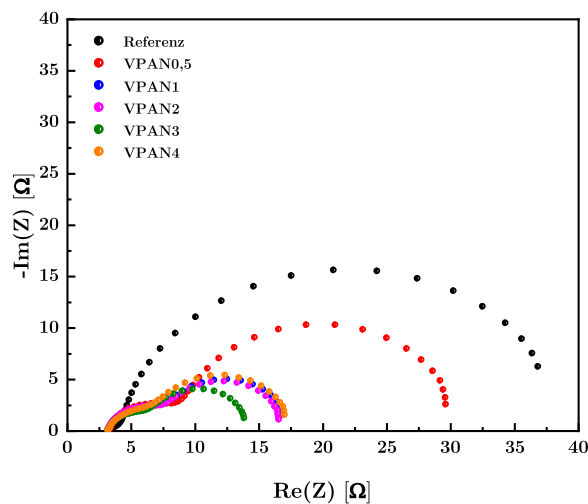
**Tabelle 4.6** | Onsetpotentiale  $E_{on}$ , Peakströme  $I_{peak}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der imprägnierten Vliese mit PAN.

Vlies	$E_{on}$ (Ox   Red) [mV]	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA]	$\Delta E_p$ [mV]
Referenz	890,15   913,8	7,03   -4,85	266,19
VPAN0,5	875   918,24	4,46   -3,15	195,25
VPAN1	868   930,76	4,91   -3,72	158,31
VPAN2	856,22   939,76	6,23   -4,76	170,73
VPAN3	856,41   944,32	6,58   -4,98	164,53
VPAN4	856,22   934,1	5,96   -4,54	170,64

Die geringere Peakseparation der imprägnierten Proben im Vergleich zur unbehandelten Probe resultiert aus den geringeren Kontaktwiderständen und der erhöhten Leitfähigkeit im Vergleich zur Referenz. Bei einem Potential von 0,75 V ist in Abbildung 4.13b ebenfalls ein Peak zu erkennen, welcher der Oxidation von  $V^{3+}$  zu  $VO^{2+}$  zugeordnet werden kann. Wegen der hohen Trägheit dieser Reaktion, wird diese nur bei katalytisch aktivierten Materialien sichtbar.<sup>[93]</sup> Das frühere Ablaufen der  $VO^{2+}$ -Oxidation sowie der  $VO_2^+$ -Reduktion lässt sich auf zusätzliche

Stickstoffatome zurückführen. Durch diese zusätzlichen Reaktionszentren konnte eine höhere katalytische Aktivität gegenüber der Vanadiumspezies erzielt werden. Aufgrund dieser Dotierung wird die Anzahl der elektronischen Zustände erhöht, weshalb der Elektronentransfer hier schneller ablaufen kann.<sup>[87]</sup>

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass der Ladungstransferwiderstand der Proben im Vergleich zur Referenz deutlich abnimmt. Die aufgenommenen Impedanzspektren sind in Abbildung 4.14 gezeigt. Das Ersatzschaltbild (Abbildung 3.1) besteht aus dem Elektrolytwiderstand  $R_E$ , dem Vlieswiderstand  $R_{GF}$  und dem Ladungstransferwiderstand  $R_{CT}$ . Aus den Impedanzspektren erhält man den Ladungstransferwiderstand (Tabelle 4.6), der die Reaktionskinetik an der Elektrodenoberfläche bestimmt. Das unbehandelte Vlies zeigt dabei einen Wert für  $R_{CT}$  von 36,05  $\Omega$ . Werden die Vliese imprägniert, sinken die Widerstände um ein Vielfaches. Dabei kann eine Abnahme um 70,4 % für Probe VPAN3 erzielt werden. Auch hier zeigt Probe VPAN0,5 den höchsten Ladungstransferwiderstand aller imprägnierten, was die Ergebnisse der Zyklovoltammetrie stützt. Aufgrund der Imprägnierung laufen die Redoxreaktionen am Vlies deutlich schneller ab, was durch die geringeren Ladungstransferwiderstände bestätigt werden konnte.



**Abbildung 4.14** | Elektrochemische Impedanzspektroskopie aufgenommen bei einem Potential von 0,9 V vs. Ag/AgCl der imprägnierten Vliese im Vergleich zur Referenz.

**Tabelle 4.7** | Ladungstransferwiderstände  $R_{CT}$  der mit PAN imprägnierten Vliese, welche aus den Fits des Ersatzschaltbildes erhalten wurden.

Vlies	$R_{CT}$ [ $\Omega$ ]
Referenz	36,05
VPAN0,5	27,95
VPAN1	13,63
VPAN2	13,42
VPAN3	10,68
VPAN4	13,93

#### 4.2.5 Kapitelzusammenfassung

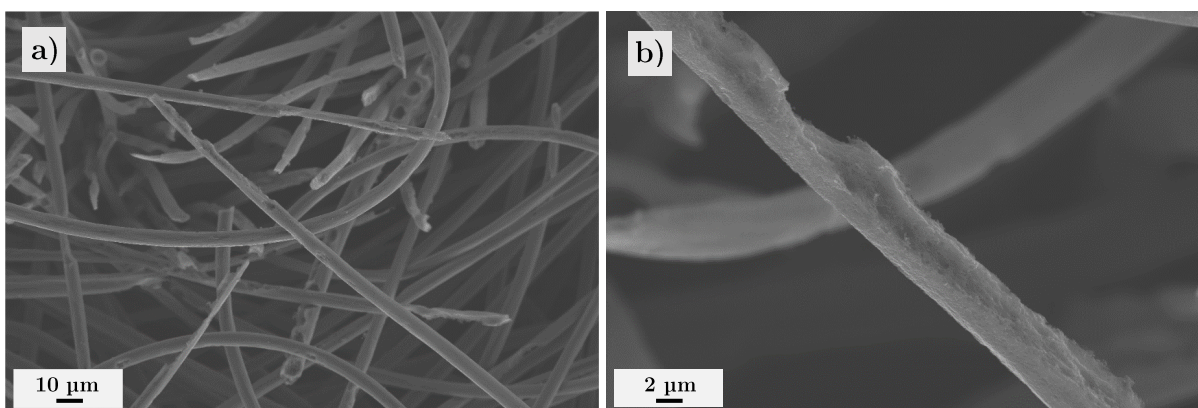
Durch die Imprägnierung konnte die katalytische Aktivität der Vliese erhöht werden, da die Dotierung mit N-Atomen als aktive Zentren für die Vanadium-Redoxpaare fungieren. Dies konnte durch Messungen des Ladungstransferwiderstandes bestätigt werden. Allerdings führt die Imprägnierung aufgrund einer verminderten Gesamtoberfläche zu geringeren Peakströmen im Vergleich zur Referenz. Dies wurde anhand der Bestimmung der Doppelschichtkapazität bestätigt. Die elektrochemische Performance ist ebenfalls stark vom Vernetzungsgrades der Elektrode abhängig. So zeigt das Vlies mit dem geringsten Vernetzungsgrad die schlechtesten elektrochemischen Eigenschaften. Generell konnte jedoch mit jeder untersuchten PAN-Konzentration die katalytische Aktivität und die Peakseparation verbessert werden.

### 4.3 Thermische Aktivierung imprägnierter Vliese

Im voran gegangenen Kapitel konnte eine Verringerung der Strommaxima und der elektrochemischen Aktivität aufgrund einer verringerten Gesamtoberfläche im Vergleich zum Standardvlies beobachtet werden. Aus diesem Grund sollte eine Vergrößerung der Oberfläche der Vliese in Betracht gezogen werden. Eine Möglichkeit diese zu vergrößern ist die thermische Aktivierung, zu der bereits eine Vielzahl an Verfahren in der Literatur bekannt sind.<sup>[55-57,47]</sup> Durch Oxidation an Luft kommt es an den Defektstellen der Basalebene der Fasern zur Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen. Anschließend setzt die Kohlenstoffkorrosion ein, bei welcher die Kohlenstoffatome der Fasern in Form von CO und CO<sub>2</sub> entweichen. Die neu gebildeten Poren sorgen dafür, dass die Oberfläche der Fasern vergrößert wird<sup>[55,56]</sup> und die elektrochemische Aktivität der Vliesmaterialien erheblich gesteigert wird.<sup>[47]</sup> Das am häufigsten verwendete Verfahren ist eine 10 bis 30 stündige Aktivierung an Luft bei einer Temperatur von 400 °C.<sup>[47]</sup> Dieses Verfahren wurde ebenfalls zur Aktivierung der imprägnierten Vliese verwendet und den Einfluss der Aktivierung auf die strukturellen sowie elektrochemischen Eigenschaften untersucht.

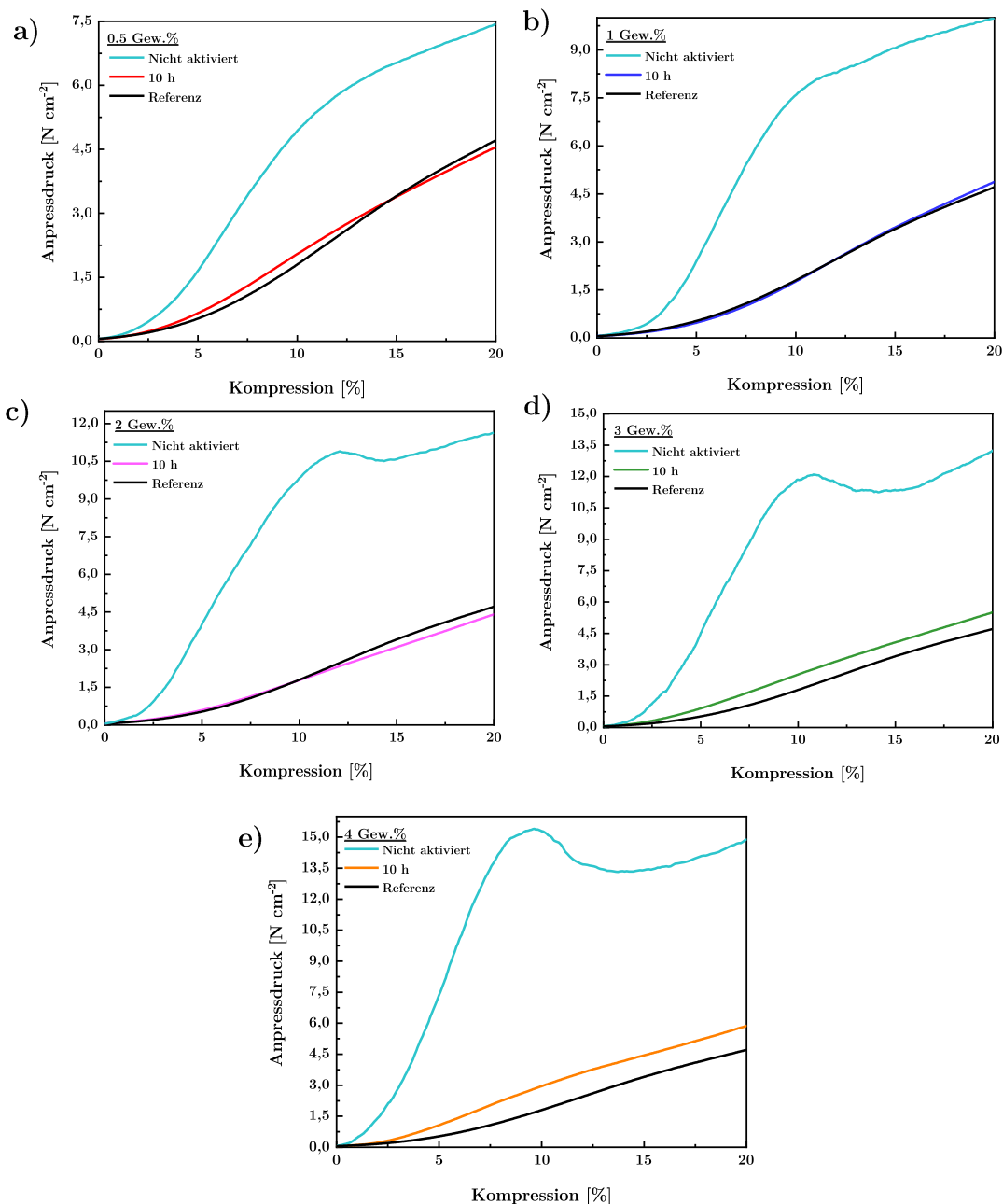
#### 4.3.1 Charakterisierung der Eigenschaften

Die Vliese wurden bei einer Temperatur von 400 °C für 10 h in Luftatmosphäre behandelt. Nach der Aktivierung fiel sofort auf, dass die imprägnierten Vliese viel weicher geworden waren und keinerlei Versteifung mehr zeigten. Daher wurde vermutet, dass durch die Kohlenstoffkorrosion die eingebrachten Vernetzungen zersetzt wurden. REM-Aufnahmen in Abbildung 4.15 bestätigen diese Annahme.



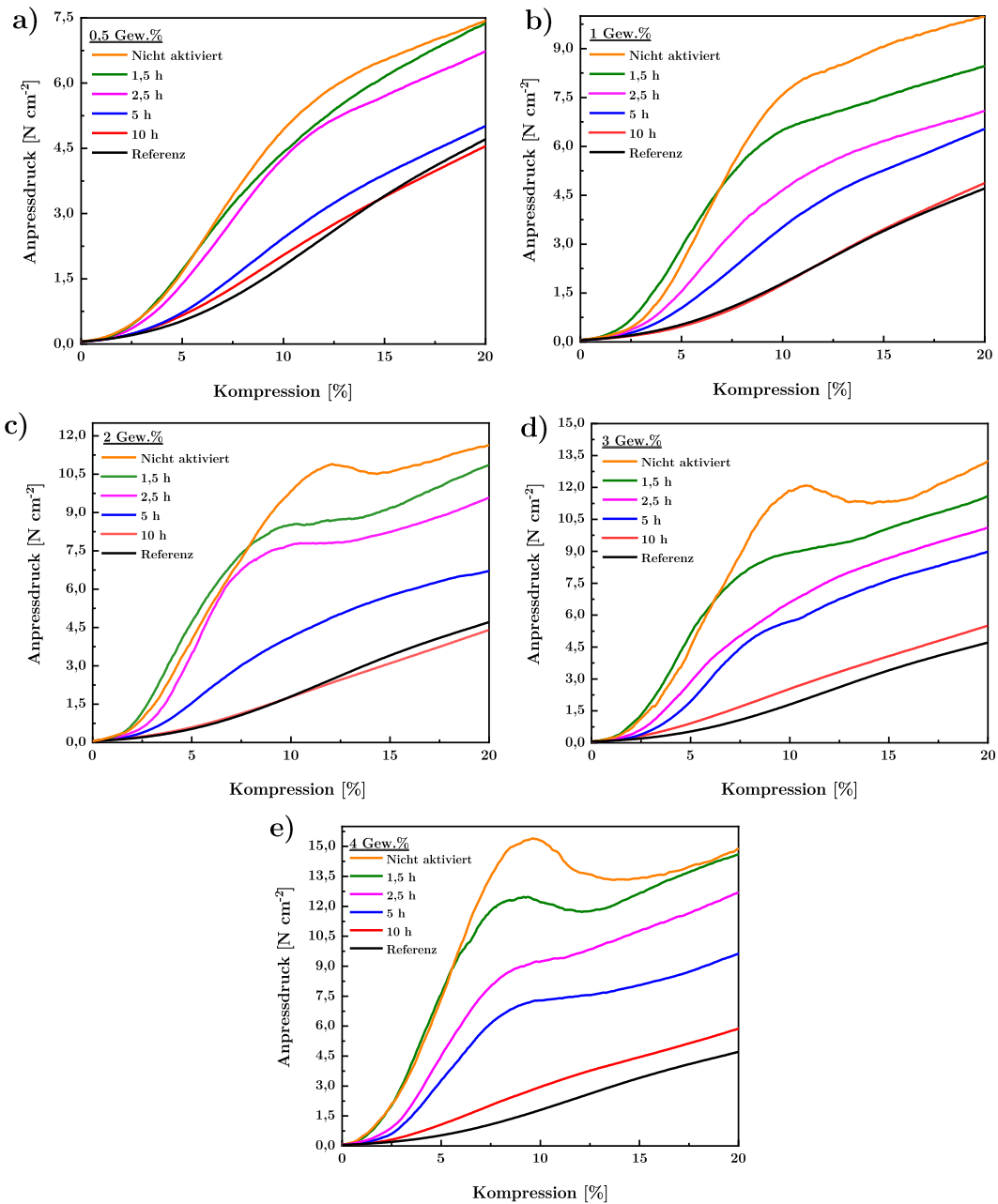
**Abbildung 4.15** | a) REM-Aufnahme einer VPAN3-Probe nach einer thermischen Aktivierung bei 400 °C für 10 h und b) vergrößerte Aufnahme einer Faser.

Es sind wie vermutet keinerlei Vernetzungen zwischen den Fasern zu erkennen. Auch die Fasern selbst wurden durch die Oxidation an Luft stark angegriffen, so dass die Fasern an einigen Stellen nur noch eine Dicke von 1 - 2  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die imprägnierten Vliese verhalten sich aufgrund des nicht graphitischen Anteil des karbonisierten PANs sensibler gegenüber der Oxidation mit Luft, als die graphitischen Fasern der unbehandelten Vliese. Durch den höheren  $\text{sp}^3$ -Anteil ist die Kohlenstoffkorrosion womöglich begünstigt, weshalb es zu einer raschen Zersetzung der eingebrachten Verbrückungen kommt. Auch die Untersuchung der mechanischen Stabilität in



**Abbildung 4.16** | Untersuchung der mechanischen Stabilität der für 10 h aktivierten PAN-Proben im Vergleich zur nicht aktivierten PAN-Probe und Referenz. a) Auftragung des Anpressdrucks in Abhängigkeit von der Kompression für VPAN0,5; b) VPAN1; c) VPAN2; d) VPAN3 und e) VPAN4.

Abbildung 4.16 der aktivierten Vliese zeigt deutlich, dass der Effekt der Imprägnierung für alle untersuchten Proben vollständig aufgehoben wurde. Es ist zu erkennen, dass für die aktivierten Proben VPAN0,5; VPAN1 und VPAN2 die mechanische Stabilität gleich der Referenz ist. Lediglich bei den Proben VPAN3 und VPAN4 lassen sich leichte Unterschiede zur Referenz erkennen. Die erzielten Anpressdrücke liegen jedoch weit unter denen der nicht aktivierten Proben. Aus diesem Grund ist das gewählte Standardverfahren zur thermischen Aktivierung auf die imprägnierten Vliese nicht anwendbar. Es wurde deshalb untersucht, welchen Einfluss die Aktivierungsdauer auf die mechanischen Eigenschaften hat und ob eine Verkürzung der Dauer die Auflösung der Vernetzungen verhindern kann. Es wurden die Haltezeiten 10 h; 5 h; 2,5 h; und 1,5 h untersucht. In Abbildung 4.17 ist der Verlauf des Anpressdrucks der imprägnierten Proben bei den jeweiligen Aktivierungszeiten in Abhängigkeit von der Kompression dargestellt. Für alle untersuchten Proben wird deutlich, dass die Abnahme der Aktivierungszeit mit einer Steigerung des Anpressdrucks einhergeht. Bei einer kürzeren Aktivierungszeit werden die Vernetzungen an den Fasern weniger stark oxidiert und der Effekt der Imprägnierung bleibt weitestgehend erhalten. Eine Aktivierungszeit von 1,5 h stellt dabei den besten Kompromiss aus Stabilität und Aktivierung dar und kommt den Werten der imprägnierten, nicht aktivierten Vliese am nächsten. Dabei ist VPAN0,5\_1,5h fast identisch mit der nicht aktivierten Probe. Erst bei einer höheren Aktivierungsdauer beginnen sich die Proben voneinander zu unterscheiden. Im Vergleich dazu versagt die Vernetzung der Proben VPAN0,5 bis VPAN3 nicht, die Werte des Anpressdrucks steigen mit zunehmender Kompression stetig an. Nur Probe VPAN4\_1.5h bricht wie Probe VPAN4 im Bereich von 9 %. Dabei konnte eine Verbesserung der mechanischen Stabilität im Vergleich zur Aktivierung bei einer Haltezeit von 10 h durchschnittlich um das 2,2-fache erreicht werden. Die Werte der Anpressdrücke bei einer Kompression von 20 % sind für alle Proben und den entsprechenden Aktivierungszeiten in Tabelle 4.8 zusammengefasst.



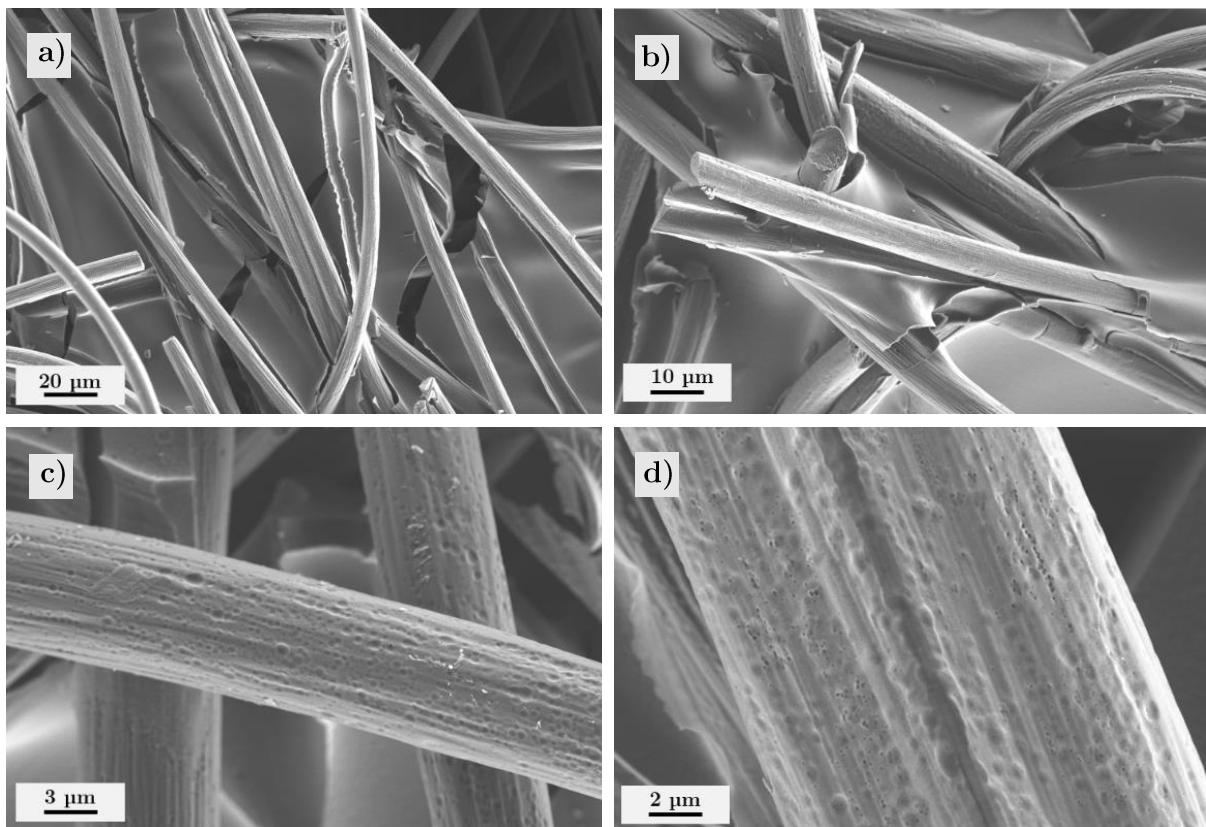
**Abbildung 4.17** | Mechanische Stabilität der imprägnierten Proben nach unterschiedlichen Aktivierungsdauern. a) VPAN0,5; b) VPAN1; c) VPAN2; d) VPAN3 und e) VPAN4.



**Tabelle 4.8** | Die gemessenen Anpressdrücke in  $[N\ cm^{-2}]$  bei einer Kompression von 20 % der thermisch aktivierten Proben für unterschiedlichen Aktivierungszeiten.

Vliesprobe	10 h	5 h	2,5 h	1,5 h	0 h
Referenz	-	-	-	-	4,71
VPAN0,5	4,55	5,01	6,72	7,38	7,44
VPAN1	4,87	6,53	7,08	8,46	9,98
VPAN2	4,4	6,71	9,57	10,87	11,63
VPAN3	5,5	8,97	10,11	11,6	13,24
VPAN4	5,88	9,63	14,11	14,6	14,88

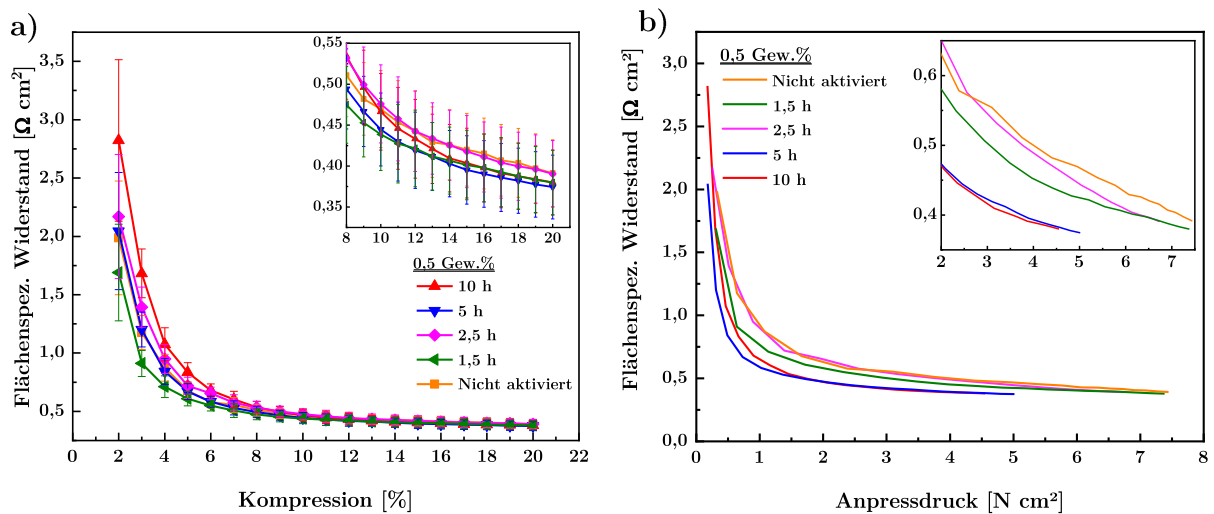
REM-Aufnahmen in Abbildung 4.18 bestätigen die Annahme, dass die Vernetzungen der Fasern bei einer Reaktionszeit von 1,5 h erhalten bleiben. Auch ist zu erkennen, dass es zu einer Bildung von zusätzlichen Poren auf den Fasern gekommen ist. Die neu entstandenen Poren liegen dabei in einem Größenbereich von  $0,18 - 0,7\ \mu m$  und sind somit deutlich kleiner als die bereits vorhandenen Poren auf den Fasern der nicht aktivierten Probe. Die eingebrachten Vernetzungen zeigen allerdings keinerlei Porenbildung. Die Oberfläche zeigt hier eine sehr glatte und



**Abbildung 4.18** | a) bis d) zeigen REM-Aufnahmen von VPAN3\_1,5 bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

gleichmäßige Struktur. Dennoch sollte durch die Ausbildung von zusätzlichen kleineren Poren auf den Fasern die Gesamtoberfläche der Elektrode vergrößert worden sein.

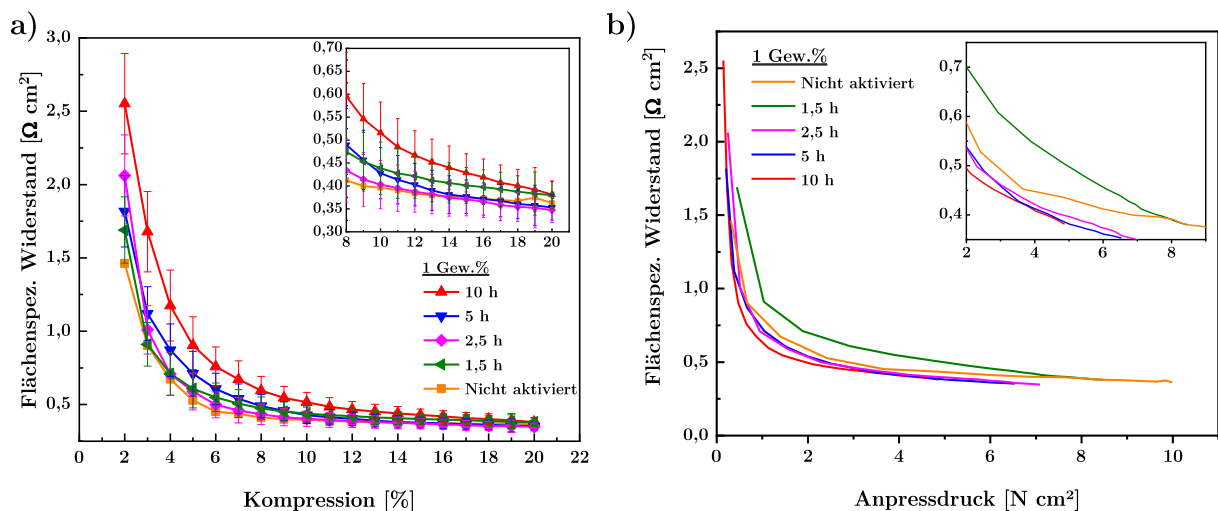
Da sich die mechanische Stabilität der aktivierten Vliese im Vergleich zu den nicht aktivierten verändert hat, wurde der elektrische Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression, sowie des Anpressdrucks bestimmt. In Abbildung 4.19 ist die Untersuchung des elektrischen Widerstands von VPAN0,5 für verschiedenen Aktivierungsdauern dargestellt. Für die kompressionsabhängige Messung in Abbildung 4.19a wird dabei ersichtlich, dass die Werte aller Aktivierungszeiten sehr ähnlich sind und bei einer Kompression von 20 % sich lediglich um  $0,01 \Omega$  unterscheiden. Auch liegen die Werte des Gesamtwiderstands im Fehlerbereich der anderen Proben, so dass nicht zwischen den einzelnen Reaktionszeiten der Aktivierung unterschieden werden kann. Somit hat die Aktivierungsdauer keinen wesentlichen Einfluss auf den Gesamtwiderstand. Vergleicht man nun den Widerstand bei definiertem Anpressdruck, wird so der Anteil des Kontaktwiderstandes eliminiert und es können Aussagen über die Leitfähigkeit des Vliesmaterials getroffen werden (Abbildung 4.19b). Da die Kurven nicht identisch sind, gibt es Unterschiede in der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Aktivierungszeit. VPAN0,5\_10h zeigt den geringsten elektrischen Widerstand. Kürzere Aktivierungszeiten von 2,5 und 1,5 h zeigen im Vergleich höhere Widerstände und somit eine schlechtere Leitfähigkeit. Demnach führt eine längere Aktivierung zu einer erhöhten elektrischen Leitfähigkeit. Aufgrund der Oxidation wird primär  $sp^3$ -Kohlenstoff entfernt, wodurch eine „graphitischere“ Oberfläche zurückbleibt. Da



**Abbildung 4.19** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN0,5 bei verschiedenen Aktivierungsdauern.

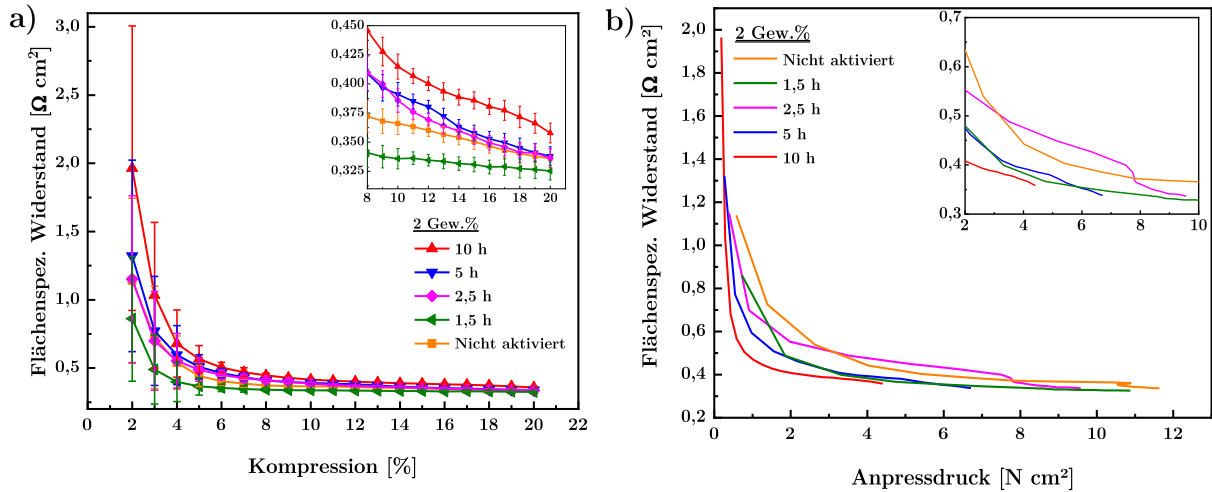
sp<sup>3</sup>-Kohlenstoff eine schlechtere Leitfähigkeit besitzt kann somit der Elektronentransfer begünstigt werden. Ein weiterer Aspekt ist die Aufrauhung der Fasern durch die oxidative Aktivierung. Im Gegensatz zu einer sehr glatten, gewölbten Faseroberfläche können sich die Fasern etwas untereinander verhaken und mehr Kontaktpunkte ausbilden, womit ebenfalls der Elektronenübertrag zwischen den Fasern begünstigt wird.

Abbildung 4.20 zeigt die Messung des elektrischen Widerstands der aktivierten Proben von VPAN1. Ähnlich der aktiveren VPAN0,5-Proben, werden auch hier sehr ähnliche Werte erhalten, so dass die Aktivierungsdauer keinen wesentlichen Einfluss auf den Gesamtwiderstand hat. Die Werte für R liegen dabei im Bereich von 0,35 bis 0,38 Ω. Betrachtet man nun die Leitfähigkeiten unabhängig von der Kompression (Abbildung 4.20b), besitzt Probe VPAN1\_1,5 den höchsten Widerstand. VPAN1\_5h, VPAN1\_2,5h und VPAN1\_10h haben nahezu identische Werte.



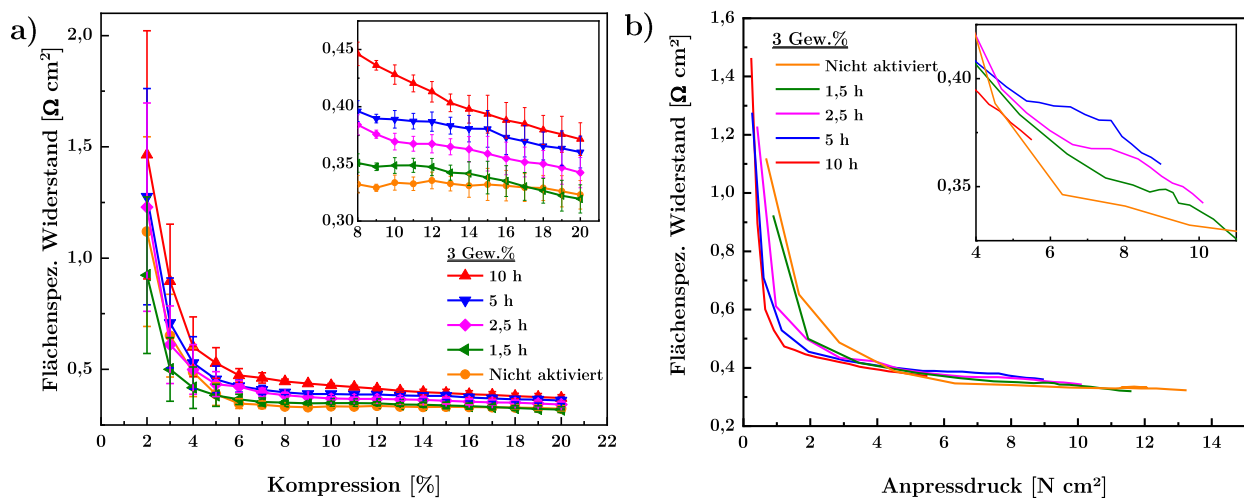
**Abbildung 4.20** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN1 bei verschiedenen Aktivierungsdauern.

Für Probe VPAN2 und deren aktivierten Proben in Abbildung 4.21a ist zu erkennen, dass VPAN2\_1,5h mit der höchsten mechanischen Festigkeit (Abbildung 4.17c) den geringsten Gesamtwiderstand zeigt. Dabei ergeben sich für die Proben VPAN2\_5h; VPAN2\_2,5h und VPAN2 ab einer Kompression von 13 % fast identische Werte. Aufgrund der geringsten mechanischen Festigkeit der 10 h-Probe fällt hier der Gesamtwiderstand am höchsten aus. Aus Abbildung 4.21b ergibt sich, dass das am längsten aktivierte Vlies die höchste Leitfähigkeit besitzt. Hier liegen die Werte des Widerstands der Proben VPAN2\_10h, VPAN\_5h und VPAN\_1,5h unter denen der nicht aktivierten Proben.



**Abbildung 4.21** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN2 bei verschiedenen Aktivierungsdauern.

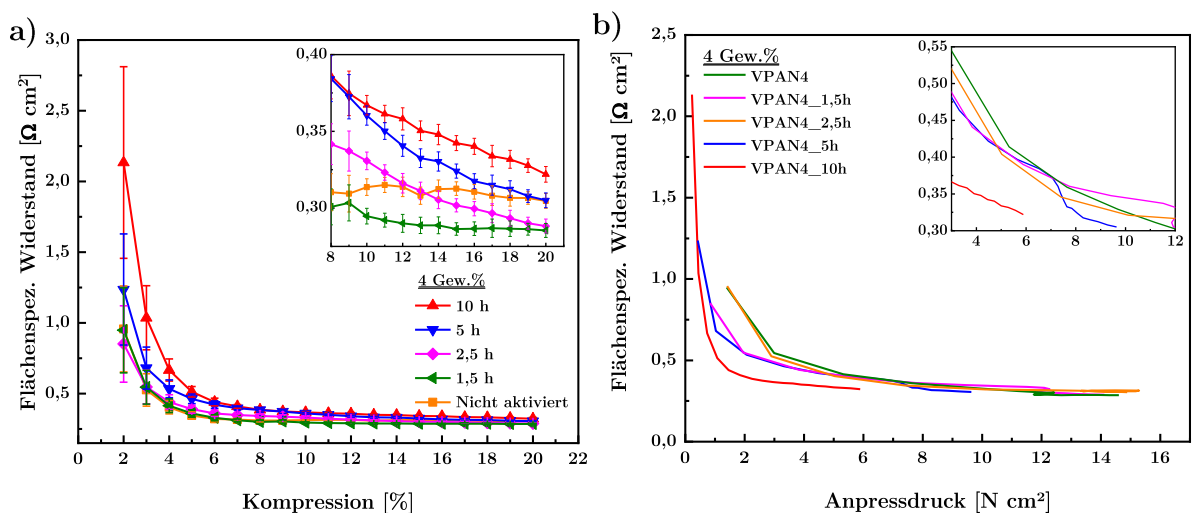
In Abbildung 4.22 sind die flächenabhängigen Widerstände in Abhängigkeit von der Kompression und des Anpressdrucks der Probe VPAN3 dargestellt. Für den Gesamtwiderstand zeigt sich, dass die Proben VPAN3 und VPAN3\_1,5h den geringsten Widerstand besitzen. Bei einer Kompression von 20 % liegen die Werte aller Proben dabei in einem Bereich von 0,32 bis 0,35  $\Omega$ . Im Unterschied zu den vorangegangenen Proben ist Standardabweichung der Messwerte deutlich geringer, da für stabilere Proben die Messgenauigkeit geringer wird. Jedoch zeigt sich auch hier der Trend, dass mit steigender Aktivierungsdauer die Festigkeit der Proben abnimmt und in einem höheren Kontaktwiderstand resultiert. Betrachtet man die Leitfähigkeit der Proben selbst in Abbildung 4.22b, fallen die Kurven wieder deutlich zusammen, so dass hier die Aktivierungsdauer scheinbar keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Proben hat. Die Werte der



**Abbildung 4.22** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN3 bei verschiedenen Aktivierungsdauern.

einzelnen Proben bei einem Anpressdruck von  $5 \text{ N cm}^{-2}$  liegen hier im Bereich von  $0,375$  bis  $0,4 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  und sind somit nahezu identisch. Demnach zeigt sich auch hier dasselbe Verhalten wie bei VPAN2, dass die Aktivierungsdauer auch hier keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit mehr hat. Die Unterschiede in Hinblick auf den Gesamtwiderstand der aktivierten Proben ergeben sich aus diesem Grund nur durch die unterschiedlichen Steifigkeiten (Abbildung 4.17d) und somit den unterschiedlichen Kontaktwiderständen.

Auch die Aktivierungsreihe der Probe VPAN4 in Abbildung 4.23 zeigt ein ähnliches Verhalten für den Gesamtwiderstand wie die Probenreihen von VPAN2 und VPAN3. Ein Unterschied besteht darin, dass die Kurven noch enger zusammenrücken, was bedeutet, dass die Unterschiede der Gesamtwiderstände noch geringer ausfallen als bei VPAN2 und VPAN3. Bei einer Kompression von  $20 \%$  liegen die Werte für den Gesamtwiderstand bei  $0,25$  bis  $0,35 \text{ } \Omega$ . Die  $1,5 \text{ h}$ -Probe zeigt hier den geringsten Widerstand, die  $10 \text{ h}$ -Probe den höchsten. Der flächenabhängige Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks (Abbildung 4.22b) zeigt auch hier wieder den Trend, dass die  $10 \text{ h}$ -Probe die höchste Leitfähigkeit besitzt und zwischen den weiteren Aktivierungszeiten keine Unterschiede erkennbar sind. Die Widerstandswerte bei einem Anpressdruck von  $5 \text{ N cm}^{-2}$  liegen im Bereich von  $0,4$  bis  $0,45 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ . Lediglich Probe VPAN4\_10h liegt mit einem Wert von  $0,33 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  darunter.



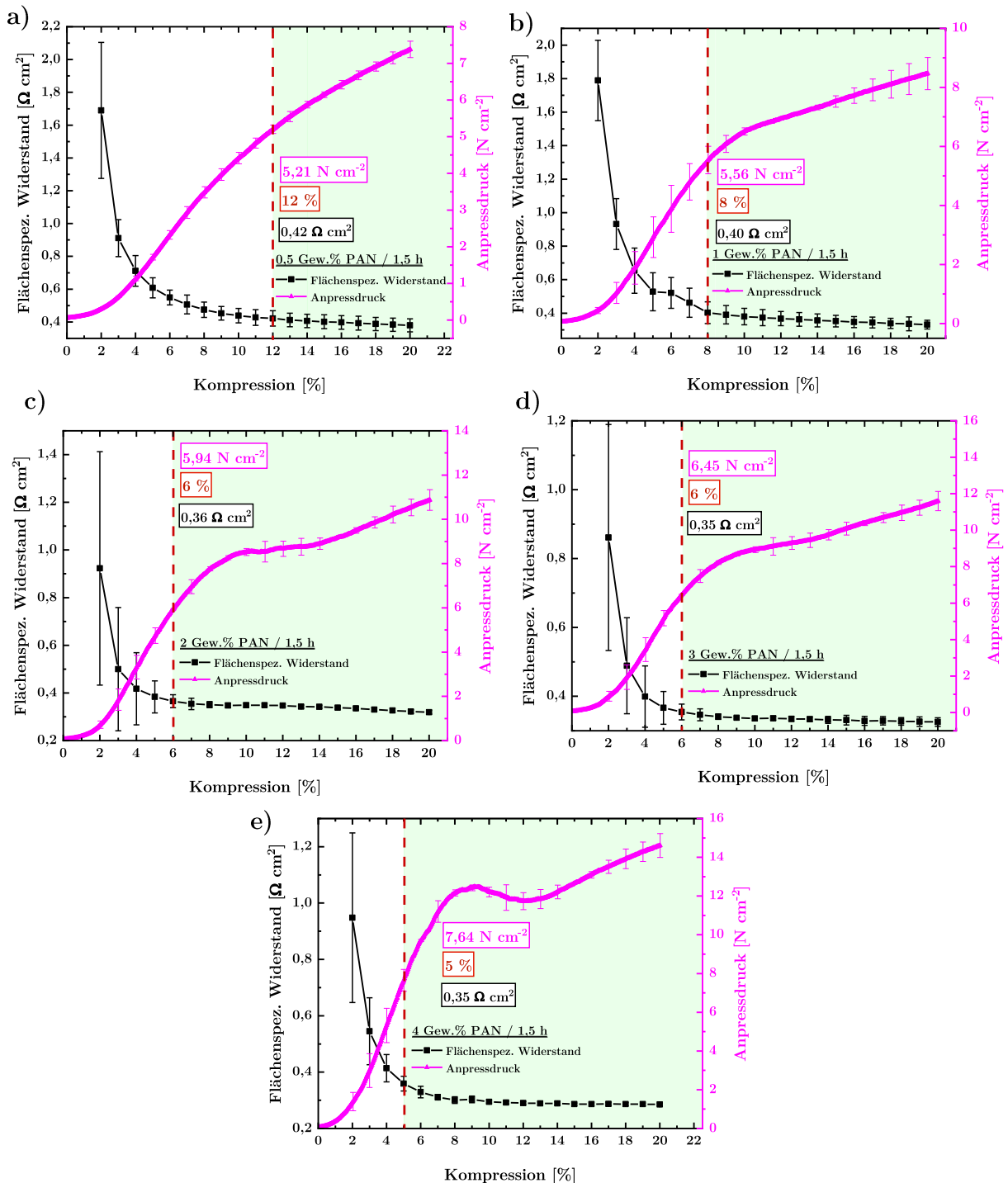
**Abbildung 4.23** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Probe VPAN4 bei verschiedenen Aktivierungsdauern.

Da sich die mechanische Stabilität etwas von der der nicht aktivierten Probe unterscheidet, ist es notwendig, den geeigneten Kompressionsbereich für den Einsatz in der Vollzelle der jeweiligen Proben zu bestimmen. In Abbildung 4.24 ist der flächenspezifische Widerstand und der Anpressdruck in Abhängigkeit der Kompression für die für 1,5 h aktivierten Proben dargestellt. Für die aktivierte VPAN0,5-Probe ergibt sich hier eine Mindestkompression von 12 % die aufgebracht werden muss, um die Werte des Referenzvlieses zu erreichen und dadurch eine Verbesserung zu erzielen. Die Mindestkompression für die nichtaktivierte Probe in Kapitel 4.2.1 betrug bei 11 %. Die Werte der aktivierten Probe betragen  $5,21 \text{ N cm}^{-2}$  und  $0,42 \Omega \text{ cm}^2$ . Damit liegt der Anpressdruck der aktivierten Probe um  $0,017 \text{ N cm}^{-2}$  unter dem Wert der nicht aktivierten. Für die aktivierte Probe VPAN1 sollte eine Kompression von mindestens 8 % angewendet werden, um eine Verbesserung zu erhalten. Probe VPAN1 liegt mit einer Mindestkompression von 7 % nur ein Prozent darunter. Die Werte für die Mindestkompressionen und die daraus resultierenden Drücke und Widerstände für alle weiteren Proben sind im Vergleich zu den nicht aktivierten Proben in Tabelle 4.9 aufgelistet und werden nicht weiter im Detail diskutiert. Generell unterscheidet sich die Mindestkompression der nicht aktivierten Vliese zu den aktivierten um 1 %, die zusätzlich angewendet werden sollte, um den geringeren Anpressdruck aufgrund der Aktivierung ausgleichen zu können. Dabei sollte sich für das Durchflussverhalten des Elektrolyts keine Verschlechterung ergeben. Durch die geringen Unterschiede resultieren dadurch auch keine Verschlechterungen in Bezug auf die elektrische Leitfähigkeit. Aufgrund der geringen Aktivierungszeit von 1,5 h kann die mechanische

**Tabelle 4.9** | Die gemessenen Anpressdrücke in  $[\text{N cm}^{-2}]$  und flächenspez. Widerstände ASR bei einer Kompression  $\text{CR}_{\text{Min}}$ , die mindestens angewendet werden muss, um den Widerstand und den Anpressdruck zu verbessern. Werte links beziehen sich auf die nicht aktivierte Probe, die Werte rechts auf die aktivierten Proben.

Vlies	$\text{CR}_{\text{Min}} [\%]$	ASR $[\Omega \text{ cm}^2]$	CP $[\text{N cm}^{-2}]$
Referenz	20	$0,46 \pm 0,11$	$4,71 \pm 0,54$
VPAN0,5	11   12	$0,45 \pm 0,05$   $0,42 \pm 0,04$	$5,38 \pm 0,14$   $5,21 \pm 0,11$
VPAN1	7   8	$0,43 \pm 0,08$   $0,40 \pm 0,06$	$4,82 \pm 0,66$   $5,56 \pm 0,28$
VPAN2	7   6	$0,38 \pm 0,02$   $0,36 \pm 0,02$	$6,65 \pm 0,37$   $5,94 \pm 0,03$
VPAN3	6   6	$0,34 \pm 0,02$   $0,35 \pm 0,02$	$6,32 \pm 0,04$   $6,45 \pm 0,03$
VPAN4	5   5	$0,34 \pm 0,02$   $0,35 \pm 0,02$	$7,41 \pm 0,71$   $7,64 \pm 0,56$

Versteifung weitestgehend erhalten bleiben, wodurch auch die aktivierten Proben eine viel geringere Kompression in einer Vollzelle benötigen und somit die Poren im Vlies nicht zwangsläufig um 20 % komprimiert werden müssen.



**Abbildung 4.24** | Flächenspezifischer Widerstand und Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression; rote Linie zeigt die Kompression die mindestens aufgebracht werden muss, um eine Verbesserung gegenüber der Referenz zu erzielen. a) VPAN0,5\_1,5h mit einer Mindestkompression von 12 %; b) VPAN1\_1,5h mit einer Mindestkompression von 8 %; c) VPAN2\_1,5h mit einer Mindestkompression von 6 %; d) VPAN3\_1,5h mit einer Mindestkompression von 6 % und e) VPAN4\_1,5h mit einer Mindestkompression von 5 %.

Mit Hilfe der BET-Messung wurde die Oberflächen aller Proben bestimmt (Anhang: Tabelle A.3). Es zeigte sich, dass durch die oxidative Aktivierung die Oberfläche der aktivierten Vliese deutlich gesteigert werden konnte im Vergleich zu den nicht aktivierten Vliesen. Auch konnte die Oberfläche der Referenzprobe übertroffen werden, was auf die Ausbildung von zusätzlichen Poren auf der Faseroberfläche, wie in Abbildung 4.18d gezeigt, zurückgeführt werden kann.

#### 4.3.2 Zusammenfassung der Stabilitäts- und Widerstandsbestimmung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsdauer einen erheblichen Einfluss auf die Struktur und die mechanische Stabilität der imprägnierten Vliese hat. REM-Aufnahmen haben gezeigt, dass eine zu lange Aktivierungsdauer von  $\geq 10$  h die Vernetzungen weitestgehend zerstören. Durch den Hauptanteil an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff in den Vernetzungen reagieren diese im Vergleich zu den graphitischen Fasern schneller mit der Luftatmosphäre. Deshalb überstehen unbehandelte Vliese eine längere Aktivierungsdauer und auch höhere Temperaturen ohne Beschädigungen der Fasern. Nach einer Aktivierung von zehn Stunden kommt es deshalb zu einer verbesserten Leitfähigkeit im Vergleich zur nichtaktivierten Probe. Durch die Oxidation der Verbrückungen verlieren die Vliese allerdings auch ihre dazugewonnene Stabilität wieder gänzlich. Aus diesem Grund wurde für die thermische Aktivierung der imprägnierten Vliese eine kürzere Aktivierungsdauer gewählt. Jedoch ist die Steifigkeit so stark vermindert, weshalb die 10 h-Probe den höchsten Gesamtwiderstand aufweist. Eine Aktivierung von 1,5 h zeigte dabei eine ähnliche mechanische Stabilität im Vergleich zur nichtaktivierten Probe und damit auch den niedrigsten Gesamtwiderstand, weshalb sich diese Dauer als am besten geeignet erwies. Die Bestimmung der Mindestkompression der Elektrode für den Einbau in die Vollzelle haben gezeigt, dass sich durch die Aktivierung mit einer Dauer von 1,5 h keine wesentlichen Unterschiede zur nicht aktivierten Elektrode ergeben und für beide Probentypen dieselbe Kompression genutzt werden kann.

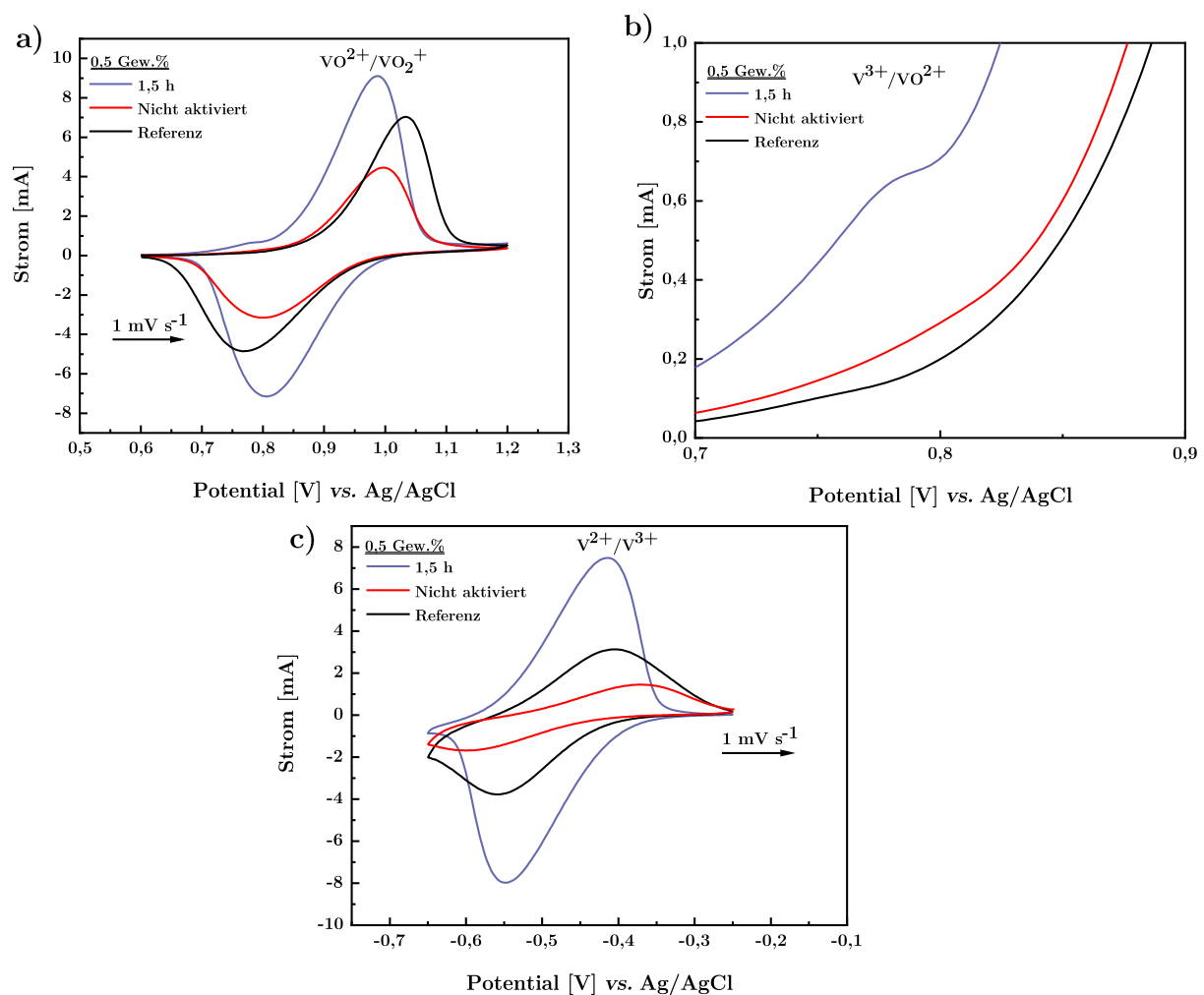
#### 4.3.3 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der getesteten Aktivierungszeiten auf die elektrochemische Aktivität untersucht. Verglichen werden dabei die aktivierten Proben mit den nicht aktivierten Proben, um zu überprüfen, ob die geringeren Ströme, verursacht durch die Imprägnierung, wieder gesteigert werden können. Die Messung der Zyklovoltammetrie der verschiedenen



Aktivierungsdauern (Anhang: Abbildung A.1) haben ergeben, dass die oxidative Aktivierung generell eine Verbesserung hinsichtlich der Peakströme, katalytischen Aktivität und der Peakseparation für alle Aktivierungsdauern bewirkt hat. Dabei konnten hinsichtlich der Peakstrommaxima keine deutlichen Unterschiede zwischen den Aktivierungszeiten festgestellt werden, so dass eine Aktivierungsdauer von 1,5 h vergleichbare Ergebnisse im Vergleich zu einer Behandlungsdauer von 10 h liefert. Die entsprechenden Werte der maximalen Stromintensität, der Peakseparation sowie der Onsetpotentiale aller aktivierten Proben sind im Anhang in Tabelle A.4 zusammengefasst. Da eine Aktivierungsdauer von 1,5 h bereits in Hinblick auf die Leitfähigkeit und die mechanische Stabilität vielversprechende Ergebnisse zeigte, wird in den folgenden Abschnitten mit dieser Probenreihe weiter verfahren.

In Abbildung 4.25a ist das Zyklovoltammogramm der positiven Halbzelle der aktivierten Probe VPAN0,5\_1,5h im Vergleich zu VPAN0,5 und der Referenz dargestellt. Die Werte sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Die Aktivierung erhöht den Peakstrom der imprägnierten Probe um 4,65 mA für die Oxidation und um 4 mA für die Reduktionsreaktion. Im Vergleich zur Referenz ist die Peakstromintensität um 2,08 mA für die Oxidation bzw. um 2,3 mA für die Reduktion gesteigert worden. Eine Verschiebung des Onsetpotentials zu kleineren Potentialen für die Oxidation um 38 mV bzw. zu höheren Potentialen für die Reduktion um 33 mV hat stattgefunden. Demnach hat die Aktivierung eine katalytische Wirkung gegenüber der  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ -Redoxreaktion, was sich auf die Erhöhung der Oberfläche sowie der zusätzlichen Defektstellen zurückführen lässt. Die in Abschnitt 4.3.2 bereits gezeigte verbesserte Leitfähigkeit der thermisch aktivierten VPAN0,5-Probe, konnte durch die verringerte Peakseparation um



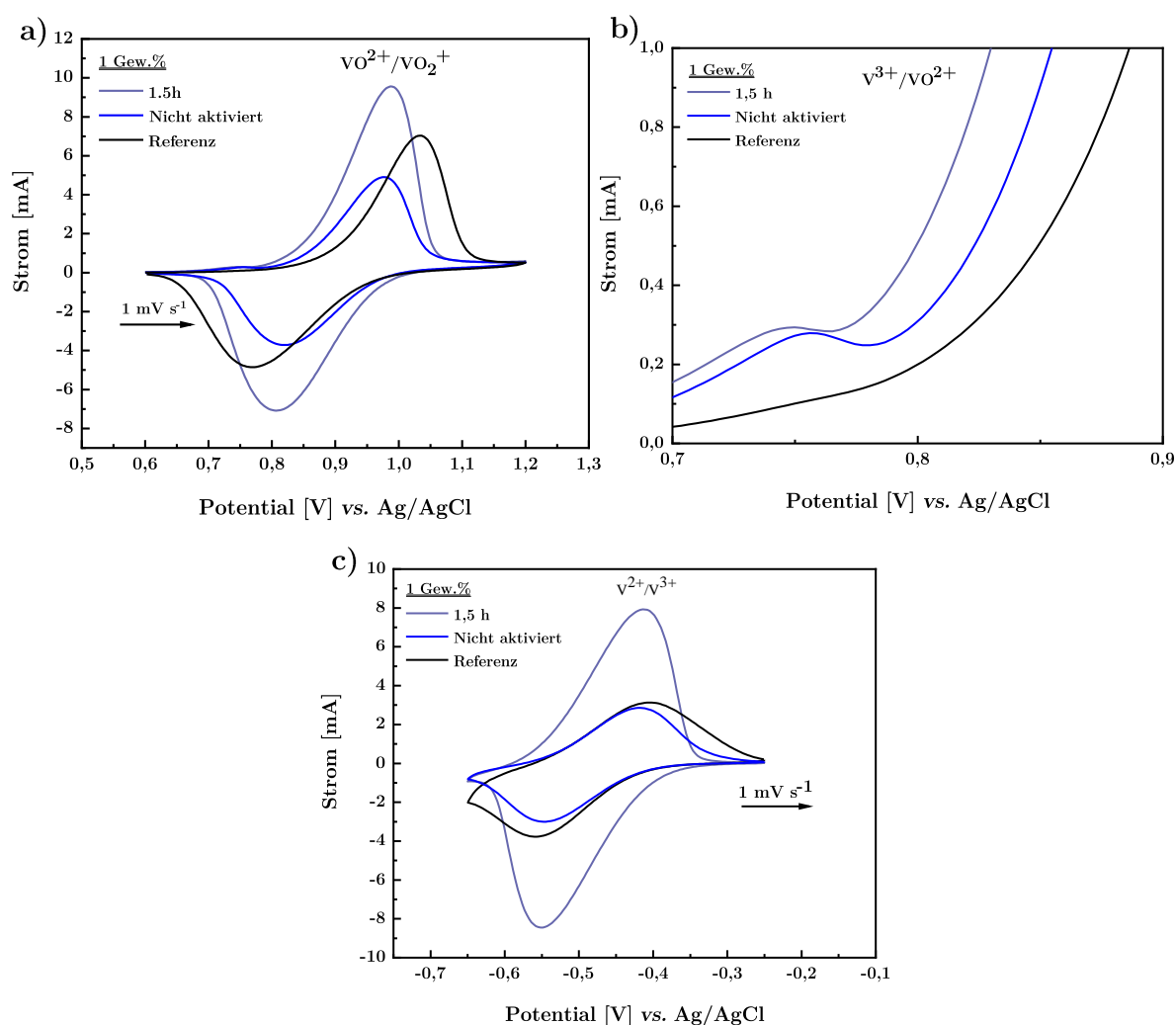
**Abbildung 4.25** | Elektrochemische Untersuchung der VPAN0,5 Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle.

15,17 mV im Vergleich zur nichtaktivierten Probe bzw. 86,11 mV zur Referenz verbessert werden. Der Oxidationspeak von  $V^{3+}$  zu  $VO^{2+}$  (Abbildung 4.25b) ist für die aktivierte Probe deutlich ausgeprägter, was ebenfalls für eine deutlich höhere katalytische Aktivität spricht. Das Zyklovoltammogramm der negativen Halbzelle (Abbildung 4.25c) zeigt ebenfalls eine deutliche Verbesserung der Peakströme.

Die aktivierte Probe VPAN1\_1,5h (Abbildung 4.26a) zeigt auch eine deutliche Verbesserung der Stromintensität um 4,6 mA. Die maximale Stromintensität der  $VO_2^+$ -Reduktion wurde nochmals um 3,36 mA erhöht. Auch für VPAN1\_1,5h konnte das Onsetpotential im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und zur Referenz für die Oxidation zu kleineren Potentialen, sowie für die Reduktion zu höheren Potentialen verschoben werden (Tabelle 4.11). Der  $V^{3+}$ -Oxidationspeak ist deutlich erkennbar und im Vergleich zu VPAN1 geringfügig zu kleineren Potentialen verschoben (Abbildung 4.26b). Die Untersuchung der negativen Halbzelle ergab eine erhebliche Verbesserung der elektrochemischen Aktivität gegenüber der  $V^{3+}/V^{2+}$ -Redoxreaktion.

**Tabelle 4.10** | Onsetpotentiale  $E_{on}$ , Peakströme  $I_{peak}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der aktivierten VPAN0,5 Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz.

Vlies	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA]	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA] (Neg.)	$E_{on}$ (Ox   Red) [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
VPAN0,5_1,5h	9,11   -7,15	7,46   -7,96	837   951,2	180
VPAN0,5	4,46   -3,15	1,51   -1,63	875   918,2	195,2
Referenz	7,03   -4,85	3,22   -3,79	890,1   913,8	266,1



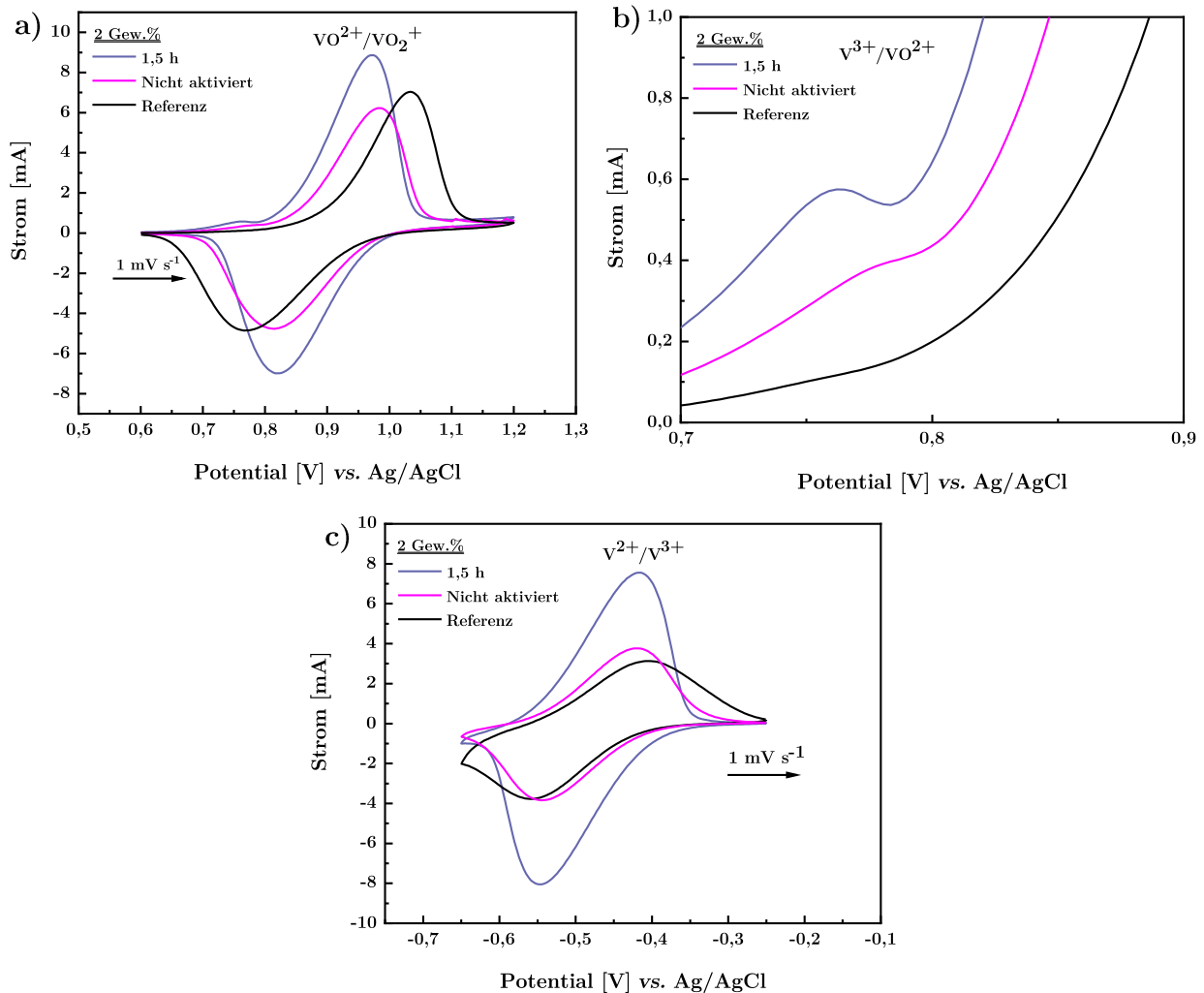
**Abbildung 4.26** | Elektrochemische Untersuchung der VPAN1 Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $V^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle.

**Tabelle 4.11** | Onsetpotentiale  $E_{\text{on}}$ , Peakströme  $I_{\text{peak}}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der aktivierten VPAN1-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz.

Vlies	$I_{\text{peak}}$ (Ox   Red) [mA]	$I_{\text{peak}}$ (Ox   Red) [mA] (Neg.)	$E_{\text{on}}$ (Ox   Red) [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
VPAN1_1,5h	9,56   -7,08	7,9   -8,43	841,5   954,7	181
VPAN1	4,91   -3,72	2,85   -3,05	868   930,7	158,3
Referenz	7,03   -4,85	3,22   -3,79	890,1   913,8	266,1

In Abbildung 4.27a ist das Zyklovoltammogramm der aktivierten VPAN2-Probe dargestellt. Durch die thermische Aktivierung konnte auch hier der Strompeak der imprägnierten Proben deutlich von 6,2 mA auf 8,9 mA erhöht werden. Das Onsetpotential der aktivierten Probe ist zu

kleineren Potentialen um 28,4 mA für die Oxidation und für die Reduktion um 17,9 mV zu höheren Potentialen verschoben, da auch hier die katalytische Aktivität, aufgrund der erhöhten Anzahl an Defekten, gesteigert werden konnte. In Tabelle 4.12 sind die Werte der Peakströme, Onsetpotentiale und der Peakseparation der Probe VPAN2\_1,5h zusammengefasst.

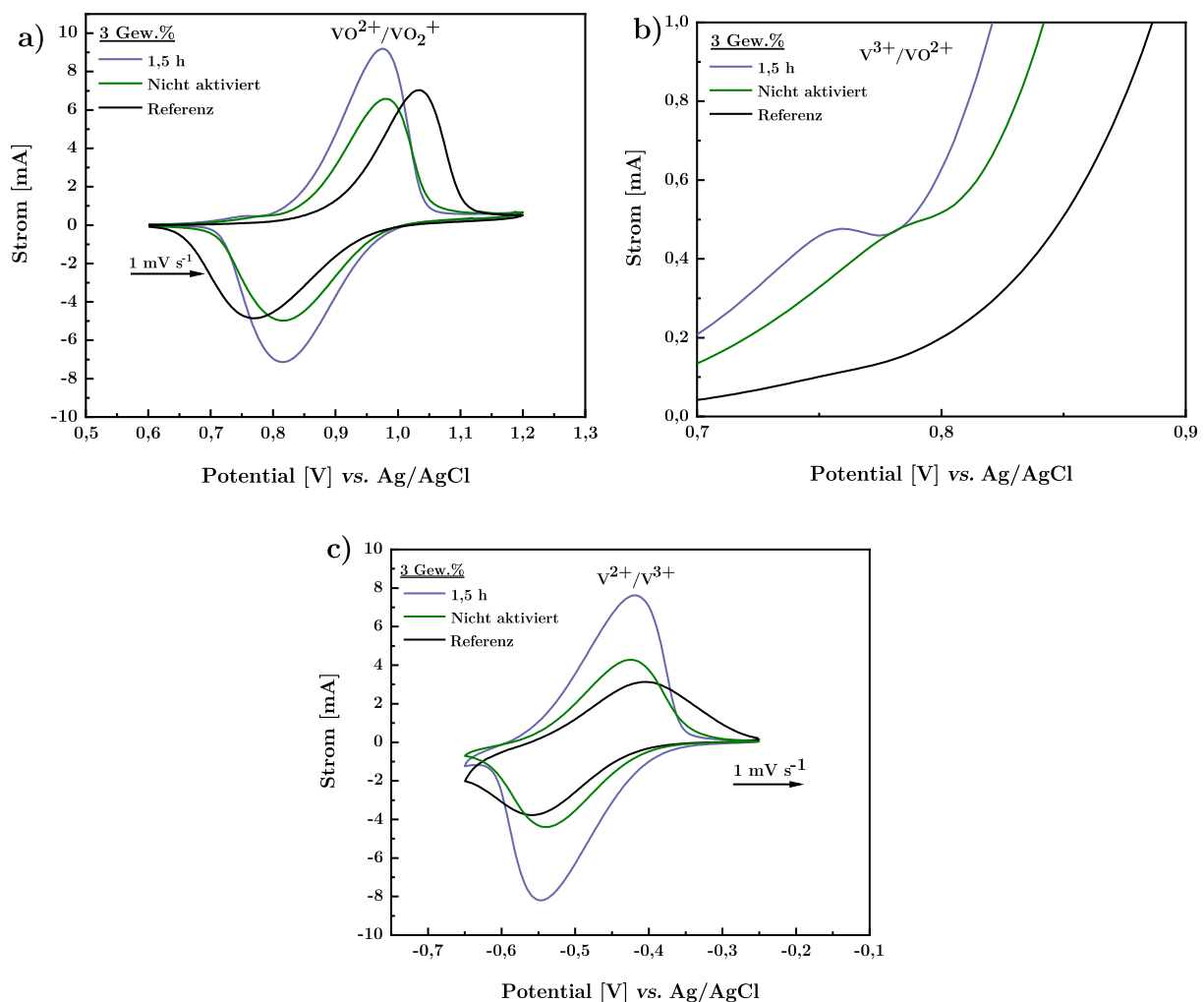


**Abbildung 4.27** | Elektrochemische Untersuchung der aktivierten VPAN2-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle.

**Tabelle 4.12** | Onsetpotentiale  $E_{\text{on}}$ , Peakströme  $I_{\text{peak}}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der aktivierten VPAN2-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz.

Vlies	$I_{\text{peak}}$ (Ox Red) [mA]	$I_{\text{peak}}$ (Ox Red) [mA] (Neg.)	$E_{\text{on}}$ (Ox Red) [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
VPAN2_1,5h	8,86 -6,98	7,55 -8,05	827,8 957,7	152,1
VPAN2	6,23 -4,76	3,75 -3,88	856,2 939,7	170,7
Referenz	7,03 -4,85	3,33 -3,79	890,1 913,8	266,1

Die Ergebnisse der CV-Messung in Abbildung 4.28a der aktivierten Probe VPAN3\_1,5h zeigen auch hier eine Verbesserung hinsichtlich des Strompeaks. Die Werte sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst. Die Aktivierung führt zu einer Erhöhung um 2,6 mA bezüglich der Oxidationsreaktion und 2,2 mA entsprechend der Reduktion. Das Onsetpotential wurde um 34,59 mV für die Oxidation und um 11,6 mV für die Reduktion verbessert. Hinsichtlich der Peakseparation konnte nur eine geringe Verbesserung von 6,1 mV erzielt werden, da der Gesamtwiderstand der aktivierten Probe dem der nicht aktivierten Probe stark ähnelt und ab einer Kompression von 16 % (Abbildung 4.22) sogar identische Werte annimmt.

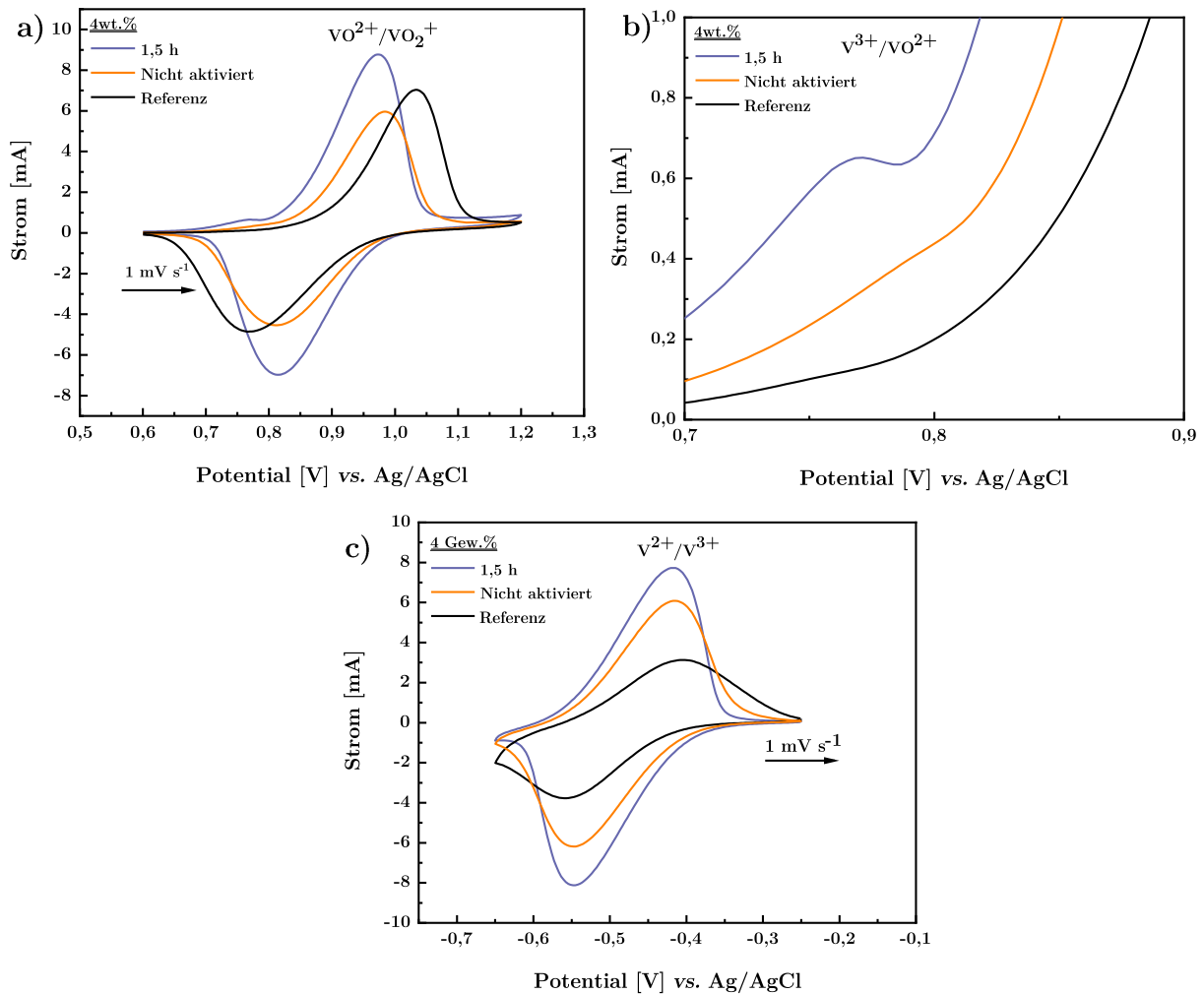


**Abbildung 4.28** | Elektrochemische Untersuchung der aktivierten VPAN3-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle.

**Tabelle 4.13** | Onsetpotentiale  $E_{on}$ , Peakströme  $I_{peak}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der aktivierten VPAN3- Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz.

Vlies	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA]	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA] (Neg.)	$E_{on}$ (Ox   Red) [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
VPAN3_1,5h	9,18   -7,14	7,63   -8,22	821,8   955,9	164,5
VPAN3	6,58   -4,98	4,27   -4,32	856,4   944,3	170,7
Referenz	7,03   -4,85	3,22   -3,79	890,1   913,8	266,1

Das in Abbildung 4.29a dargestellte Zyklovoltammogramm der Aktivierung von VPAN4 und die dazugehörigen Werte in Tabelle 4.14 zeigt auch hier eine deutliche Verbesserung des maximalen Stroms um 2,8 mA für die Oxidationsreaktion und 2,4 mA der Reduktion. Auch das Onsetpotential wurde durch die Erhöhung der Defektstellen zu niedrigeren Potentialen um



**Abbildung 4.29** | Elektrochemische Untersuchung der aktivierten VPAN4-Probe bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h im Vergleich zur Referenz der beiden Halbzellen. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $V^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle.

**Tabelle 4.14** | Onsetpotentiale  $E_{on}$ , Peakströme  $I_{peak}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der aktivierten VPAN4-Probe im Vergleich zur nicht aktivierten Probe und Referenz.

Vlies	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA]	$I_{peak}$ (Ox   Red) [mA]	$E_{on}$ (Ox   Red) [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
VPAN4_1,5h	8,77   -6,97	7,75   -8,08	829,9   938,8	164,5
VPAN4	5,96   -4,54	6,10   -6,15	856,2   934,1	170,6
Referenz	7,03   -4,85	3,22   -3,79	890,1   913,8	158,5

26,29 mV für die Oxidation und um 4,7 mV zu höheren Potentialen verschoben. Die Peakseparation  $\Delta E_p$  beträgt 158,8 mV und ist damit um 12 mV geringer als der Wert der nicht aktivierten Probe. Die Proben VPAN4\_1,5h und VPAN3\_1,5h zeigen somit die geringste Peakseparation aller untersuchten Proben.

Messungen der Impedanz haben nochmals bestätigt, dass mit Hilfe der therm. Aktivierung die elektrochemische Aktivität der Proben deutlich gesteigert werden konnte, da die Werte des Ladungstransferwiderstandes  $R_{CT}$  im Vergleich zu den nicht aktivierten Proben nochmals verbessert werden konnten. Die Werte des  $R_{CT}$  der aktivierten sowie nicht aktivierten Proben sind in Tabelle 4.15 zusammengefasst.

**Tabelle 4.15** | Ladungstransferwiderstände  $R_{CT}$  der mit PAN imprägnierten und aktivierten Vliese, welche aus den Fits des Ersatzschaltbildes erhalten wurden.

Vlies	$R_{CT}$ [ $\Omega$ ]	$R_{CT}$ aktiviert [ $\Omega$ ]
Referenz	36,05	-
VPAN0,5	27,95	6,43
VPAN1	13,63	6,1
VPAN2	13,42	3,96
VPAN3	10,68	4,53
VPAN4	13,93	4,17

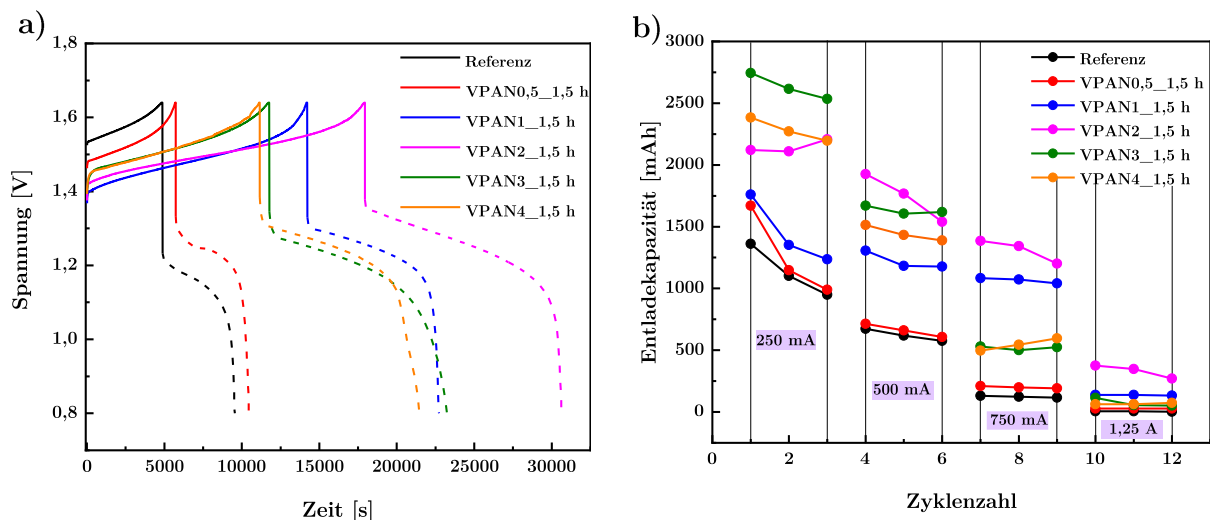


#### 4.3.4 Zusammenfassung der elektrochemischen Untersuchungen

Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften hat ergeben, dass mit Hilfe der thermischen Aktivierung die elektrochemische Performance der imprägnierten Proben hinsichtlich der maximalen Ströme und der katalytischen Aktivität deutlich verbessert werden kann. Die Untersuchung der Aktivierungsdauer zeigte für die imprägnierten Proben hinsichtlich der maximalen Ströme keine Unterschiede der imprägnierten Proben bei einer Aktivierungsdauer von 1,5 h. Die Peakseparation konnte aufgrund der besseren Leitfähigkeit der aktivierten Proben minimiert werden. Die deutlich gesteigerte Aktivität der Proben korreliert dabei mit der erhöhten Oberfläche der Elektrode und der höheren Defektdichte, wie mittels REM gezeigt wurde. Auswertungen der Impedanzspektroskopie ergaben, dass die Ladungstransferwiderstände beträchtlich minimiert werden konnten. Mit Hilfe der thermischen Aktivierung konnte die anfangs durch die Imprägnierung verminderte Stromdichte im Vergleich zur Referenz wieder erhöht werden, so dass diese auch deutlich über den Werten der Referenz liegen.

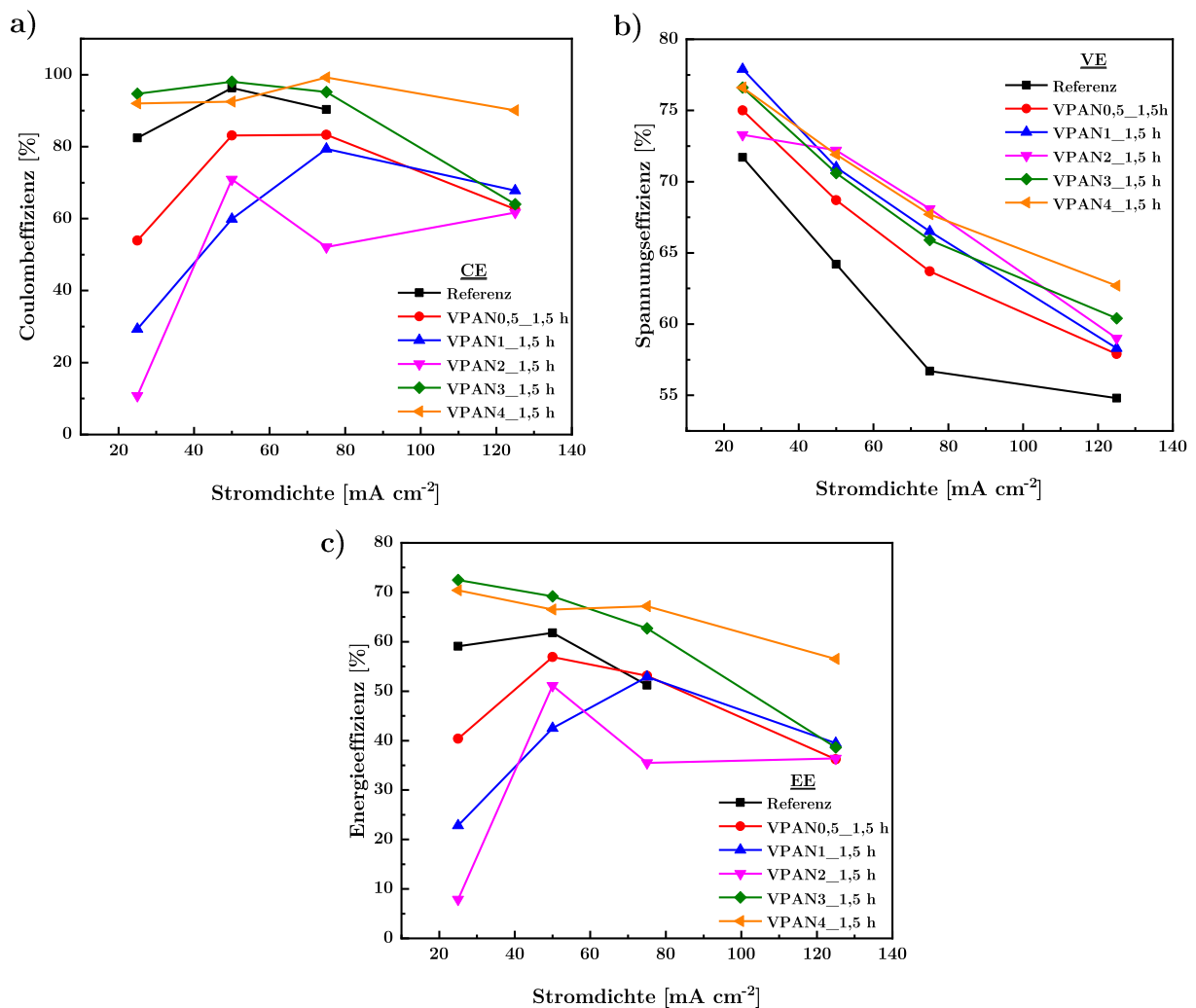
#### 4.3.5 Vollzelltest

Die Effizienz der VRFB der aktivierten Vliesproben wurden mittels Lade- und Entladezyklen ermittelt. Abbildung 4.30a zeigt jeweils den dritten Zyklus der imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Dabei zeigt die Aufnahme der Lade- und Entladezyklen, dass für alle imprägnierten Proben eine längere Lade- und Entladedauer erzielt werden konnte, woraus eine verbesserte Kapazität resultiert



**Abbildung 4.30** | Ergebnisse des Vollzelltests. a) typische Lade- und Entladespannungskurven bei  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , b) Entladekapazitäten aller imprägnierten Proben bei verschiedenen Stromdichten.

(Abbildung 4.30b). Dabei konnte die Kapazität durchschnittlich um das 2,8-fache verbessert werden. Aus den Lade- und Entladezyklen wurden die Coulombeffizienz (CE), die Spannungseffizienz (VE) und die Energieeffizienz (EE) berechnet (Gleichung 4-6), welche bei verschiedenen Stromdichten in Abbildung 4.31a - c dargestellt sind. Der CE-Wert beschreibt, wie reversibel Elektronen in ein System hinein und aus ihm heraus transportiert werden können. Er kann auch auf vorhandene Nebenreaktionen (z. B. Wasserstoffentwicklung) hindeuten und wird unter idealen Bedingungen nur durch den Vanadium-Cross-over begrenzt.<sup>[42]</sup> In Abbildung 4.31 erreichen die Probe VPAN3\_1,5h und VPAN4\_1,5h höhere Coulomb-Effizienz als die Referenz. Die CE der anderen imprägnierten Proben liegen darunter. Abbildung 4.31b zeigt, dass die Spannungseffizienz gesteigert werden konnte für VPAN4 mit 71,9 %. Aus der Spannungseffizienz und Coulombeffizienz erhält man die Energieeffizienz der VRFB (Abbildung 4.31c). Dabei wird deutlich, dass aufgrund der höheren CE-Werte der Proben VPAN3\_1,5h und

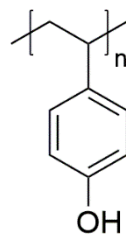


**Abbildung 4.31** | a) Coulombeffizienz CE, b) Spannungseffizienz VE und c) Energieeffizienz EE bei einer Stromdichte von 250 mA, 500 mA, 750 mA und 1,25 A.

VPAN4\_1,5h diese auch eine erhöhte EE von 7,4 % bzw. 4,7 % im Vergleich zur Referenz zeigen. Die höhere Kapazität resultiert aus einer vergrößerten Oberfläche, mehr Leitungspfade aufgrund der Vernetzung und aufgrund der höheren katalytischen Aktivität der imprägnierten Vliese. Durch die Modifizierung der Elektrode können somit 54,5 % der theoretischen Kapazität (3,2 Ah) genutzt werden anstelle von 19,4 % für die Standardelektrode. Die verringerte Coulombeffizienz der Proben VPAN0,5\_1,5h; VPAN1\_1,5h und VPAN2\_1,5h ist auf die verringerte Porosität zurückzuführen, die zu einer Verringerung des Massetransports geführt hat. Bei VPAN3\_1,5h und VPAN4\_1,5h ist dies nicht der Fall, da diese Proben eine deutlich höhere Stabilität aufweisen und durch die eingestellte Kompression der Zelle kaum komprimiert werden und es dadurch zu keiner Verringerung der Porenräume kommt, weshalb die Durchströmung des Elektrolyten nicht beeinträchtigt, sondern sogar verbessert wurde. Vermutlich ist eine Kompression von 20 % für die imprägnierten Vliese mit einem geringen PAN-Anteil nicht geeignet. Eine geringere Kompression wäre von Vorteil, da die Verringerung der Porengröße durch eine zu starke Kompression die CE deutlich reduziert.<sup>[42]</sup> Da die imprägnierten Vliese auch bei geringerer Kompression einen viel höheren Anpressdruck gegen die Bipolarplatte ausüben, könnte somit eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit immer noch gewährleistet werden. Da für alle imprägnierten Proben durch ihre höhere mechanische Stabilität höhere Anpressdrücke gegen die Bipolarplatte generiert werden können, konnte die Spannungseffizienz für alle untersuchten Proben gesteigert werden. Aus diesem Grund können ohmsche Verluste reduziert und ein niedrigeres Startpotential für den Ladevorgang, sowie ein höheres Startpotential für den Entladevorgang erreicht werden.

#### 4.4 Imprägnierung mit Poly(4-vinylphenol)

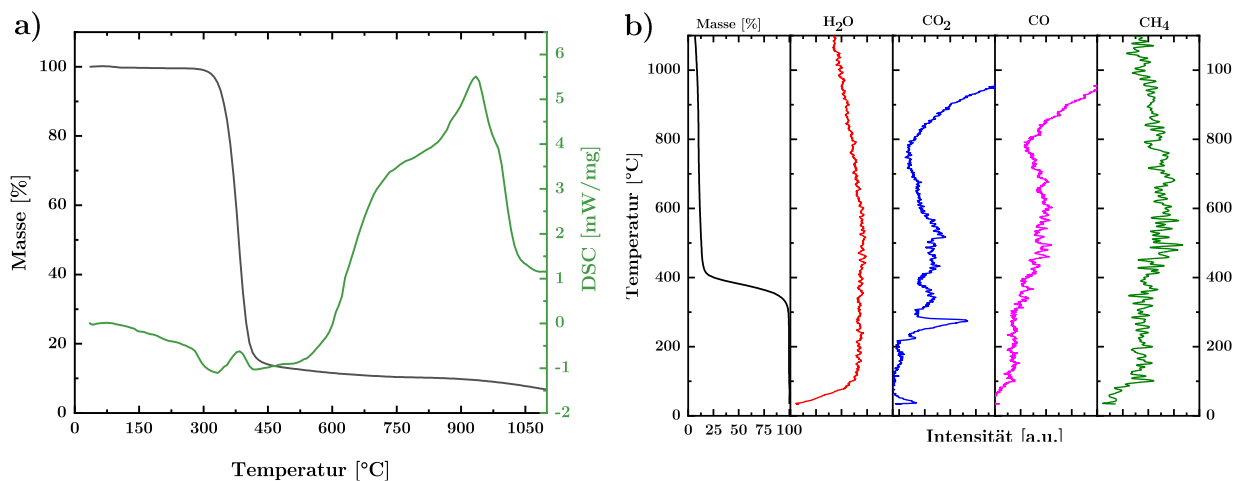
Das vorherige Kapitel zeigte, dass die Imprägnierung die Fasern miteinander vernetzt und dies zu einer Versteifung der Vliese führt. Dadurch können höhere Anpressdrücke an der Bipolarplatte generiert werden und die Kontaktwiderstände somit deutlich reduziert werden. Jedoch führt die Imprägnierung zunächst zu einer verminderten Oberfläche, weshalb die Stromintensität der Redoxpeaks reduziert wurden. Mit Hilfe einer thermischen Oxidation der imprägnierten Vliese konnte dieses Problem behoben werden und die elektrochemische Performance verbessert werden. Allerdings beinhaltet diese Herangehensweise durch die thermische Aktivierung einen zusätzlichen Prozessschritt. Zur weiteren Optimierung und Verbesserung der Wirtschaftlichkeit wird versucht, unter Verwendung eines geeigneten Polymers als Kohlenstoffpräkursor die thermische Aktivierung in die Karbonisierung zu integrieren. Voraussetzung dafür ist ein karbonisierbares Polymer zur Imprägnierung, welches eine ausreichend hohe Kohlenstoffausbeute (vergleichbar zu Polyacrylnitril mit etwa 45 %) bietet um die Vliese mechanisch zu stabilisieren. Der entscheidende Faktor ist, dass dieses Polymer während der Karbonisierung Zersetzungsprodukte wie CO, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O freisetzt, um eine reaktive Atmosphäre zu erzeugen, in der die Fasern während der Karbonisierung aktiviert werden. Dazu wurde das in Abbildung 4.32 dargestellte Polymer Poly(4-vinylphenol) (P4VP) ausgewählt, da es eine große Anzahl an Hydroxylgruppen besitzt, welche während der Karbonisierung sauerstoffhaltige Verbindungen freisetzen können. Zum anderen besitzt es bereits ein aromatisches Grundgerüst, welches eine gute Grundlage zur Bildung von graphitischen Basalebene ist und sich somit sehr gut als Kohlenstoffpräkursor eignet. <sup>[94]</sup>



**Abbildung 4.32** | Ausschnitt der Strukturformel des Poly(4-vinylphenol).

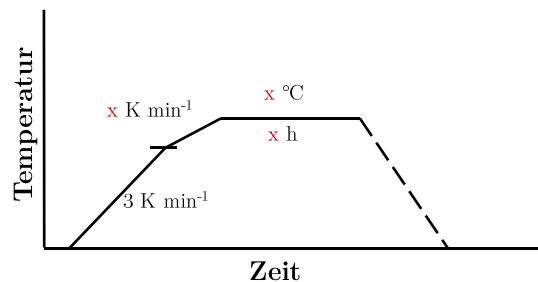
#### 4.4.1 Oxidative Stabilisierung

Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich P4VP in inerter Atmosphäre bei 1000 °C fast vollständig zersetzt und in einer Kohlenstoffausbeute von 6,79 % resultiert (Abbildung 4.33). Ohne eine Vorbehandlung kann P4VP nicht zur Imprägnierung genutzt werden, da die Ausbildung von Vernetzungen aufgrund der starken Zersetzung des Polymers bei Temperaturen über 900 °C nicht möglich ist. Viele Polymere, wie auch das bereits untersuchte Polyacrylnitril, müssen vor der Karbonisierung einer oxidativen Stabilisierung unterzogen werden, um die Kohlenstoffausbeute deutlich zu steigern.<sup>[38]</sup> Im Falle des PANs kommt es zu Vernetzungen der Struktur, die das Grundgerüst der Graphitstruktur ausbilden. Dadurch können höhere Ausbeuten erzielt werden und somit Zersetzungen des Polymers zu kleineren flüchtigen Molekülen verhindert werden.<sup>[75]</sup>



**Abbildung 4.33** | a) TG und DSC in Abhängigkeit von der Temperatur von P4VP; b) FTIR-Intensitäten der Zersetzungsprodukte im Abgasstrom.

Um geeignete Bedingungen zur Stabilisierung zu finden, wurde der Einfluss von Parametern wie der Temperatur, der Haltezeit und der Heizrate hinsichtlich der Kohlenstoffausbeute nach der Karbonisierung untersucht.

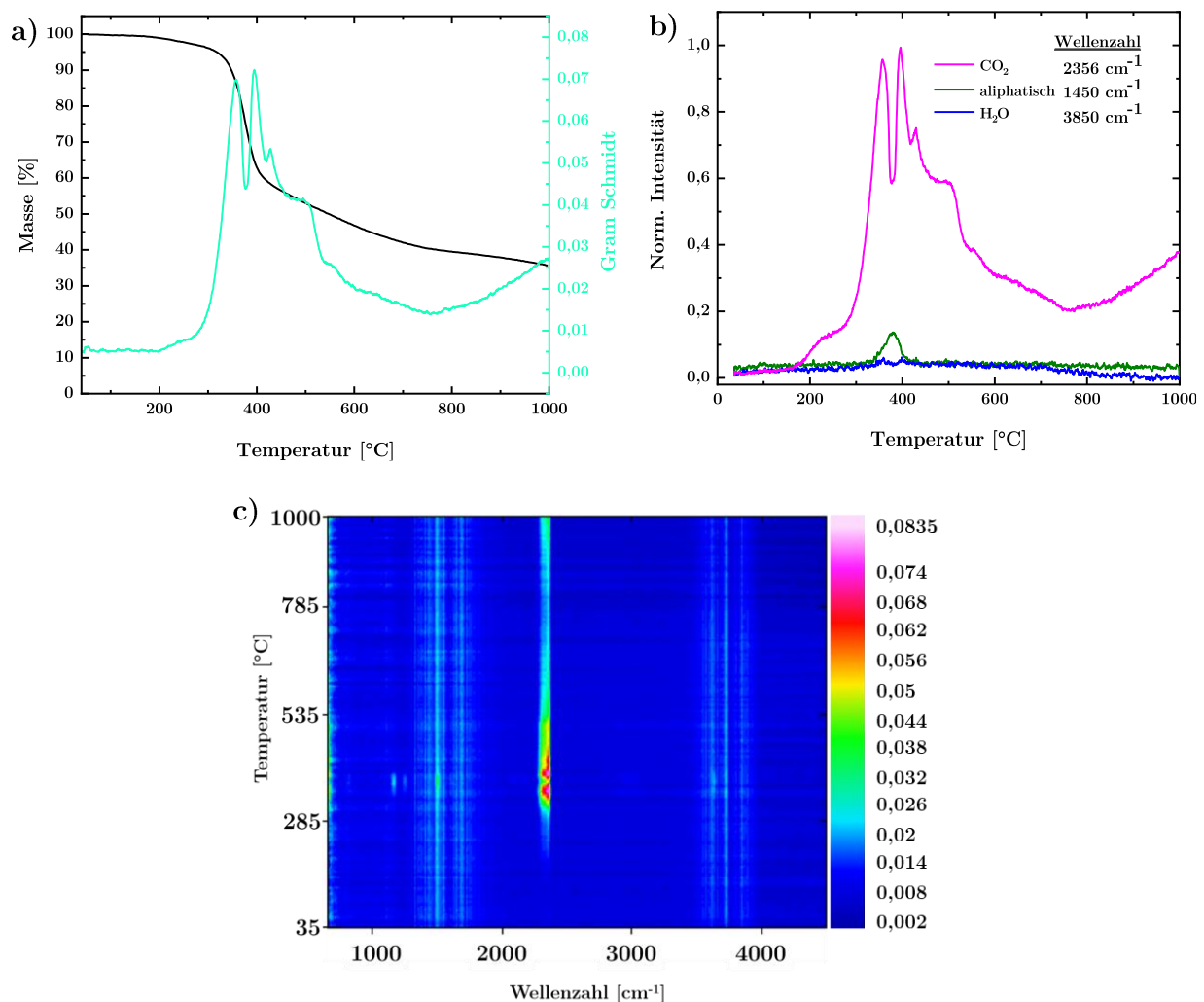


**Abbildung 4.34** | Allgemeines Temperaturprofil mit den zu überprüfenden Parametern für die oxidative Stabilisierung von P4VP.

Dabei ergab sich für das Temperaturprofil bei einer Endtemperatur von 330 °C mit einer Haltezeit von 5 h und einer Heizrate von 1 K min<sup>-1</sup> die höchste Kohlenstoffausbeute von 37,84 %. Diese lässt sich mit dem Wert für Polyacrylnitril (43 %) vergleichen.

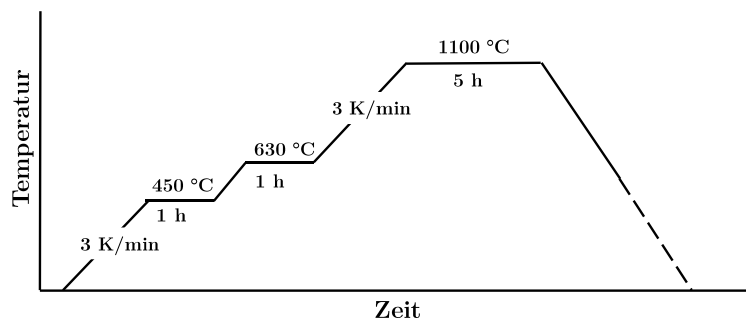
#### 4.4.2 Herstellung der imprägnierten Vliese mit Poly(4-vinylphenol)

Die Imprägnierung mit P4VP wurde ebenfalls analog zur Imprägnierung mit PAN durchgeführt. Zur Vereinfachung wurde nur eine Konzentration der Polymerlösung von 2 Gew.% zur Imprägnierung getestet, um diese mit den imprägnierten Polyacrylnitril-Proben VPAN2 und VPAN2\_1,5 vergleichen zu können. Die Bezeichnung der Probe lautet dementsprechend VP4VP\_2. Mit Hilfe thermogravimetrischer Untersuchung und der FTIR-Untersuchung der Zersetzungsprodukte während der Karbonisierung im Abgasstrom konnte ein geeignetes Temperaturprofil zur Karbonisierung gewählt werden. In Abbildung 4.36 ist der Massenverlust



**Abbildung 4.35** | a) TG und Gram Schmidt der Karbonisierung des stabilisierten P4VPs; b) Intensitäten der Zersetzungsprodukte während der Karbonisierung; c) 2D Plot der in b) dargestellten Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur.

sowie die Gram-Schmidt-Funktion des oxidativ stabilisierten P4VPs in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dabei lässt sich das Temperaturprofil in drei Bereiche bei etwa 360 bis 460 °C, 460 bis 760 und ab 760 °C bis zur vollständigen Karbonisierung einteilen. Abbildung 4.32c zeigt, dass es sich bei den Zersetzungsprodukten um CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und aliphatische Verbindungen handelt. Allerdings sind die Intensitäten von H<sub>2</sub>O und der aliphatischen Verbindungen viel geringer als der dominierende Anteil an CO<sub>2</sub> (Abbildung 4.36b). Dementsprechend wurde folgendes Temperaturprofil zur Karbonisierung von P4VP gewählt:



**Abbildung 4.36** | Verwendetes Temperaturprofil zur Karbonisierung von P4VP.

Zur Karbonisierung wurden die Proben in einen verschließbaren Graphittiegel gegeben, der zuerst evakuiert und dann mit Argon befüllt wurde, um eine inerte Atmosphäre zu gewährleisten. Anschließend wurde dieser im Ofen bei inerter Argonatmosphäre nach dem Profil in Abbildung 4.36 erhitzt. In Tabelle 4.16 sind die Massenangaben der imprägnierten Vliese vor und nach der Karbonisierung im Vergleich zur mit PAN imprägnierten Probe VPAN2 dargestellt.

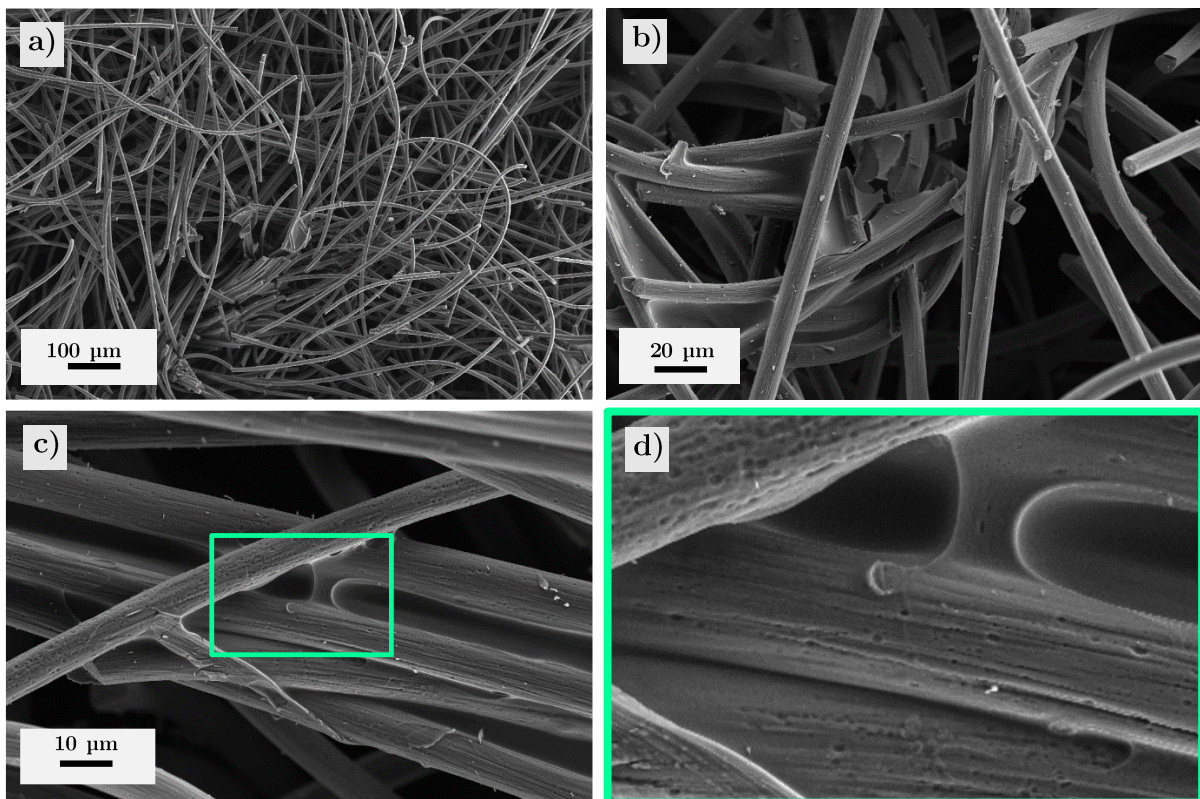
Durch die Imprägnierung mit einer 2 Gew.-%-igen Polymerlösung wurde die gleiche Menge an Polymer in das Vlies eingebracht, nach der Karbonisierung ist allerdings aufgrund der höheren Ausbeute des PANs mehr Kohlenstoff im Vlies enthalten als bei der imprägnierten P4VP-Probe.

**Tabelle 4.16** | Massenanteile des eingebrachten Polymers PAN und P4VP, nach der Imprägnierung (mitte) und nach der Karbonisierung (rechts).

Vlies	Polymer-Anteil <sub>80 °C</sub> [mg]   [%]	Kohlenstoffanteil <sub>1100 °C</sub> [mg]   [%]
VP4VP_2	92,4 ± 0,9   21,1	30,83 ± 0,38   7
VPAN2	90,2 ± 1,8   20	37,5 ± 0,2   8,3

#### 4.4.3 Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften

Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.37 zeigen, dass Vernetzungen zwischen den einzelnen Fasern auch mit P4VP ausgebildet werden konnten. Dabei ist die Oberfläche des Vlieses nicht so stark mit karbonisiertem P4VP bedeckt wie bei VPAN2, was an der etwa 7 % geringeren Ausbeute an Kohlenstoff im Vlies liegt. Das karbonisierte Polymer ummantelt auch hier die einzelnen Fasern und verknüpft diese an den Kreuzungspunkten miteinander. Ebenso wurden einzelne Verbrückungen bei parallel verlaufenden Fasern (Abbildung 4.37c) gebildet. An den

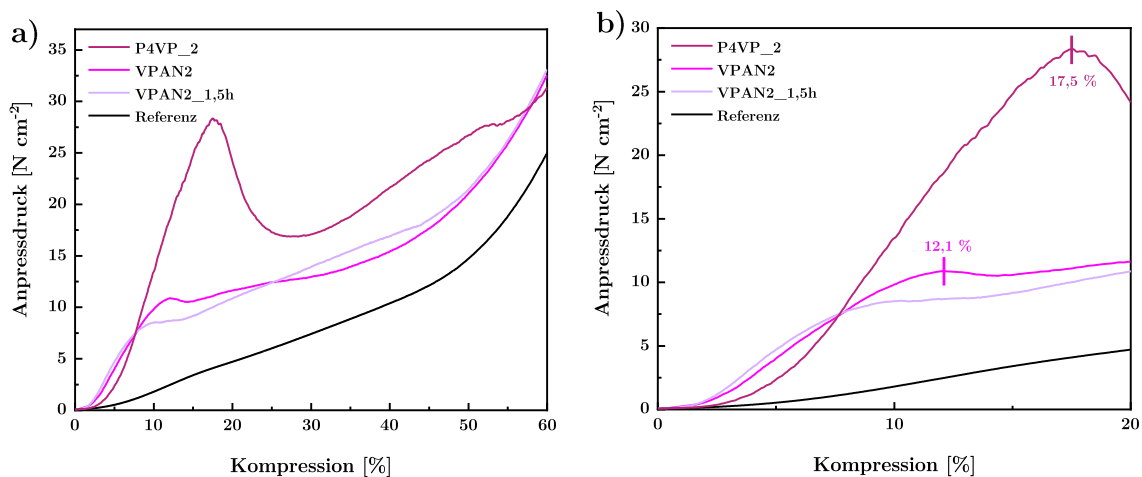


**Abbildung 4.37** | a) bis d) zeigen REM-Aufnahmen der imprägnierten Probe mit P4VP bei jeweils unterschiedlichen Vergrößerungen.

Verbrückungen selbst sind keine Grenzflächen an den Fasern zu erkennen, so dass hier ein fließender Übergang zwischen Verbrückung und Faser entstanden ist. Im Vergleich zur Probe VPAN2 lassen sich allerdings deutlich porösere Fasern erkennen, welche bei Probe VPAN2 nicht vorhanden waren. Dies ist deutlich in der Vergrößerung von Abbildung 4.37c in d zu erkennen. Diese stark ausgeprägte Porenbildung deutet bereits auf eine Aktivierung durch die Reaktionsgase der Fasern und eine vergrößerte Oberfläche hin. Die Poren liegen in der Größenordnung von etwa 0,2 bis 0,6 µm.



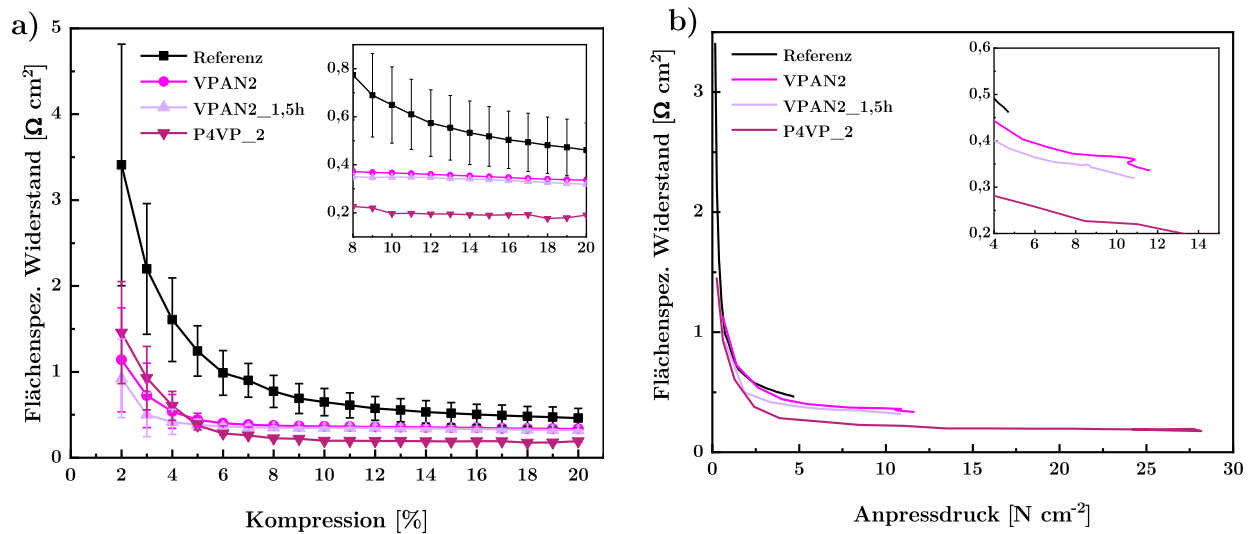
Um Veränderungen in der mechanischen Stabilität zu überprüfen, wurde diese anhand von kompressionsabhängigen Messungen des Anpressdrucks getestet (Abbildung 4.38). Bei Betrachtung des gesamten Kompressionsbereichs lässt sich erkennen, dass der Anpressdruck von Probe P4VP\_2 auf bis  $28,3 \text{ N cm}^{-2}$  stark ansteigt und es bei weiterer Kompression zu einer Abnahme auf  $17 \text{ N cm}^{-2}$  kommt. Erst ab einer Kompression von 30 % beginnt der Anpressdruck wieder zu steigen. Dies lässt sich identisch zu VPAN2 mit den kollabierten Vernetzungen erklären. Deutlich wird auch, dass der erzeugte Anpressdruck von P4VP\_2 deutlich höher ist. Der Bruch der Vernetzungen (Abbildung 4.28b) tritt erst bei einer Kompression von 17,5 % ein, weshalb hier ein deutlich größerer Kompressionsbereich genutzt werden kann. Diese Kompression ist mit  $28,3 \text{ N cm}^{-2}$  bei gleicher Kompression um das 7-fache höher als der Anpressdruck der Referenz, sowie um das 2,5-fache als VPAN2 und 2,8-fache höher als VPAN2\_1,5h.



**Abbildung 4.38** | a) Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der Proben imprägniert mit unterschiedlich konzentrierter PAN-Lösung, b) vergrößerter Ausschnitt der Bruchstellen.

Da P4VP\_2 einen geringeren zusätzlichen Kohlenstoffanteil von 6,5 % als Probe VPAN2 (8,3 %) relativ zur Gesamtvliesmasse enthält, kann davon ausgegangen werden, dass P4VP\_2 einen geringeren Vernetzungsgrad als VPAN2 besitzt. Dennoch zeigt P4VP\_2 eine viel höhere mechanische Stabilität, was darauf hindeutet, dass das karbonisierte P4VP eine deutlich höhere Stabilität besitzt als karbonisiertes PAN. Um den Einfluss des erhöhten Anpressdrucks auf den Kontaktwiderstand zu untersuchen, wurde der Spannungsabfall bei verschiedenen Kompressionen gemessen. Die kompressionsabhängige Widerstandskurve sowie der Widerstand

in Abhängigkeit des Anpressdrucks sind zum Vergleich der Leitfähigkeiten der Proben untereinander sind in Abbildung 4.39a und b gezeigt.



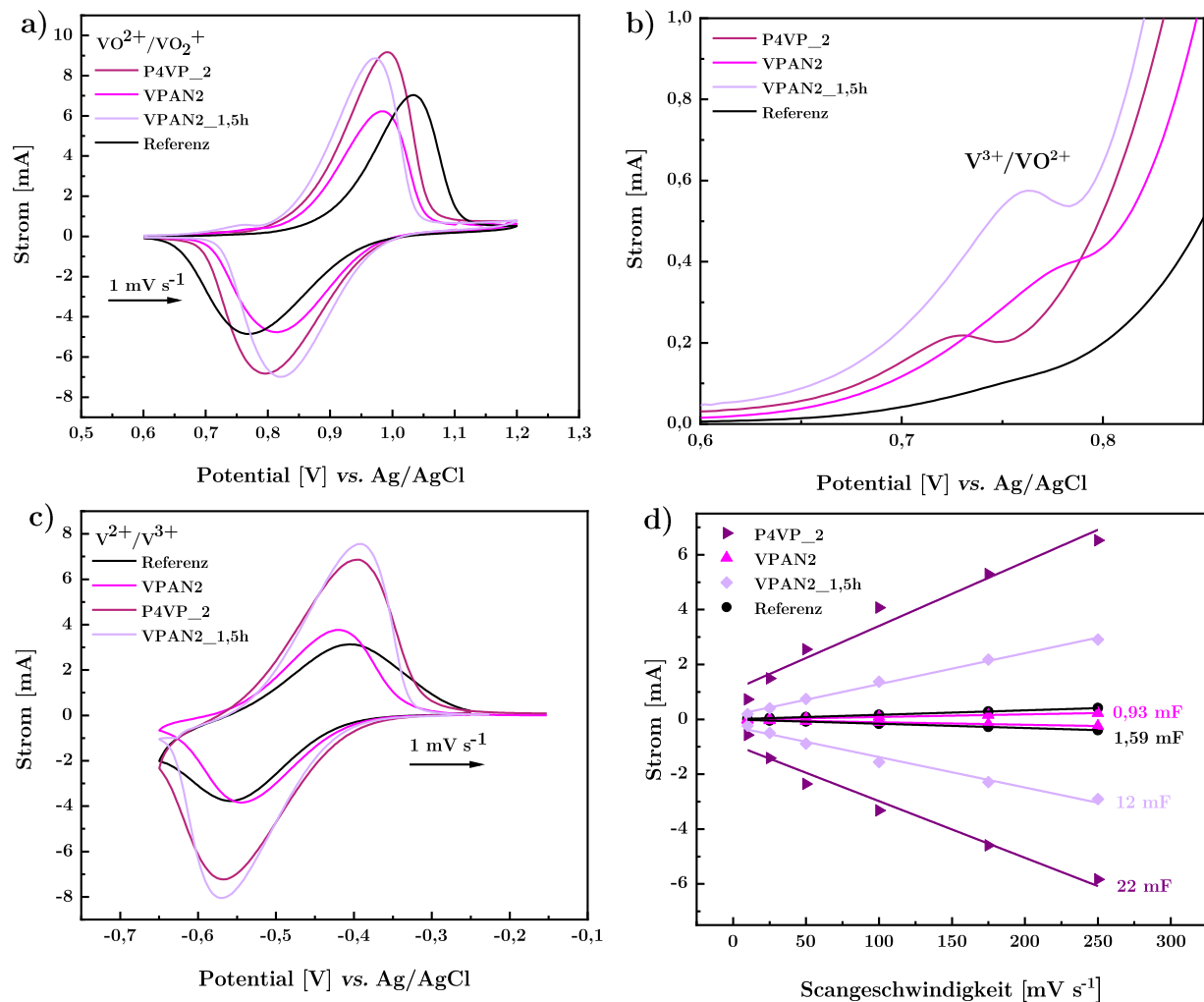
**Abbildung 4.39** | a) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit von der Kompression und b) Flächenspezifischer Widerstand in Abhängigkeit des Anpressdrucks der P4VP-Probe im Vergleich zur VPAN2-Proben und zur Referenz.

Bei geringeren Kompressionen im Bereich von 2 bis 5 % sind die Widerstandswerte der P4VP-Probe etwas höher als die der PAN-Proben. Dies liegt zum einen daran, dass sich in diesem Bereich vor allem noch der kompressionsabhängige Kontaktwiderstand unterscheidet und sich durch den stärkeren Vernetzungsgrad von VPAN2 bei einer geringeren Kompression stabilisiert. Ab einer Kompression von etwa 6 % allerdings liegen die gemessenen Widerstände von P4VP\_2 unter denen der PAN-Proben, wodurch der daraus resultierende Gesamtwiderstand deutlich geringer ausfällt. Inwiefern die Leitfähigkeit des Materials selbst sich auf den Gesamtwiderstand auswirkt und ob eine verbesserte Leitfähigkeit auftritt, kann anhand der Auswertung des Widerstandes bei einem definierten Anpressdruck in Abbildung 4.39b überprüft werden. Es wird deutlich, dass die Kurven nicht identisch sind und sich die Proben somit hinsichtlich der Leitfähigkeit voneinander unterscheiden. Die P4VP-Probe zeigt hier die geringsten Werte für den Widerstand. Da der Kontaktwiderstand hier keinen Einfluss auf die Werte hat, besitzt demnach die P4VP-Probe eine höhere intrinsische Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit hat sich im Vergleich zur aktivierten VPAN2-Probe deutlich erhöht (+ 43,6 %). Bei der Karbonisierung von P4VP konnte eine zeitgleiche Aktivierung durch die entstandenen Reaktionsgase erreicht werden.

#### 4.4.4 Elektrochemische Untersuchung

Inwiefern die Aktivierung während der Karbonisierung von P4VP die elektrochemischen Eigenschaften verbessern konnte, wurde mit Hilfe von Zyklovoltammetrie und der elektrochemischen Doppelschichtkapazität in Abbildung 4.40 untersucht.

In Abbildung 4.40a wird ersichtlich, dass die bloße Imprägnierung mit P4VP eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur PAN-Probe zeigt. Der maximale Peakstrom der Oxidation der positiven Halbzelle (Abbildung 4.40a) erreicht einen Wert von 9,16 mA und zeigt auch gegenüber der thermisch aktivierten PAN-Probe einen erhöhten Peakstrom um 0,3 mA. Ein Vergleich der Onsetpotentiale (Tabelle 4.17) zeigt für Probe VPAN2\_1,5h den geringsten Wert und somit auch die größte katalytische Aktivität. Die Peakseparation  $\Delta E_p$  der aktivierten PAN-Probe ist um



**Abbildung 4.40** | Elektrochemische Untersuchung der mit P4VP imprägnierten Proben im Vergleich zur Referenz sowie den PAN-Proben. a) Zyklovoltammetrie mit einer Scangeschwindigkeit von  $1 \text{ mV s}^{-1}$  der positiven Halbzelle; b) Vergrößerung des  $\text{V}^{3+}$ -Oxidationspeaks; c) der negativen Halbzelle und d) Auftragung des Stroms bei einem Potential von  $0,17 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  bei verschiedenen Scangeschwindigkeiten.

30,8 mV geringer, als die der P4VP-Probe, was auf einen erhöhten Ladungstransferwiderstand seitens Probe P4VP\_2 zurückgeführt werden kann. Aufgrund der geringeren Defektdichte von P4VP\_2 im Vergleich zur aktivierten PAN-Probe, besitzt diese demnach auch ein höheres Onsetpotential und somit eine geringfügig schlechtere katalytische Aktivität. Bei näherer Betrachtung des Peaks der relativ trägen  $\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}$ -Oxidation wird deutlich, dass dieser für VPAN2\_1,5h am stärksten ausgeprägt ist, was ebenfalls für eine bessere katalytische Wirkung spricht.

**Tabelle 4.17** | Onsetpotentiale  $E_{\text{on}}$ , Peakströme  $I_{\text{peak}}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der imprägnierten Vliese mit P4VP im Vergleich zu aktivierten und nicht-aktivierten VPAN\_2\_Probe.

Vlies	$I_{\text{peak}}$ (Ox   Red) [mA]	$E_{\text{onset}}$ [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
Referenz	7,03   -4,85	890,15   913,8	266,19
VPAN2	6,23   -4,76	856,22   939,76	170,73
VPAN2_1,5h	8,86   -6,98	827,86   957,75	152,13
P4VP_2	9,16   -6,82	843,09   948,7	182,97

Untersuchungen der Doppelschichtkapazitäten in Abbildung 4.40d zeigen, dass die P4VP-Probe eine erhöhte Kapazität (22 mF) im Vergleich zur aktivierten PAN-Probe (12 mF) besitzt. Dies bestätigt die Vermutung, dass durch die Karbonisierung mit P4VP die Gesamtoberfläche des Vlieses vergrößert wurde, was bereits durch den hohen Peakstrom angedeutet wurde. Erhöht wird die Oberfläche aufgrund der Porenbildung auf den Fasern sowie den eingebrachten Vernetzungen selbst. Diese waren auf den Vernetzungen der PAN-Proben nicht zu erkennen, weshalb der Peakstrom beider Proben geringer ausfällt. Um die Unterschiede hinsichtlich der Peakseparation besser verstehen zu können, wurde der  $R_{CT}$  mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelt. Die erhaltenen Werte für  $R_{CT}$  sind in Tabelle 4.18 aufgelistet. Dabei zeigt sich, dass P4VP\_2 einen höheren Ladungstransferwiderstand, als die aktivierte VPAN2-Probe besitzt, was sich in der erhöhten Peakseparation widerspiegelt. Obwohl VPAN2 eine vergleichbare Leitfähigkeit wie die thermisch aktivierte Probe besitzt, zeigt diese eine größere Peakseparation. Auch hier kann dies anhand des viel höheren Ladungstransferwiderstands erklärt

**Tabelle 4.18** | Ladungstransferwiderstände ( $R_{CT}$ ) der mit P4VP und PAN imprägnierten bzw. aktivierten Vliese, welche aus den Fits des Ersatzschaltbildes erhalten wurden.

Vliesprobe	$R_{CT}$ [ $\Omega$ ]
Referenz	36,05
VPAN2	13,42
VPAN2_1,5h	3,96
P4VP_2	7,53

werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Ladungstransferwiderstand einen größeren Einfluss auf die Peakseparation hat, als die Leitfähigkeit der untersuchten Elektroden selbst.

#### 4.5 Kapitelzusammenfassung Imprägnierung der Vlieselektroden

Es konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe der Imprägnierung der Vlieselektroden die Eigenschaften in allen Bereichen deutlich verbessert werden konnte, da aufgrund der eingebrachten Vernetzungen die mechanische Stabilität der Vliese deutlich gesteigert werden konnte, wodurch der Kontaktwiderstand verringert werden konnte und sich dadurch eine Verbesserung des Gesamtwiderstandes um bis zu 58 % im Vergleich zu einem konventionellen Vlies ergab. Es zeigten sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der Eigenschaften bei der Wahl des Polymers. Polyacrylnitril eignet sich als Imprägniermittel besonders gut aufgrund seines relativ geringen Masseverlusts während der Karbonisierung. Die Imprägnierung mit PAN führte zu einer deutlichen Verbesserung der mechanischen Stabilität in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades. Je höher konzentriert die Polymerlösung, desto höher der Vernetzungsgrad in der Elektrode. Die Karbonisierung des PANs bewirkt zudem eine Dotierung der Fasern mit Stickstoff, verursacht durch seine Zersetzungsprodukte. Diese Dotierung bewirkt eine Erhöhung der katalytischen Aktivität auf die  $VO_2^+/VO^{2+}$ -Redoxreaktion, was durch die Verringerung des Onsetpotentials verdeutlicht wurde. Ein Nachteil bei der Verwendung von PAN ist die Verringerung der Gesamtoberfläche des Vlieses, da PAN die Fasern ummantelt. Dadurch geht die Mikrostruktur der Faseroberfläche verloren. Die Verringerung der Oberfläche äußert sich im Vergleich zur Referenz in einem deutlich geringeren Peakstrom im Zyklovoltammogramm. Aus diesem Grund ist es notwendig, die imprägnierten Vliese zusätzlich thermisch zu aktivieren, um die

Gesamtoberfläche wieder zu erhöhen. Dabei stellte sich heraus, dass andere Bedingungen gefunden werden müssen, da das Standardverfahren zur thermischen Aktivierung den Effekt der Imprägnierung vollständig aufhob und die Proben ihre mechanische Stabilität verloren. Um dies zu realisieren, wurden mildere Bedingungen getestet, indem die Aktivierungsdauer herabgesetzt wurde. Als geeignet erwies sich dabei eine Aktivierungsdauer von 1,5 h, da so die mechanische Stabilität der Vliese im Schnitt zu 93 % erhalten blieb. Durch die Aktivierung konnte die Defektdichte erhöht werden, was sich positiv auf die elektrochemische Aktivität auswirkte. Ebenfalls wurde die Oberfläche der Proben erhöht, was sich im Zyklovoltammogramm durch einen viel höheren Peakstrom im Vergleich zur Referenz äußerte. Der Nachteil bei der Verwendung von PAN ist, dass zur Herstellung der Elektroden ein zusätzlicher Ofenprozess benötigt wird.

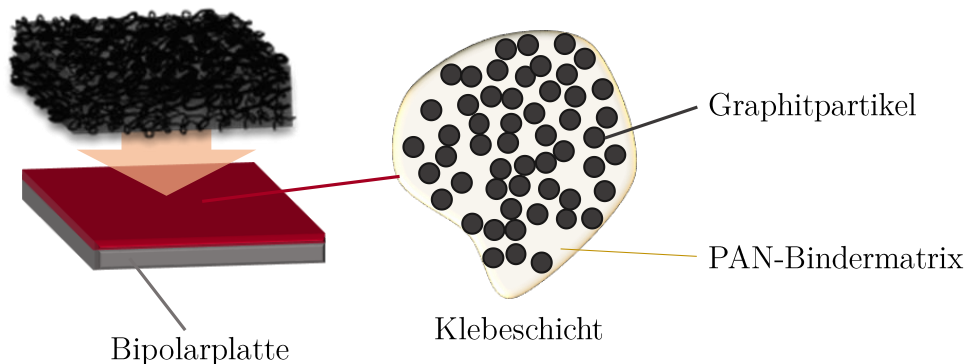
Aus diesem Grund wurde das Polymer P4VP zur Imprägnierung untersucht, da dies während der Karbonisierung zur Aktivierung geeignete Zersetzungsprodukte freisetzt. REM-Aufnahmen haben gezeigt, dass die Fasern sowie die Vernetzungen eine deutliche Porenstruktur aufweisen. Diese war bei der thermisch aktivierten PAN-Probe nur geringfügig auf den Fasern zu finden. Durch die Imprägnierung mit P4VP konnte im Vergleich zur PAN-Probe eine deutlich höhere mechanische Stabilität erhalten werden. Dabei war der erzeugte Anpressdruck trotz des 2 % geringeren Anteil an karbonisiertem Polymer im Vlies um das 2,5-fache höher. Dadurch können niedrigere Kontaktwiderstände für einen niedrigen zusätzlich eingebrachten Kohlenstoffanteil erreicht werden, was hinsichtlich der Permeabilität einen Vorteil mit sich bringt. Die P4VP-Probe zeigte eine mit den aktivierten PAN-Proben vergleichbare elektrochemische Aktivität, wobei der Peakstrom noch einmal verbessert werden konnte. Lediglich die Peakseparation der P4VP-Probe ist aufgrund von höheren Ladungstransferwiderständen um 30,8 mV größer. Ein Grund hierfür könnte das Fehlen der Stickstoffdotierung sein, da diese als aktive Zentren fungieren und so den Ladungstransfer begünstigen. Die Imprägnierung mit P4VP bietet eine vielversprechende alternative Methode zur Imprägnierung verglichen mit PAN, da auf den Prozess der thermischen Aktivierung verzichtet werden kann und Karbonisierung sowie Aktivierung in einem Schritt realisiert werden können.

## 5 BIPOLARELEKTRODENEINHEIT

Kommerziell verfügbare Vlieselektroden generieren aufgrund ihrer geringen mechanischen Steifigkeit nur sehr niedrige Anpressdrücke gegen die Bipolarplatte, weshalb in einer Vollzelle eine Kompression von mindestens 20 % notwendig ist, um zu hohe Kontaktwiderstände zu vermeiden. Auch die runde Fasergeometrie bedingt sehr wenige Kontaktpunkte, weshalb hohe Ohm'sche Verluste in der Zelle die Folge sind. Um eine ökonomische Anwendung der Redox-Flow-Technologie langfristig zu ermöglichen, müssen deren Kosten deutlich gesenkt werden. Das höchste technologische Kostensenkungspotential liegt dabei im Stackbau bzw. bei den Materialien.<sup>[17]</sup> Dazu werden zwei Ansätze verfolgt: Zum einen die Bereitstellung höherer Leistungen durch verringerte Innenwiderstände und zum anderen ein vereinfachtes Assembling durch vorkonfektionierte Bipolarelektroden (BPE), wodurch sich die Anzahl der notwendigen Komponenten pro Zelle von vier auf nur zwei reduziert. Im vorherigen Kapitel konnten durch die Imprägnierung der kommerziellen Vliese bereits die inneren Widerstände aufgrund der höheren mechanischen Steifigkeit deutlich reduziert werden. Eine weitere Strategie zur Minimierung der Kontaktwiderstände und Reduktion der Bauteile stellt das Verbinden der Vlieselektroden mit der Bipolarelektrode mit Hilfe von leitfähigen Klebern dar. Die Herausforderung besteht darin, eine geeignete Kleberzusammensetzung zu finden, was aufgrund der hohen Porosität des Materials eine hohe Viskosität voraussetzt. Ebenso ist eine ausreichend hohe Leitfähigkeit notwendig, um den Kontaktwiderstand trotz einer zusätzlich eingebrachten Schicht minimieren zu können. In diesem Kapitel wird eine Auswahl verschiedener Kleberkompositionen im Hinblick auf Binderanteil, Art und Menge des Leitadditivs beschrieben und mit Hilfe geeigneter Charakterisierungsmethoden wie REM, Stabilitäts- und Leitfähigkeitsmessungen, sowie CV-Messungen zur Überprüfung der elektrochemischen Aktivität, untersucht und mit dem konventionellen Aufbau einer nicht verklebten Standardelektrode auf der BPP, was als Referenz bezeichnet wird, verglichen. Zur Evaluierung der Funktionstüchtigkeit der Bipolarelektrodeneinheiten, werden diese in eine Vollzelle eingebaut und in Hinblick auf Zellwiderstände, Kapazitäten und Zyklenstabilität untersucht.

## 5.1 PAN/Graphit Kleber

Dieses Kapitel beschreibt die Charakterisierung einer mit einem Polyacrylnitril/ Graphit-basierten Kleber verbundenen Bipolarelektrodeneinheit. Des Weiteren wurde der Kleber mit drei verschiedenen Zusammensetzungen getestet. Dabei wurde der Binderanteil von 10 % (G/PAN1) auf 5 % (G/PAN2) und 3 % (G/PAN3) reduziert, um dessen Einfluss zu untersuchen.



**Abbildung 5.1** | Schematische Darstellung einer Bipolarelektrode mit einem Graphit/ PAN-Kleber.

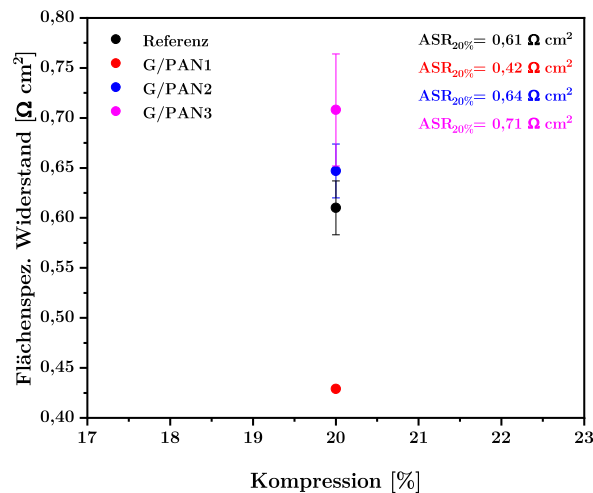
### 5.1.1 Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften

Die kompressionsabhängige Messung des Anpressdrucks der Bipolarelektroden im Vergleich zu einem nicht verklebten Vlies auf einer Bipolarplatte haben ergeben (Anhang: Abbildung A.2), dass eine leichte Stabilisierung der Proben im Vergleich zur nicht verklebten Probe stattgefunden hat. Beim Vergleich der verklebten Bipolarelektroden G/PAN1, G/PAN2 und G/PAN3 untereinander lässt sich jedoch kein Unterschied feststellen. Der Anpressdruck hat dabei bei einer Kompression von 20 % von  $4,55 \text{ N cm}^{-2}$  auf  $7,22 \text{ N cm}^{-2}$  erhöht. Die Zunahme der Stabilisierung kann dadurch erklärt werden, dass der Kleber die Vliesstruktur teilweise bis ins Vliesinnere benetzt und es zu einer Einbettung der Fasern in den Kleber kommt, wodurch die verklebte Vliesseite versteift wird.

Messungen des flächenspezifischen Widerstandes (area specific resistance, ASR) bei einer Kompression von 20 % ergaben, dass G/PAN1 den geringsten ASR von  $0,42 \pm 0,002 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  zeigt. Der Wert liegt dabei deutlich unter dem der Referenz ( $0,61 \pm 0,02 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ ). G/PAN2 und G/PAN3 mit einem Binderanteil von 5 bzw. 3 % zeigen einen höheren ASR als die Referenz und G/PAN1, obwohl der leitfähige Anteil im Kleber erhöht wurde. Aufgrund des höheren Anteils von Graphit im Kleber, ist der Binderanteil zu gering, um eine erfolgreiche Anbindung an die



Fasern zu realisieren. Durch die geringfügige Verbindung der Fasern mit den Klebern bei G/PAN2 und G/PAN3, erfolgt eine schlechte Kontaktierung, was zu einem hohen Kontaktwiderstand führt.

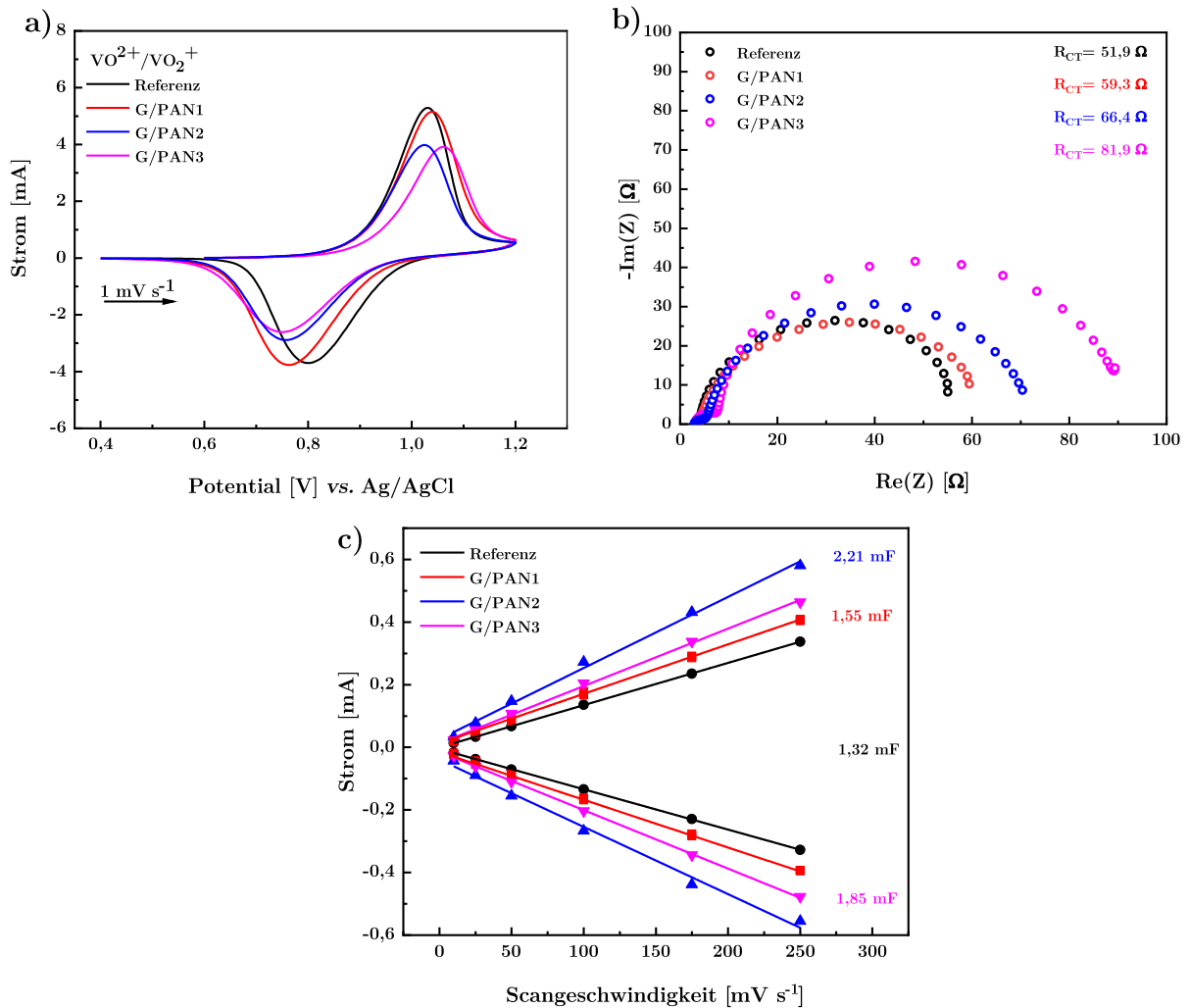


**Abbildung 5.2** | Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % der Proben G/PAN1, G/PAN2 und G/PAN3 im Vergleich zur Referenz.

### 5.1.2 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften

Zur Überprüfung der elektrochemischen Eigenschaften wurden diese mit Hilfe der Zyklovoltammetrie untersucht (Abbildung 5.3a). Dabei zeigt G/PAN1 die besten elektrochemischen Eigenschaften verglichen zu G/PAN2 und G/PAN3, da G/PAN1 eine um 1,2 mA höhere Strompeaks besitzt. Die  $\Delta E_p$  ist für G/PAN1 und G/PAN2 fast identisch (270 mV), lediglich G/PAN3 zeigt eine um 50 mV höhere Peakseparation. Die nicht verklebte Referenz zeigt im Vergleich zu den verklebten Proben eine höhere Stromintensität und eine geringere Peakseparation von 50 mV. Aufgrund der geringeren Leitfähigkeit der Proben G/PAN2 und G/PAN3 war zu erwarten, dass diese eine höhere Peakseparation zeigen. Die Stromintensität der Proben G/PAN2 und G/PAN3 sind deutlich geringer im Vergleich zur Referenz und G/PAN1. Dies kann auf die geringere elektrochemisch aktive Oberfläche der Vliese nach der Einbettung der unteren Vliesfläche zurückzuführen sein. Da die Kleber G/PAN2 und G/PAN3 eine deutlich festere Konsistenz aufgrund des höheren Graphitanteils aufweisen, benetzen diese Kleber die Vliesstruktur schwächer als bei G/PAN1, was ebenfalls in den REM-Aufnahmen in Abbildung 5.12 zusehen ist. Die Untersuchung der elektrochemisch aktiven Oberfläche kann durch die Bestimmung der EDLC in Abbildung 5.3c angenähert werden. Die Proben G/PAN2 und G/PAN3 zeigen dabei eine höhere EDLC als G/PAN1. Dies bestätigt, dass durch die höhere Viskosität weniger Kleber in das Vliesinnere gelangt, wodurch eine größere aktive Oberfläche

zurückbleibt. Abbildung 5.3b zeigt, dass die  $R_{CT}$  in der Reihenfolge Referenz  $<$  G/PAN1  $<$  G/PAN2  $<$  G/PAN3 zunehmen. Da der Ladungsaustausch größtenteils an der Grenzfläche zwischen Bipolarplatte und Vlies stattfindet, bewirkt das Verkleben der Fasern eine Erhöhung des Widerstandes  $R_{CT}$ , weshalb hier die nicht verklebte Probe den geringsten Widerstand zeigt.



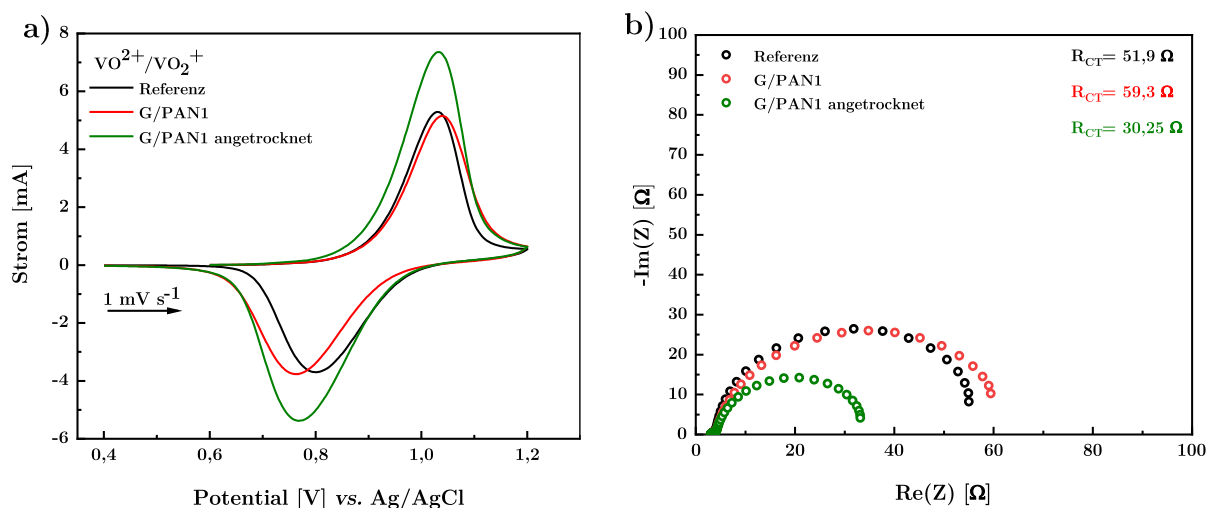
**Abbildung 5.3** a) CV, b) elektrochemisches Impedanzspektrum und c) Auswertung der Doppelschichtkapazität der verklebten Proben G/PAN1, G/PAN2 und G/PAN3 im Vergleich zur nicht verklebten Referenz.

### 5.1.3 Antrocknen von G/PAN1

Durch die vorherigen Messungen konnte gezeigt werden, dass durch das Verkleben der Vlieselektrode an die Bipolarplatte aufgrund der hohen Porosität des Vlieses ein Teil des Klebers

in die Vliesstruktur aufgenommen wird, weshalb ein zu schwach viskoser Kleber sich als ungeeignet erweist. Jedoch führt eine zu viskose Paste, wie es bei G/PAN2 und G/PAN3 der Fall ist, zu einer geringen Anbindung, was sich in hohen Kontaktwiderständen niederschlägt. Da G/PAN1 bereits sehr gute Eigenschaften bezüglich der Leitfähigkeit zeigte, wurde versucht, die Aufnahme des Klebers im Vlies durch vorheriges Antrocknen der Klebeschicht zu minimieren.

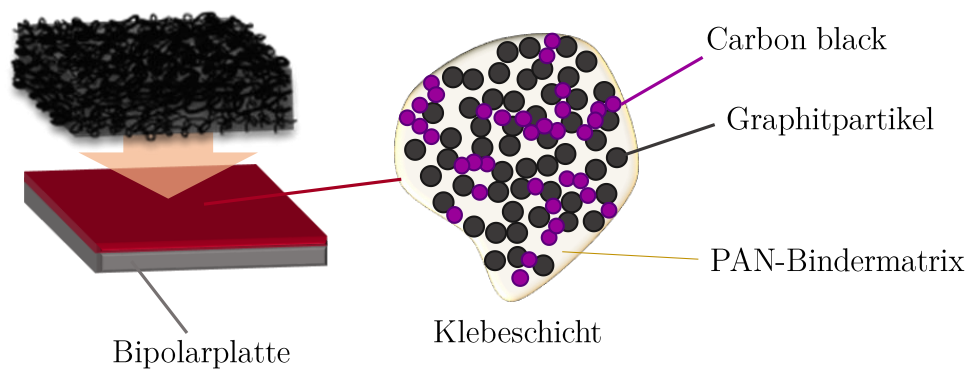
Die Aufnahme des Zyklovoltammogramms in Abbildung 5.4a zeigt, dass das Antrocknen von G/PAN1 zu einer signifikanten Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften führt. Die Stromintensität konnte um 2,2 mA für die Oxidation bzw. um 1,6 mA für die Reduktion gesteigert werden. Die Peakseparation  $\Delta E_p$  ergab ebenfalls einen Wert von 270 mV für die angetrocknete Probe. Abbildung 5.4b zeigt, dass  $R_{CT}$  von 59,3  $\Omega$  auf 30,2  $\Omega$  reduziert werden konnte, was die Messergebnisse der Zyklovoltammetrie nochmals bestätigt.



**Abbildung 5.4** [a) CV, b) elektrochemische Impedanzspektrum der angetrockneten G/PAN1-Probe im Vergleich zur nicht angetrockneten Probe.

## 5.2 PAN/Graphit/Carbonblack- basierte Kleber

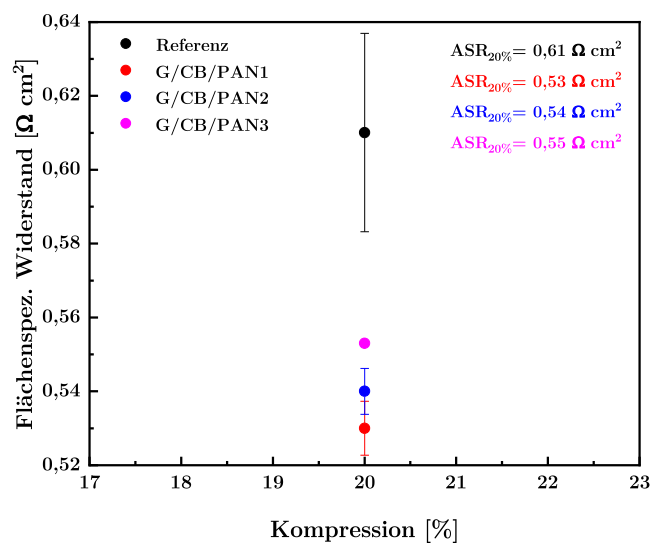
Um die Leitfähigkeit des Klebers G/PAN1 zu erhöhen, wurde carbon black (CB) als zusätzliches Leitadditiv zur PAN-Graphit-Mischung hinzugefügt. Da CB eine geringere Partikelgröße als Graphit aufweist, soll durch die Einlagerung der kleinen CB-Partikel weitere Leitungspfade zwischen den Graphitpartikeln und somit eine bessere Kontaktierung in der Bindermatrix geschaffen werden (Abbildung 5.5). Aufbauend auf den Kleber mit einem 10 %-igen PAN-Anteil (G/PAN1) wurden drei verschiedene Zusammensetzungen mit variierenden CB-Anteil in Hinblick auf ihre elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Performance untersucht.



**Abbildung 5.5** | Schematische Darstellung einer Bipolarelektrode mit einem Graphit/CB/PAN-Kleber.

### 5.2.2 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Abbildung 5.6 zeigt die Messung des flächenspezifischen Widerstandes (ASR) bei einer Kompression von 20 %. Für alle verklebten Proben konnte eine Verbesserung um  $0,1 \Omega \text{ cm}^2$  im Vergleich zur Referenz erzielt werden. Die Proben untereinander unterscheiden sich nicht in ihrer

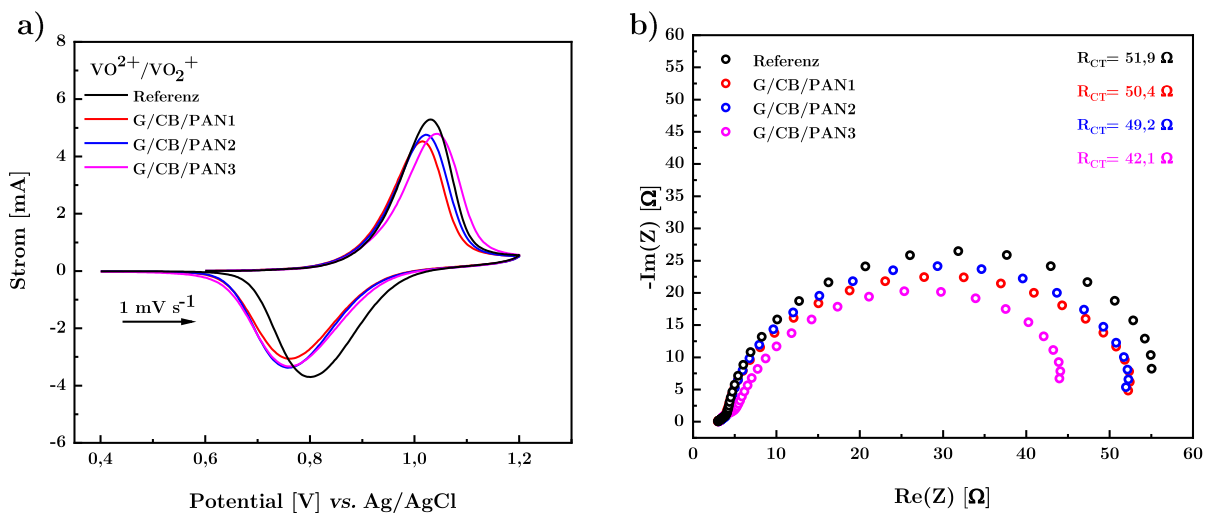


**Abbildung 5.6** | Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % der Proben G/CB/PAN1, G/CB/PAN2 und G/CB/PAN3 im Vergleich zur Referenz.

Leitfähigkeit, so dass eine Erhöhung des Anteils an CB keine merkliche Verbesserung der Leitfähigkeit bewirkt.

### 5.2.3 Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften

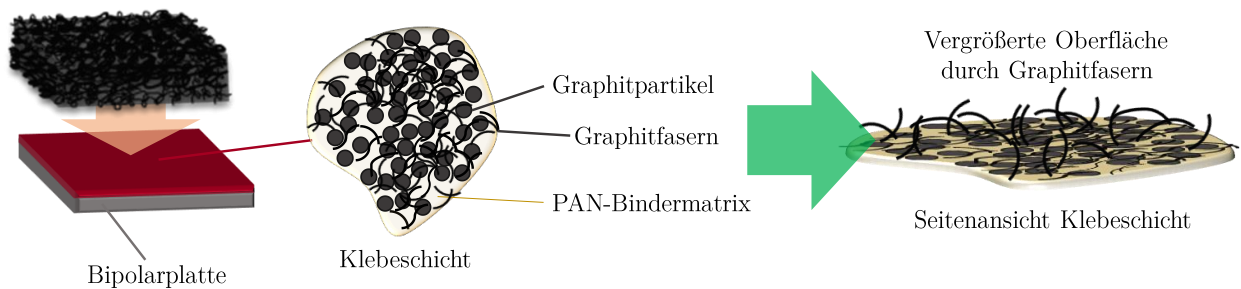
In Abbildung 5.7a ist das Zyklovoltammogramm der verklebten Proben G/CB/PAN1, G/CB/PAN2 und G/CB/PAN3 im Vergleich zur Referenz dargestellt. Alle drei Proben zeigen ein sehr ähnliches Verhalten, es werden dabei fast identische Strommaxima für die Oxidation, sowie für die Reduktion erreicht. Die Strommaxima sind etwas niedriger als die der Referenz, was auch durch die verringerte aktive Oberfläche an der Klebefläche resultiert. Für die Reduktion ist das Onsetpotential deutlich zu geringeren Potentialen verschoben. Die Auswertung der elektrochemischen Impedanzspektroskopie in Abbildung 5.7b ergibt, dass die  $R_{CT}$  in der Reihenfolge Referenz > G/CB/PAN1 = G/CB/PAN2 > G/CB/PAN3 abnehmen. Alle Proben zeigen somit eine Verbesserung gegenüber der nicht verklebten Probe. G/CB/PAN3 zeigt den geringsten Ladungstransferwiderstand, da aufgrund der Sprödigkeit der Klebepaste wegen des geringsten Binderanteils, weniger Klebmasse in das Vlies aufgesaugt wurde, als dies bei Probe G/CB/PAN1 und G/CB/PAN2 der Fall ist.



**Abbildung 5.7** | a) CV, b) elektrochemische Impedanzspektrum der Proben G/CB/PAN1, G/CB/PAN2 und G/CB/PAN3 im Vergleich zur Referenz.

### 5.3 PAN/Graphit/Graphitfaser-basierte Kleber

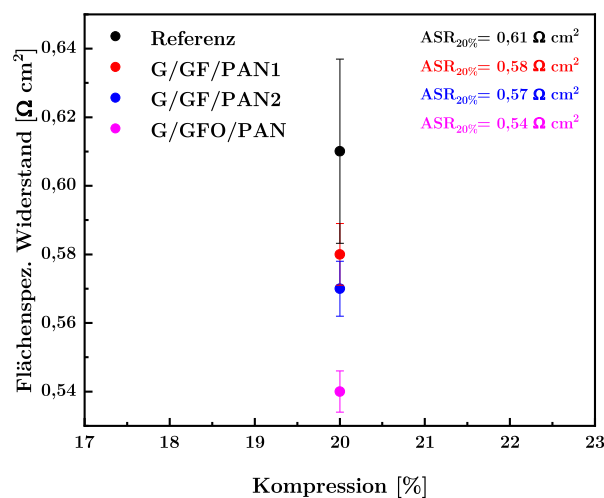
Da die Charakterisierung der Kleber in den vorherigen Abschnitten gezeigt hat, dass durch das Verkleben der Vlieselektrode an die Bipolarplatte die elektrochemisch aktive Oberfläche verringert wurde, wird nun versucht durch Graphitfasern die Oberfläche an der Klebefläche zu erhöhen. Wie in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt wurde versucht, zum einen verschiedene Anteile (5 % und 45 %) zerkleinerte Fasern der Kleberpaste beizumengen (G/GF/PAN1 bzw. G/GF/PAN2) und zum anderen die zerkleinerten Graphitfasern auf der nassen Klebefläche zu verteilen (G/GFO/PAN).



**Abbildung 5.8** | Schematische Darstellung einer Bipolarelektrode mit einem Graphit/Graphitfaser/PAN-Kleber.

#### 5.3.1 Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit

Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse des flächenspezifischen Widerstandes. Alle verklebten Bipolarelektroden zeigen dabei geringere Werte für den ASR als die Referenz. Die einzelnen Proben untereinander weisen allerdings nur sehr geringe Unterschiede auf, weshalb davon

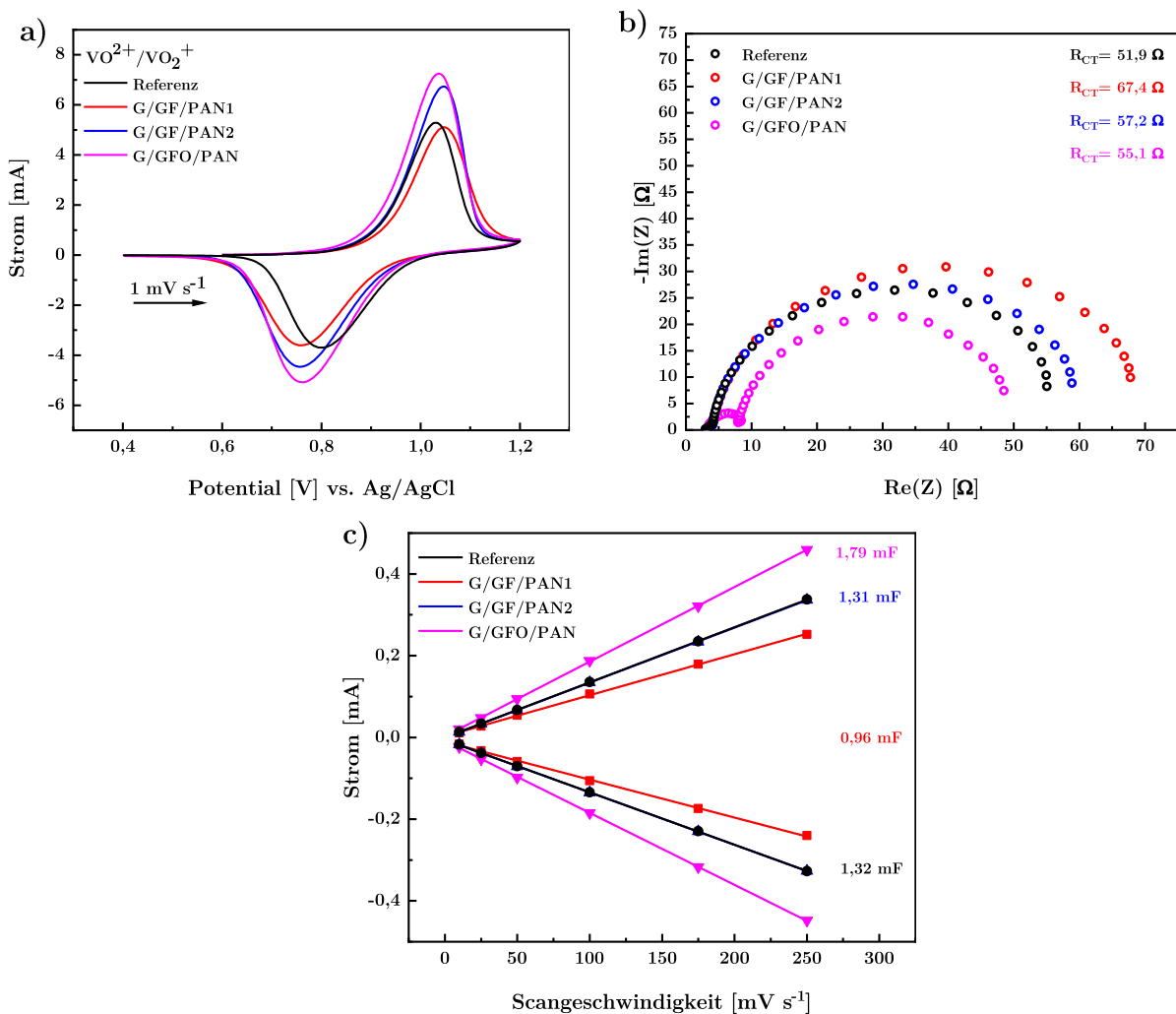


**Abbildung 5.9** | Flächenspezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % der Proben G/GF/PAN1, G/GF/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich zur Referenz.

ausgegangen werden kann, dass die Erhöhung des Anteils an Graphitfasern im Kleber keine wesentliche Verbesserung der Leitfähigkeit bewirkt.

### 5.3.2 Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften

Das Zyklovoltammogramm in Abbildung 5.10a zeigt, dass für die Proben G/GF/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich zur Referenz eine Erhöhung des Stroms erzielt werden konnte. G/GF/PAN1 zeigt hingegen geringere Peakströme und einen höheren Onset. Für G/GFO/PAN



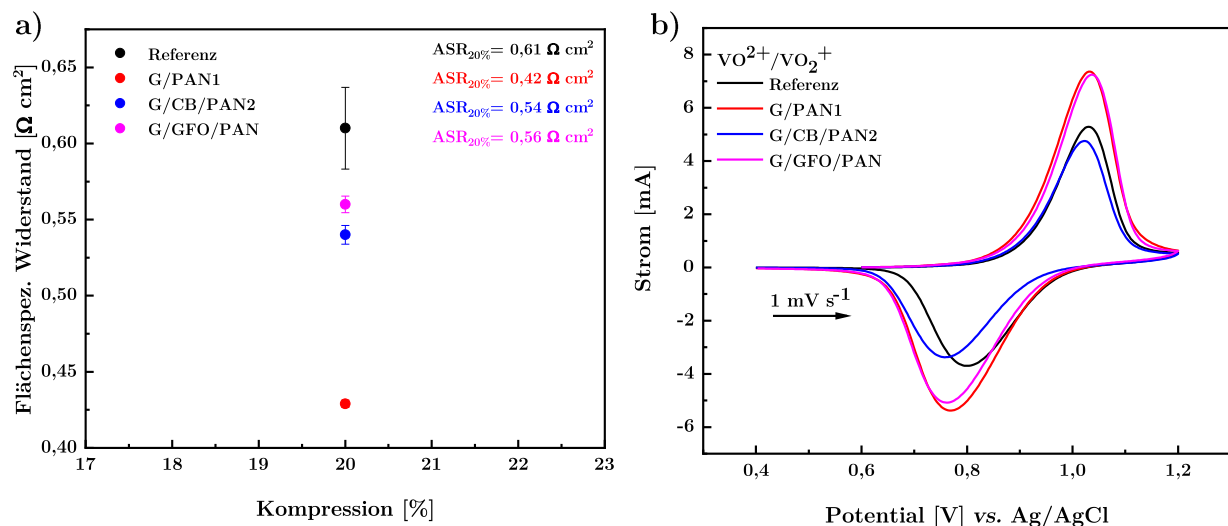
**Abbildung 5.10** | a) CV, b) elektrochemische Impedanzspektrum und c) Auswertung der Doppelschichtkapazität der Proben G/GF/PAN1, G/GF/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich zur Referenz.

verschiebt sich das Onsetpotential der Oxidation zu einem niedrigeren Potential, allerdings scheinen die Reduktionsreaktionen aller verklebten Proben kinetisch gehemmt zu sein. Dies resultiert in einer erhöhten Peakseparation für alle BPEs im Vergleich zur Referenz. Die Auswertung der EIS in Abbildung 5.10b mit Hilfe eines Fits des Ersatzschaltbildes ergibt, dass

lediglich G/GFO/PAN einen geringeren  $R_{CT}$  von  $40,6 \Omega$  besitzt, was dafürspricht, dass die Graphitfasern an der Klebefläche zu einer Vergrößerung der Kontaktfläche geführt haben. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den aus der Zyklovoltammetrie erhaltenen Ergebnissen. Die Proben G/GF/PAN1 und G/GF/PAN2 zeigen höhere  $R_{CT}$  wobei der Unterschied von G/GF/PAN2 zur Referenz gering ausfällt.

## 5.4 Vergleich der Klebersysteme

Welches Vliesmaterial sich als bestes zur Herstellung einer BPE eignet, wird im Folgenden untersucht. Dazu wurden die Kleber der vorausgegangenen Abschnitte mit den vielversprechendsten Eigenschaften miteinander verglichen. In Abbildung 5.11a ist der ASR der Proben bei einer Kompression von 20 % dargestellt. Probe G/PAN1 mit einem 10 %-igen PAN-Anteil zeigt von allen getesteten Proben den geringsten Widerstand von  $0,42 \Omega \text{ cm}^2$ . Trotz der Beimengung von zusätzlichen Leitadditiv von 20 % Leitruss (G/CB/PAN2) bzw. Graphitfasern (G/GFO/PAN) konnte die Leitfähigkeit nicht weiter gesteigert werden. Grund dafür ist die hohe Viskosität der Kleber, da aufgrund des hohen Feststoffanteils der Kleber die Fasern nicht vollständig benetzen kann, wie es bei einem flüssigeren Kleber wie G/PAN1 der Fall ist. Dies

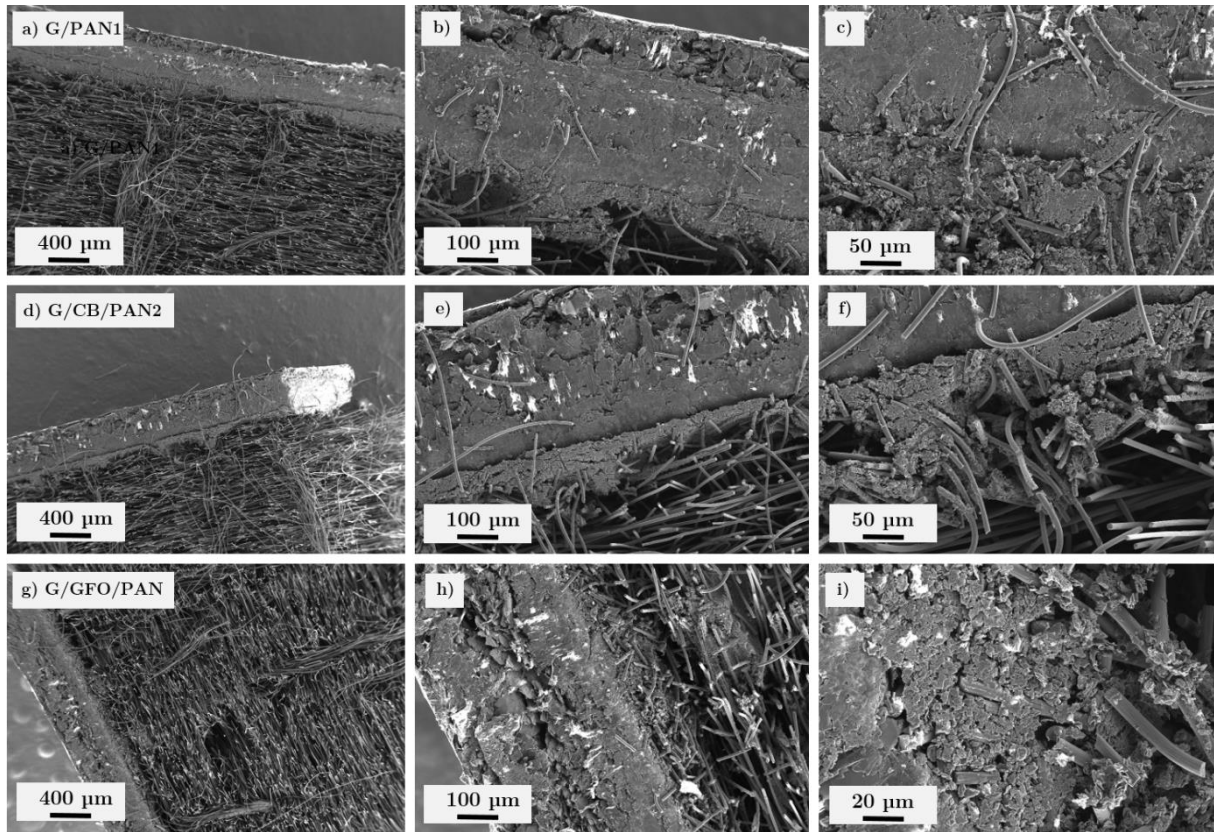


**Abbildung 5.11** | a) Flächen-spezifischer Widerstand bei einer Kompression von 20 % und b) CV der verklebten Proben G/PAN1, G/CB/PAN2 und G/GFO/PAN im Vergleich.

führt zu einer schlechten Kontaktierung und somit zu höheren Widerständen. Das Zyklovoltammogramm in Abbildung 5.11b zeigt, dass die Proben G/PAN1 und G/GFO/PAN die beste elektrochemische Performance zeigen, da die maximalen Ströme und die Oxidationspotentiale im Vergleich zur Referenz deutlich verbessert werden konnte.



In Abbildung 5.12 sind REM-Aufnahmen der Querschnitte der Bipolarelektroden G/PAN1, G/CB/PAN2 und G/GFO/PAN dargestellt. Bei G/PAN1 ist zwischen Bipolarplatte und

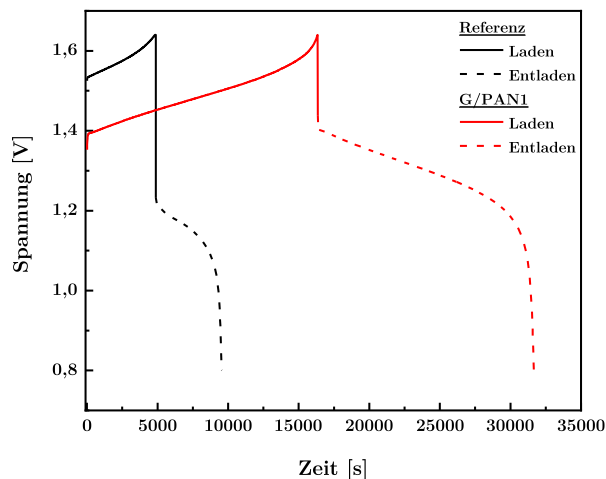


**Abbildung 5.12** | REM-Aufnahmen der Querschnitte der Proben G/PAN1 (a-c), G/CB/PAN2 (d-f) und G/GFO/PAN (g-i).

Klebeschicht kein Übergang zu erkennen, so dass eine optimale Kontaktierung zur Bipolarplatte gewährleistet ist. Im Gegensatz dazu ist bei G/CB/PAN2 und G/GFO/PAN eine Grenzfläche zwischen Bipolarplatte und Kleber zu sehen, was zu keiner gleichmäßige Anbindung führt und im Folgenden zu einer schlechten Kontaktierung geführt hat.

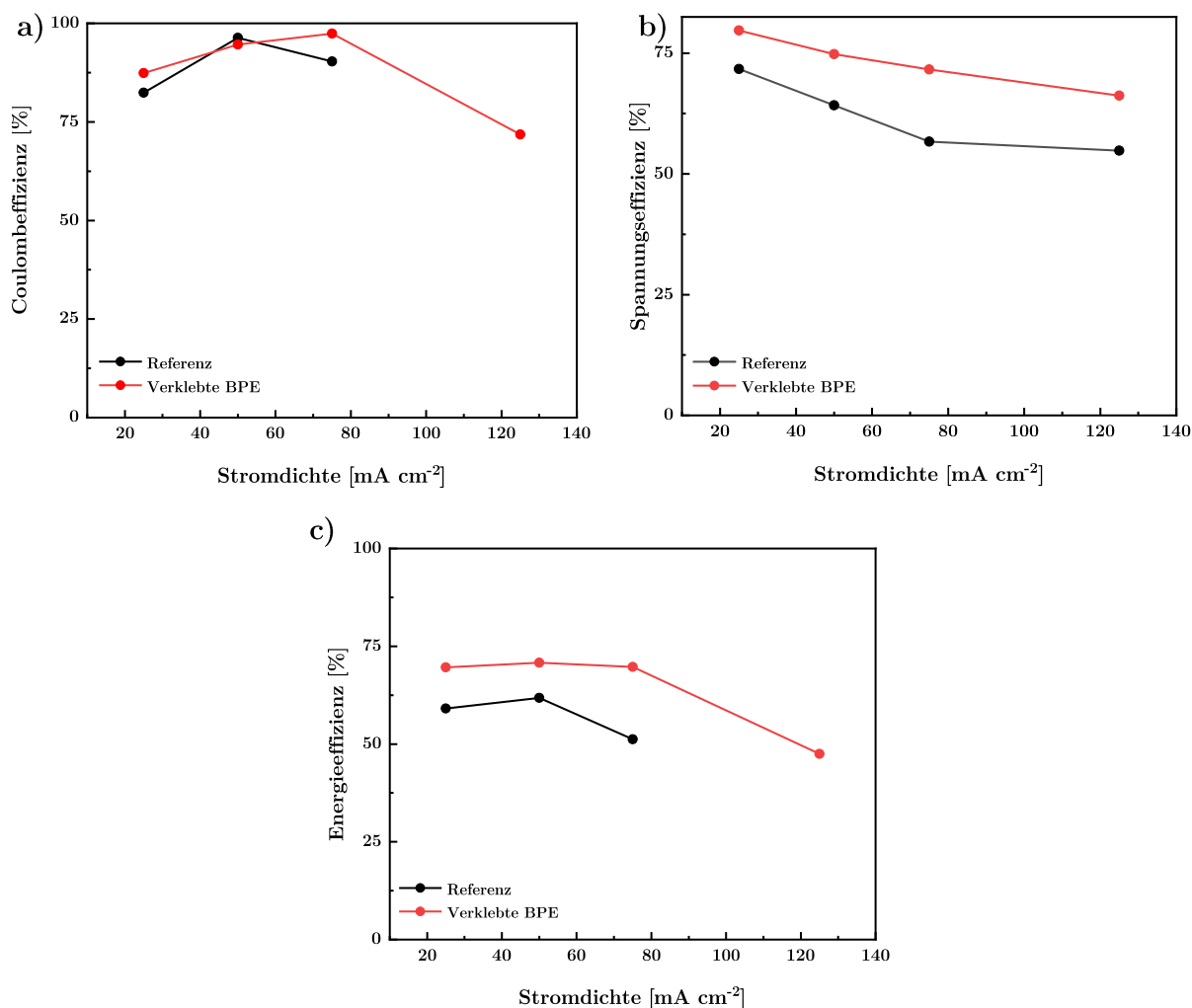
## 5.5 Vollzelltest

Die Effizienz der VRFB mit den Bipolarelektroden wurde mittels Lade- und Entladezyklen ermittelt. Abbildung 5.13 zeigt jeweils den dritten Zyklus der verklebten Probe im Vergleich zur Referenz bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Die Lade- und Entladedauer konnte deutlich gesteigert werden und somit eine Entladekapazität von 2148,6 mAh erhalten werden (Entladekapazität nicht verklebte Probe: 701,3 mAh). Die Coulombeffizienz ist mit dem konventionellen Aufbau vergleichbar (Abbildung 5.14a), allerdings konnte die Spannungseffizienz um 7 % gesteigert werden (Abbildung 5.14b), was sich positiv auf die Energieeffizienz auswirkt,



**Abbildung 5.13** | Ergebnisse des Vollzelltests. Lade- und Entladespannungskurven bei  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  der Probe G/PAN1 im Vergleich zur Referenz.

wodurch diese einen Wert von  $70,8 \%$  annimmt, im Vergleich dazu beträgt die EE des konventionellen Aufbaus  $61,8 \%$  und ist damit deutlich geringer (Abbildung 5.14c). Die



**Abbildung 5.14** | a) Coulombeffizienz CE, b) Spannungseffizienz VE und c) Energieeffizienz EE bei einer Stromdichte von  $250 \text{ mA}$ ,  $500 \text{ mA}$ ,  $750 \text{ mA}$  und  $1,25 \text{ A}$ .

Verbesserung der VE ist auf geringere Kontaktwiderstände zurückzuführen, da durch die Verklebung eine großflächige Kontaktierung geschaffen wurde. Im konventionellen Aufbau hingegen beschränkt sich die Kontaktierung aufgrund der hohen Porosität der Vlieselektrode auf einzelne Punkte.

## 5.6 Zusammenfassung

Durch das Ankleben der Vlieselektrode an die Bipolarplatte konnten elektrische Kontaktwiderstände deutlich reduziert werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Viskosität des Klebers eine entscheidende Rolle bei der Leistung der Bipolarelektrode spielt. Ein zu flüssiger Kleber bedingt eine zu hohe Aufnahme in das Vlies aufgrund der hohen Porosität. Dadurch wird die aktive Oberfläche stark vermindert, was sich negativ auf die elektrochemische Performance auswirkt. Andererseits führt ein zu dickflüssiger bzw. fester Kleber zu einer schlechten Kontaktierung der Fasern, was zu höheren Kontaktwiderständen führt. Dabei zeigte G/PAN1 mit einer Zusammensetzung von 9:1 (Graphit : Binder) die besten Eigenschaften hinsichtlich der Leitfähigkeit und der elektrochemischen Aktivität, sodass eine deutliche Verbesserung gegenüber einer nicht verbundenen Vlieselektrode erreicht werden konnten. Vollzellentests der Bipolarelektrode G/PAN1 haben gezeigt, dass durch die Verklebung beider Komponenten die Lade- und Entladezyklen deutlich verlängert werden konnten. Daraus resultierte eine um das Dreifache gesteigerte Kapazität. Auch die Spannungseffizienz konnte verbessert werden, was zu einer erhöhten Energieeffizienz von 70,8 % geführt hat.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Um die Technologie der VRFB wettbewerbsfähiger zu gestalten, sind Optimierungen zur Steigerung der Leistung und Kostensenkung notwendig. Da das größte Kostensenkungspotential bei den Materialkomponenten und dem Stackbau liegt, sind sowohl die Optimierung der Elektroden als auch des Zelldesigns Gegenstand aktueller Forschung. Da die Batterieeinheit der VRFB aus mehreren Einzelkomponenten zusammengesetzt ist, führt dies zu hohen Zellwiderständen, die die Leistung der VRFB reduzieren.<sup>[17]</sup> Ein Ansatz zur Minimierung der Innenwiderstände ist die Modifizierung des Elektrodenmaterials zur Erhöhung der Leitfähigkeit und Steigerung der Reaktionskinetik gegenüber der Vanadium-Redoxpaare. Dabei sind bereits viele Methoden, wie die thermische Behandlungen, die Dotierungen und chemische Modifizierungen bekannt.<sup>[47,48,53,54,62,95-97]</sup> Durch die Erhöhung der Kompression der Elektrode in der Vollzelle kann der elektrische Widerstand ebenfalls minimiert werden, was zu höheren Coulombeffizienzen und höheren Kapazitäten führt. Allerdings bedingte eine hohe Kompression der Elektrode eine Reduzierung der Porosität und generierte somit hohe Durchflusswiderstände, welche die Energieeffizienz des Systems wiederum deutlich herabsenken.<sup>[42,43]</sup>

Um bei gleichbleibender oder gar geringerer Kompression den Anpressdruck an die Bipolarplatte zu erhöhen und damit den elektrischen Widerstand zu reduzieren, wurden in dieser Arbeit kommerzielle Vlieselektroden mit einer geeigneten karbonisierbaren Polymerlösungen imprägniert, um deren mechanische Stabilität zu erhöhen. REM-Aufnahmen haben gezeigt, dass diese Imprägnierung zu einer Vernetzung der Fasern führt und somit die Steifigkeit der Vliese deutliche steigert. Dadurch konnten im Vergleich zum Standardvlies ein dreimal höherer Anpressdruck realisiert werden. Durch die neuen Vernetzungen wurden so die Kontaktflächen der Fasern innerhalb des Vlieses erhöht und die elektrische Leitfähigkeit durch die neu gebildeten Pfade verbessert. Kompressionsabhängige Messungen des Anpressdrucks und des flächenspezifischen Widerstandes dieser verstärkten Vliese haben ergeben, dass mit einer geringeren Kompression von 8 bis 10 % gleiche und höhere Anpressdrücke und ein geringerer elektrischer Widerstand verglichen mit der Referenz realisiert werden können. So kann auch eine hohe Porosität der Elektrode für den Elektrolytdurchfluss gewährleistet werden. Die elektrochemische Aktivität konnte durch eine anschließende thermische Behandlung deutlich

gesteigert werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine verringerte Aktivierungsdauer von 1,5 h ausreicht, um die imprägnierten Vliese zu aktivieren und zusätzliche Poren auf der Oberfläche zu erzeugen. Durch die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wurde die Peakseparation minimiert. Durch das Einbringen von aktiven Zentren wurden die Redoxreaktionen katalysiert. Vollzelltests haben gezeigt, dass durch die Verwendung der imprägnierten Proben verlängerte Lade- und Entladezyklen und somit eine deutlich höhere Kapazität realisiert werden kann. Die erhöhte mechanische Stabilität der Vliese erlaubte einen gesteigerten Anpressdruck gegen die Bipolarplatte, was zu einer verbesserten Spannungseffizienz (VE) und einem geringeren Zellwiderstand führt. Dabei erreichte die Coulomb-Effizienz im Vergleich zur Referenz deutlich bessere Werte, wodurch eine verbesserte Energieeffizienz von 69,2 % erzielt werden konnte (EE der kommerziellen Vlieselektrode: 61,8 %). Da die imprägnierten Vliese aufgrund ihrer erhöhten Steifigkeit auch bei geringeren Kompressionen in der Zelle eingesetzt werden können, wäre es für künftige Arbeiten interessant, Zelltests mit reduzierter Kompression durchzuführen, sowie die Durchströmung des Elektrolyten durch die Elektrode bei Kompressionen  $< 20$  % zu untersuchen.

Da für eine Verbesserung der elektrochemischen Performance die Aktivierung von Vliesen unumgänglich ist, wofür im Falle von Polyacrylnitril (PAN) ein zusätzlicher Prozessschritt nötig ist, wurde durch die Verwendung von Poly(4-vinylphenol) (P4VP) für die Imprägnierung die Karbonisierung und anschließende Aktivierung zu einem Prozess zusammengeführt. Dabei eignete sich P4VP besonders gut als Kohlenstoffpräkursor, da es aufgrund seiner phenolharzähnlichen Struktur Hydroxylgruppen aufweist, die während der Karbonisierung als CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O freigesetzt werden. Diese Gase führen gleichzeitig zu einer Aktivierung des Vlieses unter der Bildung von Poren bzw. Defekten geführt. Die mit P4VP imprägnierten Vliese zeigen ebenfalls eine deutlich erhöhte mechanische Stabilität und Steifigkeit. Elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, dass eine vergleichbare Aktivität der Probe im Vergleich zur aktivierten PAN-Probe erzielt werden konnte, so dass Karbonisierung und Aktivierung zu einem Schritt vereinfacht werden können.

Ein weiterer Ansatz zur Minimierung der Innenwiderstände und Verringerung der Batteriekomponenten wurde durch das Zusammenfügen der Bipolarplatte und Elektrode zu einer Einheit in dieser Arbeit verfolgt. Dabei konnte bereits in vorherigen Studien gezeigt werden, dass

die Verwendung einer leitfähigen Klebeschicht zwischen BPP und Vlies bereits vielversprechende Ergebnisse lieferte.<sup>[68]</sup> In dieser Arbeit wurde darauf aufbauend eine vereinfachte Kleberherstellung entwickelt und der Fügeprozess optimiert. Dabei war die Viskosität des Klebers der entscheidende Parameter für eine erfolgreiche Anbindung an die Bipolarplatte. Aufgrund der hohen Porosität des Vliesmaterials muss das vollständige Aufsaugen des Klebers in das Vlies verhindert werden, umgekehrt kann bei einer zu festen Konsistenz nur eine schlechte Kontaktierung mit den Fasern und der BPP erreicht werden. Durch die Absorption des Klebers in die Vliesstruktur kommt es zu einer Reduzierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche, was sich in Halbzellentests zeigt. Ein Graphit/ PAN (9:1)-Kleber erwies sich als besonders geeignet. Die Bipolarelektrodeneneinheit zeigte im Vergleich zum konventionellen Aufbau einen um 31 % geringeren Widerstand. Vollzellentests der Bipolarelektrode G/PAN1 haben gezeigt, dass durch die Verklebung beider Komponenten die Lade und Entladekapazität um das Dreifache gesteigert werden kann. Auch die Spannungseffizienz kann so verbessert werden, was zu einer gesteigerten Energieeffizienz von 70,8 % führt.

Darauf basierend kann in weiterführenden Arbeiten, die aktive Oberfläche der Bipolarelektrode erhöht werden, indem auf die Klebeschicht nanoskalige Materialien wie Kohlenstoffnanoröhren oder reduziertes Graphenoxid aufgebracht werden. Die elektrochemische Performance der BPE kann so weiter verbessert und die Gesamteffizienz der Batterie für einen ökonomischen Einsatz gesteigert werden.

## 7 LITERATUR

- (1) Bussar, C.; Moos, M.; Alvarez, R.; Wolf, P.; Thien, T.; Chen, H.; Cai, Z.; Leuthold, M.; Sauer, D. U.; Moser, A. Optimal Allocation and Capacity of Energy Storage Systems in a Future European Power System with 100% Renewable Energy Generation. *Energy Procedia* **2014**, *46*, 40–47. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2014.01.156>.
- (2) Budischak, C.; Sewell, D.; Thomson, H.; MacH, L.; Veron, D. E.; Kempton, W. Cost-Minimized Combinations of Wind Power, Solar Power and Electrochemical Storage, Powering the Grid up to 99.9% of the Time. *J. Power Sources* **2013**, *225*, 60–74. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.09.054>.
- (3) für Wirtschaft, B. Die Energie Der Zukunft Ein Gutes Stück Arbeit. Erster Fortschrittsbericht Zur Energiewende.
- (4) Heinrichs, H. U.; Markewitz, P. A Coal Phase-out in Germany – Clean, Efficient and Affordable? *Energy Procedia* **2015**, *75*, 2541–2547. <https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2015.07.283>.
- (5) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9776–9809. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201410823>.
- (6) Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J.-M. Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science (80-. )*. **2011**, *334* (6058), 928–935. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1212741>.
- (7) Mahlia, T. M. I.; Saktisahdan, T. J.; Jannifar, A.; Hasan, M. H.; Matseelar, H. S. C. A Review of Available Methods and Development on Energy Storage; Technology Update. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *33*, 532–545. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2014.01.068>.
- (8) Chemische Energiespeicher. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-48893-5\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-662-48893-5_8).
- (9) Fuchs, G.; Leuthold, M.; Sauer, D. U. Technologischer Überblick Zur Speicherung von Elektrizität CARL-Center for Ageing, Reliability and Lifetime Prediction for Electrochemical and Power Electronic Systems View Project.
- (10) Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. Redox Flow Batteries for the Storage of Renewable Energy: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *29*, 325–335. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2013.08.001>.
- (11) Puiki Leung; Xiaohong Li; León, C. P. de; Leonard Berlouis; John Low, C. T.;

- C. Walsh, F. Progress in Redox Flow Batteries, Remaining Challenges and Their Applications in Energy Storage. *RSC Adv.* **2012**, *2* (27), 10125–10156. <https://doi.org/10.1039/C2RA21342G>.
- (12) Ponce de León, C.; Frías-Ferrer, A.; González-García, J.; Szánto, D. A.; Walsh, F. C. Redox Flow Cells for Energy Conversion. *J. Power Sources* **2006**, *160* (1), 716–732. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.02.095>.
- (13) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. Die Chemie Der Redox-Flow-Batterien. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (34), 9912–9947. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201410823>.
- (14) Weber, A. Z.; Mench, M. M.; Meyers, J. P.; Ross, P. N.; Gostick, J. T.; Liu, Q. Redox Flow Batteries: A Review. *J. Appl. Electrochem. 2011 4110* **2011**, *41* (10), 1137–1164. <https://doi.org/10.1007/S10800-011-0348-2>.
- (15) Noack, J.; Roznyatovskaya, N.; Herr, T.; Fischer, P. The Chemistry of Redox-Flow Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (34), 9776–9809. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201410823>.
- (16) Kangro, W.; Pieper, H. Zur Frage Der Speicherung von Elektrischer Energie in Flüssigkeiten. *Electrochim. Acta* **1962**, *7* (4), 435–448. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(62\)80032-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(62)80032-2).
- (17) Aaron, D. S.; Liu, Q.; Tang, Z.; Grim, G. M.; Papandrew, A. B.; Turhan, A.; Zawodzinski, T. A.; Mench, M. M. Dramatic Performance Gains in Vanadium Redox Flow Batteries through Modified Cell Architecture. *J. Power Sources* **2012**, *206*, 450–453. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2011.12.026>.
- (18) Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M. A.; Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M. A. New All-Vanadium Redox Flow Cell. *JEIS* **1986**, *133* (5), 1057. <https://doi.org/10.1149/1.2108706>.
- (19) J. González-García; P. Bonete; E. Expósito; V. Montiel; A. Aldaz; R. Torregrosa-Maciá. Characterization of a Carbon Felt Electrode: Structural and Physical Properties. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9* (2), 419–426. <https://doi.org/10.1039/A805823G>.
- (20) Gundlapalli, R.; Kumar, S.; Jayanti, S. Stack Design Considerations for Vanadium Redox Flow Battery. *Ina. Lett. 2018 33* **2018**, *3* (3), 149–157. <https://doi.org/10.1007/S41403-018-0044-1>.
- (21) Mohamed, M. R.; Ahmad, H.; Seman, M. N. A. State of the Art of All-Vanadium Redox Flow Battery: A Research Opportunities.



- (22) Joerissen, L.; Garche, J.; Fabjan, C.; Tomazic, G. Possible Use of Vanadium Redox-Flow Batteries for Energy Storage in Small Grids and Stand-Alone Photovoltaic Systems. *J. Power Sources* **2004**, *127* (1–2), 98–104. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2003.09.066>.
- (23) Li, L.; Kim, S.; Wang, W.; Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Chen, B.; Zhang, J.; Xia, G.; Hu, J.; Graff, G.; Liu, J.; Yang, Z. A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1* (3), 394–400. <https://doi.org/10.1002/AENM.201100008>.
- (24) Turker, B.; Arroyo Klein, S.; Hammer, E. M.; Lenz, B.; Komsijska, L. Modeling a Vanadium Redox Flow Battery System for Large Scale Applications. *Energy Convers. Manag.* **2013**, *66*, 26–32. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2012.09.009>.
- (25) Proietti, E.; Jaouen, F.; Lefèvre, M.; Larouche, N.; Tian, J.; Herranz, J.; Dodelet, J.-P. Iron-Based Cathode Catalyst with Enhanced Power Density in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *Nat. Commun.* **2011**, *2* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1427>.
- (26) Xiao, S.; Yu, L.; Wu, L.; Liu, L.; Qiu, X.; Xi, J. Broad Temperature Adaptability of Vanadium Redox Flow Battery—Part 1: Electrolyte Research. *Electrochim. Acta* **2016**, *187*, 525–534. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2015.11.062>.
- (27) Prifti, H.; Parasuraman, A.; Winardi, S.; Lim, T. M.; Skyllas-Kazacos, M. Membranes for Redox Flow Battery Applications. *Membr. 2012, Vol. 2, Pages 275-306* **2012**, *2* (2), 275–306. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES2020275>.
- (28) Chen, D.; Hickner, M. A.; Agar, E.; Kumbur, E. C. Selective Anion Exchange Membranes for High Coulombic Efficiency Vanadium Redox Flow Batteries. *Electrochem. commun.* **2013**, *26* (1), 37–40. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2012.10.007>.
- (29) Park, S. K.; Shim, J.; Yang, J. H.; Jin, C. S.; Lee, B. S.; Lee, Y. S.; Shin, K. H.; Jeon, J. D. The Influence of Compressed Carbon Felt Electrodes on the Performance of a Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochim. Acta* **2014**, *116*, 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.073>.
- (30) Pezeshki, A. M.; Clement, J. T.; Veith, G. M.; Zawodzinski, T. A.; Mench, M. M. High Performance Electrodes in Vanadium Redox Flow Batteries through Oxygen-Enriched Thermal Activation. *J. Power Sources* **2015**, *294*, 333–338. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2015.05.118>.
- (31) Sukkar, T.; Skyllas-Kazacos, M. Membrane Stability Studies for Vanadium Redox Cell Applications. *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34* (2), 137–145.

<https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000009931.83368.DC>.

- (32) Bhattarai, A.; Wai, N.; Schweiss, R.; Whitehead, A.; Lim, T. M.; Hng, H. H. Advanced Porous Electrodes with Flow Channels for Vanadium Redox Flow Battery. *J. Power Sources* **2017**, *341*, 83–90. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.11.113>.
- (33) Derr, I.; Bruns, M.; Langner, J.; Fetyan, A.; Melke, J.; Roth, C. Degradation of All-Vanadium Redox Flow Batteries (VRFB) Investigated by Electrochemical Impedance and X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Part 2 Electrochemical Degradation. *J. Power Sources* **2016**, *325*, 351–359. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.06.040>.
- (34) Jae Kim, K.; Min-Sik Park; Young-Jun Kim; Ho Kim, J.; Xue Dou, S.; M. Skyllas-Kazacos. A Technology Review of Electrodes and Reaction Mechanisms in Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (33), 16913–16933. <https://doi.org/10.1039/C5TA02613J>.
- (35) Frank, E.; Steudle, L. M.; Ingildeev, D.; Spörl, J. M.; Buchmeiser, M. R. Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur Und Eigenschaften. *Angew. Chemie* **2014**, *126* (21), 5364–5403. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201306129>.
- (36) Jain, M. K.; Balasubramanian, M.; Desai, P.; Abhiraman, A. S. Conversion of Acrylonitrile-Based Precursors to Carbon Fibres. *J. Mater. Sci. 1987 221* **1987**, *22* (1), 301–312. <https://doi.org/10.1007/BF01160585>.
- (37) Karacan, I.; Erdogan, G. The Influence of Thermal Stabilization Stage on the Molecular Structure of Polyacrylonitrile Fibers Prior to the Carbonization Stage. *Fibers Polym.* **2012**, *13* (3), 295–302. <https://doi.org/10.1007/s12221-012-0295-5>.
- (38) Balasubramanian, M.; Jain, M. K.; Bhattacharya, S. K.; Abhiraman, A. S. Conversion of Acrylonitrile-Based Precursors to Carbon Fibres. *J. Mater. Sci. 1987 2211* **1987**, *22* (11), 3864–3872. <https://doi.org/10.1007/BF01133333>.
- (39) MANDERS, P. W. Carbon Fibre Structure by Electrolytic Etching. *Nat. 1978 2715641* **1978**, *271* (5641), 142–143. <https://doi.org/10.1038/271142a0>.
- (40) Bennett, S. C.; Johnson, D. J. Electron-Microscope Studies of Structural Heterogeneity in Pan-Based Carbon Fibres. *Carbon N. Y.* **1979**, *17* (1), 25–39. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(79\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(79)90067-8).
- (41) Ko, T.-H.; Huang, L.-C. The Influence of Cobaltous Chloride Modification on Physical Properties and Microstructure of Modified PAN Fiber during Carbonization. *J Appl Polym Sci* **1998**, *70*, 2409–2415. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19981219\)70:12](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981219)70:12).

- (42) Park, S.-K.; Shim, J.; Yang, J. H.; Jin, C.-S.; Lee, B. S.; Lee, Y.-S.; Shin, K.-H.; Jeon, J.-D. The Influence of Compressed Carbon Felt Electrodes on the Performance of a Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochim. Acta* **2014**, *116*, 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.11.073>.
- (43) Brown, L. D.; Neville, T. P.; Jervis, R.; Mason, T. J.; Shearing, P. R.; Brett, D. J. L. The Effect of Felt Compression on the Performance and Pressure Drop of All-Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Energy Storage* **2016**, *8*, 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.10.003>.
- (44) Oh, K.; Won, S.; Ju, H. Numerical Study of the Effects of Carbon Felt Electrode Compression in All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *181*, 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.212>.
- (45) Jae Kim, K.; Min-Sik Park; Young-Jun Kim; Ho Kim, J.; Xue Dou, S.; M. Skyllas-Kazacos. A Technology Review of Electrodes and Reaction Mechanisms in Vanadium Redox Flow Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (33), 16913–16933. <https://doi.org/10.1039/C5TA02613J>.
- (46) Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas-Kazacos, M.; Lim, T. M. Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3* (1), 1500309. <https://doi.org/10.1002/ADMI.201500309>.
- (47) Sun, B.; Skyllas-Kazacos, M. Modification of Graphite Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Battery Application—I. Thermal Treatment. *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (7), 1253–1260. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)85064-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)85064-R).
- (48) Wei, G.; Jia, C.; Liu, J.; Yan, C. Carbon Felt Supported Carbon Nanotubes Catalysts Composite Electrode for Vanadium Redox Flow Battery Application. *J. Power Sources* **2012**, *220*, 185–192. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2012.07.081>.
- (49) Li, W.; Liu, J.; Yan, C. The Electrochemical Catalytic Activity of Single-Walled Carbon Nanotubes towards  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  and  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  Redox Pairs for an All Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochim. Acta* **2012**, *79*, 102–108. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.06.109>.
- (50) Li, W.; Liu, J.; Yan, C. Multi-Walled Carbon Nanotubes Used as an Electrode Reaction Catalyst for  $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$  for a Vanadium Redox Flow Battery. *Carbon N. Y.* **2011**, *49* (11), 3463–3470. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.04.045>.
- (51) Li, W.; Liu, J.; Yan, C. 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.* **2013**, *55*, 313–320. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2012.12.069>.

- (52) González, Z.; Botas, C.; Álvarez, P.; Roldán, S.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Menéndez, R. Thermally Reduced Graphite Oxide as Positive Electrode in Vanadium Redox Flow Batteries. *Carbon N. Y.* **2012**, *50* (3), 828–834. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.09.041>.
- (53) Wu, X.; Xu, H.; Lu, L.; Zhao, H.; Fu, J.; Shen, Y.; Xu, P.; Dong, Y. PbO<sub>2</sub>-Modified Graphite Felt as the Positive Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery. *J. Power Sources* **2014**, *250*, 274–278. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.11.021>.
- (54) Haipeng Zhou; Jingyu Xi; Zhaohua Li; Zhengyang Zhang; Lihong Yu; Le Liu; Xinping Qiu; Liquan Chen. CeO<sub>2</sub> Decorated Graphite Felt as a High-Performance Electrode for Vanadium Redox Flow Batteries. *RSC Adv.* **2014**, *4* (106), 61912–61918. <https://doi.org/10.1039/C4RA12339E>.
- (55) Pittman, C. U.; He, G. R.; Wu, B.; Gardner, S. D. Chemical Modification of Carbon Fiber Surfaces by Nitric Acid Oxidation Followed by Reaction with Tetraethylenepentamine. *Carbon N. Y.* **1997**, *35* (3), 317–331. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)89608-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)89608-X).
- (56) Chu, X.; Schmidt, L. D. 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.* **1992**, *268* (1–3), 325–332. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(92\)90972-9](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90972-9).
- (57) Rodríguez-Estupiñán, P.; Giraldo, L.; Moreno-Piraján, J. C. Modified Surface Chemistry of Activated Carbons. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *114* (1), 245–251. <https://doi.org/10.1007/S10973-012-2932-Z>.
- (58) Zhuang, Q.; Kyotani, T.; Tomita, A. Dynamics of Surface Oxygen Complexes during Carbon Gasification with Oxygen. *Energy & Fuels* **1995**, *9*, 630–634.
- (59) Wendt, H. K. Kinoshita: Carbon, Electrochemical and Physical Properties, John Wiley + Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto 1988. 533 Seiten, Preis: £ 65.–. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1988**, *92* (9), 1060–1060. <https://doi.org/10.1002/BBPC.198800269>.
- (60) Xiaowei, L.; Jean-Charles, R.; Suyuan, Y. Effect of Temperature on Graphite Oxidation Behavior. *Nucl. Eng. Des.* **2004**, *227* (3), 273–280. <https://doi.org/10.1016/J.NUCENGDES.2003.11.004>.
- (61) Shi, L.; Liu, S.; He, Z.; Shen, J. Nitrogen-Doped Graphene: Effects of Nitrogen Species on the Properties of the Vanadium Redox Flow Battery. *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 93–100. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2014.06.099>.
- (62) Lee, H.; Kim, H. Development of Nitrogen-Doped Carbons Using the Hydrothermal

Method as Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries.

<https://doi.org/10.1007/s10800-013-0539-0>.

- (63) Yoon, S. J.; Kim, S.; Kim, D. K.; Yu, D. M.; Hempelmann, R.; Hong, Y. T.; So, S. Nitrogen-Doping Through Two-Step Pyrolysis of Polyacrylonitrile on Graphite Felts for Vanadium Redox Flow Batteries. *Energy & Fuels* **2020**, *34* (4), 5052–5059. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C00689>.
- (64) Hannes Radinger; Ahmad Ghamlouche; Helmut Ehrenberg; Frieder Scheiba. Origin of the Catalytic Activity at Graphite Electrodes in Vanadium Flow Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (34), 18280–18293. <https://doi.org/10.1039/D1TA04316A>.
- (65) Radinger, H.; Scheiba, F. Influence and Electrochemical Stability of Oxygen Groups and Edge Sites in Vanadium Redox Reactions Vanadium Redox Flow Batteries View Project Water Splitting View Project. **2020**. <https://doi.org/10.1002/celec.202001387>.
- (66) Hagg, C. M.; Skyllas-Kazacos, M. Novel Bipolar Electrodes for Battery Applications. *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32* (10), 1063–1069. <https://doi.org/10.1023/A:1021228304148>.
- (67) Lim, J. W.; Lee, D. G. Carbon Fiber/Polyethylene Bipolar Plate-Carbon Felt Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries (VRFB). *Compos. Struct.* **2015**, *134*, 483–492. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2015.08.057>.
- (68) Qian, P.; Zhang, H.; Chen, J.; Wen, Y.; Luo, Q.; Liu, Z.; You, D.; Yi, B. A Novel Electrode-Bipolar Plate Assembly for Vanadium Redox Flow Battery Applications. *J. Power Sources* **2008**, *175* (1), 613–620. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.09.006>.
- (69) Parry, K. L.; Shard, A. G.; Short, R. D.; White, R. G.; Whittle, J. D.; Wright, A. ARXPS Characterisation of Plasma Polymerised Surface Chemical Gradients. *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38* (11), 1497–1504. <https://doi.org/10.1002/SIA.2400>.
- (70) Harris, D. C. Lehrbuch Der Quantitativen Analyse. *Lehrb. der Quant. Anal.* **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37788-4>.
- (71) Flox, C.; Rubio-García, J.; Skoumal, M.; Andreu, T.; Morante, J. R. Thermo-Chemical Treatments Based on NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> for Improved Graphite-Based Fiber Electrodes in Vanadium Redox Flow Batteries. *Carbon N. Y.* **2013**, *60*, 280–288. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2013.04.038>.
- (72) Menshykau, D.; Compton, R. G. The Influence of Electrode Porosity on Diffusional Cyclic Voltammetry. *Electroanalysis* **2008**, *20* (22), 2387–2394. <https://doi.org/10.1002/ELAN.200804334>.

- (73) Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. Determination of Effective Capacitance and Film Thickness from Constant-Phase-Element Parameters. *Electrochim. Acta* **2010**, *55* (21), 6218–6227. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2009.10.065>.
- (74) Marchand, D.; Fretigny, C.; Lagues, M.; Legrand, A. P.; McRae, E.; Mareche, J. F.; Lelaurain, M. Surface Structure and Electrical Conductivity of Natural and Artificial Graphites. *Carbon N. Y.* **1984**, *22* (6), 497–506. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90082-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90082-4).
- (75) Jain, M. K.; Balasubramanian, M.; Desai, P.; Abhiraman, A. S. Conversion of Acrylonitrile-Based Precursors to Carbon Fibres. *J. Mater. Sci. 1987 221* **1987**, *22* (1), 301–312. <https://doi.org/10.1007/BF01160585>.
- (76) Wang, V.; Alsmeyer, D. C.; McCreery, R. L. Raman Spectroscopy of Carbon Materials: Structural Basis of Observed Spectra. *Chem. Mater* **1990**, *2*, 557–563.
- (77) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol. 2013 84* **2013**, *8* (4), 235–246. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.46>.
- (78) Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (8), 1731–1742. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2005.02.018>.
- (79) B. Dippel; H. Jander; J. Heintzenberg. NIR FT Raman Spectroscopic Study of Flame Soot. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (20), 4707–4712. <https://doi.org/10.1039/A904529E>.
- (80) Rui Wang; Yinshi Li; Ya-Ling He. Achieving Gradient-Pore-Oriented Graphite Felt for Vanadium Redox Flow Batteries: Meeting Improved Electrochemical Activity and Enhanced Mass Transport from Nano- to Micro-Scale. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (18), 10962–10970. <https://doi.org/10.1039/C9TA00807A>.
- (81) Vautard, F.; Grappe, H.; Ozcan, S. Stability of Carbon Fiber Surface Functionality at Elevated Temperatures and Its Influence on Interfacial Adhesion. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *268*, 61–72. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2012.11.158>.
- (82) Zielke, U.; Hüttinger, K. J.; Hoffman, W. P. Surface Oxidized Carbon Fibers: II. Chemical Modification. *Carbon N. Y.* **1996**, *34* (8), 999–1005. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00033-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00033-4).
- (83) Carol Kozlowski; A. Sherwood, P. M. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Studies of

- Carbon-Fibre Surfaces. Part 4.—The Effect of Electrochemical Treatment in Nitric Acid. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1984**, *80* (8), 2099–2107. <https://doi.org/10.1039/F19848002099>.
- (84) Alexander, M. R.; Jones, F. R. 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.* **1996**, *34* (9), 1093–1102. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00061-9](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00061-9).
- (85) Lock, E. H.; Petrovykh, D. Y.; Mack, P.; Carney, T.; White, R. G.; Walton, S. G.; Fernsler, R. F. Surface Composition, Chemistry, and Structure of Polystyrene Modified by Electron-Beam-Generated Plasma. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 8857–8868. <https://doi.org/10.1021/LA9046337>.
- (86) Jain, M. K.; Balasubramanian, M.; Desai, P.; Abhiraman, A. S. Conversion of Acrylonitrile-Based Precursors to Carbon Fibres. *J. Mater. Sci. 1987 221* **1987**, *22* (1), 301–312. <https://doi.org/10.1007/BF01160585>.
- (87) Mccreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. <https://doi.org/10.1021/cr068076m>.
- (88) Epstein, N. On Tortuosity and the Tortuosity Factor in Flow and Diffusion through Porous Media. *Chem. Eng. Sci.* **1989**, *44* (3), 777–779. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)85053-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(89)85053-5).
- (89) Jervis, R.; Kok, M. D. R.; Neville, T. P.; Meyer, Q.; Brown, L. D.; Iacoviello, F.; Gostick, J. T.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. In Situ Compression and X-Ray Computed Tomography of Flow Battery Electrodes. *J. Energy Chem.* **2018**, *27* (5), 1353–1361. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2018.03.022>.
- (90) Vijayaraghavan, B.; Ely, D. R.; Chiang, Y.-M.; García-García, R.; García, R. E. An Analytical Method to Determine Tortuosity in Rechargeable Battery Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (5), A548. <https://doi.org/10.1149/2.JES113224>.
- (91) Chung, D.-W.; Ebner, M.; Ely, D. R.; Wood, V.; García, R. E. Validity of the Bruggeman Relation for Porous Electrodes. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2013**, *21* (7), 074009. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/7/074009>.
- (92) Thorat, I. V.; Stephenson, D. E.; Zacharias, N. A.; Zaghbi, K.; Harb, J. N.; Wheeler, D. R. Quantifying Tortuosity in Porous Li-Ion Battery Materials. *J. Power Sources* **2009**, *188*, 592–600. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.032>.
- (93) Radinger, H.; Scheiba, F. Influence and Electrochemical Stability of Oxygen Groups and Edge Sites in Vanadium Redox Reactions Layered Oxides View Project Water Splitting

View Project. **2020**. <https://doi.org/10.1002/celc.202001387>.

- (94) Frank, E.; Steudle, L. M.; Ingildeev, D.; Spörl, J. M.; Buchmeiser, M. R. Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53* (21), 5262–5298. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201306129>.
- (95) Yue, L.; Li, W.; Sun, F.; Zhao, L.; Xing, L. Highly Hydroxylated Carbon Fibres as Electrode Materials of All-Vanadium Redox Flow Battery. *Carbon N. Y.* **2010**, *48* (11), 3079–3090. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2010.04.044>.
- (96) Zhang, W.; Xi, J.; Li, Z.; Zhou, H.; Liu, L.; Wu, Z.; Qiu, X. Electrochemical Activation of Graphite Felt Electrode for VO<sub>2</sub><sup>+</sup>/VO<sub>2</sub><sup>+</sup> Redox Couple Application. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 429–435. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.11.072>.
- (97) Jae Kim, K.; Min-Sik Park; Jae-Hun Kim; Uk Hwang; Jin Lee, N.; Goojin Jeong; Young-Jun Kim. Novel Catalytic Effects of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for All Vanadium Redox Flow Batteries. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (44), 5455–5457. <https://doi.org/10.1039/C2CC31433A>.



## 8 ANHANG

### Massenangabe der imprägnierten Vliese

**Tabelle A.1** | Gewichtsangabe der verwendeten Vliese vor der Imprägnierung, nach der Imprägnierung und nach der Karbonisierung.

Konzentration PAN-Lösung	Gewicht Vlies vor Imprägnierung [mg]	Gewicht nach Imprägnierung [mg]	Gewicht nach Karbonisierung [mg]
0,5 wt.%	441,5 ± 8,4	465,5 ± 8,6	450,7 ± 7,0
1 wt.%	445,4 ± 9,8	492,6 ± 9,3	463,2 ± 9,6
2 wt.%	450,8 ± 5,7	541,0 ± 6,1	488,3 ± 5,7
3 wt.%	450,6 ± 7,5	587,5 ± 5,3	508,9 ± 7,0
4 wt.%	441,9 ± 4,2	630,1 ± 4,8	523,0 ± 3,9

### BET-Messung der imprägnierten Vliese

**Tabelle A.2** | Übersichtstabelle der Daten der BET-Messung der imprägnierten Vliese im Vergleich zur Referenz.

Vliesprobe	BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
Referenz	0,76
VPAN0,5	0,39
VPAN1	0,54
VPAN2	0,55
VPAN3	0,61
VPAN4	0,52

### BET-Messung der imprägnierten und thermisch aktivierten Vliese

**Tabelle A.3** | Übersichtstabelle der Daten der BET-Messung der imprägnierten und aktivierten (1,5 h) Vliese im Vergleich zur Referenz.

Vliesprobe	BET [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
Referenz	0,76
VPAN0,5_1,5h	0,72
VPAN1_1,5h	2,46
VPAN2_1,5h	1,97
VPAN3_1,5h	7,57
VPAN4_1,5h	4,8

Zyklovoltammetrie der aktivierten Proben – Vergleich aller getesteten Aktivierungszeiten untereinander

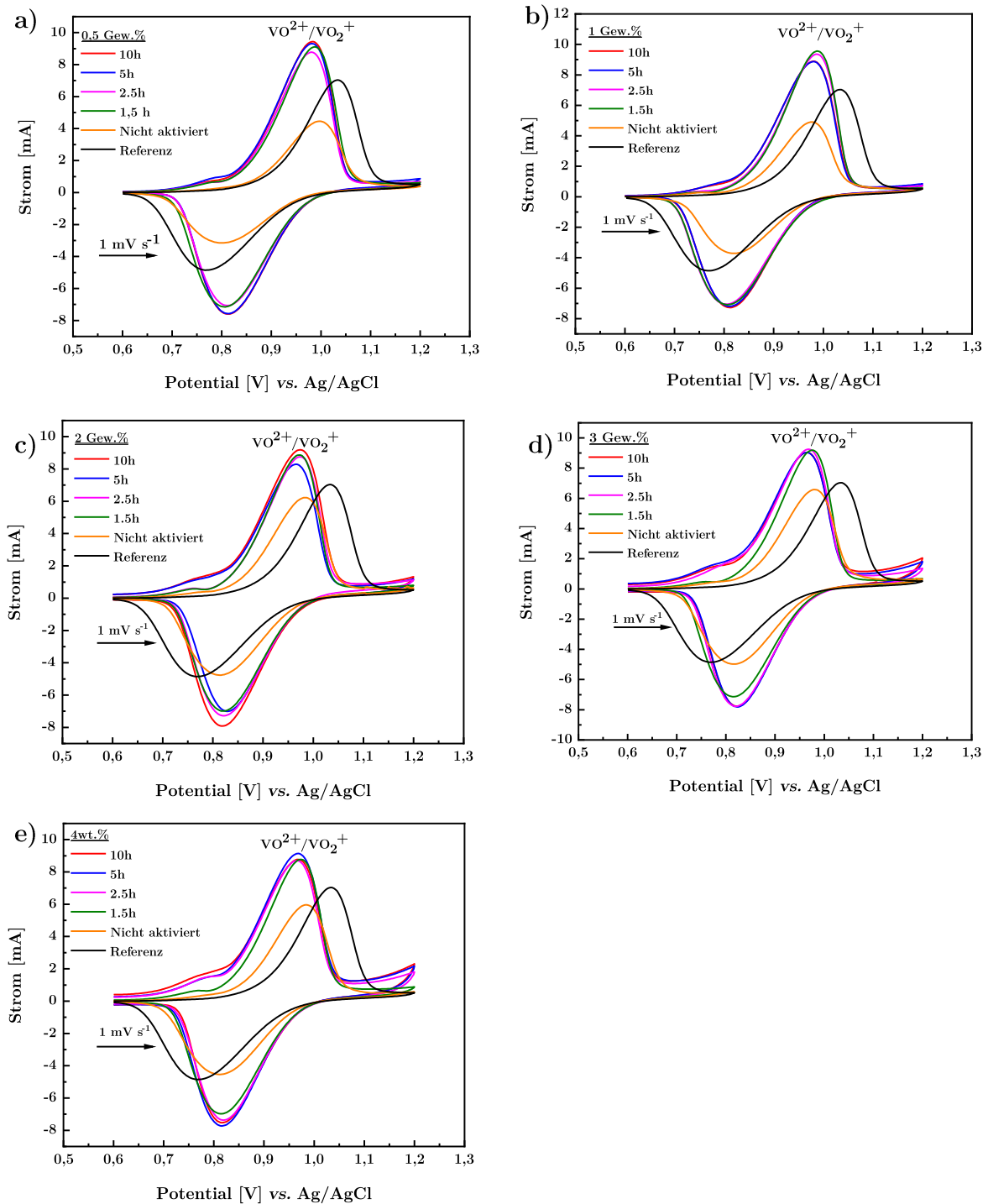
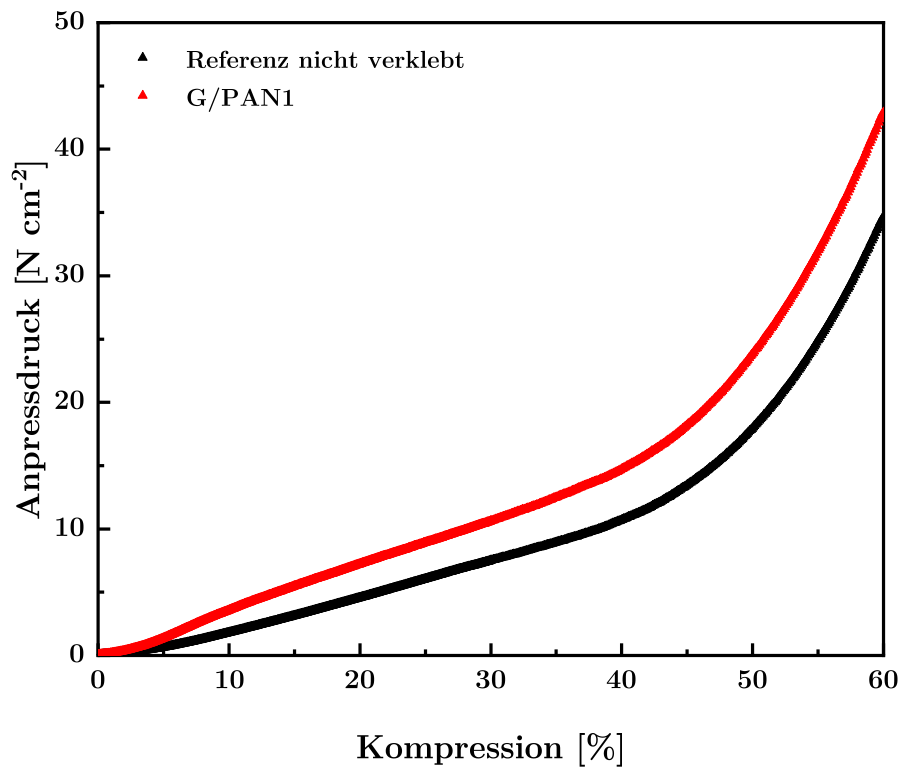


Abbildung A.1 | a) - e) Zyklovoltammogramme der aktivierten Proben der positiven Halbzelle: Vergleich der verschiedenen Aktivierungszeiten untereinander.

**Tabelle A.4** | Onsetpotentiale  $E_{on}$ , Peakströme  $I_{peak}$  sowie die Peakseparation  $\Delta E_p$  der imprägnierten und aktivierten Vliese bei verschiedenen Aktivierungsdauern mit PAN.

Vlies	$I_{peak}$ [mA]	Eonset [mV]	$\Delta E_p$ [mV]
Referenz	7,03   -4,85	890,15   913,8	266,19
<b>VPAN0,5</b>	4,46   -3,15	875   918,24	195,25
10 h	9,43   -7,60	830,53   957,00	170,70
5 h	9,31   -7,57	824,94   957,00	167,60
2,5 h	8,77   -7,06	835,00   951,25	170,66
1,5 h	9,11   -7,15	837,00   951,25	180,08
<b>VPAN1</b>	4,91   -3,72	868   930,76	158,31
10 h	8,87   -7,27	828,89   951,92	168,3
5 h	8,87   -7,19	825,70   948,32	168,3
2,5 h	9,36   -7,05	839,26   949,76	180,60
1,5 h	9,56   -7,08	841,54   954,79	181,0
<b>VPAN2</b>	6,23   -4,76	856,22   939,76	170,73
10 h	9,18   -7,91	780,10   954,30	155,16
5 h	8,29   -7,00	796,85   954,33	136,73
2,5 h	8,75   -7,23	827,86   960,26	145,91
1,5 h	8,86   -6,98	827,86   957,75	152,13
<b>VPAN3</b>	6,58   -4,98	856,41   944,32	164,53
10 h	9,04   -7,76	757,98   942,45	143,00
5 h	9,03   -7,81	753,99   944,37	143,00
2,5 h	9,25   -7,76	763,68   948,20	149,10
1,5 h	9,18   -7,14	821,82   955,95	158,43
<b>VPAN4</b>	5,96   -4,54	856,22   934,1	170,64
10 h	8,77   -7,53	760,00   937,46	152,58
5 h	9,13   -7,72	768,35   934,61	152,78
2,5 h	8,71   -7,36	777,93   937,46	146,30
1,5 h	8,77   -6,97	829,91   938,83	158,58

## Mechanische Stabilität der verklebten Bipolarelektrodeneinheiten (BPE)



**Abbildung A.2** | Anpressdruck in Abhängigkeit von der Kompression der verklebten Probe G/PAN1 im Vergleich zur nicht verklebten Probe.

## 9 DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Promotion unterstützt und zum Gelingen beigetragen haben.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Helmut Ehrenberg für die Ermöglichung dieser Arbeit im Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS) und seine Unterstützung mit all seiner Erfahrung. Mein Dank gilt auch Prof. Dr. Annie Powell für die Übernahme und das Erstellen des Zweitgutachtens.

Ebenso möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Frieder Scheiba für Diskussionen, Korrekturen und Anmerkungen bedanken.

Ein besonderer Dank geht an Hannes Radinger für die Durchführung unzähliger Messungen wie REM, XPS und Raman, sowie für die immer hilfreichen Diskussionen und Korrekturen und die tolle Zusammenarbeit.

Des Weiteren möchte ich allen danken, die mich durch Messungen und Auswertungen, aber auch Diskussionen mit Ihrer Hilfe unterstützt haben. Liuda Mereacre möchte ich für das Messen von Proben mittels Thermogravimetrie sowie für die stetige Hilfe bei technischen Fragen danken. Bettina Hunzinger möchte ich für die Untersuchung der Proben mit REM danken. Ebenfalls möchte ich Philip Richter, Heinz-Robert Goebel und Luis Sanchez Neudeck für die Unterstützung bei jeglichen Problemen und Fragestellungen danken. Margarete Offermann danke ich für die Messungen der BET sowie der Porosimetrie. Marina Bauer möchte ich für die TGA-Messungen danken. Für die Hilfe bei allen anfallenden administrativen und organisatorischen Fragen bedanke ich mich herzlich bei Almut Kriese. Ich danke zudem den Studierenden Zhenglyu Li, Lucas Faustka, Felix Bauer und Mattes Renner für die sehr gute Zusammenarbeit.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Projektpartnern des Projekts „HiCo-BiPEC“ für die gute Zusammenarbeit und die immer freundliche Atmosphäre bei den Projekttreffen. Ein besonderer Dank geht dabei an Jeremias Schönfeld und Jens Völlner für das Aushelfen bei der Herstellung einiger Proben.

Ich möchte dem gesamten IAM-ESS für die schöne Zeit danken, die ich zusammen mit allen erlebt habe. Besonders möchte ich mich bei Elke Herrmann für die gute Zusammenarbeit und

die immer netten Gespräche bedanken. Auch möchte ich mich bei Xinyang Liu-Theato, Ahmad Ghamlouche, Xianlin Luo, Charlotte Fritsch, Lydia Gehrlein und Marina Bauer für die schöne Zeit am Institut danken.

Ebenso gilt mein Dank meiner Familie, die mich in dieser Zeit begleitet und unterstützt haben. Auch möchte ich mich bei Kristin Zimmermann bedanken, die auf diesem Weg immer an meiner Seite war. Mein allergrößter Dank gilt meinem Freund Georg Bosch, der mich stets aufgebaut hat, als es mal wieder nicht klappen wollte im Labor und er immer an mich geglaubt hat und mir die Kraft und Ausdauer gegeben hat, um diesen Weg bis zum Schluss zu gehen.

Zuletzt möchte ich dem Geldgeber, das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie danken, welches das Projekt „HiCo-BiPEC“ (Förderkennzeichen: 03ET6130C) förderte, sowie den beteiligten Partnern der FU Berlin, Fraunhofer UMSICHT, Schunk Kohlenstofftechnik GmbH und Enerox GmbH.

## 10 WISSENSCHAFTLICHE BEITRÄGE

### 10.1 Publikationen

1. J. Pfisterer, H. Radinger, F. Scheiba, H. Ehrenberg, Highly Conductive and Mechanically Stabilized Graphite Felt Electrodes via Impregnation Method with Polyacrylonitrile for All-Vanadium-Redox-Flow-Batteries, *Advanced Energy Materials* [Eingereichtes Manuskript]
2. H. Radinger, J. Pfisterer, F. Scheiba, H. Ehrenberg, Influence and Electrochemical Stability of Oxygen Groups and Edge Sites in Vanadium Redox Reactions, *ChemElectroChem*, **2020**, 7, 4745 – 4754.
3. H. Radinger, M. Hartmann, M. Ast, J. Pfisterer, M. Bron, H. Ehrenberg, F. Scheiba, Understanding efficient phosphorus-functionalization of graphite for vanadium flow batteries, *Electrochimica Acta*, **2022**, 409, 139971.

### 10.2 Konferenzbeiträge

1. J. Pfisterer, E. Herrmann, F. Scheiba, H. Ehrenberg, Highly Conductive and Graphite Based Felt Electrodes for Vanadium Redox-Flow-Batteries, *International Conference, Lyon (France) - International Flow Battery Forum (IFBF)*, **2019**, Minipaper Konferenzbuch.
2. J. Pfisterer, E. Herrmann, F. Scheiba, H. Ehrenberg, Highly Conductive and Graphite Based Felt Electrodes for Vanadium Redox-Flow-Batteries, *International Conference, Lyon (France) - International Flow Battery Forum (IFBF)*, **2019**, Posterpräsentation.