

**Untersuchung poröser Elektroden
der Chlor-Alkali-Elektrolyse und Vanadium-Redox-
Flow-Batterie mittels in-situ und operando Radiografie**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich
Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Marcus Gebhard
aus Zeitz

Berlin 2020

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2016 bis August 2020 unter der Leitung von Prof. Christina Roth und Prof. Beate Paulus am Institut für Chemie und Biochemie angefertigt.

Ein Teil dieser Arbeit entstand im Rahmen eines Teilprojektes, der von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Forschungsgruppe 2397. Das Ziel der Forschungsgruppe unter dem Titel „Multiskalen-Analyse komplexer Dreiphasensysteme: Sauerstoffreduktion an Gasdiffusionselektroden in wässrigem Elektrolyt“ ist ein vertieftes Verständnis für die innerhalb von Gasdiffusionselektroden ablaufenden Prozesse. Die Forschungsgruppe umfasst einen interdisziplinären Verbund bestehend aus sieben Forschungsgruppen. Durch deren Vernetzung und Kooperation soll es ermöglicht werden, die komplexen Problemstellungen zu bearbeiten. Besonders hervorgehoben werden muss hierbei die enge Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Prof. T. Turek der Technischen Universität Clausthal, welche die Präparation der konventionellen Gasdiffusionselektroden übernahm. Darüber hinaus ist die bilaterale Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Dr. I. Manke des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie von essentieller Bedeutung für die vorgelegte Arbeit gewesen. Die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe standen bezüglich der radiografischen Methoden beratend zur Seite, betreuten die Anwendung der bildgebenden Verfahren und übernahmen die Auswertung der aufgezeichneten Radiografiedaten.

1. Gutachterin: Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
2. Gutachterin: Prof. Dr. Beate Paulus

Disputation am: 12.10.2020

Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ein Ozean.

Isaac Newton

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle verwendeten direkten oder indirekten Quellen sind als Referenzen gekennzeichnet.

Marcus GebhardBerlin, den

Kurzfassung

Für die Einhaltung der im Pariser Abkommen gesetzten Ziele ist es notwendig, energieintensive industrielle Prozesse wie die Chlor-Alkali-Elektrolyse zu optimieren, um den Strombedarf und folglich den Ausstoß von Treibhausgasen reduzieren zu können. Des Weiteren sind der Ausbau von erneuerbaren Energien und deren optimale Nutzung durch die Verwendung von Energiespeichern, wie der Vanadium-Redox-Flow-Batterie, ein wichtiger Schritt in Richtung einer nachhaltigen Energieversorgung.

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse und Vanadium-Redox-Flow-Batterie beruhen als elektrochemische Verfahren auf dem Einsatz poröser Elektroden. Hierbei spielt die Verteilung der beteiligten gasförmigen oder flüssigen Phasen in der festen Elektrode eine essentielle Rolle für die Funktion. Die Aufklärung der Phasenverteilung und des Verhaltens der porösen Elektroden während des Betriebes sind von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der ablaufenden Prozesse. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, die beim Betrieb ablaufenden Prozesse in verschiedenen elektrochemischen Systemen zu betrachten und dabei die Verteilung der Phasen genauer zu untersuchen. Die dafür notwendigen operando Messzellen wurden im Rahmen der Arbeit entwickelt und für die Untersuchung der porösen Sauerstoffverzehrkathode der Chlor-Alkali-Elektrolyse und der Kohlenstoffelektroden des Vanadium-Redox-Flow-Batterie-Systems mit radiografischen Verfahren verwendet.

Für jedes der Systeme wurde ein anwendungsspezifisches Zelldesign entworfen, welches die Untersuchung der Prozesse unter den jeweiligen Betriebsbedingungen erlaubt. Das Zelldesign für die Chlor-Alkali-Elektrolyse ermöglicht erstmalig die Untersuchung von Sauerstoffverzehrkathoden mit radiografischen Verfahren unter industriell relevanten Bedingungen mit Röntgen-, Synchrotron- und Neutronenstrahlung. Die Experimente offenbaren einen kontinuierlichen und spannungsabhängigen Elektrolyttransport im Porenraum der Sauerstoffverzehrkathode, im Zuge dessen sich Tropfen auf der dem Gas zugewandten Kathodenseite bilden. Es konnte eine Korrelation zwischen dem Lastzustand und der Flutung der Sauerstoffverzehrkathode mit Elektrolyt, sowie der Tropfenbildung festgestellt werden. Mit der entwickelten Zelle konnte darüber hinaus nachgewiesen und quantifiziert werden, dass eine Modifikation der Zusammensetzung der Sauerstoffverzehrkathode aus Silber und hydrophobem Polymer zu einer veränderten Elektrolytverteilung und Interaktion führt. Außerdem kann durch

die Einführung einer hydrophoben Sperrschicht die Leistungsfähigkeit der Sauerstoffverzehrkathode verbessert werden.

Die Untersuchungen der Vanadium-Redox-Flow-Batterielektroden mit dem eigens entwickelten Zelldesign zeigten, dass die Benetzung der Kohlenstoffelektroden stark vom Elektrolyt und der Modifikation der Elektrode abhängen. Darüber hinaus konnte erstmalig eine Vanadium-Redox-Flow-Batterie während des Betriebs radiografiert werden. Dabei stellte sich heraus, dass sich Bismut als vielfach vorgeschlagener Katalysator an der Anodenseite während des Betriebes von den porösen Elektroden ablöst und im Ladeprozess wieder auf den Kohlenstoffelektroden abscheidet. Anhand der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wurde deutlich, dass die Radiografie poröser Elektroden wertvolle Informationen liefert, die anders nicht zugänglich sind. Darüber hinaus bietet die Arbeit nützliche Designrichtlinien für die Entwicklung von in-situ und operando Zellen und deren Anwendung mit Synchrotron-, Röntgen- und Neutronenstrahlung für die radiografische Bildgebung. Somit eröffnet sich die Möglichkeit, die Radiografie auch für andere Anwendungssysteme nutzen zu können.

Abstract

In order to meet the targets set in the Paris Agreement, it is necessary to reduce the emission of greenhouse gases associated with energy-intensive industrial processes such as the chlor-alkali electrolysis by optimizing them with respect to their energy utilization and efficiency. Furthermore, the expansion of renewable energy sources and their optimal exploitation through the use of energy storage systems such as the vanadium redox flow battery, is an important step towards a sustainable energy supply.

The chlor-alkali electrolysis and vanadium redox flow battery are electrochemical processes based on the use of porous electrodes. Here, the distribution of the gaseous or liquid phases within the solid electrode plays an essential role for their function. The assessment of the phase distribution and the behavior of the porous electrodes during operation are of crucial importance for the understanding of the processes taking place. The aim of this work is therefore, to investigate the distribution of the phases involved in the reaction and the processes occurring during operation. In the course of this work, the required operando measurement cells were developed and utilized for the investigation of the porous oxygen depolarized cathode of the chlor-alkali electrolysis and the carbon electrodes of the vanadium redox flow battery system by radiographic methods.

For each of the systems, an application-specific cell design was developed, which allows the processes to be investigated under the respective operating conditions. The cell design for chlor-alkali electrolysis allows for the first time the study of oxygen depolarized cathodes with radiographic methods under industrially relevant conditions, using X-ray, synchrotron and neutron radiation. The experiments reveal a continuous and voltage-dependent electrolyte transport in the pore space of the oxygen depolarized cathode in the course of which droplets are formed on the gas facing oxygen depolarized cathode side. A correlation between the applied current density and the flooding degree of the oxygen depolarized cathode with electrolyte as well as the drop formation could be established. With the developed cell it was also possible to demonstrate that a modification of the composition of the oxygen depolarized cathode with silver and hydrophobic polymer leads to a changed electrolyte distribution and interaction with the oxygen depolarized cathode. Furthermore, the introduction of a hydrophobic barrier layer can improve the performance of the oxygen depolarized cathode.

Concerning the vanadium redox flow battery, investigations with the newly designed cell could show that the wetting of the carbon electrodes of the vanadium redox flow battery depends strongly on both, the electrolyte and the modification of the electrode. Furthermore, a vanadium redox flow battery could be radiographed during operation for the first time. It turned out that bismuth, as a frequently proposed catalyst on the anode side, dissolves from the porous electrodes during operation and deposits again on the carbon electrodes during the charging process. Based on the results obtained in this work, it was shown that radiography of porous electrodes provides valuable information that is not otherwise accessible. It provides useful design guidelines for the development of in-situ and operando cells for synchrotron, X-ray and neutron radiation-based imaging and opens the prospect to the application of radiography in other scientific fields.

Publikationsliste

Veröffentlichte und in dieser Arbeit zu berücksichtigende Publikationen

M. Gebhard, M. C. Paulisch, A. Hilger, D. Franzen, B. Ellendorff, T. Turek, I. Manke and C. Roth, Design of an In-Operando Cell for X-Ray and Neutron Imaging of Oxygen-Depolarized Cathodes in Chlor-Alkali Electrolysis, *Materials* **2019**, 12, 1275; DOI:10.3390/ma12081275.

M. C. Paulisch, **M. Gebhard**, D. Franzen, A. Hilger, M. Osenberg, N. Kardjilov, B. Ellendorff, T. Turek, C. Roth and I. Manke, Operando Laboratory X-Ray Imaging of Silver-Based Gas Diffusion Electrodes during Oxygen Reduction Reaction in Highly Alkaline Media, *Materials* **2019**, 12, 2686; DOI:10.3390/ma12172686.

M. Gebhard, T. Tichter, D. Franzen, M. C. Paulisch, K. Schutjajew, T. Turek, I. Manke and C. Roth, Improvement of oxygen-depolarized cathodes in highly alkaline media by electrospinning of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) barrier layers, *ChemElectroChem* **2020**, 7, 830, DOI:10.1002/celec.201902115.

M. Gebhard, M. Schnucklake, A. Hilger, M. Röhe, M. Osenberg, U. Krewer, I. Manke and C. Roth, X-Ray-Computed Radiography and Tomography Study of Electrolyte Invasion and Distribution inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts for Redox Flow Batteries, *Energy Technology* **2019**, 1901214, DOI:10.1002/ente.201901214.

M. Gebhard, T. Tichter, J. Schneider, J. Mayer, A. Hilger, M. Osenberg, M. Rahn, I. Manke, C. Roth, On the stability of bismuth in modified carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: An in-operando X-ray computed tomography study, *Journal of Power Sources* **2020**, DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228695.

Veröffentlichte und in dieser Arbeit nicht zu berücksichtigende Artikel

J. Schneider, E. Bulczak, G. El-Nagar, **M. Gebhard**, P. Kubella, M. Schnucklake, A. Fetyan, I. Derr and C. Roth, Degradation phenomena of bismuth-modified felt electrodes in VRFB studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Batteries* **2019**, 5(1), 16; DOI:10.3390/batteries5010016.

T. Tichter, D. Andrae, J. Mayer, J. Schneider, **M. Gebhard** and C. Roth, Theory of cyclic voltammetry in random arrays of cylindrical microelectrodes applied to carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, 21, 9061-9068; DOI:10.1039/C9CP00548J.

T. Tichter, J. Schneider, D. Andrae, **M. Gebhard** and C. Roth, Universal algorithm for simulating and evaluating cyclic voltammetry at macroporous electrodes by considering random arrays of microelectrodes, *ChemPhyChem* **2020**, 21, 1-15; DOI:10.1002/cphc.201901113.

T. Tichter, D. Andrae, J. Schneider, **M. Gebhard**, A. Hilger, I. Manke, C. Roth, Real-Space Simulation of Cyclic Voltammetry in Carbon Felt Electrodes by Combining Micro CT Data, Digital Simulation and Convolutional Modeling, *Electrochim. Acta* **2020**, (353), 136487, DOI:10.1016/j.electacta.2020.136487.

Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen

Ö. Delikaya, M. Zeyat, K. Schütjajew, **M. Gebhard**, D. Lentz, C. Roth, Pt nanoparticles on porous hollow electrospun carbon nanofibers as electrocatalysts for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell (HT-PEMFC) applications, *Electrospinning for Energy* **2018**, Montpellier, France.

M. Gebhard, M. Paulisch, Ö. Delikaya, C. Roth, Electrospun silver based gas diffusion electrodes for oxygen reduction reaction in highly alkaline conditions, *Electrospinning for Energy* **2018**, Montpellier, France.

M. Gebhard, M. Paulisch and C. Roth, Electrospun silver based gas diffusion electrodes for oxygen reduction reaction in highly alkaline conditions, *Electrochemistry* **2018**, Ulm, Germany.

M. Gebhard, C. Roth, M. C. Paulisch and I. Manke, In-situ X-ray imaging of highly alkaline electrolyte in oxygen-depolarized cathodes for chlor-alkali electrolysis, *Symposium on Insights into Gas Diffusion Electrodes: From Fundamentals to Industrial Applications* **2019**, Magdeburg, Germany (Poster award winner).

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	III
Abstract.....	V
Publikationsliste	VII
Abbildungsverzeichnis	3
Abkürzungsverzeichnis	5
1 Einleitung.....	7
1.1 Gesellschaftlicher und ökologischer Kontext.....	7
1.2 Chlor-Alkali-Elektrolyse.....	13
1.3 Redox-Flow-Batterien	20
1.4 Radiografische Verfahren	29
1.5 Motivation und Zielsetzung	34
2 Methoden und Charakterisierung.....	37
2.1 Modifikation poröser Elektroden	37
2.1.1 Elektrosprinverfahren	38
2.1.2 Oberflächenmodifikation poröser Kohlenstoffe	41
2.2 Charakterisierung poröser Elektroden	44
2.2.1 Elektrochemische Charakterisierung und Betrieb	45
2.2.2 Radiografie und Tomografie	51
3 Messzellen und Messaufbauten	55
3.1 Chlor-Alkali-Elektrolyse.....	56
3.1.1 Allgemeines und Aufbau.....	56
3.1.2 Messumgebung.....	58
3.1.3 Experimente	59
3.2 Vanadium-Redox-Flow-Batterie.....	66
3.2.1 Allgemeines und Aufbau.....	66
3.2.2 Messumgebung.....	67
3.2.3 Experimente	68

4	Diskussion der in dieser Arbeit enthaltenen wissenschaftlichen Publikationen.....	71
4.1	Design of an In-Operando Cell for X-Ray and Neutron Imaging of Oxygen-Depolarized Cathodes in Chlor-Alkali Electrolysis	72
4.1.1	Motivation	72
4.1.2	Beschreibung und Neuheiten	72
4.2	Operando Laboratory X-Ray Imaging of Silver-Based Gas Diffusion Electrodes during Oxygen Reduction Reaction in Highly Alkaline Media	75
4.2.1	Motivation	75
4.2.2	Beschreibung und Neuheiten	75
4.3	Improvement of oxygen-depolarized cathodes in highly alkaline media by electrospinning of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) barrier layers	78
4.3.1	Motivation	78
4.3.2	Beschreibung und Neuheiten	78
4.4	X-Ray-Computed Radiography and Tomography Study of Electrolyte Invasion and Distribution inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts for Redox Flow Batteries	80
4.4.1	Motivation	80
4.4.2	Beschreibung und Neuheiten	80
4.5	On the stability of bismuth in modified carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: An in-operando X-ray computed tomography study	83
4.5.1	Motivation	83
4.5.2	Beschreibung und Neuheiten	83
5	Original Publikationen und Beiträge	87
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	151
7	Literaturverzeichnis	154
	Danksagung	171
	Anhang.....	172

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Globaler Energiebedarf von 1990-2018, aufgeschlüsselt in Verbraucherregionen ^[19]	8
Abbildung 1-2: Anteile der verschiedenen Energiequellen am globalen Energiebedarf von 1800 bis 2018, kombinierte Daten aus ^[22-24]	9
Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Vernetzung regenerativer Energien mit Batteriespeichern und Großverbrauchern im bestehenden Energienetz.	10
Abbildung 1-4: Europäische Chlor- (links) und Natronlaugeproduktion (rechts) für das Jahr 2018 mit den jeweiligen Verwendungsfeldern nach ^[57]	13
Abbildung 1-5: Schematische Funktion und Aufbau der Chlor-Alkali-Elektrolyse am Beispiel des Membranverfahrens.....	15
Abbildung 1-6: Anteile der Chlor-Alkali-Elektrolyseverfahren an der europäischen Produktionskapazität von 2001 bis 2018 nach ^[72]	15
Abbildung 1-7: Schematischer Aufbau und Funktion des Membranverfahrens mit Sauerstoffverzehrkatode.....	17
Abbildung 1-8: Rekonstruktion der Struktur einer Sauerstoffverzehrkatode bereitgestellt durch Markus Osenberg, Helmholtz-Zentrum Berlin...	18
Abbildung 1-9: Entwicklung der Anteile erneuerbarer Energien in Deutschland an den Sektoren Strom, Wärme, Verkehr und dem Gesamtenergiebedarf nach ^[136] (l), Entwicklung der installierten Großbatteriespeicherkapazität in Deutschland zwischen 2015 und 2018 nach ^[137] (r).....	21
Abbildung 1-10: Schematischer Aufbau und Funktion der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.	23
Abbildung 1-11: Schematischer Aufbau und Anordnung der Bauteile einer Vanadium-Redox-Flow-Batteriezelle.....	25
Abbildung 1-12: Reaktionspotentiale möglicher Reaktionen im Vanadium-Redox-Flow-Batterie-System ^[202]	27
Abbildung 1-13: Schematischer Aufbau für die Durchführung radiografischer Verfahren.....	30
Abbildung 1-14: Massenabschwächungskoeffizienten für Neutronen und Röntgenstrahlung nach ^[221]	31

Abbildung 1-15: Integration der Zellentwicklung für die Durchführung radiografischer Verfahren an porösen Elektroden.	35
Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau des Elektroschmelzverfahrens.	38
Abbildung 2-2: Modifikationsmöglichkeiten der Kohlenstofffaseroberfläche.	43
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer typischen Strom-Spannungskennlinie für die Sauerstoffverzehrkathode mit Darstellung der Verlustmechanismen, nach ^[313]	46
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer typischen Chronoamperometrie/Chronopotentiometrie.	48
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des typischen Potentialverlaufes eines Lade-Entladezyklus einer VRFB.	50
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Auswirkung der Probenpositionierung auf die bei der Radiografie erhaltene Projektion.	51
Abbildung 2-7: Radiografie einer mit Bismut beladenen Kohlenstoffvlieselektrode der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.	52
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Aufnahme eines Tomogramms.	53
Abbildung 3-1: Anforderungen an operando Messzellen zur Verwendung radiografischer Verfahren.	55
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der entwickelten operando-Zelle für die Untersuchung von SVK mit radiografischen Methoden (links), 3D-Ansicht der Messzelle (rechts) nach ^[314]	58
Abbildung 3-3: Fließschema des Messaufbaus, welcher zum Betrieb der Sauerstoffverzehrkathoden benötigt wurde.....	59
Abbildung 3-4: Messaufbau zur elektrochemischen Untersuchung von Sauerstoffverzehrkathoden im Labor der Freien Universität Berlin.	60
Abbildung 3-5: Vergleich der Radiogramme aus operando Untersuchungen von SVK mit Röntgenstrahlung an der Mikro-CT-Anlage am HZB (oben), an der Diamond Light Source (unten).	63
Abbildung 3-6: Vergleich der Radiogramme aus operando Untersuchungen von SVK mit Neutronenstrahlung CONRAD HZB (oben), am ILL (unten).	65
Abbildung 3-7: Bauteile der entwickelten Vanadium-Redox-Flow-Batterie operando-Zelle.	67
Abbildung 3-8: Fließschema des zum Betrieb der Vanadium-Redox-Flow-Batterie benötigten Messaufbaus.....	68

Abkürzungsverzeichnis

BER II	Berliner Experimentier-Reaktor II
BESSY II	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotron-strahlung
BET	Brunauer-Emmett-Teller, Entwicklernamen der BET-Gasadsorption
CAE	Chlor-Alkali-Elektrolyse
CCD	engl. Charge-coupled Device, ladungsgekoppeltes Bauelement
CE	Coulombeffizienz
CONRAD	Cold Neutron Tomography and Radiography
CT	Computertomografie
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
EE	Energieeffizienz
FIB	engl. Focused ion beam, fokussierter Ionenstrahl
GBS	Großbatteriespeicher
GUS	Gemeinschaft Unabhängiger Staaten
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie
ILL	Institut Laue-Langevin
ODC	engl. Oxygen depolarized cathode, Sauerstoffverzehrkatode
NHE	Normalwasserstoffelektrode
PAN	Polyacrylnitril
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PEEK	Polyetheretherketon
PETRA III	Positron-Elektron-Tandem-Ring-Anlage
PTFE	Polytetrafluorethylen
PV	Photovoltaik
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RFB	Redox-Flow-Batterie
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
SEM	engl. Scanning electron microscope, Rasterelektronenmikroskop
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SVK	Sauerstoffverzehrkatode
VE	Spannungseffizienz
VRFB	Vanadium-Redox-Flow-Batterie

1 Einleitung

1.1 Gesellschaftlicher und ökologischer Kontext

Das Anthropozän bezeichnet einen Vorschlag für die Benennung der aktuellen geochronologischen Epoche, in der der Mensch zu einem der wichtigsten Einflussfaktoren auf die biologischen, geologischen und atmosphärischen Prozesse auf der Erde geworden ist ^[1-4]. Nach einer vergleichsweise kurzen Zeit von ca. 150 Jahren der intensiven Nutzung fossiler Rohstoffe zur Deckung des stetig steigenden Energiebedarfs, sind die Folgen für das Ökosystem Erde nicht zu übersehen. Unzählige wissenschaftliche Arbeiten befassen sich mit der Evaluierung der anthropogenen Einflüsse auf Aspekte wie die Versauerung der Weltmeere ^[5-7], die Erwärmung der Polarregionen ^[8-10] oder die abnehmende Biodiversität ^[11,12]. Besonders die weitreichenden Folgen der klimatischen Veränderungen werden die Menschheit in Zukunft vor existentielle Herausforderungen stellen. Auswirkungen, wie der Meeresspiegelanstieg und das Artensterben, haben einen direkten Einfluss auf die Lebensqualität des Menschen, sind großteils unumkehrbar und besitzen teilweise sogar eine selbstverstärkende Wirkung. Die anthropogen beeinflusste Veränderung des Klimas ist überwiegend darauf zurückzuführen, dass zum Stillen der menschlichen Bedürfnisse nach Nahrung, Komfort sowie Konsumgütern durch die Verwendung fossiler Energieträger enorme Mengen an Treibhausgasen, wie Kohlendioxid und Methan, emittiert wurden ^[13,14].

Im Jahr 2018 belief sich der weltweite Energiebedarf auf 13.900 Mtoe¹ (Millionen Tonnen Öleinheit) ^[15]. Dieser lässt sich entsprechend Abbildung 1-1 in die einzelnen Verbraucherregionen aufteilen. Die damit verbundenen Emissionen von Treibhausgasen werden auf 36,6 Gt Kohlenstoffdioxid (CO₂) beziffert ^[16] und Prognosen zufolge bis zum Jahr 2050 auf 43,1 Gt CO₂ steigen ^[17]. Ein ansteigender Trend konnte in den vergangenen Jahren bereits durch die Zunahme der Weltbevölkerung und Technologisierung von Entwicklungs- und Schwellenländern in Asien und Afrika beobachtet werden (siehe Abbildung 1-1)^[18].

¹ 1 toe entspricht 11,63 MWh

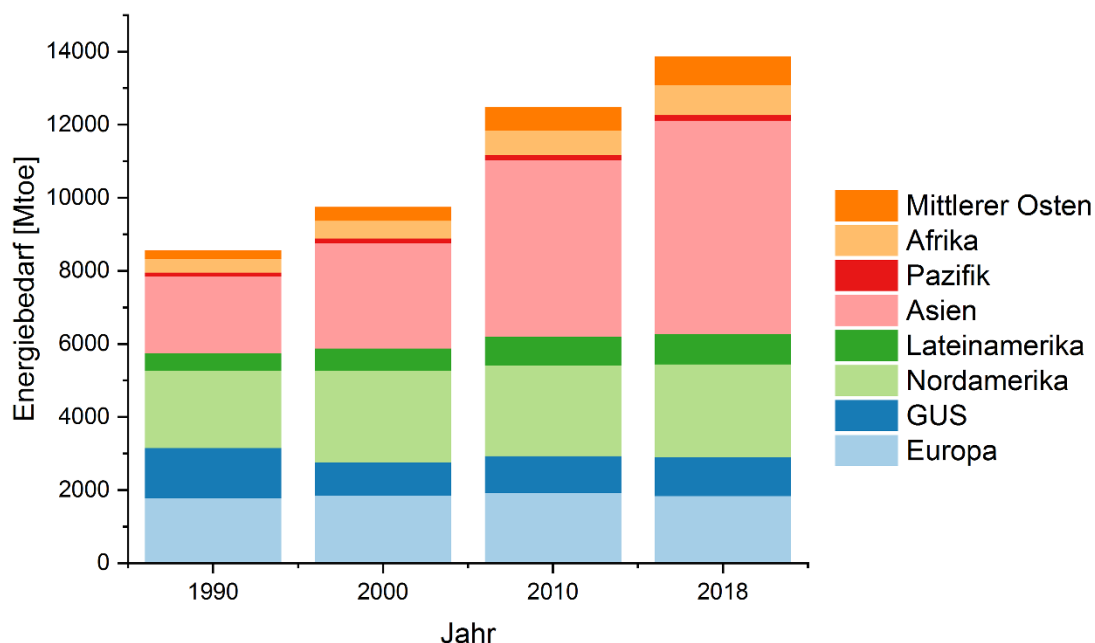


Abbildung 1-1: Globaler Energiebedarf von 1990-2018, aufgeschlüsselt in Verbraucherregionen ^[19].

Im Angesicht der drohenden Folgen stetig steigender Emissionen von Treibhausgasen, allen voran der Erwärmung des Klimas, welche selbst Folgen wie Hitzeextreme, Starkniederschläge und Dürren nach sich zieht ^[5], haben 197 Nationen im Übereinkommen zu Paris 2015 ihr Bestreben verkündet, die Emissionen klimabeeinflussender Treibhausgase massiv zu regulieren und zu reduzieren ^[20]. Damit soll ein Anstieg der globalen Temperatur auf unter 2 °C gegenüber vorindustriellen Werten begrenzt werden ^[21]. Um dieses ambitionierte Ziel zu erreichen, müssen die beteiligten Nationen ihren Energiebedarf begrenzen oder sogar nach Möglichkeit reduzieren. Die Bereitstellung von Energie über nachhaltige und regenerative Energiequellen spielt ebenfalls eine Schlüsselrolle in der Erreichung der im Pariser Klimaabkommen gesteckten Ziele.

Historisch betrachtet war der Anteil nachhaltiger Energiequellen an der Energieversorgung gering und der weltweite Energiebedarf wurde zu einem Großteil durch fossile Brennstoffe gedeckt. Fossile Rohstoffe, wie Erdgas, Erdöl und Kohle, wurden nach ihrer Entdeckung die Hauptenergieträger und ermöglichten die industrielle Revolution sowie die rasant fortschreitende technologische Entwicklung bis in die heutige Zeit (siehe Abbildung 1-2).

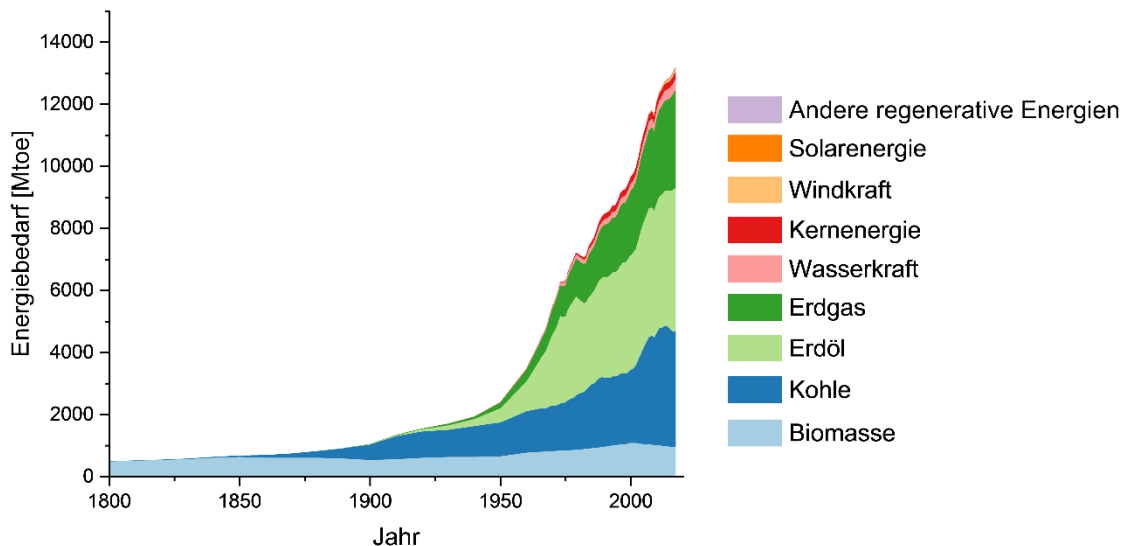


Abbildung 1-2: Anteile der verschiedenen Energiequellen am globalen Energiebedarf von 1800 bis 2018, kombinierte Daten aus ^[22–24].

Bereits im Jahr 1882 wurde vor den Folgen der massiven Emission von Treibhausgasen wie CO₂ und deren Folgen für das Klima gewarnt ^[25]. Diesem Umstand wurde jedoch im 20. Jahrhundert wenig Bedeutung beigemessen. Erst als Ende des 20. Jahrhunderts das Ausmaß der Auswirkungen des menschlichen Handelns auf Umwelt und Klima offensichtlich wurde, beschlossen die Vereinten Nationen 1997 mit dem Kyoto Protokoll, dem Trend entgegen zu wirken. Dabei verpflichteten sie sich, ihren Energiebedarf zu regulieren und ihre Treibhausgasemission zu senken ^[26]. Die daraus resultierenden Bemühungen vieler Staaten führten dazu, dass bisher zahlreiche innovative technologische Ansätze entwickelt wurden, mit denen sich der Energiebedarf für einzelne Prozesse senken lässt. Über verschiedene Sektoren hinweg bieten neuartige Verfahren, wie die Dämmung von Wohnhäusern ^[27–29], die Herstellung von Stahl mit Wasserstoff statt Koks als Reduktionsmittel ^[30–32] oder das Recycling von wertvollen Rohstoffen, effektive Möglichkeiten ^[33–35] über einen direkten oder indirekten Weg den Ausstoß von Treibhausgasen zu reduzieren.

In der Industrie konnten darüber hinaus auch energieintensive Prozesse nachhaltiger gestaltet werden. Die Herstellung der Grundchemikalien Chlor und Natronlauge benötigt allein in Deutschland pro Jahr mehr als 1,23 Mtoe ^[36], was einem jährlichen Stromverbrauch von vier Millionen Dreipersonenhaushalten entspricht. Durch die Verwendung poröser Sauerstoffverzehrkathoden (SVK) in der Chlor-Alkali-Elektrolyse (CAE) lässt sich der Energiebedarf für die Herstellung von Chlor und

Natronlauge um 30 % senken ^[37], was einer Reduzierung des deutschen Strombedarfs um 1 % gleichkäme. Wie in diesem Beispiel gezeigt, ist das Einsparpotential durch die Verwendung solcher Technologien signifikant und deren Entwicklung ein wichtiger Bestandteil der Strategie zum Erreichen der gesetzten Ziele.

Neben der Optimierung industrieller Prozesse zur Reduktion von Treibhausgasemissionen ist der Ausbau regenerativer Energieträger wichtig, damit diese die fossilen Energieträger zukünftig ersetzen können. Der Hauptinvestitionsanteil vieler Staaten und Unternehmen entfällt dabei auf die Errichtung von Wasserkraftwerken, Windkraftanlagen und Photovoltaik-Anlagen. Deutschland ist hierbei auf einem guten Weg, seinen Beitrag zum Erreichen der Ziele des Pariser Abkommens einzuhalten. Der Anteil der erneuerbaren Energien konnte bis zum Jahr 2018 auf 16,5 % des Bruttogesamtenergiebedarfs angehoben werden, welches einer Menge an Energie von 452 TWh äquivalent zu 38,9 Mtoe entspricht ^[38].

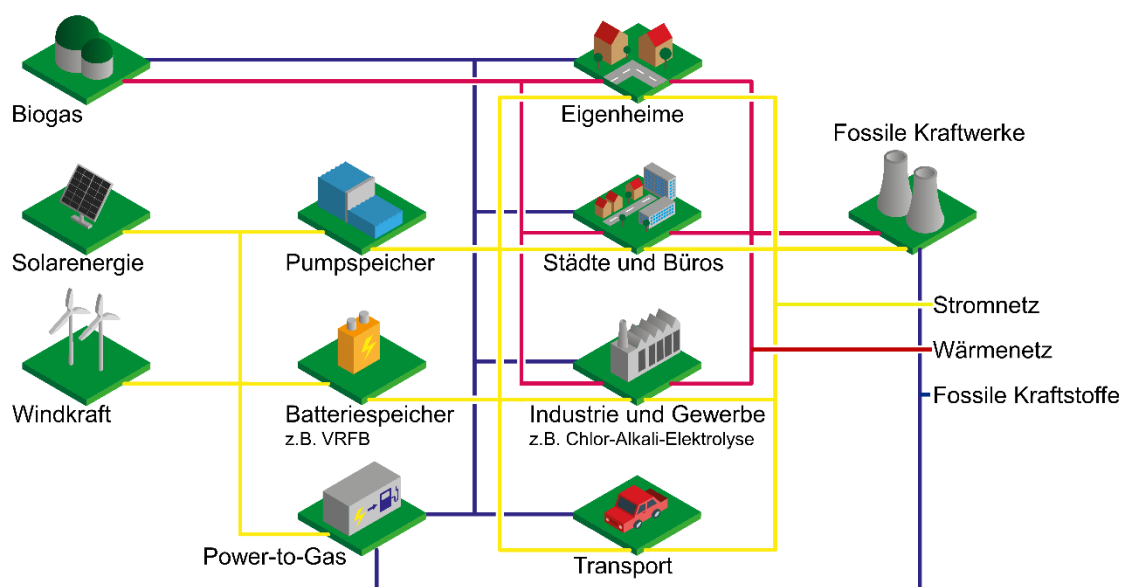


Abbildung 1-3: Schematische Darstellung der Vernetzung regenerativer Energien mit Batteriespeichern und Großverbrauchern im bestehenden Energienetz.

Auch in Deutschland sind erneuerbare Energien, wie in Abbildung 1-3 dargestellt, in die bestehenden Energienetze integriert und werden hauptsächlich für die Bereitstellung von Strom genutzt. Ein Großteil wird dabei durch Windkraft und Photovoltaik bereitgestellt. Diese unterliegen jedoch zwangsweise natürlichen Fluktuationen, wie dem Tag-Nacht-Rhythmus und wechselnden Wetterbedingungen.

Daher müssen Energiespeichersysteme als Puffer bereitgestellt werden, damit kurz- und langfristige Schwankungen in der Produktivität ausgeglichen werden und das gesamte Potential genutzt werden kann. Bisher wurden dafür vornehmlich physikalische Speichersysteme, wie Pumpspeicher (Stauseen) oder Druckspeicher (Kavernen) genutzt ^[39]. Da die notwendigen geologischen Faktoren für den Einsatz physikalischer Speicher oftmals nicht gegeben sind, muss die überschüssige Energie anderweitig gespeichert werden. Mit Hilfe chemischer Verfahren, die weitestgehend standortunabhängig sind, kann die Energie beispielsweise durch Elektrolyse ^[40–42], sowie die Herstellung synthetischer Kraftstoffe ^[43–46] oder Batterien ^[47–50] gespeichert und bei Bedarf bereitgestellt werden. Eine besonders vielversprechende Speichervariante stellen die vielseitigen Redox-Flow-Batterien (RFB) dar. Da sich hierbei die Leistung und gespeicherte Energie unabhängig voneinander skalieren lassen, kann die RFB so entworfen werden, dass sie sich sowohl für die Versorgung einzelner Haushalte, als auch für den Einsatz als Großspeicher eignet ^[51–53].

Die Sauerstoffverzehrkathode und Redox-Flow-Batterien haben gemeinsam, dass sie auf elektrochemischen Prozessen beruhen, bei denen die jeweilige Reaktion an porösen Elektroden abläuft. Ein Grund für die Verwendung poröser Elektroden ist, dass sie eine große Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen oder ihrer Masse bieten, die für die Reaktion bereitsteht. Damit lassen sich zum einen hohe Reaktionsumsätze erreichen, andererseits lässt sich damit auch die Menge des zum Einsatz kommenden Materials stark begrenzen. Wenn Kompositelektroden verwendet werden, können zudem synergistische Effekte zum Tragen kommen, wodurch die Leistungsfähigkeit der Systeme zusätzlich optimiert werden kann. Um die Technologien weiter zu verbessern, ist es notwendig, ein Verständnis für die im Betrieb ablaufenden Prozesse zu entwickeln. Meistens reicht es aber nicht aus die Komponenten einzeln zu betrachten. Vielmehr ist es notwendig die Systeme im laufenden Betrieb zu untersuchen, um den Einfluss der Materialien und der Betriebsbedingungen auf die Systeme und die bei deren Nutzung ablaufenden Prozesse zu evaluieren. Da oftmals die Verteilung der beteiligten Phasen (Elektrode, Elektrolyt und Gas) einen direkten Einfluss auf die chemische Reaktion und die damit einhergehende Leistungsfähigkeit des Systems hat, ist es wichtig die Phasenverteilung innerhalb der porösen Elektroden zu untersuchen. Besonders geeignet sind hierfür radiografische Verfahren, da sich mit diesen Methoden die Phasenverteilungen in porösen Elektroden auf einer relevanten zeitlichen und örtlichen Skala detektieren und ablaufende Prozesse besser verstehen lassen.

In dieser Arbeit werden zwei relevante elektrochemische Prozesse betrachtet, welche unterschiedliche poröse Elektrodensysteme verwenden. Mit Hilfe radiografischer Methoden wird die Elektrolytverteilung in der porösen SVK für die CAE untersucht. Über die Verteilung der drei beteiligten Phasen soll ein Verständnis für die Funktion der SVK erlangt und die gewonnenen Erkenntnisse für die Modifikation dieser eingesetzt werden. Im zweiten System, der RFB, werden radiografische Verfahren eingesetzt, um die Interaktion der porösen Elektrode mit dem Elektrolyten näher zu untersuchen. Ziel ist es dabei, den Einfluss der Oberflächenbehandlung poröser Elektroden auf den Benetzungs- und Flutungsgrad zu evaluieren und die Stabilität modifizierter Elektroden während des Betriebes zu untersuchen. In den folgenden Kapiteln werden daher die zwei technischen Verfahren näher erläutert. Darüber hinaus werden die Grundlagen der radiografischen Verfahren dargestellt, welche zur Untersuchung der Phasenverteilung in den porösen Elektroden genutzt wurden.

1.2 Chlor-Alkali-Elektrolyse

Bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse handelt es sich um einen besonders energieintensiven, großtechnischen Prozess zur Herstellung der anorganischen Grundchemikalien Chlor und Natronlauge. Chlor besitzt eine essentielle Bedeutung für die chemische Industrie, da es direkt oder indirekt an der Produktion von mehr als 60% aller chemischen Produkte beteiligt ist. So wird Chlor unter anderem für die Produktion von Titandioxid, Silikonen, Kunststoffen wie Polyvinylchlorid, Polyurethanen, Polycarbonaten und fluorierten Kohlenwasserstoffen verwendet (siehe Abbildung 1-4) [54,55]. Natriumhydroxid ist ebenfalls eine unersetzliche Grundchemikalie und wird in vielen Bereichen der chemischen Industrie benötigt, welche in Abbildung 1-4 aufgeschlüsselt sind. Im Jahr 2018 belief sich die geschätzte Weltproduktion auf 65 Mt Chlor und 70 Mt Natronlauge [56]. Europas Anteil an der Produktion beträgt dabei 9,48 Mt Chlor und 9,38 Mt Natronlauge [57]. Die Menge an CO₂, welche bei der Bereitstellung des Strom für die CAE emittiert wird, wird auf 136 Mt beziffert und trägt damit zu ~0,4% zu den weltweiten anthropogenen CO₂ Emissionen bei [58]. Dies entspricht in etwa dem jährlichen CO₂-Ausstoß einer Nation wie den Niederlanden. Aus diesen Daten geht deutlich hervor, dass obwohl die CAE ein unersetzlicher Prozess ist, sie auf dem jetzigen Stand der Technik in einem bedeutenden Maße zur Umweltverschmutzung und Klimaveränderung beiträgt [59–64].

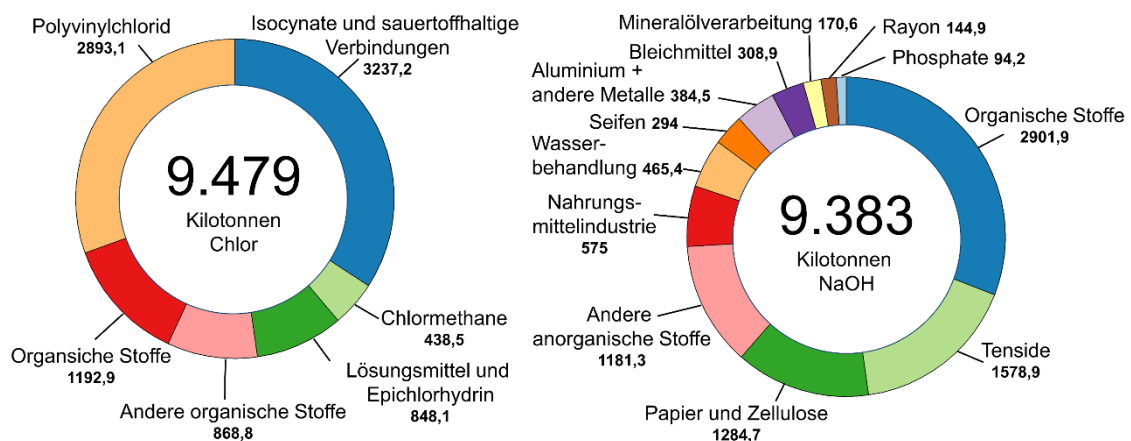


Abbildung 1-4: Europäische Chlor- (links) und Natronlaugeproduktion (rechts) für das Jahr 2018 mit den jeweiligen Verwendungsfeldern nach [57].

Der historische Ursprung der Chlor-Alkali-Elektrolyse kann bis auf William Cruickshank im Jahre 1800 zurückgeführt werden ^[65]. Cruickshank berichtete in seiner Arbeit über die Herstellung von Chlor durch die Elektrolyse einer Metallsalzlösung. Erst ca. 90 Jahre später war das Verfahren für die industrielle Anwendung ausgereift genug und wurde durch Mathes und Weber (Diaphragmaverfahren) sowie Castner und Keller (Amalgamverfahren) umgesetzt. In den beiden entwickelten Verfahren werden durch Elektrolyse einer wässrigen Natriumchloridlösung die Produkte Chlor, Natronlauge und das Koppelprodukt Wasserstoff nach der Bruttoreaktion (Gleichung 3) hergestellt ^[64-67].



Die genannten Verfahren sind sehr energieintensiv und benötigen zwischen 3100 kWh und 3900 kWh Energie zur Herstellung von 1 t Chlor und einer entsprechenden Menge 50%iger Natronlauge ^[55,68]. Bei einem durchschnittlichen Energiemix mit einer CO₂-Emission von ~420 g/kWh ^[69] bedeutet dies, dass für die Erzeugung von 1 t Chlor 2,1 t CO₂ freigesetzt werden ^[58]. Zusätzlich zu der Emission von Treibhausgasen besteht das Problem der Umweltverschmutzung durch die Verwendung von Quecksilber als Elektrodenmaterial (Amalgamverfahren) beziehungsweise Asbest als Halbzellenseparator (Diaphragmaverfahren). Die Weiterentwicklung der Verfahren im Hinblick auf einen geringeren Energiebedarf und immer umweltverträglichere Technologien führte schließlich zur Entwicklung des Membranverfahrens, welches das modernste der Verfahren ist ^[66,70,71]. Durch die Konstruktion, welche auf dem Diaphragmaverfahren basiert und die Verwendung von Ionenaustauschermembranen als Zellseparator, kann die Zellspannung verringert und damit der Energiebedarf reduziert werden. Zudem entfällt die Verwendung problematischer Zellkomponenten, wie Quecksilber als Kathodenmaterial oder Asbest als Separator. Der grundlegende Aufbau der Elektrolysezelle ist in Abbildung 1-5 dargestellt. Die an den Elektroden ablaufende Bruttoreaktion entspricht hierbei der des Diaphragma- und Amalgamverfahrens (Gleichung 3), wobei die Quecksilberkathode des Amalgamverfahrens eine Ausnahme darstellt und im Schema nicht berücksichtigt wurde.

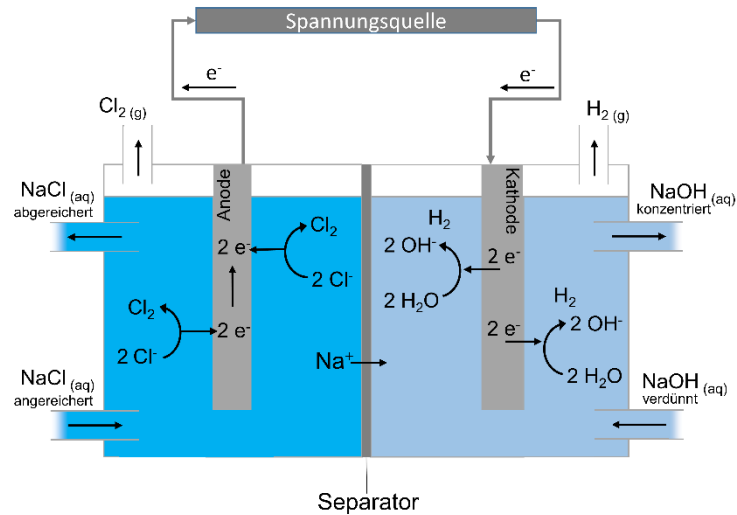


Abbildung 1-5: Schematische Funktion und Aufbau der Chlor-Alkali-Elektrolyse am Beispiel des Membranverfahrens.

Die Bestrebungen der EU nach einer nachhaltigeren und emissionsärmeren Produktion von Chlor führten dazu, dass neue CAE-Anlagen nach dem Membranverfahren gebaut und die bisherigen Produktionskapazitäten des Amalgam- und Diaphragmaverfahrens ersetzt wurden. Abbildung 1-6 verdeutlicht den zunehmenden Ausbau der Produktionskapazitäten über das Membranverfahren in Europa und den erreichten Fortschritt, die Produktion über das Amalgam- und Diaphragmaverfahren zu senken.

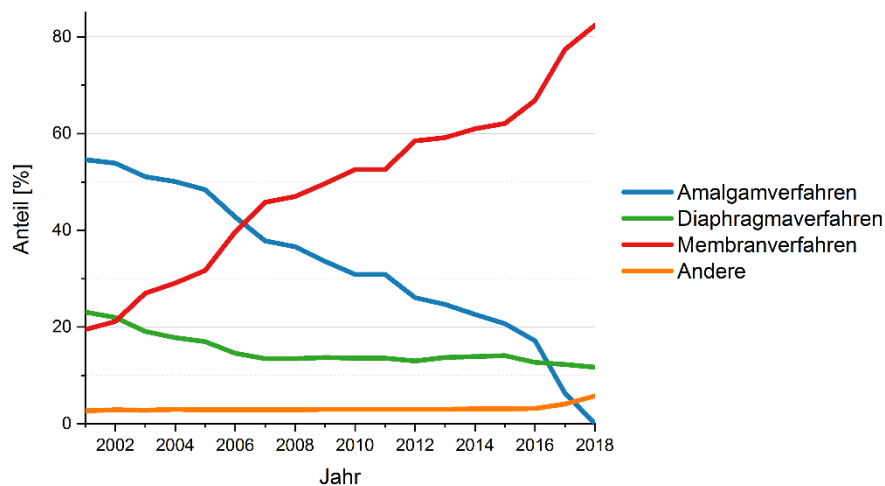


Abbildung 1-6: Anteile der Chlor-Alkali-Elektrolyseverfahren an der europäischen Produktionskapazität von 2001 bis 2018 nach [72].

Die Produktion von Chlor und Natronlauge konnte mit der Einführung des Membranverfahrens, bezüglich der verwendeten Materialien und Emissionen, deutlich umweltverträglicher gestaltet werden. Dennoch ist der Energiebedarf mit 2400-3000 kWh/ t_{Cl₂} weiterhin sehr hoch, verglichen mit 3100-3900 kWh/ t_{Cl₂} beim Amalgam- und Diaphragmaverfahren^[55,68]. Mittlerweile ist das Membranverfahren soweit optimiert worden, dass keine großen Energieeinsparpotentiale mehr vorhanden sind. Eine Möglichkeit, den Energiebedarf bei der Elektrolyse trotzdem wesentlich zu senken, besteht somit nur, wenn die stattfindenden Reaktionen verändert werden. Eine hervorragende Möglichkeit besteht darin, die wasserstofferzeugende Kathode ^[73-77] gegen eine sogenannte Sauerstoffverzehrkathode auszutauschen^[78-83], wodurch sich folgende Bruttoreaktion (6) ergibt.



Durch den Einsatz der SVK kann die Zellspannung von ca. 2,8 V auf ca. 2,0 V bei einer Stromdichte von 4 kA/m² gesenkt werden ^[84,85], was einer Energieeinsparung von ca. 30 % entspricht. Jedoch muss auch berücksichtigt werden, dass bei der Verwendung von SVK Einschränkungen auftreten. Der Prozess benötigt im Gegensatz zum konventionellen Membranverfahren hochreinen Sauerstoff und der Wegfall des Koppelprodukts Wasserstoff mindert die systemische Energieeinsparung ^[79]. Dennoch sind SVK ein vielversprechender und notwendiger Entwicklungsfortschritt bei der Produktion von Chlor, mit dem der benötigte Energiebedarf gesenkt werden kann ^[86-88].

Das Prinzip der SVKs wurde schon 1950 von Butler zum Patent angemeldet, damals noch für das Diaphragmaverfahren ^[89]. Die Umsetzung scheiterte bis zuletzt jedoch an der komplexeren Betriebsweise und der Wirtschaftlichkeit^[90]. Erst weitere Entwicklungen durch Bayer MaterialsScience ermöglichten den industriellen Einsatz der SVK als Gasdiffusionselektrode. In dem aktuell bestehenden Verfahren ermöglicht die SVK durch ihre poröse Struktur und ihre Zusammensetzung, dass die Sauerstoffreduktion, trotz der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Natronlauge ^[91,92], in hohem Maße stattfinden kann. Dafür ist es notwendig, dass das Wasser bzw. die Natronlauge von der membran zugewandten Seite in die SVK eindringen kann und gleichzeitig der

gasförmige Sauerstoff von der gegenüberliegenden Seite zugeführt werden kann. Die Sauerstoffreduktion findet dann an der sich ausbildenden Dreiphasengrenzfläche innerhalb der porösen Elektrode statt (siehe Abbildung 1-7).

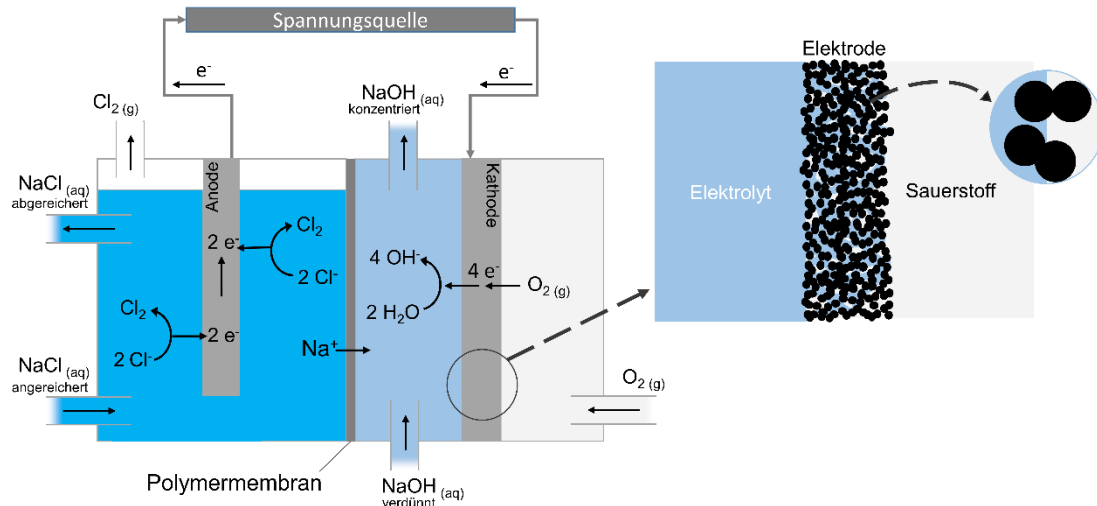


Abbildung 1-7: Schematischer Aufbau und Funktion des Membranverfahrens mit Sauerstoffverzehrkathode.

Für die Sauerstoffreduktion ist unter Normalbedingungen (1 M NaOH-Lösung und 25 °C) Platin der beste Katalysator. Da Platin jedoch sehr teuer ist, wird es üblicherweise nicht in Reinform, sondern als Platin-Kohlenstoff-Elektrode eingesetzt. Im Allgemeinen gelten daher Platin-Kohlenstoff Katalysatoren als Referenzkatalysator für die Sauerstoffreduktion ^[93–98]. Jedoch werden diese Katalysatoren nicht für die Sauerstoffreduktion in der CAE verwendet, da die hier vorherrschenden Betriebsbedingungen (30 Gew.%ige NaOH und Temperaturen bis zu 90 °C) eine starke Kohlenstoffkorrosion zur Folge haben und somit keine ausreichende Langzeitstabilität des Katalysators gegeben ist ^[99,100]. Potentielle Katalysatoren müssen in der CAE folglich auf den Einsatz von kohlenstoffhaltigen Materialien als Trägermaterial verzichten und zu einem Großteil aus dem jeweiligen Katalysator bestehen. Die Realisierung einer solchen Elektrode scheitert jedoch an den hohen Kosten für das Platinmetall. Nicht nur die hohen Materialkosten stellen den Einsatz von Platin als Katalysator in SVKs in Frage, denn Untersuchungen von Chatenet et al. ^[101] und Furaya et al. ^[102] konnten zeigen, dass Platin unter den in der CAE vorherrschenden Bedingungen nicht die höchste Aktivität für die Sauerstoffreduktion bietet. Stattdessen weist das um ein Vielfaches günstigere Silber eine höhere Aktivität auf. Da Silber somit nicht nur eine hohe Stabilität

besitzt, sondern darüber hinaus auch aktiver als das teurere Platin ist, wird es als Katalysatormaterial in SVKs eingesetzt. So lassen sich trotz des hohen Bedarfes von ca. 350 mg/cm² Silber ^[90,103] SVK wirtschaftlich herstellen.

Für die Leistungsfähigkeit der SVK ist jedoch nicht nur das Katalysatormaterial ausschlaggebend. Die poröse Struktur und Zusammensetzung der SVK erfüllen ebenfalls tragende Rollen für die Funktion als Gasdiffusionselektrode (siehe Abbildung 1-7). Zum einen erhält die Elektrode durch das als Katalysator verwendete Silber (in Abbildung 1-8 grau dargestellt) einen partiell hydrophilen Charakter, wodurch eine teilweise Benetzung der Elektrode ermöglicht wird. Zum anderen verhindert das ebenfalls enthaltene und fein verteilte Polytetrafluorethylen (PTFE) (in Abbildung 1-8 gelb dargestellt) auf Grund seines stark hydrophoben Charakters die vollständige Flutung der porösen Elektrodenstruktur ^[103–105]. Somit kann gewährleistet werden, dass der potentielle Vorteil einer porösen Elektrodenstruktur und die damit einhergehende hohe Reaktionsoberfläche nicht durch eine Flutung der SVK verloren geht. Auch verhindert der PTFE Anteil in der SVK den Elektrolytdurchbruch in Richtung der Gaszufuhr und ermöglicht somit den kontinuierlichen Betrieb. Über die physikalischen Eigenschaften zur Phasentrennung hinaus bietet die Zusammensetzung aus Silber und PTFE auch eine exzellente Stabilität gegenüber dem korrosiven Elektrolyten. Folglich erfüllt der Einsatz eines Silber-PTFE-Gemisches, das zu einer porösen Elektrodenstruktur verarbeitet wird ^[103,104,106], alle notwendigen Anforderungen für den Einsatz in der CAE hinsichtlich Stabilität, Aktivität und physikalischer Eigenschaften.

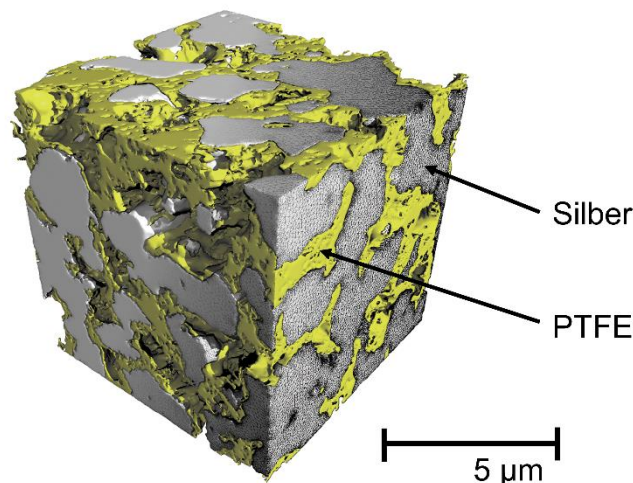


Abbildung 1-8: Rekonstruktion der Struktur einer Sauerstoffverzehrkathode bereitgestellt durch Markus Osenberg, Helmholtz-Zentrum Berlin.

Obwohl der Einsatz der SVK bereits auf dem jetzigen Entwicklungsstand ein deutliches Energieeinsparpotential gegenüber dem Membranverfahren ermöglicht, bietet auch diese Technologie Raum für Verbesserungen. So besteht der Bedarf die Elektroden hinsichtlich Effizienz und Materialeinsatz weiter zu verbessern, da die Überpotentiale der kinetisch ungünstigen Sauerstoffreduktion immer noch einen entscheidenden Anteil an der Zellspannung und dem resultierenden Energiebedarf haben und große Mengen an Katalysator benötigt werden ^[90]. Folglich steht die Elektrodenzusammensetzung und die daraus resultierenden Eigenschaften im Mittelpunkt von Forschungsarbeiten wie von Moussallem et al. ^[103] und Franzen et al. ^[104]. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Elektrodenzusammensetzung eine entscheidende Rolle für die Leistungsfähigkeit der SVKs spielt. Die Zusammensetzung zwischen hydrophilem Silber und hydrophobem PTFE wurde in den Arbeiten verändert und bedingte dadurch eine veränderte Phasenverteilung innerhalb der SVK. Besonders interessant dabei ist, dass kleinste Veränderungen der Zusammensetzung die Leistungsfähigkeiten der SVK in einem hohen Maße beeinflussten. Somit scheint die Phasenverteilung innerhalb der porösen Elektrode ein grundlegender Faktor für die Funktion der SVK und weitere Verbesserungen zu sein. Da der Optimierung der Anwendung jedoch stets ein tieferes Verständnis der Materie vorausgehen muss, ist es nötig, die Phasenverteilung und Interaktion zu untersuchen. Hierfür existieren Ansätze zur Modellierung der innerhalb der SVK ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge, welche die besonderen Reaktionsbedingungen berücksichtigen ^[91,92,107–109]. So konnten unter anderem Röhe et al. ^[110,111] zeigen, dass die Diffusion von Reaktionspartnern in der flüssigen Phase einen limitierenden Vorgang darstellt. Jedoch stützen sich die Modelle oftmals auf bestimmte Annahmen und Randbedingungen, die für den Betrieb nur schwer abschätzbar und kontrollierbar sind. Um somit theoretische Vorhersagen zu erleichtern und deren Qualität zu verbessern, ist ein tieferer Einblick in die Elektrolyt- bzw. Phasenverteilung in der porösen Elektrode vonnöten. Über die Untersuchung der Elektrolyt- und Gasverteilung kann ein Verständnis über die Art und Ausbildung der wichtigen Dreiphasengrenzfläche erlangt werden. Folglich kann herausgefunden werden, wo sich die Reaktionszone innerhalb der SVK befindet und wie diese durch die Betriebszustände beeinflusst wird. Dieses Wissen kann dann als Grundlage für Modellberechnungen dienen und weitere Optimierungsprozesse ermöglichen.

1.3 Redox-Flow-Batterien

Um die Treibhausgasemissionen zu reduzieren, wird der Ausbau von regenerativen Energien, wie der Windkraft und Solarenergie, intensiv vorangetrieben. Dabei ist es nicht nur wichtig, dass die installierte Gesamtleistung zunimmt, sondern auch, dass das volle Potential der regenerativen Energien dauerhaft ausgeschöpft werden kann, auch wenn diese nur fluktuierend zur Verfügung stehen. Dies kann über die Nutzung von Energiespeichersystemen als Puffer geschehen, da sie die Differenz zwischen Erzeugung und Nutzung durch Aufnahme und Abgabe der Energie ausgleichen können. Dafür stehen stationäre Energiespeicher basierend auf elektrischen, elektrochemischen, chemischen, mechanischen und thermischen Speichertechnologien zur Verfügung [112,113]. Aktuell wird die größte Speicherleistung durch mechanische Speichersysteme wie Pump- und Druckluftspeicher bereitgestellt [39]. Diese bieten den Vorteil einer ausgereiften Technologie und einer vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Betriebsweise. Jedoch sind die erstmaligen Investitionskosten sehr hoch und der weitere Ausbau an neuen Standorten stark limitiert, da die dafür notwendigen geologischen Anforderungen nicht überall gegeben sind. Auch ist der massive Eingriff in bestehende Ökosysteme durch Installationen von Pumpspeicherkraftwerken kritisch zu betrachten und die Akzeptanz in der Bevölkerung zuletzt gesunken [114–116].

Eine besonders vielversprechende Alternative zu den physikalischen Speichersystemen stellen Speichertechnologien dar, welche Energie in Form von chemischer Energie speichern können. Durch Power-to-gas und Power-to-liquid Verfahren kann aus erneuerbaren Energiequellen bereitgestellter Strom zur Herstellung von Wasserstoff [40–42], Grundchemikalien und synthetischen Kraftstoffen [43–46] genutzt werden. Damit sind sie geeignet, auch große Energiemengen langfristig zu speichern und somit saisonale Schwankungen im Energiebedarf auszugleichen. Für die kurz- bis mittelfristige Netzstabilisierung können auch Batteriesysteme wie Blei-Säure- [117–119], Natrium-Schwefel- [120–123], Lithium-Ionen- [124–130] und vermehrt Redox-Flow-Batterien [131–133] genutzt werden. Besonders Lithium-Ionen- und Redox-Flow-Batterien erleben derzeit durch die Entwicklung neuartiger Materialien und verbesserter Fertigungsprozesse einen Aufschwung. Erst der Fortschritt der letzten Jahre konnte die Kosten pro gespeicherter Kilowattstunde soweit senken [134], dass die Kommerzialisierung von Batteriespeichern vorangetrieben und damit sogar Großbatteriespeicherprojekte realisiert werden konnten. Beispielsweise konnte in Deutschland im Jahr 2018 der Anteil regenerativer Energien an der Stromproduktion auf bis zu 37,5 % erhöht werden.

Simultan dazu wurde die installierte Leistung und Kapazität von Großbatteriespeicher stetig ausgebaut (siehe Abbildung 1-9). Derzeit werden in Deutschland insgesamt 42 Großbatteriespeichern mit einer installierten Gesamtkapazität von 405 MWh zur Netzstabilisierung betrieben. Darunter befindet sich auch die größte europäische Großbatteriespeicheranlage mit einer Leistung von 48 MW und einer Kapazität von mehr als 50 MWh ^[135].

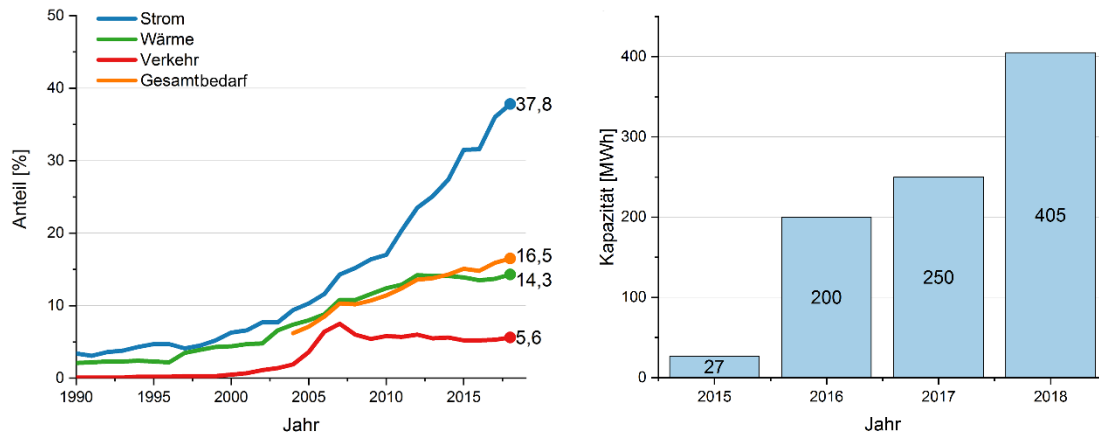


Abbildung 1-9: Entwicklung der Anteile erneuerbarer Energien in den Sektoren Strom, Wärme, Verkehr und dem Gesamtenergiebedarf in Deutschland nach ^[136] (l), Entwicklung der installierten Großbatteriespeicherkapazität in Deutschland zwischen 2015 und 2018 nach ^[137] (r).

Neben weit verbreiteten auf Lithium basierenden Batterien stellen Redox-Flow Batterien eine erfolgsversprechende Variante der Batteriespeichersysteme dar. In diesen kann die Energie durch elektrochemische Reaktionen in flüssigen Elektrolyten gespeichert werden. Die Redoxreaktionen finden dabei an den porösen Elektroden der Redox-Flow-Zelle statt. Besonders interessant für die kommerzielle Anwendung sind RFB, weil sie die Möglichkeit bieten, über verschiedene Skalierung von Komponenten sehr unterschiedliche Ansprüche zu erfüllen ^[133,138,139]. Die Anpassung des Systems an die individuellen Anforderungen kann folgendermaßen erfolgen. Die speicherbare Energiemenge kann über die Art und Konzentration der elektroaktiven Spezies, aber vor allem durch die Wahl des Tankvolumens direkt angepasst werden. Die abrufbare Leistung des Systems kann wiederum über die Größe der Elektroden, die Anzahl der Zellen und Zellstapel sowie die angewendete Stromdichte beeinflusst werden. Damit ist eine unabhängige Skalierbarkeit von Leistung und Kapazität der RFB-Anlagen gegeben.

Die Dimensionen realisierter RFB reichen dabei von Kühlschranksgröße für Einzelhaushalte bis hin zu Großbatteriespeicher-systemen in Werkshallengröße ^[140].

Grundsätzlich lässt sich bei RFB zwischen organischen und anorganischen RFB unterscheiden. Organische RFB umfassen dabei alle Varianten, in denen wässrige oder organische Elektrolyte in Verbindung mit Polymerlösungen und redoxaktiven organischen Molekülen zur Speicherung verwendet werden ^[141–145]. Auf dem Gebiet konnten in den letzten Jahren durch intensive Forschung beachtliche Fortschritte erzielt werden, die eine potentielle Kommerzialisierung von RFB mit organischen Komponenten ermöglichen. Für eine finale und breite Markteinführung müssen jedoch bestehende Hindernisse bezüglich der erreichbaren Energiedichten, der Kosten und Langzeitstabilität solcher organischen Elektrolytsysteme überwunden werden. Auf der anderen Seite decken anorganische RFBs alle Varianten ab, in denen anorganische Redoxspezies wie Fe/Cr, Zn/Br und V/V zum Einsatz kommen. Die jeweiligen Redoxkombinationen und Konzentrationen der ausgewählten Spezies bestimmen maßgeblich die erreichbare Zellspannung und Energiedichte ^[146]. Das hierbei wohl am umfassendsten erforschte System ist die Vanadium-RFB. Diese Variante der RFB wurde in den 1980ern durch die Forschungsgruppe von Maria Skyllas-Kazakos vorgeschlagen ^[147–149] und ist schematisch in Abbildung 1-10 dargestellt. Die Vorteile des Vanadium-Systems sind vielfältig. Zum einen liegt nur Vanadium als aktives Element auf beiden Zellseiten vor, wodurch kein irreversibler Kapazitätsverlust durch Crossover entstehen kann. Zum anderen ist keine feste Metallphase (wie z.B. in Zn/Br Systemen) involviert und es besteht nicht die Gefahr der irreversiblen Dendritenbildung. In der Anwendung besteht nahezu keine Selbstentladung und es lassen sich hohe Tiefenentladungszustände erreichen, ohne die Batterie zu beschädigen.

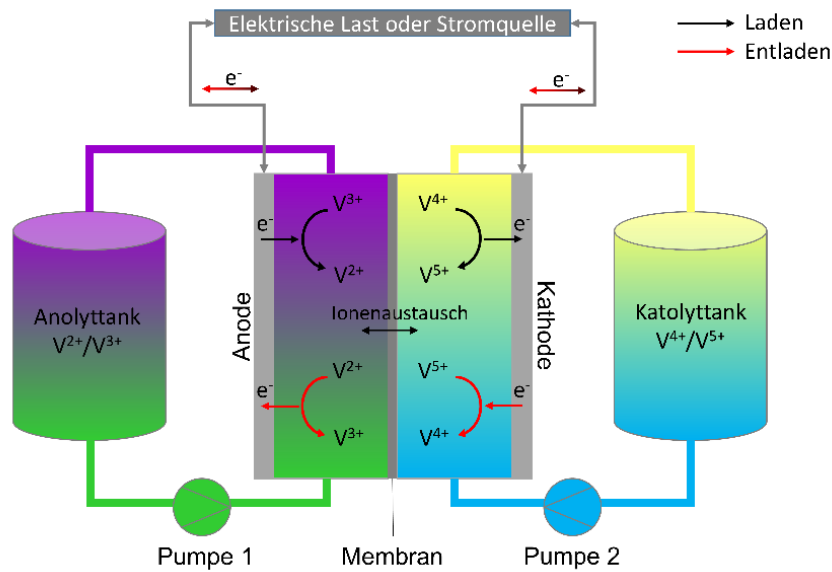


Abbildung 1-10: Schematischer Aufbau und Funktion der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.

In der Vanadium-Redox-Flow Batterie dienen in wässriger Säure gelöste Vanadiumionen als Redoxspezies. Dabei ist die Löslichkeit von Vanadium in Wasser relativ gering. Um eine ausreichend hohe Konzentration an Vanadium zu erreichen, ist es nötig, auf vergleichsweise hohe Säurekonzentrationen zurückzugreifen. Deshalb wird üblicherweise eine 2 M Schwefelsäure als Elektrolyt genutzt, womit sich eine Konzentration an Vanadium von 1,5 bis zu 2 M erreichen lässt. Aus der Konzentration ergibt sich damit eine theoretische, volumetrische Energiedichte von bis zu 40 Wh/L ^[150]. Auf der positiven Halbseite der VRFB-Zelle liegt Vanadium in den Oxidationsstufen V^{4+}/V^{5+} in Form von Vanadyl- (VO^{2+}) und Pervanadylionen (VO_2^+) vor. Auf der negativen Halbseite liegt es als V^{2+}/V^{3+} vor ^[151]. Die Elektrolytzusammensetzung birgt jedoch auch gewisse Nachteile. Der Elektrolyt ist auf Grund der hohen Säurekonzentration und der stark oxidativen Wirkung der V^{5+} Spezies sehr korrosiv gegenüber den Zellbestandteilen. Zusätzlich wird eine Schutzgasatmosphäre gegen die ungewollte Oxidation von V^{2+} durch Luftsauerstoff benötigt. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass V(V) bei erhöhten Temperaturen von über 40 °C irreversibel ausfällt ^[152,153]. Um den Elektrolyten zu stabilisieren, werden daher oftmals verschiedene Additive, wie Sulfate, Salz- oder Phosphorsäure, zugesetzt ^[154–158]. So war es Roe et al. möglich, durch den Zusatz von 1 Gew.% Phosphorsäure und 2 Gew.% Ammoniumsulfat einen

stabilen 3 M Vanadiumelektrolyt herzustellen und somit die Energiedichte des Systems signifikant zu verbessern ^[159].

Für den Betrieb werden die Elektrolyten, wie in Abbildung 1-10 dargestellt, aus den separaten Tanks durch die jeweilige Seite der VRFB-Zelle gepumpt. Während des Ladeprozesses wird auf der positiven Zellseite die Vanadiumspezies an der porösen Elektrode oxidiert und hingegen auf der negativen Seite reduziert. Bei der Entladung der VRFB laufen die reversiblen Redoxreaktionen entgegengesetzt ab (Gleichung 7-8).

Negative Halbzelle:



Positive Halbzelle:



Die aus mehreren Bauteilen symmetrisch aufgebaute Zelle mit den porösen Elektroden ist eine der wichtigsten Komponenten des VRFB-Systems ^[160,161]. Als elementares Bauteil befindet sich die Membran als Separator zwischen den zwei Halbzellen der VRFB. Damit verhindert sie die Durchmischung der Elektrolyten und dient gleichzeitig als elektrisch isolierendes Element, welches den für die Funktion notwendigen selektiven Ionenaustausch gewährleistet ^[162–167]. Weil die Membran auch hinreichend stabil gegenüber dem korrosiven Elektrolyten sein muss, werden oftmals ähnlich wie in der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle fluorierte und funktionalisierte Polymerelektrolytmembranen genutzt ^[168–170]. Um unterschiedlichen Bedürfnissen gerecht zu werden, werden die Membranen als Kationen- und Anionenaustauschermembranen angeboten.

In direkten Kontakt zur Membran befinden sich die porösen Elektroden der positiven und negativen Halbzelle, an denen die Redoxreaktionen stattfinden. Die verwendeten Elektrodenmaterialien müssen sowohl elektrisch leitfähig und korrosionsstabil sein, als auch eine hohe elektrochemisch aktive Oberfläche für die Redoxreaktionen bieten. Weit verbreitet ist daher der Einsatz poröser Kohlenstoffvliese, da sie alle genannten Eigenschaften ausreichend erfüllen und kostengünstig hergestellt werden können ^[171–176]. Die Herstellung der Materialien erfolgt zumeist über die Verarbeitung von Polyacrylnitril oder Rayon zu Vliesmaterialien und einer anschließenden Karbonisierung.

Zusätzlich werden auch neuartige Präparationsverfahren wie das Elektrospleinverfahren seit kurzem angewandt, um Fasern mit gezielt gewählten Struktureigenschaften zu erhalten. Beispielsweise berichteten Fetyan et al. über die Möglichkeit, Kohlenstoffvliese mit nanoskaligen Fasern durch das Versplein und anschließende Karbonisieren von Polyacrylnitril zu erhalten ^[177,178]. Ein besonderes Augenmerk bei der Präparation liegt dabei auf der Struktur der porösen Elektroden, da zu kleine Poren zu einer Verarmung der Reaktionsspezies an der Oberfläche führen können. Des Weiteren kann eine zu geringe Gesamtporosität den Durchflusswiderstand erhöhen und so die Effizienz der Batterie verringern.

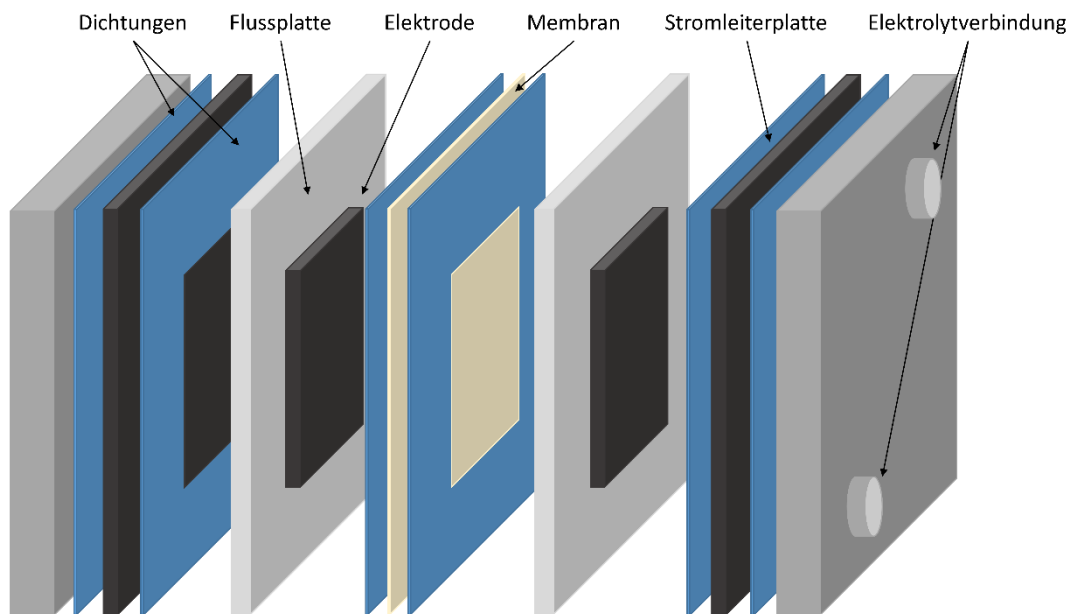


Abbildung 1-11: Schematischer Aufbau und Anordnung der Bauteile einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie.

Für die Positionierung der Elektroden innerhalb der Zelle werden, wie in Abbildung 1-11 dargestellt, Fluss- bzw. Rahmenplatten genutzt. Über die Dicke der Rahmenplatten und des verwendeten Anpressdruckes lassen sich die porösen Kohlenstoffelektroden komprimieren. Die Kompression ^[179–182] bietet eine interessante Stellschraube für das System, da sie zu einem verringerten Kontaktwiderstand und somit einer verbesserten Zellperformance führen kann. Jedoch führt die Kompression auch zu einem erhöhten Druckverlust innerhalb der Zelle, welcher durch eine erhöhte Pumpleistung ausgeglichen werden muss. Park et al. ^[183] und Ghimire et al. ^[184] berichten hierbei über ein Optimum der Kompression bei ca. 20-25 %.

Anliegend an Elektroden und Rahmenplatten befinden sich die Bipolarplatten, welche als Stromableiter fungieren. Darüber hinaus verhindern diese in einem Zellstapel die Durchmischung der Elektrolyten zwischen den verschiedenen Zellen. Die Anforderungen an das Material der Bipolarplatten sind eine hohe elektrische Leitfähigkeit und Korrosionsstabilität ^[185–187]. Vielfach werden daher graphitische oder Polymer-Kohlenstoffkompositmaterialien eingesetzt ^[188–192]. Je nach Betriebsweise der VRFB kann die Stromleiterplatte auch eine weitere Funktion übernehmen. Das Design der Platten kann für die Anströmung der Elektroden auf unterschiedliche Weise genutzt werden. Daher werden die VRFB im Hinblick auf die Anströmung der Elektrode mit Elektrolyt wie folgt unterschieden: In der Bypassvariante wird der Elektrolyt, ähnlich wie die Reaktionsgase in der Brennstoffzelle, durch die mit einem Flussfeld ausgestattete Stromableiterplatte an der Elektrode vorbei geleitet. Die Reaktion findet dann entlang des Flusspfades statt. In der Durchflussvariante hingegen wird der Elektrolyt direkt durch die poröse Elektrode gepumpt. Dabei kann das Design der Stromableiterplatte einfach gehalten werden und benötigt keine aufwendige Herstellung. Bei der Durchströmung der porösen Elektroden mit Elektrolyt stellt sich je nach Design ein makroskopisch laminarer Fluss ein. Industriell wird die Durchflussvariante priorisiert, weil diese den Einsatz kostengünstigerer Materialien und einen einfacheren Betrieb erlaubt ^[160,193,194]. In dieser Arbeit wird das Durchflussdesign ebenfalls für die VRFB genutzt, da sie darüber hinaus die Untersuchung des Systems vereinfacht. Neben den vielen ingenieurwissenschaftlichen Aspekten zum Aufbau und Betrieb der VRFB, befassen sich viele materialwissenschaftliche Arbeiten mit der porösen Elektrode des Systems.

Die Elektroden sind das zentrale Element für die Redoxreaktionen und beeinflussen durch ihre Struktur und Eigenschaften direkt die Leistungsfähigkeit der VRFB. An den üblicherweise genutzten Kohlenstoffelektroden können auf Grund schlechter Benetzbarkeit und unzureichender elektrochemischer Aktivität unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Sauerstoffevolution ^[195–197] oder Kohlenstoffkorrosion ^[198] an der positiven Elektrode und die Wasserstoffevolution an der negativen Elektrodenenseite ^[199–201], stattfinden und zu irreversiblen Kapazitätsverlusten führen.

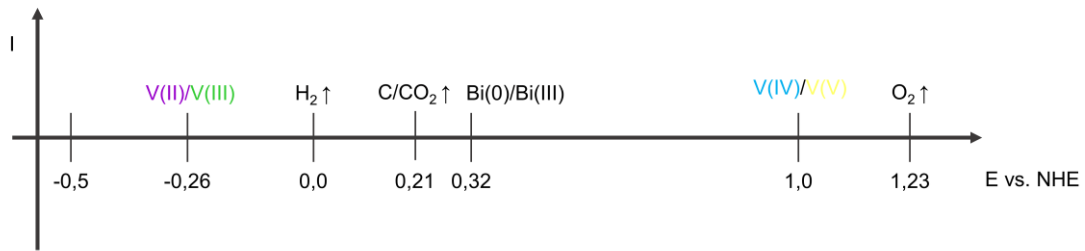


Abbildung 1-12: Reaktionspotentiale möglicher Reaktionen im Vanadium-Redox-Flow-Batterie-System ^[202].

In der Literatur werden daher vermehrt Modifikationen und Behandlungen der Kohlenstoffelektroden auf unterschiedliche Weise vorgeschlagen, um die Oberfläche benetzbarer zu machen oder die Kinetik für die V^{2+}/V^{3+} Reaktion zu verbessern. Mögliche Behandlungsmethoden erstrecken sich dabei von Temperaturbehandlungen ^[203–205] über chemisches Ätzen mit Säure oder Laugen ^[206,207] bis hin zu dem Einsatz von Metall und Metalloxiden als Katalysator ^[208]. Demnach können beispielsweise über die Erwärmung des Kohlenstoffes an der Luft bei Temperaturen von 400-600 °C sauerstofffunktionelle Gruppen eingefügt werden, die sowohl die Benetzbarkeit der Kohlenstoffoberfläche erhöhen, als auch die Redoxreaktion katalysieren, wie Han et al. berichten ^[209]. Besonders verbreitet ist der Einsatz verschiedenster Metalle wie Bi, Pt, Nb, Sb, W, Mn und Pb ^[208,210–215] als Katalysator. Diese sollen die Leistungsfähigkeit der VRFB steigern, indem die Redoxreaktionen katalysiert und Nebenreaktionen wie die Wasserstoffevolution unterbunden werden. Beispielsweise war es Jiang et al. ^[216] möglich die Energieeffizienz einer VRFB um ca. 20 % zu steigern, indem Bismutnanopartikel als Katalysator verwendet wurden.

In vielen materialwissenschaftlichen Publikationen werden unterschiedlichste Arten und Ansätze von Modifikationen vorgeschlagen, um verbesserte Leistungen zu erreichen. Jedoch werden die modifizierten Elektroden zumeist nur ex-situ vor dem Einsatz und post-mortem analysiert. Zudem verändern Modifikationen oftmals gleichzeitig mehrere Aspekte und Eigenschaften der porösen Elektroden. Da Eigenschaften wie die Benetzbarkeit stark unter den in-situ Bedingungen variieren können und die Effizienzen der VRFB von vielen weiteren Faktoren abhängig sind, ist es nötig, die Auswirkung der Modifikationen unter realitätsnahen Bedingungen zu untersuchen. Weiterführend ist es nötig, die Stabilität von Katalysatoren unter den stark korrosiven Elektrolytbedingungen und Spannungseinflüssen zu untersuchen, da reine

ex-situ Nachweise nicht den Zustand der Elektrodenstruktur während des Betriebes darstellen können. Nur so kann ein Verständnis über die Beeinflussung und Auswirkung der Modifikation für die Leistungsfähigkeit der VRFB erlangt werden.

Im Fokus dieser Arbeiten stehen daher die Charakterisierung der porösen Elektroden und der Einfluss verschiedener Modifikationen auf die Interaktion dieser mit dem Elektrolyten. Dafür werden die porösen und modifizierten Elektroden und die stattfindenden Prozesse unter anwendungsnahen Bedingungen während des Betriebes durch geeignete Methoden untersucht. Beispielsweise können mit der Verwendung von bildgebenden Methoden, wie der Radio- und Tomografie, veränderte Oberflächeneigenschaften und die Interaktion der porösen Elektroden mit dem Elektrolyten untersucht werden. Dies stellt eine Möglichkeit dar, ein näheres Verständnis über die Ursache-Wirkungs-Beziehung der Modifikationen poröser Elektroden aufzubauen.

1.4 Radiografische Verfahren

Poröse Elektroden werden in einer Vielzahl in elektrochemischen Verfahren eingesetzt. Dabei stellen sie die Reaktionsoberfläche für die chemischen Reaktionen bereit und sind somit essentiell für die Funktion der jeweiligen Anwendung. Aufgrund ihrer Schlüsselrolle stehen sie im Fokus vieler Forschungsarbeiten, welche zum Ziel haben, ein tieferes Verständnis über die an den porösen Elektroden ablaufenden Prozesse zu erlangen. Hierzu gehört die Eigenschaften der porösen Elektroden möglichst vollumfänglich zu charakterisieren und deren Funktion und Verhalten während des Betriebes zu analysieren. Mit diesen Informationen kann zukünftig die Leistungsfähigkeit der Verfahren, bezüglich Stromdichte, Lebensdauer und durch Reduktion von Überspannungen, verbessert werden.

Poröse Elektroden besitzen eine hohe innere Oberfläche, welche jedoch meist ohne Zerstörung der Probe nicht für die Untersuchung mit Oberflächenmethoden, wie der Rasterelektronenmikroskopie oder der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zugänglich ist. Aber auch Bulkmethoden, wie die Röntgendiffraktion oder BET-Gasphysisorption, erlauben nur eine allgemeine, ortsunspezifische und "gemittelte" Aussage über die Eigenschaften der Elektrode, ohne eine gezielte lokale Charakterisierung zu ermöglichen. Dabei ist es aber zwingend notwendig, die lokale Struktur der inneren Oberfläche zu kennen und zu bestimmen, wie diese den Betrieb beeinflusst. Radiographische Methoden sind hierfür besonders geeignet, da sie es erlauben die porösen Elektroden zerstörungsfrei zu untersuchen ^[217,218]. Da die radiographischen Verfahren nicht invasiv sind und bei geeigneter Wahl der Untersuchungsparameter die Probe nicht schädigen, eignen sie sich darüber hinaus für die Untersuchung der porösen Elektroden während des Betriebes, sofern eine entsprechende Messumgebung gewährleistet werden kann.

Den Grundstein für die radiografischen Verfahren legte Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895, als er die X-Strahlen (engl. X-rays), auch bekannt als Röntgenstrahlen, entdeckte. Von da an wurde die Röntgenstrahlung in der Medizin zur Bildgebung genutzt und die Forschung beschäftigte sich mit der mathematischen Bearbeitung der Bilddaten für Rekonstruktionszwecke. 1972 waren es Hounsfield und Ambrose, welche das erste Mal einen 3D-Scan in einer klinischen Untersuchung durchführten. Seitdem werden die Technologie und Verfahren zur Auswertung und Rekonstruktion der radiografischen Aufnahmen weiterentwickelt und finden sowohl in der Medizin, als auch in der Materialprüfung und -forschung Anwendung ^[219].

Das den radiografischen Verfahren zugrundeliegende Prinzip hat sich seit den Anfängen dieser Technologie nur unwesentlich verändert. Wie in Abbildung 1-13 dargestellt, emittiert eine Strahlungsquelle Strahlung, welche auf die zu untersuchende Probe trifft und diese durchstrahlt. Dabei interagiert die Strahlung mit der Materie der Probe und führt zu einer exponentiellen Abschwächung der Intensität. Trifft die Strahlung mit der Intensität I_0 auf die Probe mit der Dicke d und dem linearen Abschwächungskoeffizient μ auf, gilt für die transmittierte Strahlung I nach dem Lambert-Beer-Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d} \quad (9)$$

Dabei ist μ sowohl strahlungs-, energie- und materialabhängig. Die detektierte Intensität stellt somit die Summenfunktion der elementspezifischen Abschwächungen (Massenabschwächungskoeffizienten μ_m) zu den jeweiligen Dicken d dar. Für die Auswertung von Radiografien kann dies genutzt werden und erlaubt Rückschlüsse über Probenzusammensetzung und Dimension der untersuchten Probe.

Die transmittierte Strahlung mit der Intensität I trifft abschließend auf ein Detektorsystem. Dort wird die auftreffende Strahlung durch einen Szintillator in Licht umgewandelt, welches wiederum durch einen Flat-Panel-Detektor oder eine CCD-Kamera detektiert wird. Das detektierte Signal wird mittels eines Computers anschließend in ein Bild transformiert. Das resultierende Bild stellt demzufolge die örtliche Auflösung der durch die Probe beeinflussten Intensität der Strahlung dar.

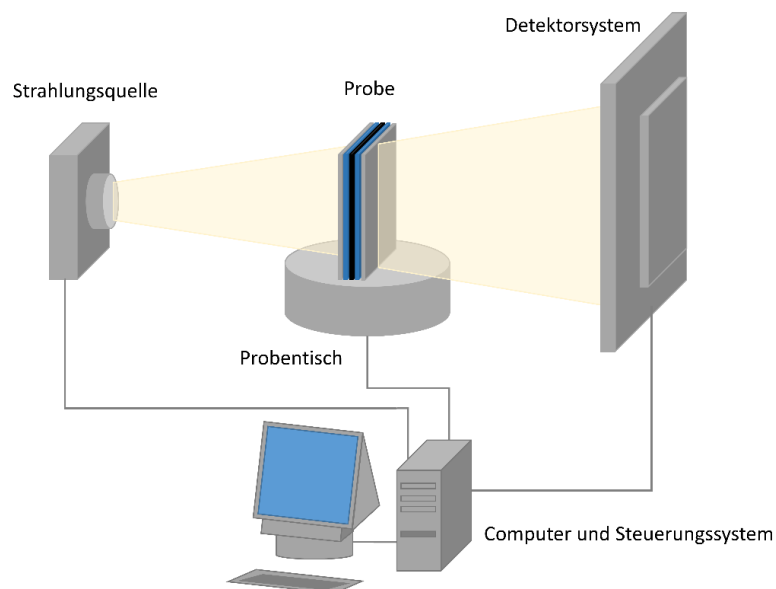
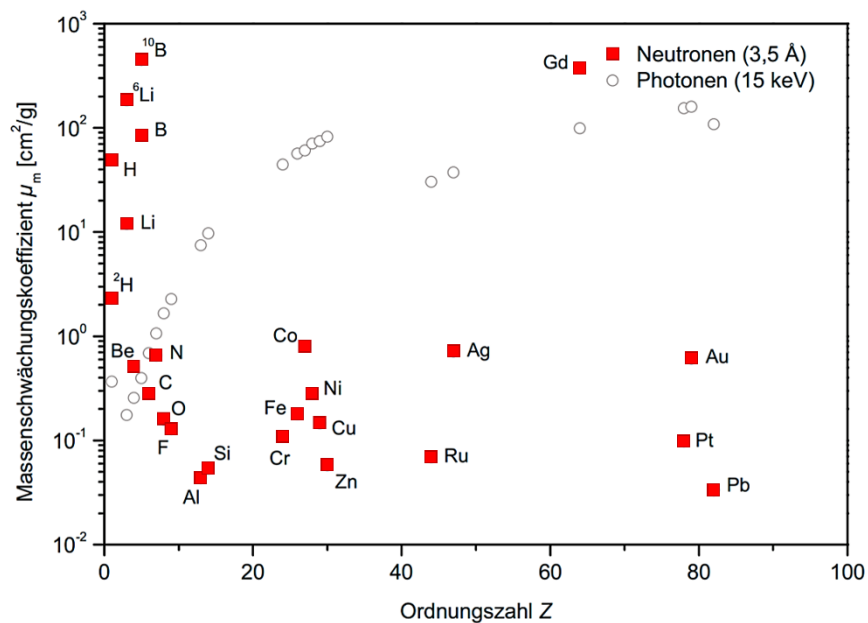


Abbildung 1-13: Schematischer Aufbau für die Durchführung radiografischer Verfahren.

In der Materialforschung können für die Bildgebung je nach Aufgabenstellung und Probenbeschaffenheit verschiedene Arten von Strahlungen genutzt werden. Die am häufigsten zur Anwendung kommende Strahlungsart ist die Röntgenstrahlung [217,218,220]. Mit ihr lassen sich Struktur und Zusammensetzung von Proben untersuchen, wobei die Eigenschaft genutzt wird, dass die Absorption von Röntgenstrahlung direkt mit der Elementordnungszahl korreliert. Die Wechselwirkung der Röntgenstrahlung findet an den Atomhüllen und den darin befindlichen Elektronen statt. Daher absorbieren Elemente mit niedriger Ordnungszahl, wie Wasserstoff und Kohlenstoff, die Röntgenstrahlung kaum und lassen sich leicht durchstrahlen. Elemente mit hohen Ordnungszahlen, wie viele Metalle, absorbieren die Röntgenstrahlung hingegen sehr stark. Die Abhängigkeit ist in Abbildung 1-14 dargestellt.



elektromagnetische Strahlung in einem breiten Spektrum von Röntgen- bis Ultraviolettstrahlung. Ein Zugang zu Synchrotronstrahlung besteht an sogenannten Großforschungseinrichtungen, wie PETRA III in Hamburg und BESSY II in Berlin. Der besondere Vorteil hierbei ist die erreichbare Brillanz der gewünschten Strahlung. Jedoch gibt es weltweit nur sehr wenige Großforschungseinrichtungen, da der Bau und Betrieb mit hohen Kosten verbunden ist. Daher ist der Zugang auf Grund der geringen Anlagenzahl und Kapazität stark eingeschränkt und wird durch ein Auswahlverfahren reguliert.

Alternativ zu Röntgenstrahlen können auch Neutronen für die radiografischen Verfahren genutzt werden ^[222–226]. Neutronenstrahlung interagiert nicht wie Röntgenstrahlung mit der Atomhülle, sondern mit den Atomkernen der Elemente. Dabei besteht keine direkte Korrelation mit der Ordnungszahl. Wie in Abbildung 1-14 dargestellt, beeinflussen die Elemente die Neutronenstrahlung sehr unterschiedlich. So streut beispielsweise das sehr leichte Element Wasserstoff als Isotop ^1H sehr stark, während das schwerere Isotop ^2H (auch als Deuterium, D bezeichnet) einen leicht geringeren Massenabschwächungskoeffizienten besitzt. Röntgenstrahlung wird hingegen von beiden Isotopen nur sehr gering absorbiert. Die Detektion von Wasserstoff mit Neutronenstrahlung ist daher im Gegensatz zur Röntgenstrahlung sensitiver. Folglich ist es beispielsweise möglich das in Brennstoffzellen befindliche Wasser genauer zu detektieren und zu verfolgen. Ein weiterer Vorteil von Neutronenstrahlung gegenüber Röntgenstrahlung liegt in der erweiterten Möglichkeit zur Untersuchung metallhaltiger Systeme. Auf Grund der geringeren Massenabschwächungskoeffizienten vieler Metalle für Neutronenstrahlung ist es möglich, Metalle mit einer höheren Dicke zu durchdringen, während die hohe Absorption vieler Metalle bei Röntgenstrahlung eine Untersuchung nicht zulassen würde. Die Möglichkeiten durch die Verwendung von Neutronenstrahlung sind in diesen Fällen komplementär zu denen der Röntgenstrahlung ^[218]. Als Quelle für die genutzte Neutronenstrahlung dienen oftmals Forschungsreaktoren. In diesen werden die benötigten freien Neutronen durch Kernspaltung bereitgestellt. Ähnlich wie bei Teilchenbeschleunigern bzw. Synchrotronen, ist der Betrieb solcher Reaktoren aufwändig und kostenintensiv. Nicht zuletzt ist der Betrieb von Kernreaktoren, auch wenn sie für Forschungszwecke genutzt werden, nicht unumstritten, da ein moderates Sicherheitsrisiko besteht.

Durch die Vielfältigkeit und das breite Anwendungsspektrum der radiografischen Verfahren, haben die Röntgen- und Neutronenradiografie in den vergangenen Jahren zunehmend an Bedeutung für die Charakterisierung von elektrochemischen Systemen

gewonnen. Zudem konnten durch die zunehmende Verbreitung solcher Geräte vermehrt bildgebende Verfahren auch von Interessenten genutzt werden, die bisher keinen Zugang zu Großforschungsgeräten hatten. Auf Grund dessen war es möglich neue Erkenntnisse über elektrochemische Verfahren wie die Brennstoffzelle, Elektrolyse und Batterien zu gewinnen. Besonders erwähnenswert sind hierbei die Erkenntnisse, die über die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle und die darin stattfindenden Prozesse gewonnen werden konnten. So war es möglich mit Hilfe von röntgen- und neutronenradiografischen Verfahren den Wassertransport innerhalb der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle in-situ und operando qualitativ und quantitativ zu untersuchen ^[227–234]. Des Weiteren konnte in Batteriesystemen die Struktur der porösen Elektroden, der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche sowie deren Veränderung während des Betriebs untersucht werden ^[180,235–240]. Für das VRFB-System konnten Shearing et al. ^[241] die Struktur von porösen Kohlenstoffelektroden mit einer hohen Auflösung darstellen und zeigen, wie der Betrieb der VRFB diese verändert hat. Abschließend lässt sich sagen, dass sich der Einsatz von radiografischen Verfahren als erfolgsversprechende Untersuchungsmethode von porösen Materialien anbietet, welche in vielen technischen Anwendungen zum Einsatz kommen.

1.5 Motivation und Zielsetzung

Der stetig steigende globale Energieverbrauch erreichte zuletzt 2018 ein Rekordniveau. Durch die hauptsächliche Verwendung von fossilen Rohstoffen zur Deckung des Bedarfs werden jährlich enorme Mengen an Treibhausgasen freigesetzt, welche zu einer bedrohlichen Erwärmung des globalen Klimas führen. Im Pariser Klimaabkommen haben sich 2015 197 Nationen dazu verpflichtet, die Emission von Treibhausgasen zu reduzieren, um die weitere Klimaerwärmung auf ein Maximum von 1,5°C gegenüber vorindustriellen Zeiten zu begrenzen. Für die Einhaltung des historisch wichtigen Zieles ist es notwendig, den globalen Energiebedarf zu senken und vermehrt emissionsarme Energiequellen zu nutzen.

Eine wichtige Maßnahme hierbei ist die Reduzierung des Energiebedarfes besonders energieintensiver, aber dennoch unverzichtbarer Verfahren wie der CAE. Schon durch die Optimierung eines derart energieaufwändigen industriellen Prozesses kann ein wichtiger Beitrag zur Schonung der globalen Ressourcen geleistet werden. Komplementär dazu müssen erneuerbare Energiequellen weiter ausgebaut und bestmöglich genutzt werden. Da jedoch Technologien, wie die Windkraft und Photovoltaik, ihre Energie nur bedarfsunabhängig und fluktuierend bereitstellen, können regenerative Energien erst weiter eingebunden werden, wenn Energiespeichertechnologien verfügbar sind. Diese sind notwendig, um die Differenz in Bereitstellung und Bedarf auszugleichen. Ein solches Puffersystem muss idealerweise sicher, skalierbar und ortsunabhängig einsetzbar sein, wobei diese Eigenschaften weitestgehend durch die RFB erfüllt werden.

In dieser Arbeit soll daher zum einen die Phasenverteilung der gasförmigen und flüssigen Phase in der porösen Elektrode (SVK) für die CAE untersucht werden. Dafür sollen die nötigen Messumgebungen entworfen werden, damit radiografische Verfahren zur Lokalisierung der Reaktionspartner in der Elektrode angewendet werden können. Ziel ist es dabei, die während des Betriebs ablaufenden Prozesse abzubilden und auszuwerten, damit der Einfluss von Betriebsparametern auf die Elektrolyt- und Phasenverteilung verstanden werden kann. Darüber hinaus soll die Struktur der porösen SVK präparativ modifiziert werden, indem eine hydrophobe Schicht in die Elektrode eingebracht wird. Damit soll untersucht werden, wie sich die Veränderung der hydrophoben Eigenschaften auf die Elektrolytverteilung und Leistungsfähigkeit der SVK auswirkt.

Des Weiteren soll die VRFB als vielversprechendes Energiespeichersystem untersucht werden. In dieser werden poröse Kohlenstoffelektroden eingesetzt und stehen im Mittelpunkt vieler wissenschaftlicher Publikationen. Vielfach werden mit den zur Effizienzsteigerung vorgeschlagenen Modifikationen sowohl physikalische als auch elektrochemische Eigenschaften der porösen Elektroden verändert. In dieser Arbeit soll daher untersucht werden, wie sich Modifikationen der Kohlenstoffelektroden durch Temperaturbehandlung oder Katalysatoren auf die Phasenverteilung und Struktur der porösen Elektroden auswirken. Dazu soll eine Zelle im anwendungsrelevanten Maßstab entwickelt werden, mit der es möglich ist, die Elektroden der VRFB während des Betriebs mit radiografischen Methoden zu untersuchen. Durch die so ermöglichten in-situ und operando Experimente soll die Elektrolytverteilung innerhalb der Elektroden bestimmt und die Katalysatoren auf ihre Stabilität getestet werden können.

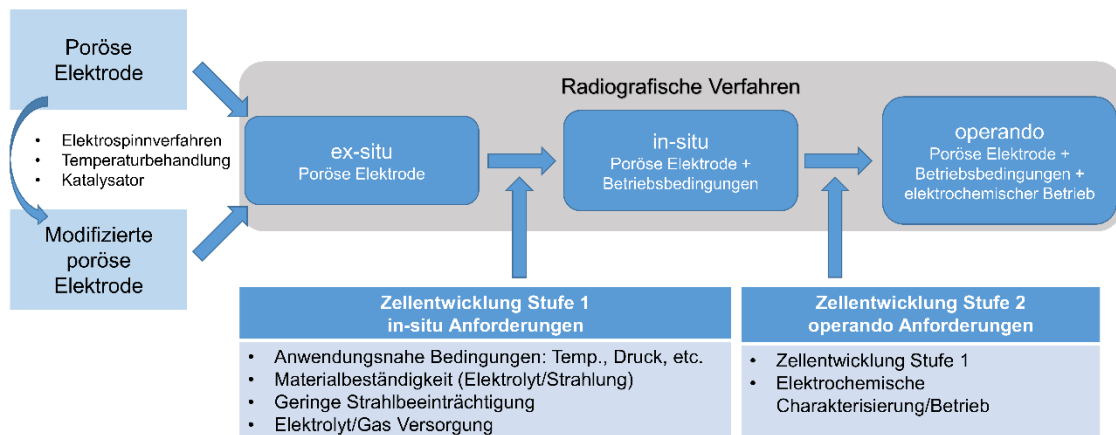


Abbildung 1-15: Integration der Zellentwicklung für die Durchführung radiografischer Verfahren an porösen Elektroden.

2 Methoden und Charakterisierung

In dem folgenden Kapitel werden die Methoden erläutert, welche in den vorgestellten Arbeiten zur Modifikation der porösen Elektroden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse und die Vanadium-Redox-Flow-Batterie genutzt wurden. Anschließend werden die elektrochemischen Verfahren erläutert, die zur Charakterisierung der porösen Elektroden angewandt wurden. Darüber hinaus wurden diese auch für die operando Untersuchungen mit radiografischer Abbildung verwendet, da so die Systeme unter anwendungsnahen Bedingungen betrieben werden konnten. Abschließend wird die Charakterisierung durch radiografische Verfahren dargestellt, mit der die in-situ und operando Untersuchung von porösen Elektroden durchgeführt wurde.

2.1 Modifikation poröser Elektroden

Der Begriff „poröse Elektroden“ umfasst Materialien und Komposite der unterschiedlichsten Zusammensetzungen, denen gemein ist, dass sie bedingt durch ihre Struktur eine hohe Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen bzw. ihrer Masse besitzen. Dadurch eignen sich poröse Elektroden für den Einsatz in vielen Anwendungen, in denen es auf eine ausgedehnte Grenzfläche zwischen Elektrode und umgebender Phase ankommt. Oftmals reicht eine hohe Oberfläche allein für einen optimalen Betrieb nicht aus. Daher werden Elektroden modifiziert, um verbesserte Eigenschaften oder eine ausreichende katalytische Aktivität zu erzielen. Im Folgenden werden verschiedene Möglichkeiten aufgezeigt, mit denen poröse Elektrodensysteme im Zusammenhang mit dieser Arbeit gezielt modifiziert wurden.

2.1.1 Elektrospinverfahren

Das Elektrospinverfahren bezeichnet ein vielseitiges und variables Verfahren zur Herstellung von Nanofasern durch die Ausnutzung eines elektrostatischen Feldes. Erste historisch erwähnte Versuche, welche elektrische Felder für die Prozessierung von Flüssigkeiten nutzen, können auf das Jahr 1745 zurückgeführt werden^[242]. Weitere Untersuchungen von Raleigh im Jahr 1885 und Cooley und Moore im Jahr 1902/03 führten zu einem näheren Verständnis des Prozesses. Erstmals konnte aber die Technik von Hagiwaba (1929) und Formhals (1934) genutzt werden, um faserartige Materialien herzustellen. Lange in Vergessenheit geraten, erlebte das Verfahren in den 1970ern durch Baumgarten, Larrondo und Manley eine Renaissance^[243]. Erst in den 1990ern erlangte das Elektrospinverfahren jedoch eine breite Aufmerksamkeit durch die Arbeiten von Doshi et al.^[244]. Mit dem zunehmenden Interesse an Nanomaterialien stieg die Zahl an Forschungsarbeiten seit den 2000ern stark an.

Der Prozess zur Bildung von Nanofasern mittels Elektrospinverfahren beruht auf dem Prinzip der Dehnung einer viskoelastischen Lösung (oder Polymerschmelzen) durch elektrostatische Kräfte^[245–248]. Auf diese Weise entsteht in einem kontinuierlichen Prozess ein endloser Faden. Eine schematische Darstellung sowie der Grundaufbau sind in Abbildung 2-1 dargestellt. Dieser typische Aufbau besteht aus den folgenden vier Bauelementen: Hochspannungsquelle, Spindüse mit Polymerlösung, Pumpe und Kollektor.

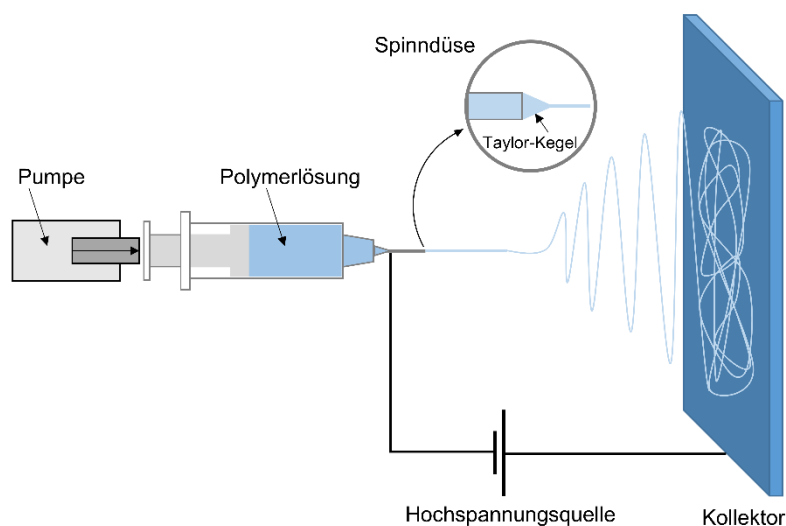


Abbildung 2-1: Schematischer Aufbau des Elektrospinverfahrens.

Für den Spinnprozess wird eine Hochspannung zwischen der Spinndüse und dem Kollektormaterial angelegt. Durch die Aufladung formt die Polymerlösung an der Spitze der Spinndüse den sogenannten Taylor-Kegel, wobei die resultierende Verteilung der Ladung über die Tropfenoberfläche homogen ist. Wird die Stärke des angelegten elektrischen Feldes weiter erhöht, überwiegen ab einem bestimmten Schwellenwert die abstoßenden Kräfte, der Ladungen an der Oberfläche des Tropfens, die Oberflächenspannung der Lösung und aus dem Tropfen wird ein Polymerstrahl ausgestoßen. Das elektrische Feld beschleunigt nun den Polymerstrahl in Richtung des Kollektors. Damit der Taylor-Kegel während dieses Prozesses nicht verarmt und die gleiche Form beibehalten kann, wird die Polymerlösung konstant mit Hilfe einer Pumpe zugeführt. Der am Taylor-Kegel gebildete Polymerstrahl besitzt zu Anfang noch eine Dicke, die mit dem bloßen Auge erkennbar ist. Die Dehnung zu Nanofasern erfolgt erst während des Flugprozesses auf den Kollektor. Hierbei wirken Kräfte auf den Strahl, die senkrecht zur Flugrichtung gerichtet sind und zur Dehnung der Faser führen. Verantwortlich dafür ist die Abstoßung elektrostatischer Ladungen zwischen den Oberflächenladungen des Polymerstrahls und durch das elektrische Feld eingebrachte Coulomb-Kräfte. Während des Flugprozesses und der Elongation verdunstet das Lösungsmittel und eine geladene feste Polymerfaser wird auf dem Kollektor abgeschieden. Die Ausrichtung der Fasern ist zumeist zufällig. Soll jedoch eine gezielte Faserausrichtung erreicht werden, müssen veränderte Kollektoren eingesetzt werden. Mit der Wahl rotierender Trommeln, Kollektoren auf der Basis geteilter Elektroden und dielektrischer Platten mit scharfen Stiftelektroden können unterschiedliche Orientierungen erreicht werden ^[249–251].

Der Elektrosppinnprozess kann zur Fabrikation von Fasern mit verschiedenen Eigenschaften genutzt werden. Er ist dabei so besonders, weil eine Vielzahl an unterschiedlichen Polymeren genutzt werden können. Beispielsweise lassen sich aus Polyacrylnitril (PAN) elektrisch leitfähige Kohlenstofffasern durch das Verspinnen und anschließende Karbonisieren herstellen ^[177,252,253]. Des Weiteren besteht auch die Möglichkeit, biologisch abbaubare Fasern durch das Verspinnen von Polylactonen herzustellen. Diese können als Trägermaterial verwendet werden, um Medikamente gezielt an ihrem Wirkort freisetzen zu können ^[254–256]. Es werden weiterhin auch hydrophobe Polymere wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polytetrafluorethylen (PTFE) versponnen, um superhydrophobe Eigenschaften im Faserkomposit hervorrufen zu können. Die erreichte Hydrophobizität des versponnenen Faserkomposits geht auf Grund der hohen Oberfläche und Rauigkeit über die hydrophoben Eigenschaften des

reinen Materials hinaus. Somit eignen sich diese Materialien besonders gut zur Filtration von Luft und Wasser und sind eine interessante Möglichkeit, die hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften von porösen Elektroden zu verändern ^[257–265]. Der Prozess kann nicht nur durch die Wahl der zu verspinnenden Substanz beeinflusst werden. Er unterliegt dem Einfluss einer Vielzahl von weiteren Parametern. Durch die Wahl geeigneter Einstellungen lassen sich die Eigenschaften der Fasern, wie Durchmesser und Form beeinflussen. Diese Parameter können im Allgemeinen in drei Klassifizierungsgruppen eingeordnet werden. Die Materialparameter umfassen die Konzentration, Viskosität, Leitfähigkeit und Oberflächenspannung der Polymerlösung sowie das Molekulargewicht des Polymers. Die Luftfeuchtigkeit und Temperatur sowie der Luftdruck werden in einer zweiten Gruppe als Umgebungsparameter zusammengefasst. Die dritte Gruppe besteht aus Prozessparametern wie dem angewendeten elektrischen Potential, der Pumprate der Polymerlösung, dem Durchmesser der Spinndüse und dem Abstand zwischen Kollektor und Spinndüse.

Wie soeben dargelegt wurde, ist der Elektrospinprozess sehr vielfältig und erlaubt die Herstellung unterschiedlicher Fasern, aus Polymeren, Kompositmaterialien, Halbleitern und Keramiken. Am verbreitetsten ist dennoch die Verarbeitung von Polymeren. Die gezielt beeinflussbare Struktur und das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bieten einen entscheidenden Vorteil gegenüber anderen Herstellungsmethoden und ermöglichen den Einsatz der Nanofasern in den verschiedensten Bereichen von der Medizin ^[266–268] über Textilien- und Sensorenherstellung ^[269–275] bis hin zu Herstellung von hocheffektiven Filtersystemen ^[259,276–279] sowie Bauteilen von Lithium-Batterien ^[280–283] und Brennstoffzellen ^[284–289].

2.1.2 Oberflächenmodifikation poröser Kohlenstoffe

Kohlenstoffe bieten die Möglichkeit durch die Wahl geeigneter Synthesebedingungen und Modifikationen mit Poren verschiedener Größen (Mikroporen, Mesoporen und Makroporen) versehen zu werden. Ein Teilgebiet der Materialwissenschaften widmet sich dabei der Erforschung der gezielten Beeinflussung von Porengrößen, sowie deren unterschiedlichen Porenstrukturen. Poröse Kohlenstoffe werden in einer Vielzahl von Anwendungen zur Gasspeicherung oder in der Sensorik eingesetzt. Weit verbreitet ist ebenfalls der Einsatz zur Energiespeicherung und -umwandlung ^[290], als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen ^[291–295], Kondensatoren ^[296–299] und Batteriesystemen wie der Li-Ionen/Li-S Batterie ^[300–303] oder der Redox-Flow Batterie ^[172,176,188]. Gründe dafür sind die geringen Materialkosten, ihre hohe elektrische Leitfähigkeit, sowie die hinreichende Stabilität für viele Anwendungen. Besonders von Vorteil für den Einsatz als Elektrodenmaterial sind jedoch ihre einstellbare Struktur und hohe spezifische Oberfläche.

In Redox-Flow-Batterien werden hauptsächlich kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien eingesetzt. Diese können als Vlies oder in Papierform zum Einsatz kommen. Trotz fehlender Meso- und Mikroporosität bietet das Elektrodenmaterial eine hohe Reaktionsoberfläche. Kohlenstoffvliese werden aus Vorläuferverbindungen wie Rayon oder PAN hergestellt. Das Material wird zu Fasern verarbeitet und in eine 3D Struktur verwoben. Danach werden die Stoffe in einer Inertgasatmosphäre durch eine Temperaturbehandlung stabilisiert und anschließend bei Temperaturen bis 2000 °C karbonisiert. Die daraus entstandenen Kohlenstoffvliese unterscheiden sich je nach Präparationsprozess in ihren Eigenschaften und werden für die Verwendung als Elektrodenmaterial oftmals vorbehandelt. Die Vorbehandlung kann auf unterschiedlichste Weisen erfolgen. In der Literatur werden Behandlungen mit Plasma, oxidierenden Säuren und Laugen ^[205–207] oder Temperaturbehandlungen ^[203–205] vorgeschlagen. Weit verbreitet ist die thermische Behandlung und Oxidation der Probenoberfläche, wofür die Probe mehrere Stunden bei 300-600 °C an der Luft erhitzt wird. Dieser Vorgang führt zur Entfernung von aliphatischen Resten aus dem Produktionsprozess und zur Modifikation der Kohlenstoffoberfläche mit sauerstofffunktionellen Gruppen wie -OH, -OOH, -O- und =O (siehe Abbildung 2-2). Obwohl die Reaktionsmechanismen in der VRFB noch nicht hinreichend geklärt sind, wird diese Behandlung zur Steigerung der Zellperformance genutzt. Diverse Studien begründen die Steigerung der Zellperformance mit der Beteiligung der

Sauerstoffgruppen an der Katalyse ^[304–306]. Neben der möglichen Beteiligung an den ablaufenden Redoxreaktionen, tragen diese aber auch dazu bei, dass die Oberfläche der porösen Kohlenstoffe besser benetzt werden kann. Dadurch steht eine höhere Reaktionsoberfläche zur Verfügung, wodurch ein geringerer Zellwiderstand und somit auch höhere Ladezustände erreicht werden können. Folglich kann die verbesserte Leistungsfähigkeit, auch ohne Annahme einer Beteiligung der funktionellen Sauerstoffgruppen an der Redoxreaktion, lediglich durch die verbesserte Benetzbarkeit der Oberfläche erklärt werden.

In speziellen Fällen kann es vorkommen, dass die Aktivität des reinen Kohlenstoffes nicht ausreicht. Poröse Kohlenstoffe können dann als Trägermaterial für den Katalysator genutzt werden, da ihre hohe elektrische Leitfähigkeit, gute Korrosionsstabilität und ihre hohe Oberfläche optimale Eigenschaften für ein Trägermaterial bieten. Die hohe Oberfläche bietet zudem die Möglichkeit, bei der Verwendung von Nanopartikelkatalysatoren eine gleichmäßige Verteilung der Partikel zu gewährleisten und die Menge des eingesetzten Katalysatormaterials zu reduzieren. Dabei können hohe elektrochemisch aktive Oberflächen ausgebildet werden und im Zusammenspiel mit der Aktivität des Katalysatormaterials zu einer gesteigerten Leistungsfähigkeit führen. Diese Methode ist beispielsweise in der Brennstoffzellenforschung verbreitet, wo Kohlenstoff als Trägermaterial für den Platinkatalysator dient. Inspiriert von der Verwendung von Metallen zur Katalyse in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren werden auch in RFB Metalle und Metalloxide zur Steigerung der Zellperformance vorgeschlagen. Diese sollen eine katalytische Aktivität für die Redoxreaktionen bieten und parasitäre Nebenreaktionen wie die Wasserstoffevolution unterbinden. Bisher wurde eine Vielzahl von Metallen als Katalysator für den Einsatz in der VRFB vorgeschlagen. Besonders das Element Bismut wird vielfach vorgeschlagen und mittels verschiedener Syntheserouten appliziert. Die möglichen Präparationsverfahren erstrecken sich von elektrochemischer Abscheidung von Nanopartikeln ^[307,308] über Redoxfällung aus Bismutsalzen ^[309] hin zur Zugabe von Bismutverbindungen wie Bismutoxid als Additiv ^[310–312].

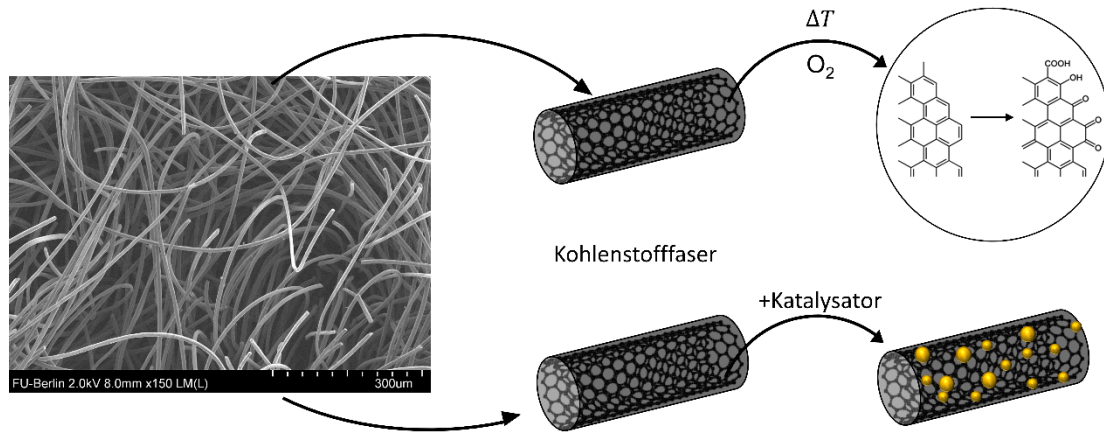


Abbildung 2-2: Modifikationsmöglichkeiten der Kohlenstofffaseroberfläche.

2.2 Charakterisierung poröser Elektroden

Für die Erlangung eines näheren Verständnisses für poröse Elektroden und deren Funktionsweise sind alle Aspekte der Struktur und Eigenschaften hinreichend charakterisiert werden. Dabei müssen poröse Elektroden mit unterschiedlichsten Methoden untersucht werden, da einzelne Methoden zumeist nur einen speziellen Aspekt betrachten. Somit ist es notwendig komplementäre Charakterisierungsmethoden anzuwenden und die Elektroden zusätzlich unter anwendungsnahen Betriebsbedingungen zu untersuchen. Erst so lassen sich die Einflüsse von Modifikationen auf Struktur, Eigenschaften und Leistungsfähigkeit ins Verhältnis setzen und vergleichen.

In dieser Arbeit wurden daher Referenz- und modifizierte poröse Elektroden mit ex-situ Methoden wie der Porometrie, Kontaktwinkelbestimmung und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Weiterführend wurden die porösen Elektroden mit speziell entwickelten Messzellen in-situ charakterisiert. Darüber hinaus konnten diese Messzellen auch zur operando Untersuchung der porösen Elektroden mit radiografischen Verfahren genutzt werden. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den angewandten elektrochemischen Methoden, die zur Charakterisierung der porösen Elektroden und für die operando Untersuchungen verwendet wurden. Anschließend werden die radiografischen Verfahren erläutert, die verwendet wurden, um die Elektrolytverteilung und Interaktion mit der porösen Elektrode operando zu untersuchen.

2.2.1 Elektrochemische Charakterisierung und Betrieb

Da sich Struktur und Betriebsweise der in dieser Arbeit verwendeten porösen Elektroden signifikant unterscheiden, erfordert deren Charakterisierung und Betrieb für die operando Untersuchungen unterschiedliche Herangehensweisen. Diese werden in separaten Unterkapiteln beschrieben.

Chlor-Alkali-Elektrolyse

In der hier betrachteten Variante der Chlor-Alkali-Elektrolyse werden Sauerstoffverzehrkathoden für die kontinuierliche Sauerstoffreduktion eingesetzt. Das Zellpotential für die Elektrolyse und damit der benötigte Energiebedarf werden durch die beiden Halbzellenpotentiale bestimmt. Umso höher die für die Sauerstoffreduktion benötigte Überspannung ausfällt, desto höher ist die benötigte Energiemenge, welche für die Produktion einer definierten Menge an Chlor aufgewendet werden muss. Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit eines elektrochemischen Systems, wie der SVK, werden Strom-Spannungs (U-I)-Kennlinien, auch als Polarisationskurven bezeichnet, aufgezeichnet. Das Verhalten der Elektrode kann somit über ein breites Belastungsspektrum charakterisiert werden und erlaubt durch die geringe Messzeit von nur wenigen Minuten eine schnelle Einschätzung der Leistung.

In dieser Arbeit wurden die Polarisationskurven aufgezeichnet, indem ausgehend vom Gleichgewichtszustand das Potential der SVK schrittweise gesenkt (in Richtung höherer absoluter Überpotentiale) und die erreichten Stromdichten detektiert wurden. Diese Methode wird als LSV (engl. linear-sweep-voltametry) bezeichnet. Die Aufnahme der Polarisationskurven kann jedoch auch erfolgen, wenn die Stromdichte schrittweise erhöht und das sich einstellende Zellpotential detektiert wird. Das Resultat beider Methoden ist die gleiche Kennlinie, die sich nur darin unterscheidet, ob entweder die Abstände zwischen den einzelnen Potential- (LSV) oder Stromdichtewerten äquidistant sind. Eine Auftragung der Überpotentiale gegen die jeweiligen Stromdichten liefert, die charakteristische Polarisationskurve der Sauerstoffreduktion (siehe Abbildung 2-3).

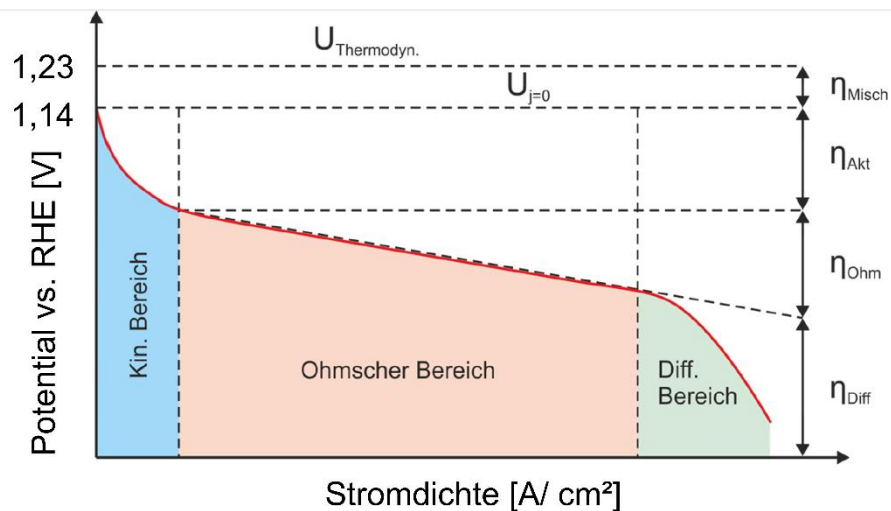


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung einer typischen Strom-Spannungs-Kennlinie für die Sauerstoffverzehrkathode mit Darstellung der Verlustmechanismen, nach [313].

Das charakteristische Verhalten einer Elektrode kann anhand der Polarisationskurve interpretiert werden, welche in drei Bereiche aufgeteilt werden kann. Bei kleinen Stromdichten überwiegt der Beitrag der Überspannung aus der Elektrodenkinetik, welcher auf die Aktivierungsenergie der jeweiligen elektrochemischen Redoxreaktion zurückzuführen ist. Dieser Zusammenhang ist für eine einschrittige Elektronentransfer-Reaktion in erster Näherung über die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 10) definiert. Wie man Gleichung (10) entnehmen kann, steigt die kinetisch limitierte Stromdichte exponentiell mit der angelegten Überspannung, daher weist auch die Strom-Spannungskennlinie zu Beginn einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Stromdichte und Überspannung auf.

$$j = j_0 \left\{ \frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} \exp\left(\frac{\alpha n F (E - E^{eq})}{RT}\right) - \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F (E - E^{eq})}{RT}\right) \right\} \quad (10)$$

$$\text{Mit: } \frac{c_{red,s}}{c_{red,b}} = \left(1 - \frac{j}{j_{lim,an}}\right); \quad \frac{c_{ox,s}}{c_{ox,b}} = \left(1 - \frac{j}{j_{lim,an}}\right)$$

j = Stromdichte

j_0 = Austauschstromdichte

E = Elektrodenpotential

E^{eq} = Gleichgewichtspotential

T = Temperatur

n = Ladungszahl (pro Stoffumsatz der Durchtrittsreaktion übertragene Elektronen)

R = universelle Gaskonstante

c = Konzentration

Dieser Bereich wird, da hier der Einfluss der kinetischen Überspannung dominiert, als kinetischer Bereich bezeichnet. Bei steigenden Stromdichten im mittleren Bereich, verringert sich der Einfluss der kinetischen Überspannungen und der Einfluss der ohmschen Widerstände wird dominierend, was durch den Elektrolyten, die Elektrode und im Falle der VRFB durch die Membran verursacht wird. Daher verläuft die Kennlinie linear und wird als ohmscher Bereich bezeichnet. Steigt die Stromdichte weiter an, limitieren ab einer gewissen Stromdichte zunehmend Massentransportprozesse (oftmals Diffusionsprozesse). Daher steigt in diesem Teilbereich mit zunehmender Stromdichte das Überpotential stark an. Dieser Bereich der Kennlinie wird daher stofftransportkontrollierter Bereich genannt. Hierbei muss erwähnt werden, dass zu jedem Zeitpunkt kinetische, ohmsche und stofftransportabhängige Einflüsse das Verhalten der Kennlinie beeinflussen. Jedoch sind in den jeweiligen Bereichen einzelne Prozesse dominierend und beeinflussen den Verlauf der Kennlinie maßgeblich. Anhand des Verlaufes der Polarisationskurve können somit die limitierenden Prozesse und die Leistungsfähigkeit einer SVK beurteilt werden.

Soll nun aber der technische Betrieb einer SVK und die Elektrolytverteilung untersucht werden, ist es notwendig die zu betrachtenden Lastzustände und Stromdichten über einen gewissen Zeitraum kontinuierlich einzustellen. Je nach gewünschtem Fokus lässt sich dieser Zustand über die Anwendung von Chronoamperometrie oder Chronopotentiometrie realisieren. Dabei wird für einen ausgewählten Zeitraum, über Minuten bis mehrere Stunden hinweg, entweder ein definiertes Potential oder eine definierte Stromdichte angelegt und die jeweilige Stromdichte- oder Potentialantwort detektiert. Demnach lässt sich der Betrieb mit industriell relevanten Stromdichten ($\sim 4 \text{ kA/m}^2$ und höher) im Labor nachstellen und untersuchen, ob die Leistung der SVK langzeitstabil ist.

Für die Untersuchung der Elektrolytverteilung können diese Methoden ebenfalls verwendet werden, da hiermit die Dauer der Lastzustände an die für die Bildgebung benötigte Zeit angepasst werden kann. Durch die schrittweise Veränderung der Untersuchungszustände ist es auch möglich, eine Korrelation zwischen den Lastzuständen und der Elektrolytverteilung zu untersuchen. So kann beispielsweise untersucht werden, ob der Elektrolyt mit steigender Stromdichte weiter in die Elektrode vordringt und ob die Veränderungen reversibel sind.

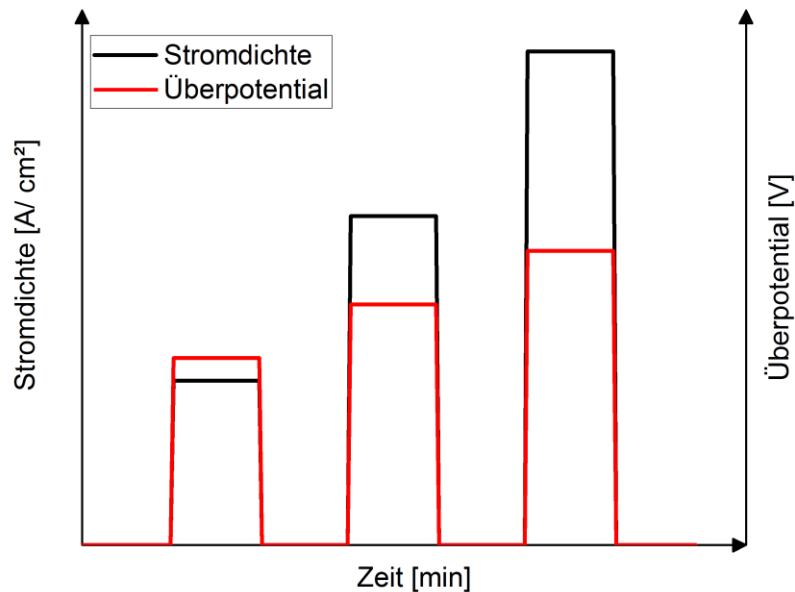


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung einer typischen Chronoamperometrie/Chronopotentiometrie.

Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Während die SVK in der Anwendung in einem kontinuierlichen Betriebszustand gehalten wird und daher auch in einem konstanten Belastungszustand für die operando Untersuchung gehalten werden muss, zeichnet sich die VRFB durch einen dynamischen Betrieb aus. Dies bedeutet, dass sie während des Betriebs zyklisch geladen und entladen wird. Die Charakterisierung von RFBs wie auch der SVK kann durch die Aufnahme von Polarisationskurven erfolgen. Während die Polarisationskurve von SVKS in dieser Arbeit hauptsächlich mit der LSV aufgezeichnet wurde, werden die Polarisationskurven von VRFB über die schrittweise Erhöhung der angewendeten Stromdichte aufgezeichnet. Hierbei wird jeder einzelne Schritt so lange gehalten, bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Dabei muss der ausgewählte Ladungszustand konstant gehalten werden, da der Ladungszustand die erreichte Leistung stark beeinflusst. Dennoch ist die Aufnahme von Polarisationskurven für die VRFB eine verhältnismäßig schnelle und einfache Methode, um Elektroden der VRFB zu charakterisieren und diese qualitativ zu vergleichen.

Eine detailliertere Analyse der VRFB kann durch das mehrfache Laden und Entladen (Zyklieren) einer definierten Menge an Elektrolyt vorgenommen werden. Die

Analyse wird meist galvanostatisch bei unterschiedlichen Stromstärken durchgeführt, wobei die Zelle mehrfach zyklisch bis zum Erreichen einer gewählten Lade- oder Entladespannung geladen und entladen wird. Ein typischer Lade-Entladezyklus ist schematisch in Abbildung 2-5 dargestellt. Das Zyklieren kann je nach Elektrolytvolumen, Elektrodenfläche und gewählter Stromstärke sehr lange dauern. Während Polarisationskurven in kurzer Zeit (ca. 15 min) aufgezeichnet werden können, dauert diese Art der Analyse je nach gewählten Betriebsbedingungen bis zu mehrere Tage, Wochen oder sogar Monaten. Daher werden für Zelltests zumeist geringe Mengen an Elektrolyt gewählt, um die Messzeit zu verkürzen. Aus den durchlaufenen Zyklen und den dabei aufgezeichneten Werten werden in der Regel die Spannungseffizienz (VE), die Coulomb-Effizienz (CE) und die daraus resultierende Energieeffizienz (EE) als Kenngrößen ermittelt.

$$\text{Spannungseffizienz: } VE = \frac{\int U_{\text{entladen}} dt}{\int U_{\text{Laden}} dt} \quad (11)$$

$$\text{Coulomb-Effizienz: } CE = \frac{\int I_{\text{Entladen}} dt}{\int I_{\text{Laden}} dt} \quad (12)$$

$$\text{Energieeffizienz: } EE = VE * CE \quad (13)$$

Hierbei bezeichnet U die Zellspannung, die beim galvanostatischen Laden und Entladen der Zelle erhalten wird. Faktoren, wie die ladezustandsabhängige Nernstspannung, die ohmschen Verluste des Aufbaus und Reaktions- bzw. Transportüberspannungen, beeinflussen dabei das Zellpotential. I entspricht der beim galvanostatischen Laden und Entladen angewendeten Stromstärke. Die beim Lade- und Entladeprozess übertragene Ladungsmenge wird durch die Integration des Stromes über die Zeit erhalten. Hierüber lässt sich auch die erreichte Kapazität der VRFB mit der maximalen theoretisch erreichbaren Kapazität vergleichen, die durch die Berechnung aus dem verwendeten Elektrolytvolumen erhalten werden kann. Es lässt sich darüber beurteilen, wie hoch der erreichte Nutzungsgrad des Elektrolyten war. Die weiteren bestimmbar Kenngrößen, wie die Coulomb-Effizienz geben Auskunft über das Vorhandensein von Nebenreaktionen oder die Kreuzkontamination von Elektrolyt durch die Membran. Zu erwartende Nebenreaktionen können auf der negativen Halbseite die parasitäre Entwicklung von Wasserstoff und die Oxidation von V^{2+} durch Luftsauerstoff sein. Auf der positiven Seite hingegen können die Sauerstoffevolution und Kohlenstoffkorrosion die Coulomb-Effizienz verringern. Die Spannungs-Effizienz wird durch die Überpotentiale der einzelnen Halbzellreaktionen und die gewählte Lade-

/Entladeschlussspannung beeinflusst. Die Energie-Effizienz ergibt sich als Produkt aus Coulomb-Effizienz und Spannungs-Effizienz und beschreibt die erreichte Gesamteffizienz. Durch die vorgestellten Kenngrößen lässt sich das VRFB-System weitestgehend charakterisieren.

Für die Untersuchung der VRFB-Zelle mit radiografischen Verfahren kann durch die geeignete Wahl von Elektrolytvolumen und angewendeter Stromdichte die benötigte Zeit für einen Lade-Entladezyklus angepasst werden. So kann sichergestellt werden, dass die veränderlichen Ladungszustände jeweils lange genug vorliegen, damit die Bildaufnahme zum entsprechenden Zustand möglich ist.

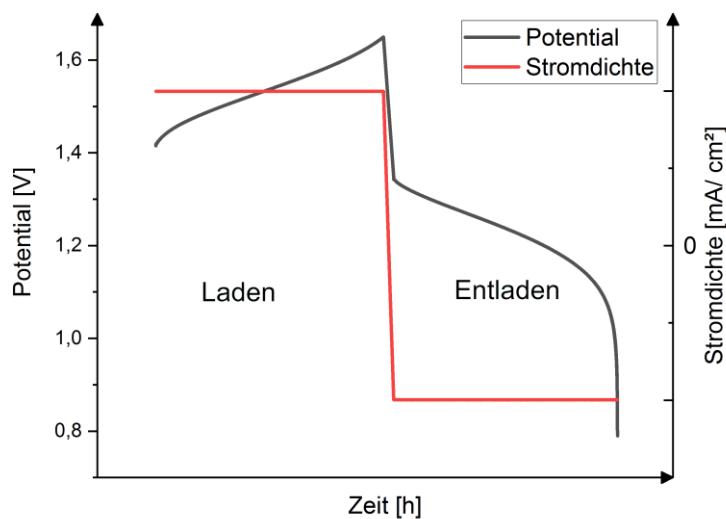


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des typischen Potentialverlaufes eines Lade-Entladezyklus einer VRFB.

2.2.2 Radiografie und Tomografie

Zur Untersuchung poröser Elektroden können radiografische Verfahren genutzt werden, da sie die Struktur der Elektrode und die darin ablaufenden Prozesse in geeigneter zeitlicher und örtlicher Auflösung abbilden können. Für eine gezielte qualitative und quantitative Auswertung müssen die aufgenommenen Rohdaten jedoch einer Weiterverarbeitung unterzogen werden. Dies ist notwendig, da sie durch Inhomogenität und Intensitätsschwankungen des Strahls, Fehler bzw. Verschmutzungen oder Kratzern auf Objektiven oder dem Detektor beeinflusst werden und nur eine bedingte qualitative Auswertung erlauben. Grundlegend müssen die Parameter der Strahlungsenergie und der Belichtungszeit so aufeinander abgestimmt werden, dass die Probe durchstrahlt werden kann und keine Bereiche des Radiogramms über- oder unterbelichtet werden. Dadurch kann gewährleistet werden, dass die erhaltenen Bildinformationen ausgewertet werden können. Ein weiterer Faktor für eine gezielte Auswertung von Radiogrammen ist die Ausrichtung der Probe. Diese spielt eine essentielle Rolle, da in Radiogrammen die 3D-Informationen der Probe auf eine 2D-Ebene projiziert werden. Durch die integrale Abschwächung der Strahlung entlang des Strahlungswegs, kann im späteren Verlauf beispielsweise nicht darauf geschlossen werden, in welcher Tiefe eine markante Extinktion stattgefunden hat. Daher muss die Positionierung der Probe zu Strahlungsquelle und Detektor so gewählt werden, dass möglichst viele Informationen durch eine Aufnahme erhalten werden. Alternativ kann die Orientierung der Probe verändert werden, sofern die Zustände der Probe sich zwischen den Aufnahmen nicht verändern. Ein Beispiel der Auswirkung der Positionierung der Probe auf die Radiogramme ist in Abbildung 2-6 dargestellt.

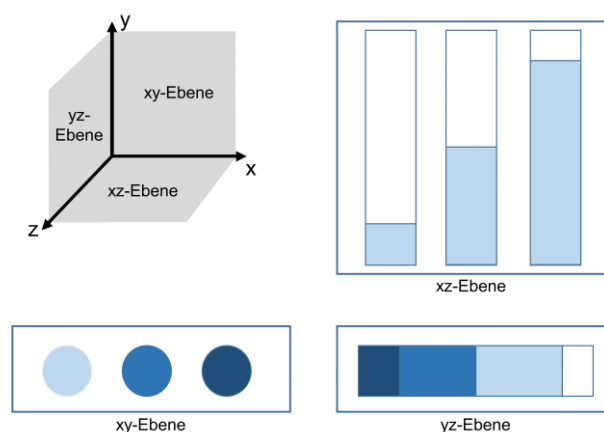


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der Auswirkung der Probenpositionierung auf die bei der Radiografie erhaltene Projektion.

Wie in Abbildung 2-6 dargestellt, zeigen die Radiografien in den unterschiedlichen Betrachtungsebenen ein sehr unterschiedliches Bild der Probe. Einzelne Aufnahmen erlauben daher nur eine eingeschränkte Auswertung und die Orientierung der Probe muss passend zur Fragestellung gewählt werden. Aber auch aus einzelnen Radiogrammen lassen sich grundlegende Informationen über die Struktur der Probe und die ablaufenden Prozesse erhalten. Die in den Radiogrammen erhaltene Transmission der Strahlung wird nach dem Lambert-Beer-Gesetz direkt durch die Probenbeschaffenheit und -zusammensetzung beeinflusst. An der folgenden Abbildung 2-7 wird exemplarisch eine erste Auswertung durchgeführt.

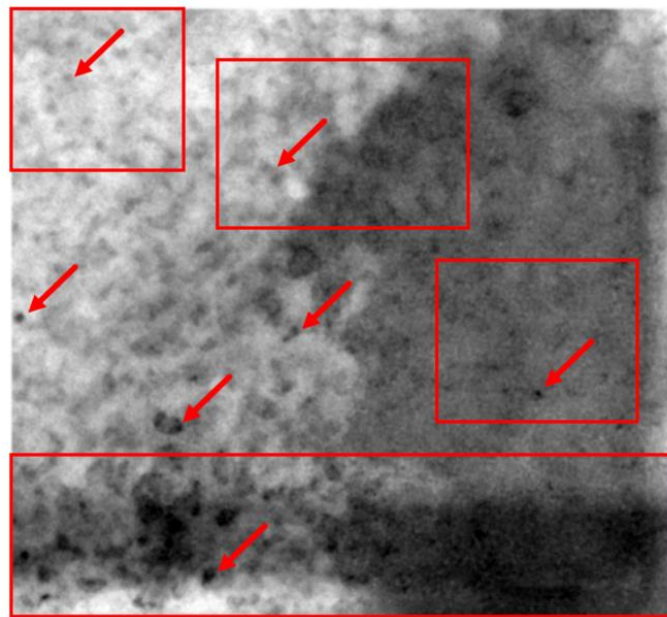


Abbildung 2-7: Radiografie einer mit Bismut beladenen Kohlenstoffvlieselektrode der VRFB.

In Abbildung 2-7 ist eine mit Katalysator beladene VRFB-Elektrode dargestellt. Im Teilabschnitt (links oben) ist die Elektrode noch nicht mit Elektrolyt geflutet und die ungleichmäßig wirkende Elektrodenstruktur lässt sich gut erkennen. In diesem Bereich und über die Elektrode verteilt sind kleinere, stark absorbierende Partikel zu sehen (mit Pfeilen in Abbildung 2-7 markiert). Dabei handelt es sich um den Katalysator, der auf Grund der hohen Ordnungszahl (Bismut, $Z=83$) die Strahlung stärker absorbiert als das umgebende Kohlenstoffmaterial (C, $Z=6$). Zu erkennen ist zudem, dass die Flutung der Elektrode mit Elektrolyt im Teilbereich (rechts mittig im Bild) zu einer höheren Absorption führt, weil hier nun zusätzlich zur absorbierenden Probe der Elektrolyt durchstrahlt werden muss. Somit ist es möglich anhand einzelner Radiogramme bereits

Informationen zur Struktur und Zusammensetzung der Elektrode zu erhalten. Auch einzelne Prozesse, wie die Flutung, können grob qualitativ analysiert werden, sofern diese einzeln auftreten und die zeitliche Auflösung dies erlaubt. Jedoch sind auch Bildbereiche wie im Teilabschnitt (unten im Bild) mit der schwarzen Linie zu erkennen, in denen die Bildinformationen durch die Absorption der Messzelle oder die Messumgebung beeinträchtigt werden. Für eine gezielte qualitative und quantitative Auswertung der Strukturinformationen müssen die Radiogramme noch weitergehend bearbeitet werden. Dies umfasst eine Korrektur der Einflüsse von Energieschwankungen, Detektoren und Optiken durch Normierungen. Des Weiteren müssen zu einer vollständigen Auswertung Berechnungen vorgenommen werden, deren ausführliche Darstellung der unterschiedlichen Rechenschritte, den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würde. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführten Auswertungen wurden von Forschern des Helmholtz-Zentrum-Berlins durchgeführt. (M.C. Paulisch, A. Hilger, M. Osenberg)

Für die Auswertung und Untersuchung von 3D-Informationen einer porösen Elektrode ist es nötig, Radiogramme aus unterschiedlichen Betrachtungswinkeln aufzunehmen. Dieser Vorgang wird auch als Tomografie bezeichnet (Computertomografie). Für diese Art der radiografischen Untersuchung wird die Probe auf einem Probenhalter platziert (siehe Abbildung 2-8) und während der Aufnahme der Radiogramme computergesteuert rotiert. In der Regel werden mindestens 2401 Projektionen (entsprechend dem Nyquist-Shannon-Theorem) einer 180° oder 360° Rotation aufgenommen. Die erhaltene Radiogrammserie wird anschließend ähnlich der Auswertung einzelner Radiogramme einer Korrektur und Normierung unterzogen, bevor die Projektionen mittels Radontransformation zu einem 3D-Körper zusammengefügt werden. Abschließend erfolgt eine Segmentierung in die verschiedenen Bestandteile oder Materialien der Probe, womit die Bestimmung der Struktur und Zusammensetzung ermöglicht wird.

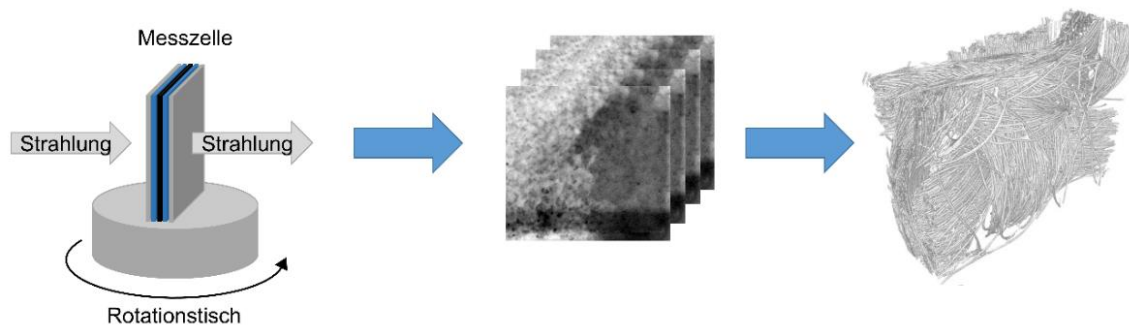


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung der Aufnahme eines Tomogramms.

3 Messzellen und Messaufbauten

Für die Durchführung radiografischer Untersuchungen poröser Elektroden mussten im Zuge dieser Arbeit anwendungsspezifische Messumgebungen entwickelt werden. Das Ziel war dabei, dass die neu konstruierten Messzellen die in-situ und operando Untersuchungen der Chlor-Alkali-Elektrolyse Kathode und Vanadium-Redox-Flow-Batteriezelle mit Röntgen- bzw. Neutronenradiografie ermöglichen. Dafür müssen die Zellen, in denen die Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck und elektrochemischer Betrieb) so anwendungsnah wie möglich wiedergegeben werden, ein grundlegendes Kriterium erfüllen. Die Zellkomponenten müssen gegenüber den korrosiven Medien, sowie der eingesetzten Strahlung stabil sein. Dies gewährleistet den störungsfreien Betrieb und verhindert unerwünschte Beeinträchtigungen der bildgebenden Verfahren. Das wichtigste Kriterium ist aber die Ermöglichung der bildgebenden Verfahren. Erst mit der geeigneten Platzierung und Dimensionierung der Zellkomponenten kann die Beeinflussung des Strahls, durch die Zelle, so gering wie möglich gehalten und somit die Bildgebung ermöglicht werden. Wenn alle in Abbildung 3-1 dargestellten Kriterien erfüllt werden, können die porösen Elektroden unter anwendungsnahen Betriebsbedingungen während des elektrochemischen Betriebs mittels operando Radiografie untersucht werden. Herkömmliche Messzellen zur rein funktionellen Untersuchung erlauben oftmals keine Durchführung von radiografischen Verfahren, da wichtige Zellkomponenten aus stark absorbierendem Material (z.B. massivem Metall) bestehen oder die Positionierung einzelner Zellkomponenten problematisch ist. Da sich für jede Anwendung spezielle Problemstellungen ergeben, werden in den nachfolgenden Kapiteln die entsprechenden Messzellen und deren Komponenten vorgestellt. Darüber hinaus werden die für den Betrieb benötigten Messaufbauten erläutert.

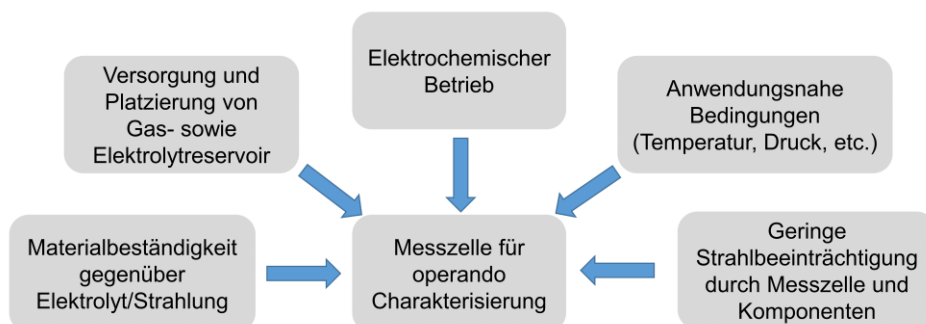


Abbildung 3-1: Anforderungen an operando Messzellen zur Verwendung radiografischer Verfahren.

3.1 Chlor-Alkali-Elektrolyse

3.1.1 Allgemeines und Aufbau

Die Erstellung eines geeigneten Zelldesigns für die operando Untersuchung poröser Sauerstoffverzehrkathoden mittels radiografischer Verfahren wird durch diverse Faktoren beeinflusst. Die Auswahl der Zellmaterialien ist vornehmlich durch die starke Korrosivität des Elektrolyten und die Beeinträchtigung der Materialien durch die verwendete Strahlung beeinflusst. Der Elektrolyt besteht aus bis zu ~35 Gew.% Natronlauge, welcher während des Prozesses Temperaturen von bis zu 90 °C erreicht. Für die Zellfertigung wurde daher das Polymer Polyetheretherketon (PEEK) gewählt, da dies eine außerordentlich hohe chemische Stabilität und eine gute Verarbeitbarkeit besitzt. Es eignet sich zudem als Zellmaterial, welches von Röntgenstrahlen leicht durchstrahlt werden kann und durch diese nur wenig bis garnicht geschädigt wird. Für die Untersuchung mit Neutronenstrahlung eignet sich PEEK jedoch nicht, weil es einen hohen Gehalt an streuenden Wasserstoffatomen aufweist. Daher wurden für die Neutronenuntersuchungen die entsprechenden Zellkomponenten in Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) gefertigt (siehe Abbildung 3-2, Sichtfenster). PCTFE besitzt nahezu keine Wasserstoffatome, weist eine hohe chemische Stabilität auf und lässt sich ebenfalls leicht bearbeiten. Daher ist es als Sichtfenstermaterial für Neutronenuntersuchungen bestens geeignet.

Bereits kommerziell erhältliche Testzellen, wie die in Gebhard et al. ^[314] vorgestellte Gaskatel Testzelle, können eine ausreichende Materialbeständigkeit und die notwendigen Betriebsbedingungen bieten, die zur anwendungsnahen elektrochemischen Charakterisierung benötigt werden. Jedoch lässt sich die Durchführung radiografischer Methoden an diesen Testzellen nicht realisieren, da die Platzierung zum Betrieb benötigter Zellkomponenten, wie der Gegen- und Referenzelektrode die Strahlung stark abschwächen (siehe ^[314], Seite 5, Abbildung (a)). Das in dieser Arbeit vorgestellte Design der Messzelle übernimmt viele Grundideen und Eigenschaften der kommerziell erhältlichen Zelle bezüglich der Materialeignung sowie der elektrochemischen Funktion und erweitert diese um den Aspekt der Anwendbarkeit in der Radiografie. Ein besonderes Augenmerk wurde bei der Konstruktion auf die verbesserte Platzierung bisher störender Zellkomponenten gelegt. Die operando Messzelle ist in zwei separate Bereiche aufgeteilt. Somit kann der Bereich des gasförmigen Sauerstoffes von dem flüssigen Elektrolyten getrennt werden. Die poröse

SVK dient dabei als Separator, der die zwei Bereiche und Phasen trennt. Jede Zellseite besitzt Anschlüsse für die Versorgung mit den jeweiligen Medien. Somit können Sauerstoff und Natronlauge kontinuierlich zugeleitet werden und ermöglichen einen Betrieb bei konstanten Bedingungen.

Zur Untersuchung der Interaktion der porösen Elektrode mit dem Elektrolyten ist prinzipiell die seitliche oder frontale Betrachtung der SVK geeignet. Jedoch schränkt allein die Zusammensetzung der porösen SVK die Möglichkeiten der bildgebenden Verfahren stark ein, da das in der Elektrode enthaltene Silber niederenergetische Röntgenstrahlen sehr stark absorbiert und bereits ein geringer Wirkungsquerschnitt zu einer vollständigen Absorption der Strahlung führt. Eine Untersuchung aus der seitlichen Richtung ist daher, für die angestrebte Elektrodengröße mit einer Fläche von $3,14 \text{ cm}^2$ ($d = 2 \text{ cm}$) und einer Dicke von $350 \text{ }\mu\text{m}$ nicht möglich. Auch eine Tomografie der Elektrode lässt sich nicht durchführen, da bei vielen Betrachtungswinkeln der 360° -Rotation ein Wirkungs-querschnitt erreicht werden würde, welcher zu einer vollständigen Absorption führt. Demnach ist die frontale Durchstrahlung als einzige Möglichkeit durchführbar und sinnvoll, für die Bestimmung der lokalen Aktivität durch die Radiografie des Elektrodenmaterials. Für die Radiografie der Elektrode in frontaler Richtung wurde die Positionierung von Referenz- und Gegenelektrode seitlich verschoben, damit diese die Bildgebung nicht mehr beeinträchtigen. Auch die Gestaltung und Aufteilung des Elektrolytraumes wurde neu entworfen, damit sich möglichst wenig absorbierender Elektrolyt in der Strahlrichtung befindet. Für die Elektrolytverdrängung wurde daher ein Verdrängungskörper aus strahlungsdurchlässigem Material in die Zelle integriert. Dadurch wurde die Schicht des zu durchstrahlenden Elektrolyten vor der Elektrode auf 5 mm verringert und das restliche Elektrolytvolumen auf den umgebenden Raum aufgeteilt (siehe Abbildung 3-2).

Mit diesen Veränderungen konnte erreicht werden, dass möglichst wenig absorbierendes oder streuendes Material in der Betrachtungsrichtung liegt und die Funktionalität der Messzelle gewährleistet ist. Alle für den Betrieb notwendigen Elektroden (Referenz-, Gegen- und Arbeitselektrode) sind berücksichtigt und erlauben auf Grund der Repositionierung einen Betrieb bis hin zu anwendungsrelevanten hohen Stromdichten von bis zu 10 kA/m^2 . Mit diesen Konstruktionsentscheidungen war es möglich, operando Radiografieuntersuchung der SVK durchzuführen.

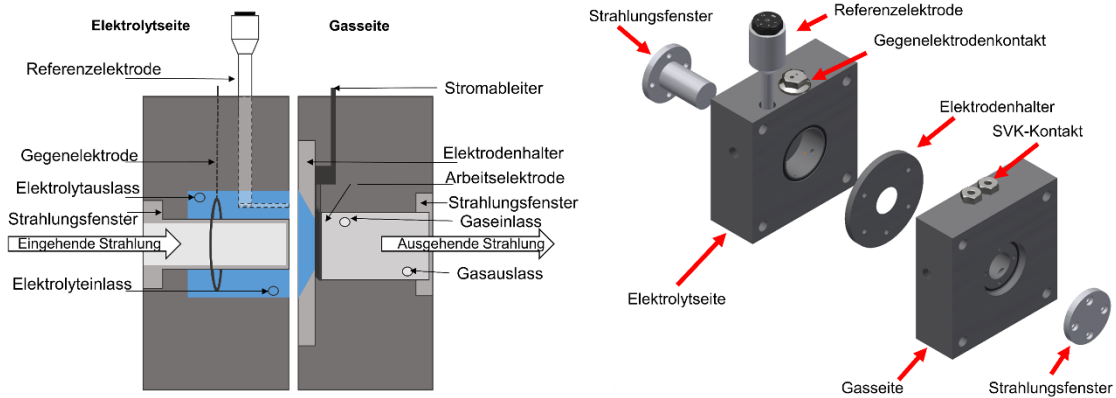


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau der entwickelten operando-Zelle für die Untersuchung von SVK mit radiografischen Methoden (links), 3D-Ansicht der Messzelle (rechts) nach ^[314].

3.1.2 Messumgebung

Für den Betrieb der Messzelle und die Untersuchung der Sauerstoffverzehrkathode bei industriell relevanten Betriebsbedingungen wird eine definierte Probenumgebung benötigt. Die Peripherie umfasst für die Bereitstellung des Sauerstoffes einen Gasdruckminderer (geringe Drücke, 0-1 bar) und Gasflussregler (0-100 ml/min). So wird der Sauerstoff mit minimalem Überdruck (wenige mbar) und geregelter Durchflussvolumen (10-50 ml/min), ähnlich wie im industriellen Prozess, in die Zelle geleitet und steht für die Reaktion bereit. Der Gasausgang wird in eine Wassersäule geleitet, damit der notwendige Überdruck erreicht wird. Für die kontinuierliche Zuleitung von Elektrolyt und Ableitung von Reaktionsprodukten der Gegenelektrode, zirkuliert der Elektrolyt in einem Kreislauf. Dafür sind die Zelle und das Elektrolytreservoir mit einer Pumpe verbunden. Außerdem kann der Elektrolyt mit der gewünschten Temperatur durch ein beheizbares Reservoir zur Zelle gefördert werden. Zusätzlich zur Beheizung des Elektrolyten ist die Messzelle selbst mit zwei Heizpatronen ausgestattet, die über eine Temperaturregeleinheit eine separate Heizung der Zelle ermöglichen. Zur Kontrolle der in der Zelle vorliegenden Elektrolyttemperatur ist ein Temperaturelement in die Zelle integriert. Der elektrochemische Betrieb kann über einen computergesteuerten Potentiostaten realisiert werden. Eine Darstellung der Zelle mit der verwendeten Peripherie gibt das Fließschema in Abbildung 3-3 wieder.

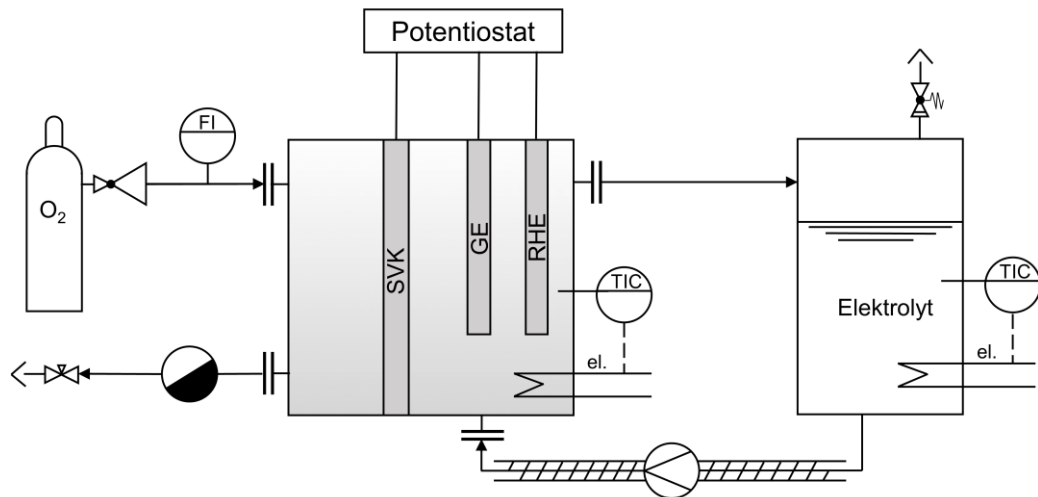


Abbildung 3-3: Fließschema des Messaufbaus, welcher zum Betrieb der Sauerstoffverzehrkathoden benötigt wurde.

3.1.3 Experimente

Der Aufbau, der zur elektrochemischen Charakterisierung von Sauerstoffverzehrkathoden und deren modifizierten Varianten in den Laboren der Freien Universität Berlin genutzt wurde, ist in Abbildung 3-4 dargestellt. Die Messzelle diente dabei als Messumgebung und ermöglichte die Durchführung elektrochemischer Testroutinen, bestehend aus der Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien und Dauerversuchen bei industriell relevanten Bedingungen. Somit konnte der Einfluss von Modifikationen der SVK Struktur und Zusammensetzung auf die elektrochemische Leistungsfähigkeit hinreichend untersucht werden. In den Publikationen ^[314] und ^[315] werden solche Messungen präsentiert. Zusätzlich konnten an diesem Aufbau elektrochemische Protokolle erprobt werden, mit denen SVK in späteren operando Radiografiemessungen untersucht wurden.

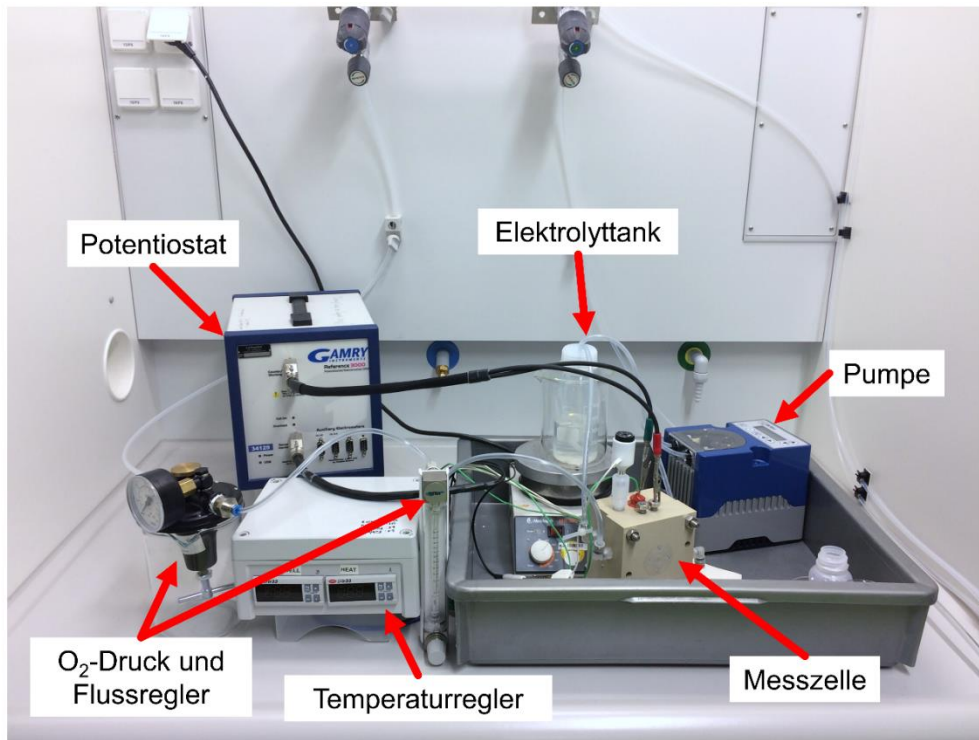


Abbildung 3-4: Messaufbau zur elektrochemischen Untersuchung von Sauerstoffverzehrkathoden im Labor der Freien Universität Berlin.

BESSY II Synchrotron, Röntgenstrahlung, Zelle 1. Generation

Die ersten radiografischen Untersuchungen konnten bereits mit der in Publikation ^[314] gezeigten ersten Generation der Zellentwicklung durchgeführt werden. Mit dem Design wurden alle wichtigen Aspekte für die bildgebenden Verfahren berücksichtigt und erste Untersuchungen zur Eignung des Designs am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt. Hier wurde der Flutungsprozess der Messzelle, bestückt mit einer SVK, an der BAMLine mit Synchrotronstrahlung radiografiert. Wie die in ^[314] publizierten Ergebnisse der in-situ Untersuchung bestätigen, eignen sich die veränderte Positionierung der Zellkomponenten und die verwendeten Materialien generell für operando Untersuchungen. Jedoch war es nicht möglich, die Zelle der ersten Generation bei relevanten Stromdichten zu betreiben, weshalb während der Messzeit am BESSY II Synchrotron keine operando Untersuchungen durchgeführt werden konnten.

Mikro-CT HZB, Röntgenstrahlung, Zelle 2. Generation

Erste operando Versuche konnten erst mit dem in Abbildung 3-2 gezeigten überarbeiteten Design an der Labor Mikro-CT-Anlage des HZB durchgeführt werden. Das gesamte in Abbildung 3-4 gezeigte Messzellset-up wurde dafür in die Labor-Mikro-CT-Anlage eingebaut (siehe Anhang Abbildung 1) und entsprechend dem in Abbildung 3-3 dargestellten Fließschema angeschlossen. Während drei Messkampagnen wurden diverse SVK-Elektroden, Referenzelektroden mit Standardzusammensetzung, sowie modifizierte Elektroden nach Franzen et al. ^[104] und Gebhard et al. ^[315] untersucht und verschiedene Betriebsparameter wie Temperatur, Gasfluss und elektrochemische Lastzustände variiert. Die Versuche stellen die ersten operando Radiografieuntersuchungen von SVK dar. Während diesen wurde nachgewiesen, dass ein Elektrolytdurchtritt durch die SVK auf die dem Sauerstoff zugewandten Seite erfolgt und zu einer Elektrolyttropfenbildung führt. Die daraus erhaltenen Ergebnisse der Untersuchungen wurden in ^[314] publiziert. Die detailliertere Analyse und Auswertung der erhaltenen Radiografiedaten wurde durch Paulisch et al. in ^[316] durchgeführt. Es konnte dabei der Elektrolytdurchtritt dargestellt und quantifiziert werden und es war erstmals möglich die Elektrolytsättigung der SVK zu evaluieren. Eine Abhängigkeit des Elektrolyttransports und des Flutungsgrades von der Zusammensetzung und dem Lastzustand der SVK konnte beobachtet und quantifiziert werden. Die Ergebnisse sind in ^[316] publiziert. Weitere Datensätze der Versuche aus diesen Messreihen unterliegen der Auswertung durch Paulisch et al.. Zusammenfassend konnte mit den ersten radiografischen Untersuchungen einer SVK demonstriert werden, dass sich die Zelle für die operando Messungen eignet und die Auswertung der Ergebnisse interessante Einblicke in die stattfindenden Prozesse gewährt. Die Qualität der mit der Mikro-CT erhaltenen radiografischen Aufnahmen ist gerätebedingt limitiert. Mit dem in Abbildung Anhang 1 gezeigten Messaufbau war es nur möglich eine örtliche Auflösung von 12 µm pro Pixel und eine zeitliche Auflösung von 2,5 s pro Bild zu erreichen.

Diamond Light Source Synchrotron, Röntgenstrahlung, Zelle 2. Generation

Um die bisher beobachteten Prozesse noch besser und detaillierter untersuchen zu können, wurde eine Messung mit Synchrotronstrahlung an einer Großforschungseinrichtung angestrebt. Im Sommer 2019 konnte eine Messzeit an der Diamond Light Source in Oxfordshire im Vereinigten Königreich durchgeführt werden. Die Untersuchungen fanden an der Beamline I13-2 statt. Durch die Verwendung von

Synchrotronstrahlung war es hier möglich, eine deutlich höhere zeitliche und örtliche Auflösung zu erreichen, als es mit der Röntgenstrahlung einer Laborröntgenquelle möglich gewesen wäre. Das in Abbildung 3-4 dargestellte Messzellequipment wurde für die Untersuchungen nach England transportiert und entsprechend Abbildung Anhang 2 montiert. Um eine mögliche Elektrolytkontamination zu vermeiden, wurde eine der Messumgebung angepasste Schutzhülle für die Messzelle angefertigt. In den Experimenten wurden SVK Elektroden mit Standardzusammensetzung und nach ^{[104]/[315]} modifiziert mit den entwickelten und in der Mikro-CT erprobten Messprozeduren untersucht. Dabei wurden die Temperaturen und Betriebszustände variiert und deren Einfluss auf die Elektrolytverteilung untersucht. Durch die Verwendung von Synchrotronstrahlung war es hier möglich die örtliche und zeitliche Auflösung gegenüber den Mikro-CT-Aufnahmen deutlich zu erhöhen. So konnte eine zeitliche Auflösung von 1 Sekunde pro Bild und eine örtliche Auflösung von 1,6 µm pro Pixel erreicht werden. Die Auswertung der erhaltenen Radiografien erlaubt daher eine detaillierte Aussage über die Elektrolytverteilung und deren zeitliche Änderung während des Betriebes. In Abbildung 3-5 werden die durch Paulisch et al. vorgenommenen Auswertungen der Synchrotronuntersuchungen gezeigt und mit den publizierten Ergebnissen der Mikro-CT-Untersuchung verglichen. Die Radiografien haben durch die verbesserte Auflösung deutlich an Qualität gewonnen und zeigen, dass die Porenfüllung präziser verfolgt und einzelne Poren feiner aufgelöst werden können. Diese Ergebnisse offenbaren, dass durch die Untersuchung an einem Synchrotron vielversprechende Einblicke in die SVK und die sich ausbildende Elektrolytverteilung gewonnen werden können. Weitere Ergebnisse der erfolgten Untersuchungen werden nach vollständiger Auswertung durch Paulisch, Gebhard et al. publiziert. Die Menge der Rohdaten beträgt ca. 2 TB. Dieser Umfang führt dazu, dass die genaue Auswertung dieser Daten vielen Monate Zeit benötigt und bisher noch nicht abgeschlossen wurde.

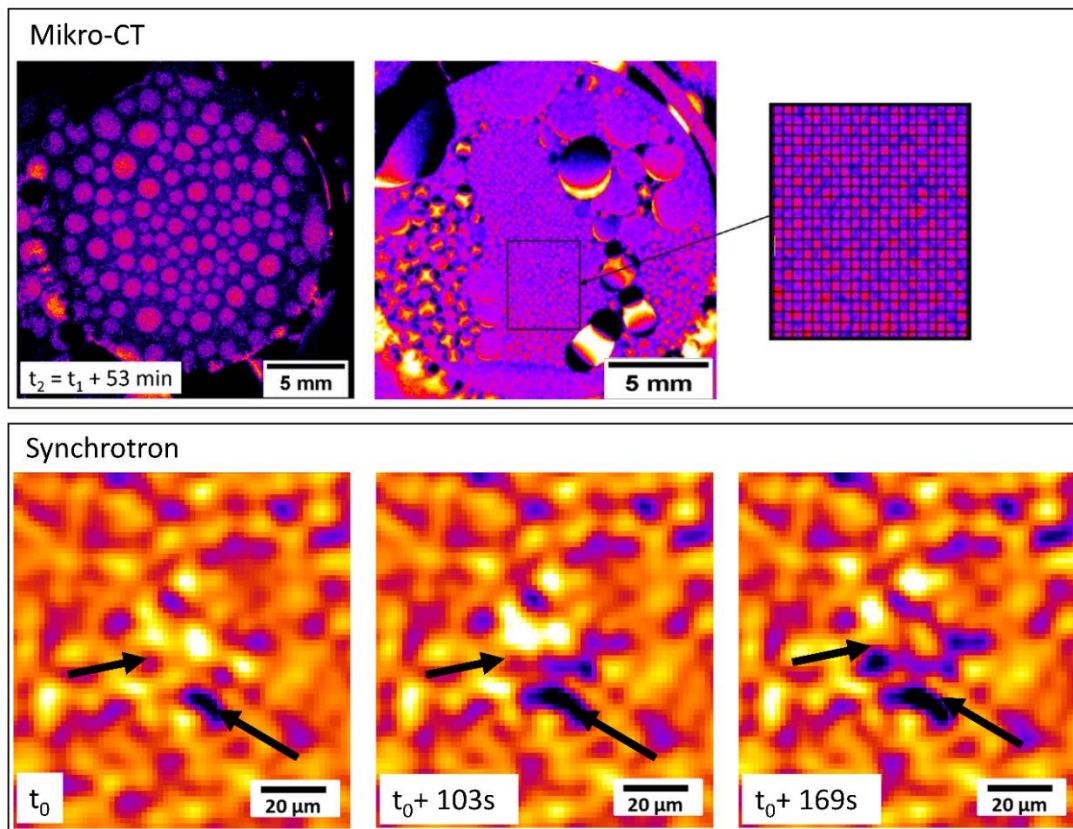


Abbildung 3-5: Vergleich der Radiogramme aus operando Untersuchungen von SVK mit Röntgenstrahlung an der Mikro-CT-Anlage am HZB (oben), an der Diamond Light Source (unten).

CONRAD, Neutronenstrahlung, Zelle 2. Generation

Komplementär zu den röntgenradiografischen Untersuchungen wurde Neutronenstrahlung für die Radiografie verwendet. Dabei kann ausgenutzt werden, dass die Strahlung durch die Elektrode selbst schwächer und durch den wasserstoffhaltigen Elektrolyten stärker gestreut wird. Diese Wechselwirkung ist gegenläufig zu der Interaktion der Komponenten mit Röntgenstrahlung und ermöglicht die Untersuchung der Elektrolytverteilung aus einem anderen Blickwinkel (Verweis auf Kapitel 1.4, Abbildung 1-14), da der Kontrast für befüllte und ungefüllte Poren erhöht wird. Damit die Messzelle für die Untersuchung mit Neutronen geeignet ist, wurden die für Röntgenstrahlen genutzten PEEK Sichtfenster gegen PCTFE Sichtfenster ausgetauscht. PCTFE enthält eine sehr geringe Anzahl an Wasserstoffatomen im Polymer und beeinträchtigt die Strahlung weniger. Jedoch wird der Strahl durch die hohe

Menge an Elektrolyt im Strahlengang stark gestreut, weil das enthaltene Wasser und die Natronlauge einen hohen Anteil an streuenden Wasserstoffatomen aufweisen. Für die Experimente wurde in der Versuchsanordnung aus dem selben Grund für den Elektrolyten auf die deuterierten Analoga NaOD und D₂O zurückgegriffen. Elektrochemische Vorversuche bestätigten, dass der Wechsel von 30 % NaOH in H₂O zu 30 % NaOD in D₂O (99 at % D) zu keiner nachweisbaren Beeinträchtigung des elektrochemischen Betriebs führten. Die verbleibenden 1 at.% Wasserstoffatome, sowie die Natrium- und Sauerstoffatome genügen für eine ausreichende Detektion des Elektrolyten. Der restliche Messaufbau der Röntgenradiografieveruche konnte unverändert übernommen werden. Das für Neutronen angepasste Radiografieset-up wurde im Frühjahr 2019 für erste Versuche an der Tomographiestation V7 / CONRAD verwendet. Die Beamline V7 befindet sich in Berlin-Wannsee am Forschungsreaktor BER II, der bis 2019 betrieben wurde. Bei dem Kernreaktor handelt es sich um einen Schwimmbadreaktor, welcher ausschließlich zu Forschungszwecken mit einer Leistung von 10 MW betrieben wird. Durch eine Moderation und Ablenkung der bei der Kernspaltung freiwerdenden Neutronen können diese für radiografische Aufnahmen verwendet werden. Der Aufbau der Messumgebung an der V7 Beamline war ähnlich dem der Synchrotronmessung und ist in Abbildung Anhang 3 dargestellt. Während der ersten Experimente wurde untersucht, ob der Aufbau mit dem deuterierten Elektrolyten eine Bildaufnahme ermöglicht. Die Ergebnisse hieraus sind in Publikation ^[314] dargestellt. Über 12 h wurden Radiogramme des Betriebes bei Raumtemperatur aufgenommen. Wegen der geringen Strahlungsintensität war es nötig, dass alle Radiogramme für die Auswertung zu einem Bild zusammengefügt wurden. Daher ist es in der Auswertung nicht möglich den Betrieb und die Veränderung der Elektrolytverteilung als Funktion der Zeit darzustellen. Lediglich die gemittelten Informationen stehen zur Verfügung. Hierbei muss ebenfalls erwähnt werden, dass die erreichte Auflösung mit 50 µm pro Pixel im Vergleich zur Verwendung von Röntgenstrahlung deutlich geringer ausfällt. Durch die Verwendung einer Strahlenquelle mit höherer Intensität könnte jedoch die zeitliche und örtliche Auflösung maßgeblich verbessert werden.

Institut-Laue Langevin, Neutronenstrahlung, Zelle 2. Generation

Um die Experimente unter besseren Bedingungen durchführen zu können, wurde eine Messzeit am Institut-Laue-Langevin (ILL, Frankreich) beantragt. Das ILL betreibt

mit seinem Höchstflussreaktor (HFR) die stärkste Neutronenquelle der Welt und stellt somit eine geeignete Strahlungsquelle dar. Im Frühjahr 2020 wurden Untersuchungen an der UGA-102 Beamline durchgeführt. Eigens für den Messaufbau am ILL wurde eine neue Zellhalterung mit Überlaufschutz und Verlängerungsarm angefertigt. Diese ermöglicht es, die Zelle zu arretieren und aus dem Strahlbereich zu schwenken (siehe Abbildung Anhang 4). Damit ist gewährleistet, dass die Neutronenaktivierung so gering wie möglich ausfällt, da die Zeit zu welcher sich die Zelle im Neutronenstrahl befindet, reduziert wird. Für den Messaufbau musste ein Teil der Peripherie außerhalb der Strahlenschutzkammer positioniert werden und erschwerte die Untersuchung zusätzlich. Die durchgeführten Experimente umfassten die Untersuchungen von modifizierten Elektroden und Elektroden mit Standard-zusammensetzung durch vergleichbare Protokolle der Röntgenradiografie-untersuchungen. Erste Auswertungen zeigen wie in Abbildung 3-6 dargestellt, dass eine deutliche Verbesserung der Bilddaten gegenüber den Datensätzen von BER II möglich war. Die Auflösung konnte von 50 auf 14,3 μm pro Pixel erhöht werden, bei einer zeitlichen Auflösung von 10 s pro Bild. In weiteren Auswertungen von Paulisch, Gebhard et al. wird es somit möglich sein die Elektrolytsättigung detaillierter zu verfolgen und analysieren zu können.

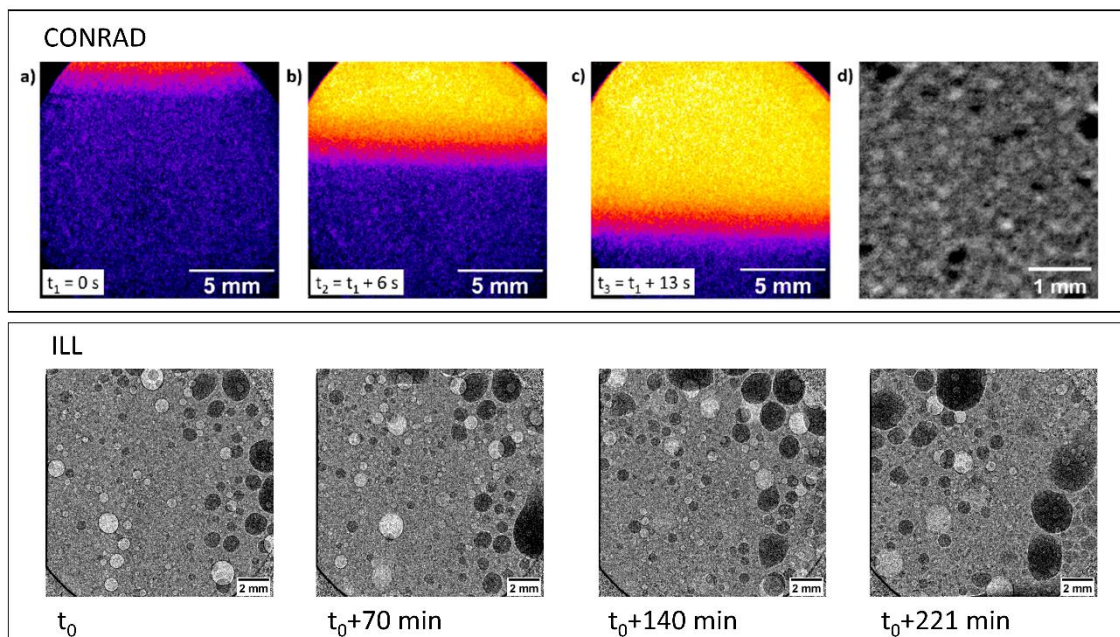


Abbildung 3-6: Vergleich der Radiogramme aus operando Untersuchungen von SVK mit Neutronenstrahlung CONRAD HZB (oben), am ILL (unten).

3.2 Vanadium-Redox-Flow-Batterie

3.2.1 Allgemeines und Aufbau

Für die Untersuchungen poröser und modifizierter Kohlenstoffelektroden des Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystems mit radiografischen Verfahren wurde eine in-situ Messzelle konstruiert. Das Design muss, wie in Kapitel 3 erläutert, alle wichtigen Kriterien erfüllen, um eine operando Untersuchung zu ermöglichen. Grundsätzlich stellt die Radiografie von kohlenstoffhaltigen VRFB-Elektroden mit Röntgenstrahlen, im Gegensatz zu den stark metallhaltigen Sauerstoffverzehrkathoden, auf Grund der geringen Absorption der Probe kein Problem dar. Ähnlich wie bei der Messzelle für die SVK erlauben kommerzielle Messzellendesigns jedoch keine radiografischen Untersuchungen, da unterschiedliche Aspekte des Zellaufbaus zu einer totalen Absorption der Strahlung führen. Zu diesen Faktoren gehören sowohl Zellkomponenten wie Endplatten, zum Zusammenbau genutzte Verschraubungen aus Metall oder die Dimensionierung der Messzelle im Hinblick auf die kumulierte Elektrolytmenge in Strahlrichtung.

Bei der Neukonstruktion wurde daher ein besonderes Augenmerk daraufgelegt, dass radiografische Methoden ermöglicht werden und die Funktionalität erhalten bleibt. Das entwickelte Zeldesign orientiert sich bezüglich der Funktionalität stark an den kommerziell erhältlichen Messzellen und übernimmt grundlegende Komponenten und Eigenschaften dieser. Es wurden die verwendeten Materialien verändert und einzelne Zellkomponenten gezielt neupositioniert damit die Radiografie durchgeführt werden kann. Bei der Materialauswahl für End-, Rahmen- bzw. Flussplatten wurde auf PEEK und Polycarbonat zurückgegriffen. Diese bieten eine deutlich geringere Abschwächung der Strahlung und eine ausreichende Stabilität gegenüber dem sauren Elektrolyten und der Strahlung. Zusätzlich wurden Elemente wie die Verschraubungen und Anschlüsse so positioniert, dass sie außerhalb der späteren Betrachtungsebene der Elektroden liegen. Die Zelle wurde in der Dimensionierung auf eine 2x3 cm große Elektrode ausgerichtet. Durch diesen Schritt und die Wahl der Materialien konnte die Strahlabschwächung so gering wie möglich gehalten werden. Bei der Neupositionierung und Dimensionierung der Messzelle wurde zusätzlich darauf geachtet, dass die realen Betriebsbedingungen reproduziert werden können und sich gegenüber den konventionell genutzten Messzellen nicht verändern. Die relevanten Betriebsbedingungen umfassen hierbei auch die Kompression und gleichmäßige

Anströmung der porösen Elektroden mit dem kommerziellen Elektrolyten. Die gleichmäßige Anströmung konnte erreicht werden, indem die Flussplatten so konstruiert wurden, dass die Anströmung über einen geteilten Bereich erfolgt. Die Kompression ergibt sich aus der gewählten Dicke der Flussplatten. Durch all diese Faktoren kann gewährleistet werden, dass die Funktionalität der Messzelle nicht beeinträchtigt ist und einen elektrochemischen Betrieb erlaubt. Alle für den Betrieb wichtigen Komponenten, wie die graphitischen Stromableiterplatten, die Elektroden und die Membran, sind im Aufbau vorhanden und in Abbildung 3-7 dargestellt.

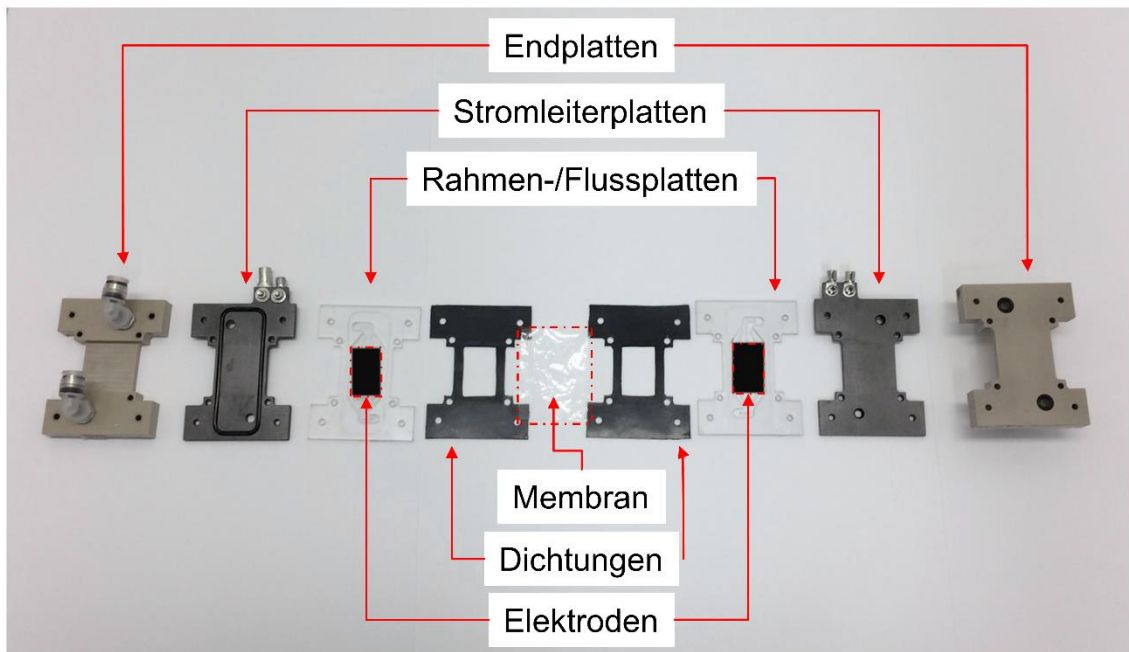


Abbildung 3-7: Bauteile der entwickelten Vanadium-Redox-Flow-Batterie operando-Zelle.

3.2.2 Messumgebung

Für den anwendungsnahen Betrieb der Messzelle werden periphere Geräte benötigt. Wichtige Bestandteile sind die zwei separaten Elektrolyttanks, in denen die Elektrolyten gespeichert werden. Für die kontinuierliche Durchströmung der Zelle mit Elektrolyt werden zwei Schlauchpumpen verwendet. Die Elektrolytkreisläufe und Tanks sind abgedichtet und an eine Argon oder Stickstoff Schutzgasversorgung

(Druckminderer, Gasdurchflussregler) angeschlossen und wie in Abbildung 3-8 dargestellt miteinander verbunden.

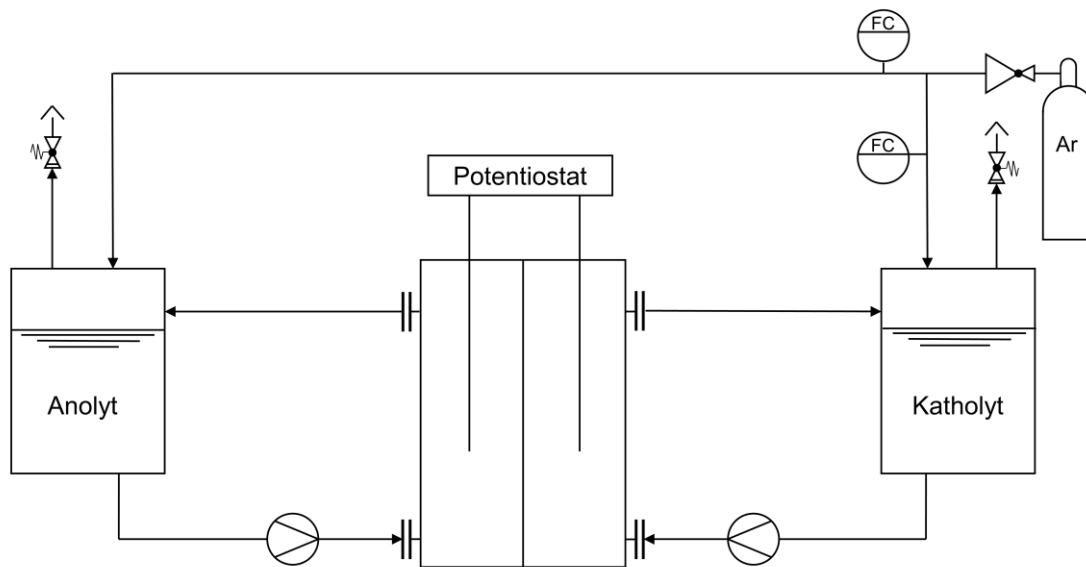


Abbildung 3-8: Fließschema des zum Betrieb der Vanadium-Redox-Flow-Batterie benötigten Messaufbaus.

3.2.3 Experimente

Für die Erprobung der Messzelle und Evaluierung des Designs wurde die Zelle an einem kommerziellen Teststand der Firma Scribner überprüft (siehe Abbildung Anhang 5). An diesem konnte das entwickelte Design mit dem einer kommerziell erhältlichen Testzelle verglichen werden. Dabei konnten keine nennenswerten Unterschiede zu den kommerziellen Testzellendesigns festgestellt werden. Daher wurde die Zelle an dem kommerziellen Teststand für die Untersuchung von unterschiedlichen Elektrodenkonfigurationen eingesetzt, wie sie in Publikation ^[317] abgebildet sind. Für die Anwendung radiografischer Verfahren wurde jedoch ein eigener und transportfähiger Teststand entwickelt, der die benötigte Peripherie umfasst. Dieser ist in Abbildung Anhang 6 dargestellt. Er umfasst alle wichtigen Komponenten und ermöglicht den Betrieb der Zelle vergleichbar zum kommerziellen Teststand.

Mikro-CT HZB, Röntgenstrahlung

Erste radiografische Experimente konnten an der Labor Micro-CT-Anlage des HZB durchgeführt werden. Hierbei wurden die Benetzungseigenschaften in-situ und Flutungsgrade von modifizierten und nicht modifizierten porösen Elektroden untersucht, ohne elektrochemische Prozeduren anzuwenden. Der Zellaufbau wurde auf lediglich eine Halbseite der VRFB reduziert, damit gezielt eine Elektrode untersucht werden kann. Ein Aufbau unter Verwendung beider Halbzellseiten würde in der Radiografie zu einer Überlagerung der Elektrodenstrukturen führen, weil bei Betrachtung in Durchsicht die negative und positive Elektrode nacheinander durchstrahlt werden. Die Projektion stellt somit die Summe der Signale beider Elektrodenstrukturen dar und erschwert dadurch die Auswertung. Daher wurde in den in-situ Versuchen der Zellaufbau beschränkt und die verschiedenen Elektroden bezüglich der Benetzbarkeit und des Flutungsverhaltens mit kommerziellem Elektrolyten untersucht. Die Ergebnisse sind in Publikation ^[318] dargestellt. Hierbei konnte erstmals gezeigt werden, wie stark eine Modifikation von Kohlenstoffelektroden durch eine thermische Behandlung die Benetzungseigenschaften der Elektrode verändert. Anhand der radiografischen Ergebnisse konnte darüber hinaus der Flutungsgrad der Elektroden berechnet werden. Abschließend konnte durch eine 3D-Tomografie der einzelnen Elektroden die Form der ungefüllten Porenräume dargestellt werden.

Weiterführend wurden Versuche mit der vollständigen Zellkonfiguration im realitätsnahen elektrochemischen Betrieb durchgeführt, um die Stabilität von Bismut als Katalysator für die VRFB zu untersuchen. Dafür wurde der Betrieb der VRFB mit dem mobilen Teststand an der Labor-Micro-CT-Anlage durchgeführt. Der Messaufbau wurde entsprechend dem Schema aus Abbildung 3-8 angeschlossen und ist in Abbildung Anhang 6 dargestellt. Hier wurde zum Schutz der Geräte ein Schutzbehälter angefertigt, in dem die Zelle fixiert werden konnte. Dieser verhindert ein Kippen der Zelle während der Rotation und beugt damit vor, dass in der CT-Rekonstruktion Artefakte durch die unbeabsichtigte Bewegung erzeugt werden. In den operando Untersuchungen wurden nicht modifizierte und modifizierte poröse Elektroden in einem verkürzten Lade-Entladezyklus untersucht. Dabei wurde der gesamte Prozess radiografiert und zeitlich unveränderliche Zustände tomografiert. Hierbei konnte beobachtet werden, dass sich der aufgetragene Katalysator zuerst auflöste und sich während des Ladens wieder auf der Elektrode abgeschieden hat. Die Ergebnisse sind in Publikation ^[317] dargestellt.

4 Diskussion der in dieser Arbeit enthaltenen wissenschaftlichen Publikationen

Die vorgelegte kumulative Arbeit umfasst fünf wissenschaftliche Veröffentlichungen. In dem folgenden Kapitel werden die zu berücksichtigenden Publikationen vorgestellt. Dabei wird auf die zugrundeliegende Motivation, den Inhalt und die wesentlichen Erkenntnisse, die durch die Arbeiten erlangt werden konnten, eingegangen. Kapitel 4.1 widmet sich der Konstruktion der in-situ und operando Zelle für die Radiografie von Sauerstoffverzehrkathoden der Chlor-Alkali-Elektrolyse. In Kapitel 4.2 werden die Auswertungen der operando Radiografiedaten dargestellt, die mit der in Kapitel 4.1 entwickelten Messzelle aufgezeichnet werden konnten. Im Zuge der Untersuchung der Phasenverteilung in SVK wurden gezielt modifizierte SVK hergestellt, in denen durch die Modifikation die Elektrolytverteilung aktiv beeinflusst wurde. Die Präparation und Untersuchung der modifizierten SVK werden in Kapitel 4.3 dargestellt. Anschließend wird in Kapitel 4.4 das für die Vanadium-Redox-Flow-Batterie entwickelte in-situ Zelldesign vorgestellt und die damit durchgeführten Untersuchungen präsentiert. In den Versuchen wurde evaluiert, wie sich eine thermische Modifikation der porösen Kohlenstoffelektrodenoberfläche auf die Elektrolytverteilung innerhalb der porösen Elektrode auswirkt. Die Weiterentwicklung des Zelldesigns für die operando Untersuchung der VRFB wird in Kapitel 4.5 dargestellt. Ebenfalls wird in Kapitel 4.5 die operando Untersuchung der Stabilität von Bismut, welches als Katalysator in der VRFB eingesetzt wird, dargestellt.

4.1 Design of an In-Operando Cell for X-Ray and Neutron Imaging of Oxygen-Depolarized Cathodes in Chlor-Alkali Electrolysis

4.1.1 Motivation

Die Chlor-Alkali-Elektrolyse ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren zur industriellen Herstellung der Grundchemikalien Chlor und Natronlauge. Besonders das produzierte Chlor findet in einer Vielzahl von Herstellungsprozessen für weitere chemische Verbindungen Verwendung. Jedoch benötigt die Chlorproduktion im großtechnischen Maßstab enorme Energieressourcen in Form von elektrischem Strom. Als Möglichkeit den bei der Elektrolyse benötigten Strombedarf zu reduzieren, wurde die Sauerstoffverzehrkatode entwickelt. Durch die damit ermöglichte Absenkung des für die Elektrolyse benötigten Zellpotentials konnte eine signifikante Strombedarfs-einsparung realisiert werden. Die dabei eingesetzte poröse Sauerstoffverzehrkatode, welche als Gasdiffusionselektrode betrieben wird, besteht aus Silber und dem hydrophoben Polymer PTFE. Ihre spezielle Kombination aus Struktur und Oberflächeneigenschaften erlaubt die Reduktion von gasförmigem Sauerstoff unter den drastischen Bedingungen der CAE. Bei der Sauerstoffreduktion reagiert an der Dreiphasengrenzfläche der gasförmige Sauerstoff mit Wasser aus dem flüssigen Elektrolyten am festen Silberkatalysatormaterial zu Hydroxidionen. Für die Erlangung eines genaueren Verständnisses der stattfindenden Prozesse und der beteiligten Reaktion ist es wichtig die Phasenverteilung der beteiligten Spezies in der Sauerstoffverzehrkatode anwendungsnah zu untersuchen.

4.1.2 Beschreibung und Neuheiten

Diese wissenschaftliche Publikation befasst sich daher mit der Konstruktion und Umsetzung eines Zelldesigns, mit dem die Elektrolytverteilung unter anwendungsnahen Bedingungen innerhalb der porösen SVK untersucht werden kann. Es werden die Betriebsbedingungen für die elektrochemische Halbzelle und alle wichtigen Faktoren erläutert, die bei der Konstruktion der Zelle und der Wahl der Materialien zu berücksichtigen sind. Unter anderem muss eine Beständigkeit des Zellmaterials gegenüber dem korrosiven Elektrolyten (30 Gew.% NaOH, bei 80-90 °C) gegeben sein.

Darüber hinaus muss auch sichergestellt sein, dass das Material im späteren Röntgen- oder Neutronenstrahl keine Schädigung erleidet und generell geeignet ist. Für Röntgenstrahlung kann dies mit dem Polymer Polyetheretherketon erreicht werden. Neutronenstrahlung erfordert jedoch ein weiteres besonderes Auswahlkriterium. So darf das verwendete Material keine strahlabschwächenden Elemente wie Wasserstoff enthalten. Kunststoffe wie PTFE und PCTFE (bessere mechanische Verarbeitbarkeit) sind daher die beste Wahl. Aber nicht nur die materiellen Auswahlkriterien spielen für das Zelldesign eine wichtige Rolle. Auch die Anordnung aller Komponenten in der Zelle ist zu berücksichtigen, um eine unnötige Strahlabschattung zu vermeiden. Mit dem Hauptziel Röntgen- und Neutronenradiografie als bildgebende Verfahren während des Betriebes zu ermöglichen, wird jeder Aspekt, der das Zelldesign beeinflusst, erklärt. Mit der ersten Generation des vorgestellten Designs konnten die genannten Anforderungen bezüglich des Materials erfüllt werden. Weiterhin wurden Hauptkomponenten, wie die Referenzelektrode, ein Großteil des Elektrolyten, Gegenelektrode und weitere störende Bauteile außerhalb des in Strahlrichtung liegenden Bereiches platziert. Das Zelldesign der ersten Generation konnte erstmalig am Berliner Synchrotron BESSY II getestet werden. Diese ersten Versuche lieferten erfolgreiche Röntgenradiografieaufnahmen, womit bestätigt werden konnte, dass Material und Komponenten im Strahlbereich eine erfolgreiche Bildaufnahme erlauben. Jedoch konnte mit der ersten Generation nur eines der grundlegenden Kriterien für die operando Radiografie erfüllt werden. Denn erste elektrochemische Tests haben gezeigt, dass die Positionierung von Gegenelektrode und Elektrolytvolumen zu einem erhöhten Zellinnenwiderstand führten. Dies resultierte darin, dass die zu untersuchende SVK nur bei sehr geringen industriell nicht relevanten Stromdichten betrieben werden konnte. Als Konsequenz wurde eine zweite Generation angefertigt, bei der Gegenelektrode und Elektrolytvolumen neu platziert wurden. Die aufgetretenen Probleme konnten somit vermieden werden. Elektrochemische Tests bestätigten sowohl die Möglichkeit der Messung bis zu sehr hohen Stromdichten, als auch einen stabilen kontinuierlichen Betrieb über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Anschließend konnte mit Tests in der Labor Mikro-CT-Anlage des Helmholtz-Zentrum Berlin demonstriert werden, dass dieses Zelldesign alle Anforderungen an Material, Positionierung von Komponenten und den elektrochemischen Betrieb bei industriell relevanten Bedingungen erfüllt. Erste operando Versuche konnten zeigen, dass eine Detektion und Untersuchung der Elektrolytverteilung nun möglich ist. Darüber hinaus konnte auch das Phänomen der Elektrolyttropfenbildung auf der dem Gas

zugewandten Seite der SVK beobachtet werden. Das entworfene Zelldesign der zweiten Generation ermöglichte somit die erstmalige Betrachtung und Untersuchung einer SVK unter anwendungsnahen Betriebsbedingungen mittels Röntgenradiografie. Darüber hinaus ermöglichte die Berücksichtigung im Zelldesign auch erstmalig die analoge operando Untersuchung mit Neutronenstrahlung am BER II Reaktor. Das vorgestellte Zelldesign ist somit eine wichtige Basis für weitere Untersuchungen von SVK unter verschiedenen Betriebsbedingungen.

Wesentliche Erkenntnisse

- Zelldesign der ersten Generation ermöglicht die in-situ Untersuchung von SVK mit Röntgen- und Neutronenradiografie
- Zelldesign der zweiten Generation erweitert die Möglichkeit um den elektrochemischen Betrieb der SVK bei industriell relevanten Bedingungen für die operando Untersuchungen
- Erste neutronenradiografische operando Untersuchungen einer SVK wurden durchgeführt
- Erste röntgenradiografische operando Untersuchungen zeigen einen Elektrolytdurchtritt durch die Gasdiffusionselektrode auf die Gasseite der SVK

4.2 Operando Laboratory X-Ray Imaging of Silver-Based Gas Diffusion Electrodes during Oxygen Reduction Reaction in Highly Alkaline Media

4.2.1 Motivation

Sauerstoffverzehrkathoden wurden speziell für den Einsatz in der Chlor-Alkali-Elektrolyse entwickelt. Ihre Verwendung ermöglicht die Reduzierung des für die Elektrolyse benötigten Strombedarfes. Somit stellen sie auch eine Option dar den Ausstoß von Treibhausgasen zu reduzieren, der in Zusammenhang mit der industriellen Herstellung von Chlor steht. Die porösen SVK setzen sich aus Silber und dem hydrophoben Polymer PTFE zusammen und weisen eine besondere Struktur auf. Für ein Verständnis der Funktion der Gasdiffusionselektrode und der darin ablaufenden Prozesse ist es fundamental wichtig die Verteilung der unterschiedlichen funktionellen Phasen zu bestimmen. Die Untersuchung mit bildgebenden Verfahren stellt somit Grundlage für die Erlangung eines besseren Verständnisses dar und ist der Ausgangspunkt für weitere Verbesserungen oder gänzlich neue Entwicklungen. Ermöglicht werden diese Untersuchungen durch das Zelldesign, das bereits in Kapitel 4.1 vorgestellt wurde.

4.2.2 Beschreibung und Neuheiten

Um ein besseres Verständnis für die Funktion von Gasdiffusionselektroden, wie der Sauerstoffverzehrkathode, zu erlangen ist es notwendig die Verteilung der beteiligten Phasen in der porösen Elektrode während des Betriebes zu untersuchen. Der Inhalt der wissenschaftlichen Arbeit beschäftigt sich daher einerseits mit der ex-situ Untersuchung der SVK Struktur als Ausgangspunkt, als auch mit der Untersuchung der SVK im Betrieb mittels Röntgenradiografie. Durch ex-situ tomografische Untersuchungen an einer Labor Mikro-CT-Anlage und dem Synchrotron BESSY II, konnte ein erstes Grundverständnis der Struktur und Materialverteilung der SVK erlangt werden. Die Ergebnisse zeigen den strukturellen Aufbau der porösen Elektrode und des darin befindlichen Nickelnetzes. Weiterhin konnten diese Untersuchungen zeigen, dass sich in den Maschen des Nickelnetzes verhältnismäßig große Poren in der porösen Silberelektrode befinden. Jedoch limitiert die Auflösungsgrenze der Mikro-CT-Anlage eine genauere

Untersuchung kleinerer Porensysteme. Erst Synchrotrontomografien einer SVK ohne Nickelnetz ermöglichten eine bessere Auflösung und somit die Detektion von kleineren Poren. Die aus den Tomografieergebnissen rekonstruierten Daten ließen erstmalig die Visualisierung der Porenverteilung innerhalb einer SVK zu. So konnten eine Porengrößenverteilung und ein 3D-Modell der SVK Struktur erstellt werden. Des Weiteren wurde die SVK mittels FIB-SEM untersucht und ermöglichte so die Aufklärung der Struktur in Oberflächennähe mit sehr hoher örtlicher Auflösung und Bestimmung der Materialverteilung zwischen Silber und PTFE. Zusätzlich zur rein strukturellen Untersuchung wurden operando Untersuchungen zweier SVK mit unterschiedlicher Silber/PTFE Zusammensetzung durchgeführt. Für die röntgenradiografischen Experimente wurde das in Kapitel 4.1 vorgestellte Zelldesign der zweiten Generation verwendet und an einer Labor Mikro-CT-Anlage betrieben. Die Ergebnisse der radiografischen Untersuchungen bilden die kumulierte Elektrolytverteilung in Strahlrichtung ab. Da die Messanordnung nur die simultane Beobachtung der verschiedenen Phänomene (Tropfenbildung auf der dem Gas zugewandten Elektrodenseite und Flutung der SVK mit Elektrolyt) erlaubt, ist eine weitere Prozessierung zur näheren Analyse nötig. Die Analyse der Tropfenbildung, Ablösung und Neubildung ist essentiell und stellt die Grundlage für weitere Auswertungen der Elektrolytverteilung innerhalb der porösen Elektrode dar. In weiterführenden Auswertungen konnte dieser Effekt aus den erhaltenen Radiografiedaten subtrahiert werden. Dadurch wurde es erstmalig möglich die Elektrolytverteilung innerhalb der porösen Elektrode zu analysieren. Für die Analyse wurde ein Bereich ausgewählt, der möglichst wenig Artefakte der Subtraktion der Tropfenbildung zeigt. In der Publikation werden die beobachteten Prozesse detailliert erläutert und analysiert. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine hohe Stromdichte (hoher Belastungszustand entspricht hohem Reaktionsumsatz) zu einer erhöhten Elektrolytsättigung und -durchtritt führt. Dazu konnte eine Korrelation zwischen den großen Poren und der Tropfenbildung gezeigt werden. Es ist anzunehmen, dass bevorzugte Porenräume bestehen, die mit Elektrolyt gefüllt sind. Aber auch Porenräume mit vermehrt hydrophoben Teilen existieren, welche sicherstellen, dass genug gasförmiger Sauerstoff in die poröse Elektrode eindringen kann. So verhindert die Struktur eine vollständige Flutung der Porenräume und ermöglicht die Elektrolytverteilung über einen großen Bereich der Elektrodenstruktur.

Wesentliche Erkenntnisse

- Analyse der SVK Struktur durch ex-situ Untersuchungen bieten näheres Verständnis der Porengrößenverteilung und Silber-PTFE Verteilung
- Durchführung von operando Radiografien verschiedener SVK zur Analyse des Elektrolytdurchtritts
- Belastungszustand der SVK beeinflusst direkt den Elektrolytdurchtritt
- Modifikation der SVK Zusammensetzung führt zu veränderter Elektrolytverteilung

4.3 Improvement of oxygen-depolarized cathodes in highly alkaline media by electrospinning of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) barrier layers

4.3.1 Motivation

Der Einsatz von Sauerstoffverzehrkathoden in der Chlor-Alkali-Elektrolyse ermöglicht signifikante Energieeinsparungen bei der industriellen Produktion von Chlor. Jedoch besteht noch die Notwendigkeit, den für die Produktion benötigten Energiebedarf weiter zu reduzieren. Eine Option dafür ist die weitere Optimierung der Elektrodenstruktur. Für eine Verbesserung ist es jedoch nötig, die in der Elektrode ablaufenden Prozesse zu verstehen. Dafür wurden bereits die Struktur und die Elektrolytverteilung während des Betriebes in Kapitel 4.2 untersucht. Ergänzende Arbeiten von Röhe et al. belegen durch Modellrechnungen, dass kurze Diffusionswege die Leistungsfähigkeit steigern können. Daher ist es anzunehmen, dass veränderte Benetzungseigenschaften der Schlüssel zu einer verbesserten Leistungsfähigkeit von SVK sind. In dieser Arbeit wird mittels Elektrosprinverfahren eine Möglichkeit aufgezeigt, die Elektrode für die Sauerstoffreduktion zu optimieren, indem die hydrophoben Eigenschaften punktuell verändert werden.

4.3.2 Beschreibung und Neuheiten

Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit von SVK kann, auf Basis der Arbeiten und Ergebnisse von Röhe et al., durch die Veränderung der Lage der Elektrolytgrenzfläche innerhalb der porösen Elektrode erreicht werden. Eine Verschiebung der Grenzfläche in Richtung des Elektrolyts führt theoretisch zu kürzeren Diffusionswegen und ermöglicht so den Betrieb bei höheren Stromdichten und gleichbleibenden Überpotentialen. Eine veränderte Elektrolytgrenzfläche kann auf vielfältige Weise erreicht werden. So kann die gesamte Zusammensetzung der porösen Elektrode variiert, die Elektrode mit einer variierenden Zusammensetzung präpariert oder punktuell eine Art Elektrolyt beeinflussende Schicht eingebracht werden. Auf Grundlage der Ergebnisse von Röhe et al. wurde die Idee verfolgt die Elektrolytgrenzfläche in der Elektrode näher an die flüssige Elektrolytphase zu verschieben und somit die Diffusionswege für reagierende Spezies zu verkürzen.

Um dies zu erreichen wurde, das Elektrosponverfahren als Methode gewählt, da hiermit hydrophobes Polymermaterial sehr zuverlässig und variabel während des Elektrodenherstellungsprozesses in die Elektrodenstruktur eingebracht werden kann. Der Präparationsprozess wird beschrieben und in verschiedenen Stadien der Präparation näher untersucht (Rasterelektronen-mikroskopie und Kontaktwinkelbestimmung). Zusätzlich wird die finale Elektrode mittels Porometrie untersucht und mit einer Referenzelektrode ohne elektrogenesponnene Schicht verglichen. Die Einbringung der Polymerschicht führte zu einer schmaleren Porengrößenverteilung mit geringfügig geringeren Durchmessern der Poren. Darüber hinaus wurde die Struktur mittels FIB-SEM untersucht, um die Sperrschicht in der Elektrodenstruktur zu lokalisieren. Der Einschnitt und Vergleich mit einer konventionellen SVK zeigte dabei, dass die Modifikation zu einem zusätzlichen Porenraum geführt hat. Elektrochemische Tests und der Vergleich zu einer konventionellen SVK zeigen, dass über den gesamten Stromdichtebereich geringere Überpotenziale für die Sauerstoffreduktion benötigt werden. Mehrere hergestellte Elektroden weisen dieses Verhalten auf und bestätigen die reproduzierbare Verbesserung der SVK durch die Modifikation mit der elektrogenesponnenen Schicht.

Wesentliche Erkenntnisse

- Innovativer Ansatz zur Modifikation von SVK mittels einer elektrogenesponnenen Schicht PVDF-Fasern
- Modifikation führt zu Veränderung der Porendurchmesser und -größenverteilung
- FIB-SEM Messungen zeigen ein zusätzliches Porensystem in der SVK
- Modifikation führt zu verbesserter elektrochemischen Leistungsfähigkeit über gesamten Stromdichtebereich

4.4 X- Ray- Computed Radiography and Tomography Study of Electrolyte Invasion and Distribution inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts for Redox Flow Batteries

4.4.1 Motivation

Der kontinuierliche Ausbau der Nutzung regenerativer Energieressourcen birgt ein zentrales Problem. Energie aus Windkraft und Solarenergie sind naturbedingt nur stark fluktuierend verfügbar. Folglich existieren Situationen, in denen Energie bereitsteht, die nicht vollständig genutzt werden kann und Situationen, in denen die benötigte Energie nicht bereitgestellt werden kann. Als Lösung dieser Bereitstellungsproblematik werden demnach Speichermöglichkeiten benötigt, die diese Fluktuation ausgleichen können. Zum einen gibt es dafür physikalische Speicherlösungen, als auch chemische Speichermöglichkeiten. Ein besonders vielversprechendes chemisches System stellen dabei Vanadium-Redox-Flow-Batterien dar. In dem System wird der energiespeichernde Elektrolyt für die Reaktion durch poröse Elektroden gepumpt. Die konventionell genutzten porösen Kohlenstoffelektroden erweisen sich meist als stark hydrophob und werden daher oftmals vor Einsatz behandelt, um die Leistungsfähigkeit des Systems zu verbessern. Dabei ist jedoch nicht hinreichend geklärt, wie genau die Behandlung Einfluss auf die Leistungsfähigkeit nimmt. Die Verbesserung kann durch zwei Faktoren hervorgerufen werden. Zum einen können veränderte katalytische Zentren die Redoxreaktion positiv beeinflussen, zum anderen könnte sich auch eine bessere Benetzung der porösen Elektrodenoberfläche positiv auf die Leistungsfähigkeit auswirken.

4.4.2 Beschreibung und Neuheiten

Diese wissenschaftliche Publikation widmet sich daher der Untersuchung der Benetzungseigenschaften von konventionell genutzten Elektrodenmaterialien und die daraus resultierende Elektrolytverteilung. Um diese Eigenschaften mit bildgebenden Verfahren wie der Röntgenradiografie zu untersuchen, wurde ein spezielles Zelldesign entwickelt. In der Publikation werden Auswahlkriterien für das Zelldesign und die Auswahl der Materialien erläutert, die für eine erfolgreiche Anwendung von radiografischen Verfahren notwendig sind.

Im Fokus der Untersuchungen steht die Evaluation des Benetzungsverhaltens der porösen Elektrodenmaterialien mit unterschiedlichen Elektrolyttypen. Als Ausgangspunkt wird zuerst das Benetzungsverhalten zweier verschiedener poröser Kohlenstoffvliesmaterialien ex-situ untersucht. Kontaktwinkelmessungen mit Wasser, Schwefelsäure und kommerziell verwendetem Vanadiumelektrolyten bestätigen den stark hydrophoben Charakter der porösen Vliesmaterialien. Eine Temperaturbehandlung der porösen Elektroden führte zu einer besseren Benetzbarkeit der Materialien mit jedem Elektrolyttypen. Jedoch müssen die behandelten Materialien anhand der Kontaktwinkelmessung trotzdem noch als stark hydrophob eingeordnet werden. Weiterführende in-situ Untersuchungen in der neu entworfenen Zelle sollen klären, wie stark das Verhalten unter anwendungsnahen Bedingungen von dem ex-situ Verhalten abweicht. Die radiografischen Aufnahmen dienen als Grundlage für die Berechnung des gefüllten Porenraumes in den porösen Elektroden. Die in-situ Untersuchungen bestätigen die hydrophoben Eigenschaften der unbehandelten Materialien für Wasser und Schwefelsäure als Elektrolyt. Die Temperaturbehandlung der porösen Elektroden führt bei den beiden Elektrolyten zu einem verbesserten Benetzungsverhalten und resultiert in fast vollständig gefüllten Porenräumen. Dies steht im starken Kontrast zu den ex-situ Untersuchungen. Ebenfalls überraschend ist, dass alle Materialien, ob unbehandelt oder temperaturbehandelt, mit dem kommerziellen Elektrolyten sehr gut benetzt werden können und sich ein sehr hoher Füllungsgrad nach kürzester Zeit einstellt. Obwohl sich unabhängig von der Vorbehandlung hohe Füllungsgrade einstellen, zeigen die Rekonstruktionen der tomografischen Aufnahmen, dass die Temperaturbehandlung zur teilweisen Flutung von Domänen führt, die unbehandelt nicht gefüllt werden konnten. Diese neuen Untersuchungen und Ergebnisse führen zu einem besseren Verständnis, wie Temperaturbehandlungen die Benetzungseigenschaften von porösen Kohlenstoff-elektroden beeinflussen. Damit konnte unter anderem erstmals gezeigt werden, dass die Elektroden trotz hydrophober Eigenschaften zu einem hohen Grad gefüllt werden können und die Temperaturbehandlung weitere Elektrodenoberfläche für die Reaktion benetzbar macht.

Wesentliche Erkenntnisse

- Neues entwickeltes VRFB-Zelldesign ermöglicht Untersuchung von porösen Kohlenstoffelektroden unter anwendungsnahen Bedingungen mit röntgenradiografischen Verfahren
- Untersuchungen von nicht und temperaturbehandelten Kohlenstoffvliesen zeigen deutlich verbesserte Benetzungsverhalten und höhere Füllungsgrade bei temperaturbehandelten Proben
- Bei Verwendung von kommerziellem Vanadiumelektrolyt ist der Flutungsgrad durch die Temperaturbehandlung nur minimal beeinflusst
- Eine Temperaturbehandlung der Kohlenstoffelektrode ermöglicht die teilweise Flutung von zuvor unbenetzbaren Domänen in der Struktur

4.5 On the stability of bismuth in modified carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: An in-operando X-ray computed tomography study

4.5.1 Motivation

Die für Vanadium-Redox-Flow-Batterien verwendeten Elektrodenmaterialien bestehen hauptsächlich aus porösen Kohlenstoffmaterialien. Um die Effizienz des Systems weiter zu verbessern, wurden bisher verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen. Eine mögliche Variante ist die Dekoration von Metall- oder Metalloxidpartikeln auf der negativen Elektrode, welche die dort stattfindenden Reaktionen katalysieren und die parasitäre Wasserstoffentwicklung unterbinden sollen. Mehrere verschiedene Metalle wurden für diesen Zweck vorgeschlagen und einige Publikationen zu diesen Untersuchungen postulieren eine positive Wirkung von Bismut. Jedoch bestehen berechtigte Zweifel hinsichtlich der Stabilität von Bismut unter den in der VRFB vorherrschenden Bedingungen (niedriger pH-Wert, elektrochemisches Potentialfenster). Daher ist es wichtig, die Verteilung von Bismut in der VRFB unter anwendungsnahen Bedingungen zu untersuchen.

4.5.2 Beschreibung und Neuheiten

Zur Untersuchung der Metall- und Elektrolytverteilung in porösen Kohlenstoffelektroden, wie sie in Vanadium-Redox-Flow-Batterien verwendet werden, ist die Röntgenradiografie eine sehr geeignete Methode. Sofern die Verteilung während des Betriebes untersucht werden soll, ist dafür eine spezielle Messumgebung notwendig. Diese muss gewährleisten, dass die Radiografie ermöglicht, nicht unnötig beeinträchtigt wird und die volle Funktionalität der VRFB gegeben ist. Ausgangspunkt für die Entwicklung einer solchen Messzelle ist die bisher vorgestellte Zelle aus Kapitel 4.4. Diese wissenschaftliche Publikation beschäftigt sich mit der Modifikation der bestehenden Zelle und den Erweiterungen, die notwendig waren um die Verteilung von Bismut in den porösen Elektroden untersuchen zu können. Die Weiterentwicklung der Zelle und die für den Betrieb notwendige Messumgebung werden beschrieben. Die Untersuchungen werden in zwei Aspekte aufgeteilt. Ein Teil befasst sich mit der ausschließlichen Testung und Auswertung des Einflusses von Bismut auf die

Leistungsfähigkeit der VRFB. Im zweiten Teil werden bildgebende Verfahren genutzt, um die Verteilung des Bismuts in der porösen Kohlenstoffelektrode zu untersuchen. Dafür wird die entworfene Zelle genutzt und während des Betriebes mit hoher zeitlicher Auflösung radiografisch untersucht. Für die Untersuchung besonderer und zeitlich stabiler Zustände werden zusätzlich tomografische Aufnahmen durchgeführt. Dies ermöglicht eine bessere örtliche Auflösung der Elektrolyt- und Metallverteilung in der porösen Elektrode. Dadurch konnte gezeigt werden, dass sich auf die Kohlenstoffelektrode aufgetragenes Bismutoxid sehr schnell bei stromlosen Kontakt mit dem Elektrolyten auflöst. Es konnte so die Vermutung bestätigt werden, dass Bismut unter den vorherrschenden Bedingungen nur unzureichend stabil ist. Während des elektrochemischen Ladens der Batterie konnte die Abscheidung des vorher aufgelösten Bismuts beobachtet werden. Das abgeschiedene Bismut verweilte stabil auf dem Elektrodenmaterial für den weiteren Lade- und Entladeprozess. Erst bei der Kombination aus niedrigem SOC und langer Verweilzeit löst sich das abgeschiedene Bismut wieder auf. Weiterführende Experimente untersuchten den Einfluss der Elektrolytpumpgeschwindigkeit auf das Verteilungsmuster des abgeschiedenen Bismuts. Mit erhöhter Pumpgeschwindigkeit dringt das Bismut während der Abscheidung weiter in die poröse Elektrodenstruktur ein. Dies ist besonders interessant, da somit aktiv die Verteilung von Katalysatormaterial beeinflusst werden kann. Sofern Bismut eine katalytische Aktivität aufweisen sollte, müsste diese unterschiedliche Verteilung einen erheblichen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Batterie nehmen. Die elektrochemischen Experimente zeigen jedoch, dass kaum eine Veränderung der Leistungsfähigkeit durch eingebrachtes Bismut erreicht werden konnte. Diese Ergebnisse bieten eine Grundlage für die Diskussion der postulierten katalytischen Aktivität und der dabei postulierten Verteilung von Bismut im Elektrodenmaterial. Es konnte gezeigt werden, dass das vorgestellte Zelldesign eine hervorragende Möglichkeit darstellt die Katalysatorverteilung in porösen Elektroden während des Betriebes zu untersuchen. Auch weitere Untersuchungen mit anderen katalytisch aktiven Materialien unter verschiedenen Betriebsbedingungen in Redox-Flow Batterien sind somit möglich. Diese Erkenntnisse bilden die Grundlage für das Verständnis von Stabilität und Funktion von Katalysatormaterialien in Redox-Flow Batterien. Auch eventuell daraus resultierende Restriktionen bezüglich des Betriebs von Redox-Flow Batterien können somit bestimmt werden.

Wesentliche Erkenntnisse

- Erweitertes VRFB-Zelldesign für die Tomografie einer voll funktionalen Redox-Flow-Batterie unter anwendungsnahen Betriebsbedingungen
- Untersuchung von mit Bismut modifizierten Kohlenstoffelektroden zeigen eine Auflösung des Bismuts bei Kontakt mit dem ungeladenen Vanadiumelektrolyt
- Während des Betriebs scheidet sich aufgelöstes Bismut wieder ab und ist während des weiteren Lade-Entladezyklus stabil
- Erneutes Auflösen von Bismut erst während OCP-Phasen
- Variation von Pumprate während Bismutabscheidung beeinflusst das Abscheidungsmuster
- Mangelnde Stabilität und fehlende elektrochemische Aktivitätssteigerung liefern Grundlage für Diskussion der katalytischen Aktivität von Bismut für die VRFB

5 Original Publikationen und Beiträge

Design of an In-Operando Cell for X-Ray and Neutron Imaging of Oxygen-Depolarized Cathodes in Chlor-Alkali Electrolysis

M. Gebhard^{1*}, M. C. Paulisch², A. Hilger², D. Franzen³, B. Ellendorff³, T. Turek³, I. Manke² und C. Roth¹

Journal: *Materials* **2019**, 12, 1275; DOI:10.3390/ma12081275
<https://doi.org/10.3390/ma12081275>

¹Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin, Deutschland

²Institut für Angewandte Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Deutschland

³Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal, Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

*Korrespondenzautor: Marcus Gebhard

AUTOR	BEITRAG ZUR PUBLIKATION
M. GEBHARD	Manuskriptanfertigung; Korrespondenzautorenschaft; Konzeption Zell- und Messaufbau sowie Experimente; Durchführung und Auswertung der elektrochemischen Experimente; Betreuung des Messaufbaus für die Radiografie; Zellentwicklung und Umsetzung; Koordination der Experimente
M.C. PAULISCH	Korrektur des Manuskripts; Betreuung der Radiografieanlage; Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie)
A. HILGER	Betreuung der Radiografieanlage, Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie); Beratung zur Zellentwicklung
D. FRANZEN	Elektrodenherstellung; Beratung Messaufbau
B. ELLENDORFF	Elektrodenherstellung
T. TUREK	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
I. MANKE	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
C. ROTH	Manuskriptanfertigung und Korrektur; Konzeption allgemein; Projektkoordination; Projektfinanzierung; wissenschaftliche Betreuung

Operando Laboratory X-Ray Imaging of Silver-Based Gas Diffusion Electrodes during Oxygen Reduction Reaction in Highly Alkaline Media

M. C. Paulisch^{1*}, **M. Gebhard**², D. Franzen³, A. Hilger¹, M. Osenberg⁴, N. Kardjilov¹, B. Ellendorff³, T. Turek³, C. Roth² und I. Manke¹

Journal: *Materials* **2019**, 12, 2686; DOI:10.3390/ma12172686
<https://www.doi.org/10.3390/ma12172686>

¹Institut für Angewandte Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Deutschland

²Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin, Deutschland

³Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal, Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

⁴Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 14109 Berlin, Deutschland

*Korrespondenzautor: Melanie C. Paulisch

AUTOR	BEITRAG ZUR PUBLIKATION
M.C. PAULISCH	Manuskriptanfertigung; Korrespondenzautorenschaft; Konzeption Versuchsablauf; Betreuung der Radiografieanlagen (X-ray); Auswertung der Radiografiedaten
M. GEBHARD	Betreuung Messaufbau für Radiografie; Durchführung und Auswertung der elektrochemischen Experimente; zugrunde liegende Zellentwicklung und Umsetzung; wissenschaftliche Diskussion (Auswahl, Planung und Auswertung elektrochemischer Anteil der operando Versuche)
D. FRANZEN	Betreuung des Messaufbaus für die Radiografie; Elektrodenherstellung,
A. HILGER	Betreuung der Radiografieanlagen; Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie)
M. OSENBERG	Betreuung der Radiografieanlagen; Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie)
N. KARDJILOV	Betreuung der Radiografieanlage (Neutronen); Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie)
B. ELLENDORFF	Elektrodenherstellung
T. TUREK	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
C. ROTH	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
I. MANKE	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein; wissenschaftliche Betreuung

Improvement of oxygen-depolarized cathodes in highly alkaline media by electrospinning of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) barrier layers

M. Gebhard^{1*}, T. Tichter², D. Franzen³, M. C. Paulisch⁴, K. Schutjajew⁵, T. Turek³, I. Manke⁴ und C. Roth¹

Journal: *ChemElectroChem* **2020**, 7, 830, DOI:10.1002/celec.201902115
<https://www.doi.org/10.1002/celec.201902115>

¹Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

²Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin, Deutschland

³Institut für Chemische und Elektrochemische Verfahrenstechnik, Technische Universität Clausthal, Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland

⁴Institut für Angewandte Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Deutschland

⁵Institut für Chemie, Universität Potsdam, Karl-Liebknecht-Str. 24–25, 14476 Potsdam, Deutschland

*Korrespondenzautor: Marcus Gebhard

AUTOR	BEITRAG ZUR PUBLIKATION
M. GEBHARD	Manuskriptanfertigung; Korrespondenzautorenschaft; Konzeption Sperrschicht und Umsetzung, Charakterisierung; Elektrodenherstellung mittels Elektrosprohverfahren; zugrunde liegende Zellentwicklung und Umsetzung für die Durchführung der Elektrochemie; Durchführung und Auswertung der elektrochemischen Experimente; Koordination der Experimente
T. TICHTER	Manuskriptanfertigung; Wissenschaftliche Diskussion
D. FRANZEN	Elektrodenherstellung, Probenanalyse (Porometrie)
M. C. PAULISCH	Probenanalyse und Auswertung (SEM, FIB-SEM)
K. SCHUTJAJEW	Probenanalyse (Kontaktwinkel)
T. TUREK	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
I. MANKE	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
C. ROTH	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Korrektur des Manuskripts; Konzeption Sperrschicht; wissenschaftliche Betreuung

X-Ray-Computed Radiography and Tomography Study of Electrolyte Invasion and Distribution inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts for Redox Flow Batteries

M. Gebhard¹, M. Schnucklake^{2*}, A. Hilger³, M. Röhe⁴, M. Osenberg^{3,5}, U. Krewer⁴, I. Manke³ und C. Roth¹

Journal: *Energy Technology* **2019**, 1901214, DOI: 10.1002/ente.201901214
<https://www.doi.org/10.1002/ente.201901214>

¹Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

²Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin, Deutschland

³Institut für Angewandte Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany;

⁴Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik, Technische Universität Braunschweig, Franz-Liszt-Str. 35, Braunschweig 38106, Deutschland

⁵Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 14109 Berlin, Deutschland

*Korrespondenzautor: Maïke Schnucklake

AUTOR	BEITRAG ZUR PUBLIKATION
M. GEBHARD	Manuskriptanfertigung; Konzeption Zell- und Messaufbau sowie Experimente; Betreuung Messaufbau für Radiografie; Zellentwicklung und Umsetzung; Koordination Experimente
M. SCHNUCKLAKE	Manuskriptanfertigung; Korrespondenzautorenschaft; Wissenschaftliche Diskussion (VRFB); Elektrodenpräparation
A. HILGER	Betreuung der Radiografieanlage; Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie); Beratung zur Zellentwicklung
M. RÖHE	Probenanalyse (Kontaktwinkelmessung)
M. OSENBERG	Betreuung der Radiografieanlage; Auswertung der Radiografiedaten
U. KREWER	Projektkoordination; Projektfinanzierung
I. MANKE	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein
C. ROTH	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Konzeption allgemein; Korrektur des Manuskripts; wissenschaftliche Betreuung

On the stability of bismuth in modified carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: An in-operando X-ray computed tomography study

M. Gebhard¹, T. Tichter², J. Schneider², J. Mayer², A. Hilger³, M. Osenberg³, M. Rahn³, I. Manke³ und C. Roth¹

Journal: *Journal of Power Sources* **2020**, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228695
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228695>

¹Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

²Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin, Deutschland

³Institut für Angewandte Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Deutschland

*Korrespondenzautor: Marcus Gebhard

AUTOR	BEITRAG ZUR PUBLIKATION
M. GEBHARD	Manuskriptanfertigung; Korrespondenzautorenschaft; Konzeption Zell- und Messaufbau sowie Experimente; Elektrodenherstellung; Durchführung elektrochemische Experimente Teststands (Labor); Durchführung elektrochemische Experimente und Betreuung des Messaufbaus für die Radiografie; Zell- und Teststandentwicklung sowie Umsetzung; Koordination der Experimente
T. TICHTER	Manuskriptanfertigung; Wissenschaftliche Diskussion; Interpretation der Daten (Elektrochemie)
J. SCHNEIDER	Konzeption allgemein; Wissenschaftliche Diskussion und Beratung (VRFB); Datenauswertung (Elektrochemie)
J. MAYER	Elektrodenherstellung; Durchführung elektrochemische Experimente Teststands (Labor); Datenauswertung (Elektrochemie)
A. HILGER	Betreuung der Radiografieanlage; Auswertung der Radiografiedaten; Wissenschaftliche Diskussion und Betreuung (Radiografie)
M. OSENBERG	Betreuung der Radiografieanlage; Auswertung der Radiografiedaten
M. RAHN	Betreuung der Radiografieanlage; Auswertung der Radiografiedaten
I. MANKE	Projektfinanzierung; Projektkoordination
C. ROTH	Projektkoordination; Projektfinanzierung; Korrektur des Manuskripts, wissenschaftliche Betreuung

6 Zusammenfassung und Ausblick

Radiografische Verfahren wurden in den vergangenen Jahren vermehrt für die Untersuchung von elektrochemischen Systemen, wie der Brennstoffzelle und Batterien eingesetzt. Ihnen wird eine hohe Bedeutung beigemessen, weil es mit ihnen möglich ist, die dreidimensionale Struktur und Zusammensetzung poröser Elektroden zerstörungsfrei zu untersuchen und das System während des Betriebs zu analysieren. Damit erlauben sie einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen der Struktur sowie der Zusammensetzung poröser Elektroden und deren elektrochemischer Leistung zu erhalten. Darüber hinaus ermöglichen die radiografischen Verfahren ablaufende Prozesse bildlich darzustellen. Das Ziel dieser Arbeit war es, radiografische Verfahren für die Untersuchung bisher wenig betrachteter poröser Elektroden zu nutzen und diese während des Betriebs hinsichtlich der Phasenverteilung und stattfindender Prozesse zu untersuchen. Als zwei sehr unterschiedliche, aber industriell relevante Verfahren, welche poröse Elektroden benutzen, sollten jeweils die Sauerstoffverzehrkathoden der Chlor-Alkali-Elektrolyse und die Kohlenstoffelektroden der Vanadium-Redox-Flow-Batterie untersucht werden.

Für die beiden Verfahren mussten zunächst die nötigen Messumgebungen geschaffen werden, mit denen die Radiografie unter den jeweiligen anwendungsnahen Bedingungen durchgeführt werden konnte. Die im Rahmen dieser Arbeit ausgearbeiteten Zelldesigns berücksichtigen die wichtigsten Faktoren, welche für eine erfolgreiche Radiografie der SVK und der VRFB-Elektroden eingehalten werden müssen. In der Beschreibung wird auf Aspekte, wie die Materialbeständigkeit gegenüber den korrosiven Medien sowie die korrekte Positionierung von Zellkomponenten für die Radiografie und die elektrochemische Funktion der Zelle eingegangen.

Mit dem für die Untersuchung der SVK entwickelten Zelldesign war es erstmals möglich die metallische Gasdiffusionselektrode radiografisch zu untersuchen. Durch die Verwendung einer Labor Micro-CT-Anlage konnten so Prozesse wie der Elektrolyttransport durch die SVK erstmals abgebildet werden. Eine detaillierte Analyse, der bei den operando-Versuchen erhaltenen Radiogramme, erlaubte die Auswertung der Elektrolytverteilung in der porösen SVK und führte zu der Erkenntnis, dass die Sättigung der SVK mit Elektrolyt stark von dem Belastungszustand abhängig ist. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die veränderte Zusammensetzung einer modifizierten SVK-Variante zu einer Beeinflussung der Elektrolytverteilung führt. Weiterführende

radiografische Experimente mit Synchrotron- und Neutronenstrahlung ermöglichten die Aufnahme von Radiogrammen mit höherer Auflösung und einem verbesserten Kontrast für den verwendeten Elektrolyten. Damit konnte gezeigt werden, dass die Radiografie, trotz der problematischen Zusammensetzung der SVK und der anspruchsvollen Betriebsbedingungen der CAE, zur Charakterisierung der an der SVK ablaufenden Prozesse genutzt werden kann. Radiografische Verfahren können somit dazu beitragen, ein grundlegendes Verständnis für die Funktion einer derart komplexen Gasdiffusionselektrode zu erlangen. Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Phasenverteilung in der SVK wurden modifizierte SVK hergestellt, um als Modellsystem für eine veränderte Elektrolytverteilung zu dienen. In dieser Arbeit wurde dafür das Elektrospleinverfahren genutzt und damit eine hydrophobe Schicht gezielt in die SVK Struktur integriert. Diese diente als Elektrolytbarriere, um den Elektrolyt am Eindringen zu hindern. Die modifizierten SVK konnten in elektrochemischen Tests hervorragende Ergebnisse liefern und stellen eine skalierbare und vielversprechende Option dar, den hohen Strombedarf der CAE weiter zu senken.

Neben dem Zelldesign für die SVK Untersuchung wurde auch ein voll funktionsfähiges Zelldesign für die Radiografie und Tomografie der VRFB entwickelt. Die ersten röntgenradiografischen Experimente wurden durchgeführt, um den Einfluss einer thermischen Modifikation der Kohlenstoffelektrode auf die Benetzung und Flutung mit verschiedenen Elektrolyten zu evaluieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei der Verwendung des kommerziellen VRFB-Elektrolyten die Flutung des Porenraumes nur minimal von der Modifikation beeinträchtigt wird. Jedoch scheint die benetzte Oberfläche höher zu sein und stellt somit einen möglichen Grund dar, warum die Modifikation zu einer verbesserten Leistung führt. Weiterführende operando-Untersuchungen einer mit Katalysator modifizierten Kohlenstoffelektrode konnten erstmals zeigen, dass der Katalysator (Bismut) während des Betriebes nicht stabil ist und Auflösungs- sowie Abscheidungsprozessen unterliegt. Es konnte somit gezeigt werden, dass die Radiografie eine geeignete und wichtige Methode zur Untersuchung von VRFB-Systemen ist, mit der sich die Einflüsse von Modifikationen auf die VRFB untersuchen lassen. So kann diese Methode einen wichtigen Beitrag leisten, die Vorgänge und ablaufenden Prozesse besser zu verstehen und bildlich darzustellen.

Die in dieser Arbeit entworfenen Zelldesigns und die damit durchgeführten Untersuchungen sind erste Schritte auf dem Weg zu einer besseren Beschreibung der an porösen Elektroden ablaufenden Prozesse und der sich ausbildenden Elektrolytverteilung. Für ein näheres Verständnis und eine detailliertere Beschreibung

müssen jedoch die Einflüsse der einzelnen Betriebsbedingungen vertieft untersucht werden. Die Variation einzelner Parameter könnte somit Rückschlüsse zulassen inwiefern die Betriebsparameter, wie die Temperatur des Elektrolyten in der CAE, die Elektrolytverteilung innerhalb der SVK beeinflusst. Aber auch Weiterentwicklungen der Zelldesigns können die Bildgebung und Anwendung der radiografischen Verfahren weiter verbessern. So ist es vorstellbar, dass eine Betrachtung und Radiografie senkrecht zur SVK ermöglicht werden kann, indem die Probe selbst und das Zelldesign stark verändert werden. Wenn dabei sichergestellt werden kann, dass die Funktionalität der Messzelle erhalten bleibt, wäre es somit möglich die Eindringtiefe des Elektrolyten und den Elektrolyttransport direkt abzubilden. Die Betrachtung wird dabei deutlich erleichtert, weil die verschiedenen Phasen räumlich getrennt sind und nicht als Summenfunktion in der Projektion dargestellt werden. Aber auch weitere Modifikationen der porösen Elektroden wie der SVK müssen hergestellt und untersucht werden. Durch die gezielte Veränderung der Struktur oder spezifischer Eigenschaften, wie der Hydrophobizität der SVK, kann der Einfluss der Modifikation auf die Elektrolytverteilung und Leistung untersucht werden. So lassen sich Ursache-Wirkungsbeziehungen bestimmen und die gewonnenen Erkenntnisse für eine weitere Optimierung der Elektroden nutzen.

Speziell für die Untersuchung der VRFB konnte gezeigt werden, dass die Radiografie eine hilfreiche und wertvolle Methode darstellt. Mit ihr können prinzipiell wichtige Prozesse, wie Gasentwicklung aus Nebenreaktionen oder Degradationen der Elektrodenstruktur, erfasst werden. Mit einer Veränderung des Zelldesigns wäre es sogar möglich einzelne Aspekte, wie die Gasentwicklung deutlicher zu lokalisieren und abzubilden. Weiterführend würde die Verwendung von Synchrotronstrahlung zur Untersuchung es erlauben, die Prozesse mit einer höheren Bildrate und Auflösung detaillierter zu analysieren. Damit wäre es möglich die vielen zur Katalyse eingesetzten Elemente auf ihre Stabilität zu untersuchen, besonders, wenn sie kleinere Partikelgrößen aufweisen als die in dieser Arbeit gezeigten Bismutpartikel. Diese weiterführenden Untersuchungen helfen dabei einen optimierten und stabilen Betrieb der VRFB zu gewährleisten, damit höchste Effizienzen erreicht werden können.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Paul J. Crutzen, Eugene F. Stoermer, "IGBP Global Change Newsletter. Nr. 41. The "Anthropocene"", <http://www.igbp.net/download/18.316f18321323470177580001401/1376383088452/NL41.pdf>, 10. August 2020.
- [2] W. Steffen, P. J. Crutzen, J. R. McNeill, *AMBIO: A Journal of the Human Environment* **2007**, 36, 614, DOI:10.1579/0044-7447(2007)36[614:taahno]2.0.co;2.
- [3] P. J. Crutzen, *Nature* **2002**, 415, 23, DOI:10.1038/415023a.
- [4] C. N. Waters (Ed.) *Geological Society special publication, Vol. 395*, Geological Society Publ. House, London, **2014**.
- [5] R.K. Pachauri, L.A. Meyer, "Climate Change 2014. Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change", https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/IPCC-AR5_SYR_barrierefrei.pdf,
- [6] J. A. Church, N. J. White, *Geophysical Research Letters* **2006**, 33, L01602, DOI:10.1029/2005GL024826.
- [7] J. A. Church, N. J. White, L. F. Konikow, C. M. Domingues, J. G. Cogley, E. Rignot, J. M. Gregory, M. R. van den Broeke, A. J. Monaghan, I. Velicogna, *Geophysical Research Letters* **2011**, 38, L18601, DOI:10.1029/2011GL048794.
- [8] P. D. Noerdlinger, K. R. Brower, *Geophysical Journal International* **2007**, 170, 145, DOI:10.1111/j.1365-246X.2007.03472.x.
- [9] D. P. Schneider, E. J. Steig, T. D. van Ommen, D. A. Dixon, P. A. Mayewski, J. M. Jones, C. M. Bitz, *Geophysical Research Letters* **2006**, 33, 145, DOI:10.1029/2006GL027057.
- [10] S. Hassol, *Impacts of a warming Arctic. ACIA : Arctic climate impact assessment*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [11] G. Ceballos, P. R. Ehrlich, R. Dirzo, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2017**, 114, E6089-E6096, DOI:10.1073/pnas.1704949114.
- [12] D. P.G. Bond, S. E. Grasby, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **2017**, 478, 3, DOI:10.1016/j.palaeo.2016.11.005.
- [13] "Atmosphärische Treibhausgas-Konzentrationen", <https://www.umweltbundesamt.de/daten/klima/atmosphaerische-treibhausgas-konzentrationen>, 18. August 2020.
- [14] G. Hartfield, J. Blunden, D. S. Arndt, *Bulletin of the American Meteorological Society* **2018**, 99, Si-S310, DOI:10.1175/2018BAMSStateoftheClimate.1.
- [15] A. Breitkopf, "BP Statistical Review of World Energy 2020", <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/42454/umfrage/weltweiter-primaerenergieverbrauch-nach-brennstoffen-in-oelaequivalent/>, 10. August 2020.
- [16] Statista Research Department, "Weltweiter CO2-Ausstoß in den Jahren 1960 bis 2018", <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/37187/umfrage/der-weltweite-co2-ausstoss-seit-1751/>, 17. August 2020.

-
- [17] A. Breitkopf, "Prognose zu den energiebedingten Kohlendioxid-Emissionen weltweit in den Jahren 2018 bis 2050. International Energy Outlook 2018", <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/28937/umfrage/prognose-zur-kohlendioxid-emission-weltweit-bis-2030/>, 10. August 2020.
- [18] Steven Sinding, "Wachstum der Weltbevölkerung", <https://www.berlin-institut.org/online-handbuchdemografie/bevoelkerungsdynamik/wachstum-der-weltbevoelkerung.html>, 12. August 2020.
- [19] "Global Energy Statistik Jahrbuch 2020", <https://energiestatistik.enerdata.net/gesamtenergie/welt-verbrauch-statistik.html>, 11. August 2020.
- [20] "Abkommen von Paris", <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Artikel/Industrie/klimaschutz-abkommen-von-paris.html>, 12. August 2020.
- [21] "The Paris Agreement", <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>, 12. August 2020.
- [22] R. Heinberg, D. Fridley in *Our Renewable Future* (Eds.: R. Heinberg, D. Fridley), Island Press/Center for Resource Economics, Washington, DC, **2016**, pp. 1–12.
- [23] A. Grübler, *Technology and global change*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [24] "Statistical Review of World Energy", <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, 9. August 2020.
- [25] H. A. PHILLIPS, *Nature* **1882**, 27, 127, DOI:10.1038/027127c0.
- [26] "What is the Kyoto Protocol?", https://unfccc.int/kyoto_protocol, 10. August 2020.
- [27] L. Aditya, T.M.I. Mahlia, B. Rismanchi, H. M. Ng, M. H. Hasan, H.S.C. Metselaar, O. Muraza, H. B. Aditya, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 73, 1352, DOI:10.1016/j.rser.2017.02.034.
- [28] E. Cuce, P. M. Cuce, C. J. Wood, S. B. Riffat, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 34, 273, DOI:10.1016/j.rser.2014.03.017.
- [29] S. Schiavoni, F. D'Alessandro, F. Bianchi, F. Asdrubali, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2016**, 62, 988, DOI:10.1016/j.rser.2016.05.045.
- [30] M. Fishedick, J. Marzinkowski, P. Winzer, M. Weigel, *Journal of Cleaner Production* **2014**, 84, 563, DOI:10.1016/j.jclepro.2014.05.063.
- [31] A. Bhaskar, M. Assadi, H. Nikpey Somehsaraei, *Energies* **2020**, 13, 758, DOI:10.3390/en13030758.
- [32] "Unterwegs in eine Zukunft ohne CO2", <https://www.thyssenkrupp-steel.com/de/unternehmen/nachhaltigkeit/klimastrategie/>, 12. August 2020.
- [33] I. A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, *ChemSusChem* **2014**, 7, 1579, DOI:10.1002/cssc.201300898.
- [34] C. J. Ferron, P. Henry, *Canadian Metallurgical Quarterly* **2015**, 54, 388, DOI:10.1179/1879139515Y.0000000023.
- [35] Z. A. Manan, W. N. R. Mohd Nawi, S. R. Wan Alwi, J. J. Klemeš, *Journal of Cleaner Production* **2017**, 167, 1, DOI:10.1016/j.jclepro.2017.08.138.

- [36] "Chlor-Alkali-Elektrolyse an Stromangebot anpassen", <https://eneff-industrie.info/textbeitraege/2018/chlor-alkali-elektrolyse-an-stromangebot-anpassen>, 9. August 2020.
- [37] "Neues Verfahren senkt Energieverbrauch bei Chlor-Produktion um 30 %", <https://www.process.vogel.de/neues-verfahren-senkt-energieverbrauch-bei-chlor-produktion-um-30--a-408117/>, 10. August 2020.
- [38] "Erneuerbare Energien in Zahlen", <https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen>, 17. August 2020.
- [39] "Pumpspeicher integrieren die Erneuerbaren ins Netz", <https://www.dena.de/themen-projekte/energiesysteme/flexibilitaet-und-speicher/pumpspeicher/>, 10. August 2020.
- [40] J. Chi, H. Yu, *Chinese Journal of Catalysis* **2018**, 39, 390, DOI:10.1016/S1872-2067(17)62949-8.
- [41] O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson, S. Few, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 30470, DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.10.045.
- [42] A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, *Proceedings of the IEEE* **2012**, 100, 410, DOI:10.1109/JPROC.2011.2156750.
- [43] A. Buttler, H. Spliethoff, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 82, 2440, DOI:10.1016/j.rser.2017.09.003.
- [44] M. Bailera, P. Lisbona, L. M. Romeo, S. Espatolero, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 69, 292, DOI:10.1016/j.rser.2016.11.130.
- [45] M. Götz, J. Lefebvre, F. Mörs, A. McDaniel Koch, F. Graf, S. Bajohr, R. Reimert, T. Kolb, *Renewable Energy* **2016**, 85, 1371, DOI:10.1016/j.renene.2015.07.066.
- [46] A. Varone, M. Ferrari, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 45, 207, DOI:10.1016/j.rser.2015.01.049.
- [47] Y. Yang, S. Bremner, C. Menictas, M. Kay, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 91, 109, DOI:10.1016/j.rser.2018.03.047.
- [48] M. Koller, T. Borsche, A. Ulbig, G. Andersson, *Electric Power Systems Research* **2015**, 120, 128, DOI:10.1016/j.epsr.2014.06.023.
- [49] G. Wang, G. Konstantinou, C. D. Townsend, J. Pou, S. Vazquez, G. D. Demetriades, V. G. Agelidis, *IEEE Transactions on Sustainable Energy* **2016**, 7, 1778, DOI:10.1109/TSTE.2016.2586941.
- [50] M. T. Lawder, B. Suthar, P. W. C. Northrop, S. De, C. M. Hoff, O. Leitermann, M. L. Crow, S. Santhanagopalan, V. R. Subramanian, *Proceedings of the IEEE* **2014**, 102, 1014, DOI:10.1109/JPROC.2014.2317451.
- [51] A. Poullikkas, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, 27, 778, DOI:10.1016/j.rser.2013.07.017.
- [52] "Strategischer Partner von Vanadis Power liefert die größte Batterie der Welt", <http://www.bves.de/strategischer-partner-von-vanadis-power-liefert-die-groesste-batterie-der-welt/>, 9. August 2020.

-
- [53] "Sumitomo Electric 60 Megawatt Hour Vanadium Redox Battery for Hokkaido", <https://www.vanadiumcorp.com/news/industry/sumitomo-electric-60-megawatt-hour-vanadium-redox-battery-for-hokkaido/>, 10. August 2020.
- [54] Reinhold Buttgerit, *Spektrum* **1994**, 8, 108.
- [55] Peter Schmittinger, Thomas Florkiewicz, L. Calvert Curlin, Benno Lüke, Robert Scannell, Thomas Navin, Erich Zelfel, Rüdiger Bartsch (Eds.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**.
- [56] "2018 Elements of the Business of Chemistry", <https://www.americanchemistry.com/2018-Elements-of-the-Business-of-Chemistry.pdf>, 11. August 2020.
- [57] "Chlorine and Caustic Soda Applications 2018", <https://www.chlorineindustryreview.com/manufacturing-applications/>, 10. August 2020.
- [58] "The European Chlor-Alkali industry: an electricity intensive sector exposed to carbon leakage", https://www.eurochlor.org/wp-content/uploads/2019/04/3-2-the_european_chlor-alkali_industry_-_an_electricity_intensive_sector_exposed_to_carbon_leakage.pdf, 11. August 2020.
- [59] R. Ferrara, B. E. Maserti, H. Edner, P. Ragnarson, S. Svanberg, E. Wallinder, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **1992**, 26, 1253, DOI:10.1016/0960-1686(92)90386-Y.
- [60] J. Crook, A. Mousavi, *Environmental Forensics* **2016**, 17, 211, DOI:10.1080/15275922.2016.1177755.
- [61] Y. Bolaños-Álvarez, C. M. Alonso-Hernández, R. Morabito, M. Díaz-Asencio, V. Pinto, M. Gómez-Batista, *Chemosphere* **2016**, 152, 376, DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.03.025.
- [62] A. D. Kopec, K. A. Kidd, N. S. Fisher, M. Bowen, C. Francis, K. Payne, R. A. Bodaly, *The Science of the total environment* **2019**, 649, 770, DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.08.203.
- [63] S. Lakshmanan, T. Murugesan, *Clean Technologies and Environmental Policy* **2014**, 16, 225, DOI:10.1007/s10098-013-0630-6.
- [64] T. F. O'Brien, T. V. Bommaraju, F. Hine, *Handbook of Chlor-Alkali Technology*, Springer US, Boston (MA), U.S.A., **2005**.
- [65] R. Stringer, P. Johnston, *Chlorine and the Environment*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2010**.
- [66] P. Millet, *Chlor-alkali technology: fundamentals, processes and materials for diaphragms and membranes*, Woodhead Publishing, Cambridge, U.S.A., **2013**.
- [67] M. Grotheer, R. Alkire, R. Varjian, *The Electrochemical Society Interface* **2006**, 15, 52–54.
- [68] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Eds.) *Winnacker-Küchler: Chemische Technik. Prozesse und Produkte*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004-2006**.
- [69] "Recent trends in the OECD: energy and CO2 Emissions", https://www.iea.org/media/statistics/Recent_Trends_in_the_, 28. Februar 2017.

- [70] V. M. Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik. Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung : Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*, Weinheim, **2003**.
- [71] D. Bergner, *Journal of Applied Electrochemistry* **1982**, 12, 631, DOI:10.1007/BF00617483.
- [72] "Manufacturing Technology", <https://www.chlorineindustryreview.com/sustainability/>, 8. August 2020.
- [73] D. Brown, M. Mahmood, A. Turner, S. Hall, P. Fogarty, *International Journal of Hydrogen Energy* **1982**, 7, 405, DOI:10.1016/0360-3199(82)90051-9.
- [74] M. Gong, D.-Y. Wang, C.-C. Chen, B.-J. Hwang, H. Dai, *Nano Research* **2016**, 9, 28, DOI:10.1007/s12274-015-0965-x.
- [75] H. Weikang, C. Xuejun, W. Fupeng, Z. Yunshi, *International Journal of Hydrogen Energy* **1997**, 22, 441, DOI:10.1016/S0360-3199(96)00086-9.
- [76] N. Yoshida, T. Morimoto, *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1733, DOI:10.1016/0013-4686(94)85158-1.
- [77] N. Yoshida, M. Yoshitake, E. Endoh, T. Morimoto, *International Journal of Hydrogen Energy* **1989**, 14, 137, DOI:10.1016/0360-3199(89)90003-7.
- [78] J. Jörissen, T. Turek, R. Weber, *Chemie in unserer Zeit* **2011**, 45, 172, DOI:10.1002/ciuz.201100545.
- [79] J. Kintrup, M. Millaruelo, V. Trieu, A. Bulan, E. S. Mojica, *The Electrochemical Society Interface* **2017**, 26, 73, DOI:10.1149/2.F07172if.
- [80] Y. Kiros, M. Pirjamali, M. Bursell, *Electrochimica Acta* **2006**, 51, 3346, DOI:10.1016/j.electacta.2005.10.024.
- [81] Y. Kiros, M. Bursell, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, 444.
- [82] T. Ashida, S. Wakita, M. Tanaka, Y. Nishiki, T. Shimamune, *Denki Kagaku* **1961**, 65, 1026, DOI:10.5796/kogyobutsurikagaku.65.1026.
- [83] E. Yeager, P. Bindra, *Chemie Ingenieur Technik* **1980**, 52, 384, DOI:10.1002/cite.330520504.
- [84] Mahammadzadeh, M., Biebeler, H. und Bardt, H. (Ed.) *Klimaschutz und Anpassung an die Klimafolgen. CO₂-Reduktion bei der Herstellung chemischer Grundstoffe – Einsatz von Sauerstoffverzehrkathoden bei der Chlorherstellung*, IW Medien, Köln, **2009**.
- [85] S. Pinnow, *Modellierung von Sauerstoffverzehr-Kathoden für die Chloralkali-Elektrolyse*, Universitätsbibliothek Clausthal, Clausthal-Zellerfeld, **2013**.
- [86] J. Jung, S. Postels, A. Bardow, *Journal of Cleaner Production* **2014**, 80, 46, DOI:10.1016/j.jclepro.2014.05.086.
- [87] I. Garcia-Herrero, M. Margallo, R. Onandía, R. Aldaco, A. Irabien, *The Science of the total environment* **2017**, 580, 147, DOI:10.1016/j.scitotenv.2016.10.202.
- [88] I. Garcia-Herrero, M. Margallo, R. Onandía, R. Aldaco, A. Irabien, *Sustainable Production and Consumption* **2017**, 12, 44, DOI:10.1016/j.spc.2017.05.001.
- [89] C. A. Butler Jr., US2681884A, **1950**.
- [90] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, 38, 1177, DOI:10.1007/s10800-008-9556-9.

-
- [91] D. Tromans, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 805, DOI:10.1021/ie990577t.
- [92] M. Chatenet, M. Aurousseau, R. Durand, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 3083, DOI:10.1021/ie000044g.
- [93] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 56, 9, DOI:10.1016/j.apcatb.2004.06.021.
- [94] N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, 1, 105, DOI:10.1002/1615-6854(200107)1:2<105::AID-FUCE105>3.0.CO;2-9.
- [95] Z. Qi, A. Kaufman, *Journal of Power Sources* **2003**, 113, 37, DOI:10.1016/S0378-7753(02)00477-9.
- [96] C. Zhang, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, *Frontiers in Energy* **2017**, 11, 268, DOI:10.1007/s11708-017-0466-6.
- [97] J. Wu, H. Yang, *Accounts of chemical research* **2013**, 46, 1848, DOI:10.1021/ar300359w.
- [98] C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catalysis* **2012**, 2, 891, DOI:10.1021/cs3000792.
- [99] A. Köppen, M. J. Huter, M. Koj, U. Kunz, T. Turek, *Chemie Ingenieur Technik* **2014**, 86, 1448, DOI:10.1002/cite.201450439.
- [100] A. Köppen, *Kohlenstoffbasierte Sauerstoffverzehrkathoden für die Chlor-Alkali-Elektrolyse*, Verlag Dr. Hut, München, **2017**.
- [101] M. Chatenet, L. Genies-Bultel, M. Aurousseau, R. Durand, F. Andolfatto, *Journal of Applied Electrochemistry* **2002**, 32, 1131, DOI:10.1023/A:1021231503922.
- [102] N. Furuya, H. Aikawa, *Electrochimica Acta* **2000**, 4251.
- [103] I. Moussallem, S. Pinnow, N. Wagner, T. Turek, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2012**, 52, 125, DOI:10.1016/j.cep.2011.11.003.
- [104] D. Franzen, B. Ellendorff, M. C. Paulisch, A. Hilger, M. Osenberg, I. Manke, T. Turek, *Journal of Applied Electrochemistry* **2019**, 49, 705, DOI:10.1007/s10800-019-01311-4.
- [105] M. Neumann, M. Osenberg, A. Hilger, D. Franzen, T. Turek, I. Manke, V. Schmidt, *Computational Materials Science* **2019**, 156, 325, DOI:10.1016/j.commatsci.2018.09.033.
- [106] P. Frania, *Dissertation*, Technische Universität Dortmund; Verlag Dr. Hut.
- [107] J. Balej, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1996**, 61, 1549, DOI:10.1135/cccc19961549.
- [108] J. Olsson, Å. Jernqvist, G. Aly, *International Journal of Thermophysics* **1997**, 18, 779, DOI:10.1007/BF02575133.
- [109] S. Kandaswamy, A. Sorrentino, S. Borate, L. A. Živković, M. Petkovska, T. Vidaković-Koch, *Electrochimica Acta* **2019**, 320, 134517, DOI:10.1016/j.electacta.2019.07.028.
- [110] M. Röhe, A. Botz, D. Franzen, F. Kubannek, B. Ellendorff, D. Öhl, W. Schuhmann, T. Turek, U. Krewer, *ChemElectroChem* **2019**, 6, 5671, DOI:10.1002/celec.201901224.

- [111] M. Röhe, F. Kubannek, U. Krewer, *ChemSusChem* **2019**, 12, 2373, DOI:10.1002/cssc.201900312.
- [112] P. Kurzweil, O. Dietlmeier, *Elektrochemische Speicher. Superkondensatoren, Batterien, Elektrolyse-Wasserstoff, Rechtliche Grundlagen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2015**.
- [113] M. Sterner, I. Stadler, *Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [114] L. Benejam, S. Saura-Mas, M. Bardina, C. Solà, A. Munné, E. García-Berthou, *Ecology of Freshwater Fish* **2016**, 25, 295, DOI:10.1111/eff.12210.
- [115] M. O. Bello, S. A. Solarin, Y. Y. Yen, *Journal of environmental management* **2018**, 219, 218, DOI:10.1016/j.jenvman.2018.04.101.
- [116] A. Øystein, *Atlantic salmon ecology*, Blackwell Pub, Oxford, UK, Ames, Iowa, **2011**.
- [117] P. Ruetschi, *Journal of Power Sources* **1977**, 2, 3, DOI:10.1016/0378-7753(77)85003-9.
- [118] K. McGregor, *Journal of Power Sources* **1996**, 59, 31, DOI:10.1016/0378-7753(95)02298-8.
- [119] C. Menictas, *Advances in batteries for large- and medium-scale energy storage. Applications in power systems and electric vehicles*, Woodhead Publishing, Oxford, **2014**.
- [120] T. Li, J. Xu, C. Wang, W. Wu, D. Su, G. Wang, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 792, 797, DOI:10.1016/j.jallcom.2019.03.343.
- [121] D. Liu, Z. Li, X. Li, Z. Cheng, L. Yuan, Y. Huang, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2019**, 20, 3164, DOI:10.1002/cphc.201900595.
- [122] M. S. Syali, D. Kumar, K. Mishra, D. K. Kanchan, *Energy Storage Materials* **2020**, 31, 352, DOI:10.1016/j.ensm.2020.06.023.
- [123] Y.-X. Wang, B. Zhang, W. Lai, Y. Xu, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1602829, DOI:10.1002/aenm.201602829.
- [124] Y. Liang, W.-H. Lai, Z. Miao, S.-L. Chou, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, 14, DOI:10.1002/smll.201702514.
- [125] J. Schnell, F. Tietz, C. Singer, A. Hofer, N. Billot, G. Reinhart, *Energy & Environmental Science* **2019**, 12, 1818, DOI:10.1039/C8EE02692K.
- [126] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Nano Energy* **2017**, 33, 363, DOI:10.1016/j.nanoen.2017.01.028.
- [127] P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, X. Liu, *Frontiers in chemistry* **2019**, 7, 522, DOI:10.3389/fchem.2019.00522.
- [128] H. Zhang, H. Zhao, M. A. Khan, W. Zou, J. Xu, L. Zhang, J. Zhang, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 20564, DOI:10.1039/C8TA05336G.
- [129] Q. Zhang, K. Liu, F. Ding, X. Liu, *Nano Research* **2017**, 10, 4139, DOI:10.1007/s12274-017-1763-4.
- [130] X.-Q. Zhang, C.-Z. Zhao, J.-Q. Huang, Q. Zhang, *Engineering* **2018**, 4, 831, DOI:10.1016/j.eng.2018.10.008.

-
- [131] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *Journal of Power Sources* **2006**, 160, 716, DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.02.095.
- [132] P. Leung, X. Li, C. Ponce de León, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh, *RSC Advances* **2012**, 2, 10125, DOI:10.1039/c2ra21342g.
- [133] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 29, 325, DOI:10.1016/j.rser.2013.08.001.
- [134] Andreas Ahlswede, "Weltweite Preisentwicklung für Lithium-Ionen-Batterien von 2013 bis 2022", <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/534429/umfrage/weltweite-preise-fuer-lithium-ionen-akkus,8>, 8. August 2020.
- [135] Sandra Enkhardt, "48-Megawatt-Großspeicher von Eneco in Schleswig-Holstein geht ans Netz", <https://www.pv-magazine.de/2018/05/31/48-megawatt-grossspeicher-von-eneco-in-schleswig-holstein-geht-ans-netz/>, 10. August 2020.
- [136] "Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland", <https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2019.pdf>, 7. August 2020.
- [137] A. Bretkopf, "Kapazität von Großbatteriespeichern zur Netzstabilisierung in Deutschland in den Jahren von 2015 bis 2018", <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/872079/umfrage/kapazitaet-von-grossbatteriespeichern-zur-netzstabilisierung-in-deutschland/>, 10. August 2020.
- [138] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim, *Advanced Materials Interfaces* **2016**, 3, 1500309, DOI:10.1002/admi.201500309.
- [139] R. M. Wittman, M. L. Perry, T. N. Lambert, B. R. Chalamala, Y. Preger, *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, 167, 90545, DOI:10.1149/1945-7111/ab9406.
- [140] "Sumitomo Electric 60 Megawatt Hour Vanadium Redox Battery for Hokkaido", <https://www.vanadiumcorp.com/news/industry/sumitomo-electric-60-megawatt-hour-vanadium-redox-battery-for-hokkaido/>, 10. August 2020.
- [141] H. Chen, G. Cong, Y.-C. Lu, *Journal of Energy Chemistry* **2018**, 27, 1304, DOI:10.1016/j.jechem.2018.02.009.
- [142] Y. Y. Lai, X. Li, Y. Zhu, *ACS Applied Polymer Materials* **2020**, 2, 113, DOI:10.1021/acsapm.9b00864.
- [143] P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, Q. Xu, M. R. Mohamed, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *Journal of Power Sources* **2017**, 360, 243, DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.05.057.
- [144] J. Luo, B. Hu, M. Hu, Y. Zhao, T. L. Liu, *ACS Energy Letters* **2019**, 4, 2220, DOI:10.1021/acsenenergylett.9b01332.
- [145] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, 56, 686, DOI:10.1002/anie.201604925.
- [146] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, 54, 9776, DOI:10.1002/anie.201410823.

- [147] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, M. A. Green, *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, 133, 1057, DOI:10.1149/1.2108706.
- [148] G. L. Soloveichik, *Chemical reviews* **2015**, 115, 11533, DOI:10.1021/cr500720t.
- [149] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 970, DOI:10.1002/adfm.201200694.
- [150] L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff et al., *Advanced Energy Materials* **2011**, 1, 394, DOI:10.1002/aenm.201100008.
- [151] C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H.-y. Jung, J. H. Yang, H.-T. Kim, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 69, 263, DOI:10.1016/j.rser.2016.11.188.
- [152] M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, M. Kazacos, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, 143, L86-L88, DOI:10.1149/1.1836609.
- [153] M. Vijayakumar, L. Li, G. Graff, J. Liu, H. Zhang, Z. Yang, J. Z. Hu, *Journal of Power Sources* **2011**, 196, 3669, DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.11.126.
- [154] M. Skyllas-Kazacos, *Electrochemical and Solid-State Letters* **1999**, 2, 121, DOI:10.1149/1.1390754.
- [155] M. Vijayakumar, W. Wang, Z. Nie, V. Sprenkle, J. Hu, *Journal of Power Sources* **2013**, 241, 173, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.04.072.
- [156] N. V. Roznyatovskaya, V. A. Roznyatovsky, C.-C. Höhne, M. Fühl, T. Gerber, M. Küttinger, J. Noack, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, *Journal of Power Sources* **2017**, 363, 234, DOI:10.1016/j.jpowsour.2017.07.100.
- [157] N. Roznyatovskaya, J. Noack, H. Mild, M. Fühl, P. Fischer, K. Pinkwart, J. Tübke, M. Skyllas-Kazacos, *Batteries* **2019**, 5, 13, DOI:10.3390/batteries5010013.
- [158] L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, J. Noack, *Journal of Energy Chemistry* **2018**, 27, 1269, DOI:10.1016/j.jechem.2018.04.007.
- [159] S. Roe, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, A5023-A5028, DOI:10.1149/2.0041601jes.
- [160] X. Ke, J. M. Prah, J. I. D. Alexander, J. S. Wainright, T. A. Zawodzinski, R. F. Savinell, *Chemical Society reviews* **2018**, 47, 8721, DOI:10.1039/C8CS00072G.
- [161] L. F. Arenas, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *Journal of Energy Storage* **2017**, 11, 119, DOI:10.1016/j.est.2017.02.007.
- [162] D. Chen, M. A. Hickner, E. Agar, E. C. Kumbar, *ACS applied materials & interfaces* **2013**, 5, 7559, DOI:10.1021/am401858r.
- [163] Y. Shi, C. Eze, B. Xiong, W. He, H. Zhang, T. M. Lim, A. Ukil, J. Zhao, *Applied Energy* **2019**, 238, 202, DOI:10.1016/j.apenergy.2018.12.087.
- [164] J. Sun, X. Li, X. Xi, Q. Lai, T. Liu, H. Zhang, *Journal of Power Sources* **2014**, 271, 1, DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.07.111.
- [165] L. Zeng, T. S. Zhao, L. Wei, H. R. Jiang, M. C. Wu, *Applied Energy* **2019**, 233-234, 622, DOI:10.1016/j.apenergy.2018.10.063.
- [166] X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 1147, DOI:10.1039/C0EE00770F.

-
- [167] B. Schwenzer, J. Zhang, S. Kim, L. Li, J. Liu, Z. Yang, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1388, DOI:10.1002/cssc.201100068.
- [168] M.-H. Lim, M.-J. Park, S.-C. Kim, S. H. Roh, S.-H. Jung, H. T. Kim, H.-y. Jung, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2017**, *17*, 5788, DOI:10.1166/jnn.2017.14171.
- [169] T. Sukkar, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Applied Electrochemistry* **2004**, *34*, 137, DOI:10.1023/B:JACH.0000009931.83368.dc.
- [170] Z. Yuan, X. Li, Y. Zhao, H. Zhang, *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 19446, DOI:10.1021/acsami.5b05840.
- [171] R. L. McCreery, *Chemical reviews* **2008**, *108*, 2646, DOI:10.1021/cr068076m.
- [172] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **2013**, *101*, 27, DOI:10.1016/j.electacta.2012.09.067.
- [173] S.-J. Park (Ed.) *Springer Series in Materials Science*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2015**.
- [174] S.-J. Park, S.-Y. Lee in *Springer Series in Materials Science* (Ed.: S.-J. Park), Springer Netherlands, Dordrecht, **2015**, pp. 1–30.
- [175] K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*, 16913, DOI:10.1039/C5TA02613J.
- [176] O. Nibel, S. M. Taylor, A. Pătru, E. Fabbri, L. Gubler, T. J. Schmidt, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A1608-A1615, DOI:10.1149/2.1081707jes.
- [177] A. Fetyan, I. Derr, M. K. Kayarkatte, J. Langner, D. Bernsmeier, R. Kraehnert, C. Roth, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 2055, DOI:10.1002/celec.201500284.
- [178] A. Fetyan, J. Schneider, M. Schnucklake, G. A. El-Nagar, R. Banerjee, N. Bevilacqua, R. Zeis, C. Roth, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 6, DOI:10.1002/celec.201801706.
- [179] R. Banerjee, N. Bevilacqua, A. Mohseninia, B. Wiedemann, F. Wilhelm, J. Scholta, R. Zeis, *Journal of Energy Storage* **2019**, *26*, 100997, DOI:10.1016/j.est.2019.100997.
- [180] N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Banerjee, K. Köble, T. Faragó, M. Zuber, A. Bazylak, R. Zeis, *Journal of Power Sources* **2019**, *439*, 227071, DOI:10.1016/j.jpowsour.2019.227071.
- [181] T.-C. Chang, J.-P. Zhang, Y.-K. Fuh, *Journal of Power Sources* **2014**, *245*, 66, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.06.018.
- [182] K. Oh, S. Won, H. Ju, *Electrochimica Acta* **2015**, *181*, 13, DOI:10.1016/j.electacta.2015.02.212.
- [183] S.-K. Park, J. Shim, J. H. Yang, C.-S. Jin, B. S. Lee, Y.-S. Lee, K.-H. Shin, J.-D. Jeon, *Electrochimica Acta* **2014**, *116*, 447, DOI:10.1016/j.electacta.2013.11.073.
- [184] P. C. Ghimire, A. Bhattarai, R. Schweiss, G. G. Scherer, N. Wai, Q. Yan, *Applied Energy* **2018**, *230*, 974, DOI:10.1016/j.apenergy.2018.09.049.
- [185] B. Satola, C. N. Kirchner, L. Komsiyiska, G. Wittstock, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, *163*, A2318-A2325, DOI:10.1149/2.0841610jes.
- [186] B. Satola, L. Komsiyiska, G. Wittstock, *Journal of The Electrochemical Society* **2017**, *164*, A2566-A2572, DOI:10.1149/2.1261712jes.

- [187] B. Satola, L. Komsiyiska, G. Wittstock, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, 165, A963-A969, DOI:10.1149/2.0921805jes.
- [188] M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yufit, M. A. Hashim, M. A. Hussain, C.T.J. Low, P. V. Aravind, *Journal of Power Sources* **2014**, 253, 150, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.12.038.
- [189] J. Choe, K. H. Kim, D. G. Lee, *Composite Structures* **2015**, 119, 534, DOI:10.1016/j.compstruct.2014.09.022.
- [190] K. H. Kim, B. G. Kim, D. G. Lee, *Composite Structures* **2014**, 109, 253, DOI:10.1016/j.compstruct.2013.11.002.
- [191] J. W. Lim, D. G. Lee, *Composite Structures* **2015**, 134, 483, DOI:10.1016/j.compstruct.2015.08.057.
- [192] S. Nam, D. Lee, D. G. Lee, J. Kim, *Composite Structures* **2017**, 159, 220, DOI:10.1016/j.compstruct.2016.09.063.
- [193] Á. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F. P. Brito, *International Journal of Energy Research* **2015**, 39, 889, DOI:10.1002/er.3260.
- [194] J. A. Trainham, J. Newman, *Electrochimica Acta* **1981**, 26, 455, DOI:10.1016/0013-4686(81)87024-7.
- [195] M. Gattrell, J. Park, B. MacDougall, J. Apte, S. McCarthy, C. W. Wu, *Journal of The Electrochemical Society* **2004**, 151, A123, DOI:10.1149/1.1630594.
- [196] H. Al-Fetlawi, A. A. Shah, F. C. Walsh, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 3192, DOI:10.1016/j.electacta.2009.12.085.
- [197] K. Ma, Y. Zhang, Le Liu, J. Xi, X. Qiu, T. Guan, Y. He, *Nature communications* **2019**, 10, 5286, DOI:10.1038/s41467-019-13147-9.
- [198] H. Liu, Q. Xu, C. Yan, Y. Qiao, *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 8783, DOI:10.1016/j.electacta.2011.07.083.
- [199] R. Schweiss, A. Pritzl, C. Meiser, *Journal of The Electrochemical Society* **2016**, 163, A2089-A2094, DOI:10.1149/2.1281609jes.
- [200] C.-N. Sun, F. M. Delnick, L. Baggetto, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski, *Journal of Power Sources* **2014**, 248, 560, DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.09.125.
- [201] L. Wei, T. S. Zhao, Q. Xu, X. L. Zhou, Z. H. Zhang, *Applied Energy* **2017**, 190, 1112, DOI:10.1016/j.apenergy.2017.01.039.
- [202] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Eds.) *Monographs in electroanalytical chemistry and electrochemistry*, M. Dekker, New York, **1985**.
- [203] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 1253, DOI:10.1016/0013-4686(92)85064-R.
- [204] A. Di Blasi, O. Di Blasi, N. Briguglio, A. S. Aricò, D. Sebastián, M. J. Lázaro, G. Monforte, V. Antonucci, *Journal of Power Sources* **2013**, 227, 15, DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.10.098.
- [205] L. Eifert, R. Banerjee, Z. Jusys, R. Zeis, *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, 165, A2577-A2586, DOI:10.1149/2.0531811jes.
- [206] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 2459, DOI:10.1016/0013-4686(92)87084-D.

-
- [207] Z. Zhang, J. Xi, H. Zhou, X. Qiu, *Electrochimica Acta* **2016**, 218, 15, DOI:10.1016/j.electacta.2016.09.099.
- [208] M. Park, J. Ryu, J. Cho, *Chemistry, an Asian journal* **2015**, 10, 2096, DOI:10.1002/asia.201500238.
- [209] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, G. Cui, *Carbon* **2011**, 49, 693, DOI:10.1016/j.carbon.2010.10.022.
- [210] C. Flox, J. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot, J. R. Morante, *Carbon* **2012**, 50, 2372, DOI:10.1016/j.carbon.2012.01.060.
- [211] K. J. Kim, M.-S. Park, J.-H. Kim, U. Hwang, N. J. Lee, G. Jeong, Y.-J. Kim, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, 48, 5455, DOI:10.1039/C2CC31433A.
- [212] W. Lee, C. Jo, S. Youk, H. Y. Shin, J. Lee, Y. Chung, Y. Kwon, *Applied Surface Science* **2018**, 429, 187, DOI:10.1016/j.apsusc.2017.07.022.
- [213] B. Li, M. Gu, Z. Nie, X. Wei, C. Wang, V. Sprenkle, W. Wang, *Nano letters* **2014**, 14, 158, DOI:10.1021/nl403674a.
- [214] J. Shen, S. Liu, Z. He, L. Shi, *Electrochimica Acta* **2015**, 151, 297, DOI:10.1016/j.electacta.2014.11.060.
- [215] Y. Shen, H. Xu, P. Xu, X. Wu, Y. Dong, L. Lu, *Electrochimica Acta* **2014**, 132, 37, DOI:10.1016/j.electacta.2014.03.107.
- [216] H. R. Jiang, Y. K. Zeng, M. C. Wu, W. Shyy, T. S. Zhao, *Applied Energy* **2019**, 240, 226, DOI:10.1016/j.apenergy.2019.02.051.
- [217] J. Banhart, *Advanced tomographic methods in materials research and engineering*, Oxford University Press, Oxford (NY) U.S.A., **2008**.
- [218] J. Banhart, A. Borbély, K. Dzieciol, F. Garcia-Moreno, I. Manke, N. Kardjilov, A. R. Kaysser-Pyzalla, M. Strobl, W. Treimer, *International Journal of Materials Research* **2010**, 101, 1069, DOI:10.3139/146.110382.
- [219] T. M. Buzug, *Einführung in die Computertomographie. Mathematisch-physikalische Grundlagen der Bildrekonstruktion*, Springer, Berlin, **2005**.
- [220] W. A. Kalender, *Physics in medicine and biology* **2006**, 51, R29-43, DOI:10.1088/0031-9155/51/13/R03.
- [221] A. Schröder, *Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen*, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, **2011**.
- [222] R. J. Bellows, *Journal of The Electrochemical Society* **1999**, 146, 1099, DOI:10.1149/1.1391727.
- [223] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, A. Griesche, J. Banhart, *Physics Procedia* **2015**, 69, 60, DOI:10.1016/j.phpro.2015.07.008.
- [224] N. Kardjilov, I. Manke, R. Woracek, A. Hilger, J. Banhart, *Materials Today* **2018**, 21, 652, DOI:10.1016/j.mattod.2018.03.001.
- [225] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, W. Treimer, M. Strobl, *Applied Physics Letters* **2007**, 90, 184101, DOI:10.1063/1.2734171.

- [226] M. Strobl, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Dawson, J. Banhart, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 243001, DOI:10.1088/0022-3727/42/24/243001.
- [227] S. S. Alrwashdeh, I. Manke, H. Markötter, M. Klages, M. Göbel, J. Haußmann, J. Scholta, J. Banhart, *ACS nano* **2017**, *11*, 5944, DOI:10.1021/acsnano.7b01720.
- [228] P. Boillat, G. G. Scherer, A. Wokaun, G. Frei, E. H. Lehmann, *Electrochemistry Communications* **2008**, *10*, 1311, DOI:10.1016/j.elecom.2008.06.016.
- [229] E. H. Lehmann, P. Boillat, G. Scherrer, G. Frei, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **2009**, *605*, 123, DOI:10.1016/j.nima.2009.01.143.
- [230] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier, *Materials Today* **2007**, *90*, 174105, DOI:10.1063/1.2731440.
- [231] H. Markötter, I. Manke, P. Krüger, T. Arlt, J. Haussmann, M. Klages, H. Riesemeier, C. Hartnig, J. Scholta, J. Banhart, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1001, DOI:10.1016/j.elecom.2011.06.023.
- [232] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, M. Messerschmidt, A. Hilger, M. Strobl, W. Lehnert, J. Banhart, *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 244101, DOI:10.1063/1.2946664.
- [233] A. Schröder, K. Wippermann, W. Lehnert, D. Stolten, T. Sanders, T. Baumhöfer, N. Kardjilov, A. Hilger, J. Banhart, I. Manke, *Journal of Power Sources* **2010**, *195*, 4765, DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.02.057.
- [234] P. Krüger, H. Markötter, J. Haußmann, M. Klages, T. Arlt, J. Banhart, C. Hartnig, I. Manke, J. Scholta, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5250, DOI:10.1016/j.jpowsour.2010.09.042.
- [235] M. Happach, M. Osenberg, A. Hilger, N. Kardjilov, F. Wieder, I. Manke, C. Kallfaß, C. Hoch, *Materials Testing* **2015**, *57*, 872, DOI:10.3139/120.110783.
- [236] R. Jervis, L. D. Brown, T. P. Neville, J. Millichamp, D. P. Finegan, T. M. M. Heenan, D. J. L. Brett, P. R. Shearing, *Journal of Physics D: Applied Physics* **2016**, *49*, 434002, DOI:10.1088/0022-3727/49/43/434002.
- [237] I. Manke, J. Banhart, A. Haibel, A. Rack, S. Zabler, N. Kardjilov, A. Hilger, A. Melzer, H. Riesemeier, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 214102, DOI:10.1063/1.2742283.
- [238] F. Sun, H. Markötter, D. Zhou, S. S. S. Alrwashdeh, A. Hilger, N. Kardjilov, I. Manke, J. Banhart, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 946, DOI:10.1002/cssc.201600220.
- [239] W. Zhang, D. Schröder, T. Arlt, I. Manke, R. Koerver, R. Pinedo, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, J. Janek, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 9929, DOI:10.1039/C7TA02730C.
- [240] F. Tariq, J. Rubio-Garcia, V. Yufit, A. Bertei, B. K. Chakrabarti, A. Kucernak, N. Brandon, *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, *2*, 2068, DOI:10.1039/c8se00174j.
- [241] P. Trogadas, O. O. Taiwo, B. Tjaden, T. P. Neville, S. Yun, J. Parrondo, V. Ramani, M.-O. Coppens, D. J.L. Brett, P. R. Shearing, *Electrochemistry Communications* **2014**, *48*, 155, DOI:10.1016/j.elecom.2014.09.010.
- [242] G. M. Brose, *Recherches sur la cause et sur la veritable theorie de l'electricite*, Wittenberg, **1745**.

-
- [243] S. Agarwal, A. Greiner, *Electrospinning*, Wiley VCH, **2012**.
- [244] A. E. Zacharides, R. S. Porter, J. Doshi, G. Srinivasan, D. H. Reneker, *Polymer News* **1995**, 206.
- [245] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 2223, DOI:10.1016/S0266-3538(03)00178-7.
- [246] D. Li, Y. Xia, *Advanced Materials* **2004**, 16, 1151, DOI:10.1002/adma.200400719.
- [247] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2007**, 46, 5670, DOI:10.1002/anie.200604646.
- [248] D. H. Reneker, A. L. Yarin, E. Zussman, H. Xu in *Advances in Applied Mechanics*, Elsevier, **2007**, pp. 43–346.
- [249] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Advanced Materials* **2004**, 16, 361, DOI:10.1002/adma.200306226.
- [250] M. A. Alfaro De Prá, R. M. Ribeiro-do-Valle, M. Maraschin, B. Veleirinho, *Materials Letters* **2017**, 193, 154, DOI:10.1016/j.matlet.2017.01.102.
- [251] M. M. Tomadakis, T. J. Robertson, *Journal of Composite Materials* **2005**, 39, 163, DOI:10.1177/0021998305046438.
- [252] J. Sutasinpromprae, S. Jitjaicham, M. Nithitanakul, C. Meechaisue, P. Supaphol, *Polymer International* **2006**, 55, 825, DOI:10.1002/pi.2040.
- [253] E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D. A. Dikin, J. P. Quintana, R. S. Ruoff, *Carbon* **2005**, 43, 2175, DOI:10.1016/j.carbon.2005.03.031.
- [254] P. Dubey, P. Gopinath, *Journal of materials chemistry. B* **2016**, 4, 726, DOI:10.1039/C5TB02351C.
- [255] R. Grant, D. C. Hay, A. Callanan, *Tissue engineering. Part A* **2017**, 23, 650, DOI:10.1089/ten.tea.2016.0419.
- [256] C. Xie, X. Li, X. Luo, Y. Yang, W. Cui, J. Zou, S. Zhou, *International journal of pharmaceutics* **2010**, 391, 55, DOI:10.1016/j.ijpharm.2010.02.016.
- [257] S.-S. Choi, Y. S. Lee, C. W. Joo, S. G. Lee, J. K. Park, K.-S. Han, *Electrochimica Acta* **2004**, 50, 339, DOI:10.1016/j.electacta.2004.03.057.
- [258] Z.-Q. Dong, X.-h. Ma, Z.-L. Xu, W.-T. You, F.-b. Li, *Desalination* **2014**, 347, 175, DOI:10.1016/j.desal.2014.05.015.
- [259] R. GOPAL, S. KAUR, Z. MA, C. CHAN, S. Ramakrishna, T. MATSUURA, *Journal of Membrane Science* **2006**, 281, 581, DOI:10.1016/j.memsci.2006.04.026.
- [260] Y. Huang, Q.-L. Huang, H. Liu, C.-X. Zhang, Y.-W. You, N.-N. Li, C.-F. Xiao, *Journal of Membrane Science* **2017**, 523, 317, DOI:10.1016/j.memsci.2016.10.019.
- [261] Y. Liao, R. Wang, M. Tian, C. Qiu, A. G. Fane, *Journal of Membrane Science* **2013**, 425-426, 30, DOI:10.1016/j.memsci.2012.09.023.
- [262] P. Muthiah, S.-H. Hsu, W. Sigmund, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, 26, 12483, DOI:10.1021/la100748g.
- [263] R. Scheffler, N. S. Bell, W. Sigmund, *Journal of Materials Research* **2010**, 25, 1595, DOI:10.1557/JMR.2010.0205.

- [264] L.-Y. Wang, L. E. Yu, J.-Y. Lai, T.-S. Chung, *Separation and Purification Technology* **2018**, *205*, 184, DOI:10.1016/j.seppur.2018.05.036.
- [265] J. Xiong, P. Huo, F. K. Ko, *Journal of Materials Research* **2009**, *24*, 2755, DOI:10.1557/jmr.2009.0347.
- [266] K. Y. Lee, L. Jeong, Y. O. Kang, S. J. Lee, W. H. Park, *Advanced drug delivery reviews* **2009**, *61*, 1020, DOI:10.1016/j.addr.2009.07.006.
- [267] S. A. Sell, M. J. McClure, K. Garg, P. S. Wolfe, G. L. Bowlin, *Advanced drug delivery reviews* **2009**, *61*, 1007, DOI:10.1016/j.addr.2009.07.012.
- [268] D. I. Braghirolli, D. Steffens, P. Pranke, *Drug discovery today* **2014**, *19*, 743, DOI:10.1016/j.drudis.2014.03.024.
- [269] Z. U. Abideen, J.-H. Kim, J.-H. Lee, J.-Y. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, S. S. Kim, *Journal of the Korean Ceramic Society* **2017**, *54*, 366, DOI:10.4191/kcers.2017.54.5.12.
- [270] M. Abbasipour, R. Khajavi, *Advances in Polymer Technology* **2013**, *32*, 21363, DOI:10.1002/adv.21363.
- [271] B. Ding, M. Wang, J. Yu, G. Sun, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2009**, *9*, 1609, DOI:10.3390/s90301609.
- [272] L. A. Mercante, V. P. Scagion, F. L. Migliorini, L. H.C. Mattoso, D. S. Correa, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2017**, *91*, 91, DOI:10.1016/j.trac.2017.04.004.
- [273] M. Mirjalili, S. Zohoori, *Journal of Nanostructure in Chemistry* **2016**, *6*, 207, DOI:10.1007/s40097-016-0189-y.
- [274] X. Wang, F. Sun, G. Yin, Y. Wang, B. Liu, M. Dong, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2018**, *18*, DOI:10.3390/s18020330.
- [275] A. Senthamizhan, B. Balusamy, T. Uyar, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2016**, *408*, 1285, DOI:10.1007/s00216-015-9152-x.
- [276] F. E. Ahmed, B. S. Lalia, R. Hashaikh, *Desalination* **2015**, *356*, 15, DOI:10.1016/j.desal.2014.09.033.
- [277] S. Kaur, S. Sundarajan, D. Rana, R. Sridhar, R. Gopal, T. Matsuura, S. Ramakrishna, *Journal of Materials Science* **2014**, *49*, 6143, DOI:10.1007/s10853-014-8308-y.
- [278] D. Lv, M. Zhu, Z. Jiang, S. Jiang, Q. Zhang, R. Xiong, C. Huang, *Macromolecular Materials and Engineering* **2018**, *303*, 1800336, DOI:10.1002/mame.201800336.
- [279] M. Zhu, J. Han, F. Wang, W. Shao, R. Xiong, Q. Zhang, H. Pan, Y. Yang, S. K. Samal, F. Zhang et al., *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, *302*, 1600353, DOI:10.1002/mame.201600353.
- [280] Y. Li, Q. Li, Z. Tan, *Journal of Power Sources* **2019**, *443*, 227262, DOI:10.1016/j.jpowsour.2019.227262.
- [281] M. Liu, N. Deng, J. Ju, L. Fan, L. Wang, Z. Li, H. Zhao, G. Yang, W. Kang, J. Yan et al., *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1905467, DOI:10.1002/adfm.201905467.
- [282] J. Shayapat, O. H. Chung, J. S. Park, *Electrochimica Acta* **2015**, *170*, 110, DOI:10.1016/j.electacta.2015.04.142.

-
- [283] X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang, M. Alcoutlabi, *Polymer Reviews* **2011**, 51, 239, DOI:10.1080/15583724.2011.593390.
- [284] S. Cavaliere, S. Subianto, I. Savych, D. J. Jones, J. Rozière, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 4761, DOI:10.1039/c1ee02201f.
- [285] S. T. Aruna, L. S. Balaji, S. S. Kumar, B. S. Prakash, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 67, 673, DOI:10.1016/j.rser.2016.09.003.
- [286] H. Junoh, J. Jaafar, M. N. A. Mohd Norddin, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, N. Yusof, W. N. Wan Salleh, H. Ilbeygi, *Journal of Nanomaterials* **2015**, 2015, 1, DOI:10.1155/2015/690965.
- [287] L. Zhang, A. Aboagye, A. Kelkar, C. Lai, H. Fong, *Journal of Materials Science* **2014**, 49, 463, DOI:10.1007/s10853-013-7705-y.
- [288] R. Sood, S. Cavaliere, D. J. Jones, J. Rozière, *Nano Energy* **2016**, 26, 729, DOI:10.1016/j.nanoen.2016.06.027.
- [289] S. Verma, S. Sinha-Ray, S. Sinha-Ray, *Polymers* **2020**, 12, DOI:10.3390/polym12010238.
- [290] S. L. Candelaria, Y. Shao, W. Zhou, X. Li, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, J. Li, G. Cao, *Nano Energy* **2012**, 1, 195, DOI:10.1016/j.nanoen.2011.11.006.
- [291] E. Antolini, *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, 88, 1, DOI:10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
- [292] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 3167, DOI:10.1039/C0EE00558D.
- [293] S. Park, J.-W. Lee, B. N. Popov, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 5850, DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.12.148.
- [294] J. Tang, J. Liu, N. L. Torad, T. Kimura, Y. Yamauchi, *Nano Today* **2014**, 9, 305, DOI:10.1016/j.nantod.2014.05.003.
- [295] S. Tang, G. Sun, J. Qi, S. Sun, J. Guo, Q. Xin, G. M. Haarberg, *Chinese Journal of Catalysis* **2010**, 31, 12, DOI:10.1016/S1872-2067(09)60034-6.
- [296] E. Frackowiak, F. Béguin, *Carbon* **2001**, 39, 937, DOI:10.1016/S0008-6223(00)00183-4.
- [297] C.-F. Liu, Y.-C. Liu, T.-Y. Yi, C.-C. Hu, *Carbon* **2019**, 145, 529, DOI:10.1016/j.carbon.2018.12.009.
- [298] A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse, D. Aurbach, *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5, 12653, DOI:10.1039/C7TA00863E.
- [299] G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, *Chemical Society reviews* **2012**, 41, 797, DOI:10.1039/C1CS15060J.
- [300] S. Flandrois, B. Simon, *Carbon* **1999**, 37, 165, DOI:10.1016/S0008-6223(98)00290-5.
- [301] L. Borchardt, M. Oschatz, S. Kaskel, *Chemistry, an European Journal* **2016**, 22, 7324, DOI:10.1002/chem.201600040.
- [302] C. Gong, Z. Xue, S. Wen, Y. Ye, X. Xie, *Journal of Power Sources* **2016**, 318, 93, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.04.008.
- [303] J. Liang, Z.-H. Sun, F. Li, H.-M. Cheng, *Energy Storage Materials* **2016**, 2, 76, DOI:10.1016/j.ensm.2015.09.007.

- [304] Y. Huang, Q. Deng, X. Wu, S. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7177, DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.04.004.
- [305] T. Liu, X. Li, H. Nie, C. Xu, H. Zhang, *Journal of Power Sources* **2015**, *286*, 73, DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.03.148.
- [306] A. J. Pak, E. Paek, G. S. Hwang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 21770, DOI:10.1021/jp504458z.
- [307] B. Li, M. Gu, Z. Nie, Y. Shao, Q. Luo, X. Wei, X. Li, J. Xiao, C. Wang, V. Sprengle et al., *Nano letters* **2013**, *13*, 1330, DOI:10.1021/nl400223v.
- [308] D. J. Suárez, Z. González, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 914, DOI:10.1002/cssc.201301045.
- [309] J. Schneider, E. Bulczak, G. El-Nagar, M. Gebhard, P. Kubella, M. Schnucklake, A. Fetyan, I. Derr, C. Roth, *Batteries* **2019**, *5*, 16, DOI:10.3390/batteries5010016.
- [310] B. Liu, S. Liu, Z. He, K. Zhao, J. Li, X. Wei, R. Huang, Y. Yang, *Ionics* **2019**, *25*, 4231, DOI:10.1007/s11581-019-02988-5.
- [311] S. Moon, B. W. Kwon, Y. Chung, Y. Kwon, *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, A2602-A2609, DOI:10.1149/2.1181912jes.
- [312] Z. González, A. Sánchez, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, R. Santamaría, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1379, DOI:10.1016/j.elecom.2011.08.017.
- [313] A. Heider, "Der Einfluss der Adsorption auf die Sauerstoffreduktionsreaktion", https://oparu.uni-ulm.de/xmlui/bitstream/handle/123456789/11921/Dissertation_Heider.pdf, 19. August 2020.
- [314] M. Gebhard, M. Paulisch, A. Hilger, D. Franzen, B. Ellendorff, T. Turek, I. Manke, C. Roth, *Materials (Basel, Switzerland)* **2019**, *12*, 1275, DOI:10.3390/ma12081275.
- [315] M. Gebhard, T. Tichter, D. Franzen, M. C. Paulisch, K. Schutjajew, T. Turek, I. Manke, C. Roth, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 830, DOI:10.1002/celec.201902115.
- [316] M. C. Paulisch, M. Gebhard, D. Franzen, A. Hilger, M. Osenberg, N. Kardjilov, B. Ellendorff, T. Turek, C. Roth, I. Manke, *Materials (Basel, Switzerland)* **2019**, *12*, 2686, DOI:10.3390/ma12172686.
- [317] M. Gebhard, T. Tichter, J. Schneider, J. Mayer, A. Hilger, M. Osenberg, M. Rahn, I. Manke, C. Roth, *Journal of Power Sources*.
- [318] M. Gebhard, M. Schnucklake, A. Hilger, M. Röhe, M. Osenberg, U. Krewer, I. Manke, C. Roth, *Energy Technology* **2020**, *8*, 1901214, DOI:10.1002/ente.201901214.

Danksagung

Mir war es nur möglich diese Arbeit anzufertigen, weil mich zahlreiche Personen unterstützt und mir auf unterschiedliche Weise geholfen haben. An dieser Stelle soll allen Personen gedankt sein, die im Weiteren nicht explizit genannt sind.

Ein ganz besonderen Dank möchte ich an Prof. Dr. Christina Roth richten, die mich in ihre Arbeitsgruppe an der Freien Universität Berlin aufgenommen und meine Betreuung übernommen hat. Danke für die hilfreichen Ratschläge und die uneingeschränkte Unterstützung, trotz deiner Berufung an die Universität Bayreuth. Desweiteren möchte ich Prof. Dr. Beate Paulus danken, dass sie nach Christinas Berufung meine weitere Betreuung an der Freien Universität Berlin übernommen hat und als Gutachterin für diese Arbeit zur Verfügung steht. Ich möchte auch meinen Arbeitskollegen, ganz besonders Tim und Jonathan danken. Danke, für die gemeinsame Zeit, die fachlichen Exkursionen in fremde Themenbereiche und eure Hilfe.

Ich möchte mich auch vielmals bei André Hilger, Melanie C. Paulisch, Markus Osenberg, Nikolay Kardjilov und Ingo Manke bedanken. Danke für eure Geduld mit mir. Danke auch für die Beantwortung unzähliger Fragen zur Radiografie, für eure Hilfe bei den Messkampagnen sowie der Auswertung der Ergebnisse.

An dieser Stelle möchte ich auch den Mitarbeitern der Werkstatt, des Fachbereiches Biologie, Chemie und Pharmazie der Freien Universität Berlin danken. Ohne die hilfreiche Beratung wäre es nicht möglich gewesen, die Zellen zu konstruieren und erfolgreich umzusetzen.

Mein tiefster Dank gilt meiner Familie und meinen Eltern, die mir mein Studium ermöglicht und mich immer auf meinem Weg unterstützt haben. Ganz besonders möchte ich Janine danken, die es ertragen musste, dass ich einen beträchtlichen Anteil meiner Zeit und Aufmerksamkeit dieser Arbeit gewidmet habe. Danke, dass du mit mir durch all die Höhen und Tiefen gegangen bist.

Desweiteren möchte ich allen Kooperationspartnern und Mitarbeitern der Forschungsgruppe 2397 danken. Unsere Projekttreffen und Diskussionen waren immer interessant und haben meinen Horizont stets erweitert. An dieser Stelle möchte ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken, dass dieses Projekt bewilligt und finanziert wurde.

Anhang

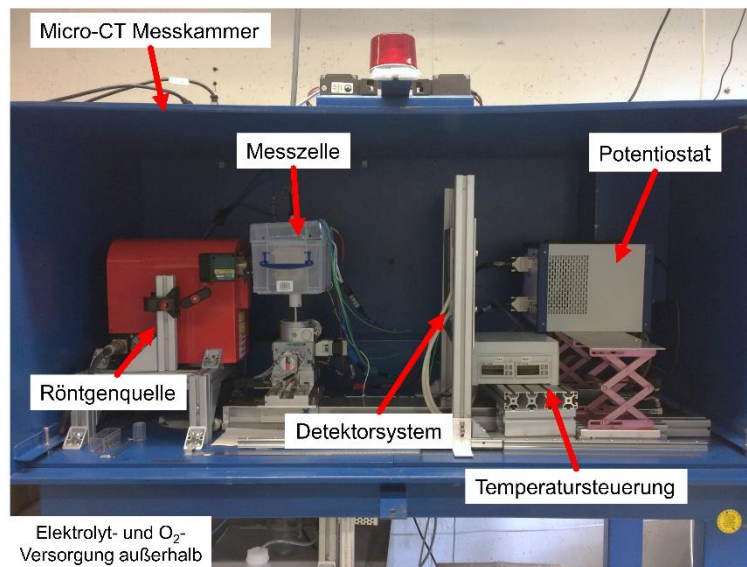


Abbildung Anhang 1: Zur Radiografie von Sauerstoffverzehrkatoden mit Röntgenstrahlung genutzter Messaufbau am Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin (D).

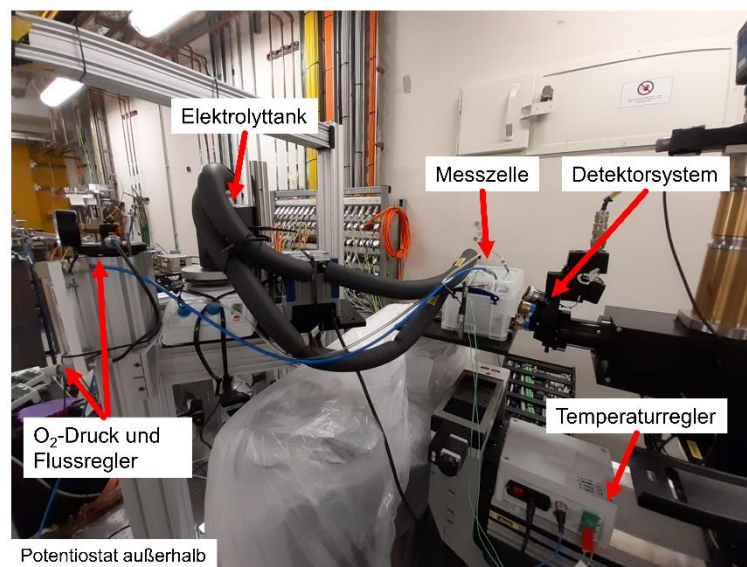


Abbildung Anhang 2: Zur Radiografie von Sauerstoffverzehrkatoden mit Synchrotronstrahlung genutzter Messaufbau am Diamond Light Source, Didcot (UK).

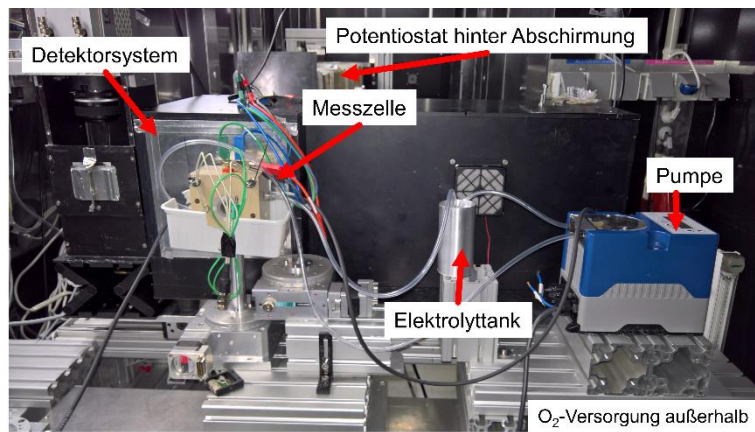


Abbildung Anhang 3: Zur Radiografie von Sauerstoffverzehrkathoden mit Neutronenstrahlung genutzter Messaufbau am CONRAD, Berlin (D).

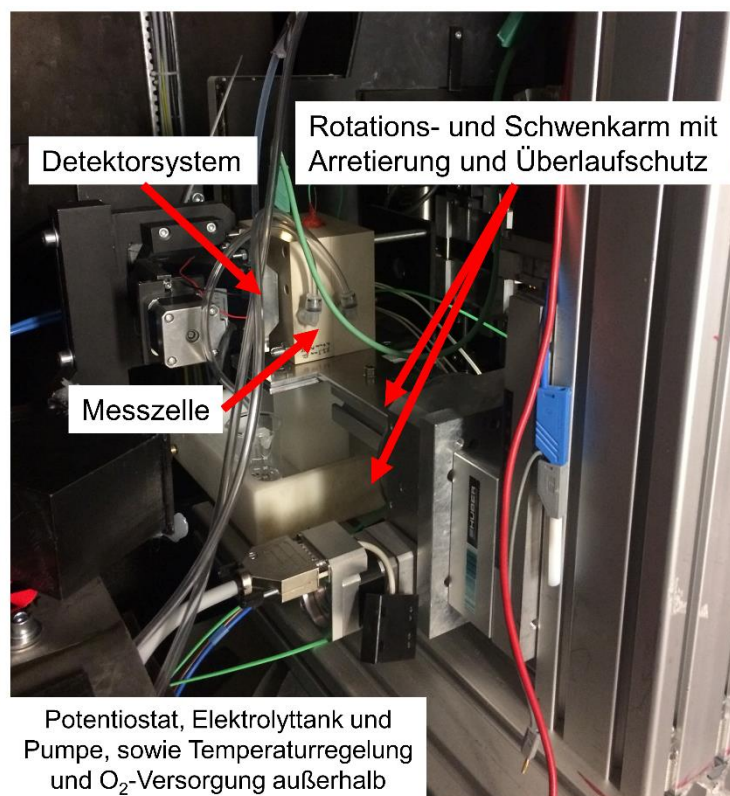


Abbildung Anhang 4: Zur Radiografie von Sauerstoffverzehrkathoden mit Neutronenstrahlung genutzter Messaufbau am ILL, Grenoble (F).

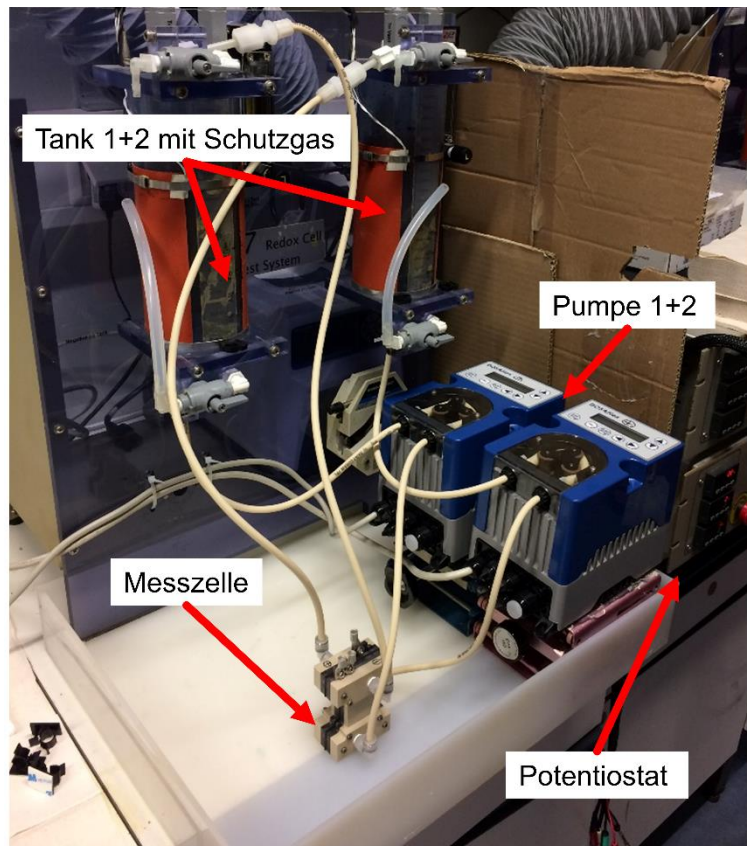


Abbildung Anhang 5: Kommerzieller Teststand zur elektrochemischen Testung von Vanadium-Redox-Flow-Batterien.

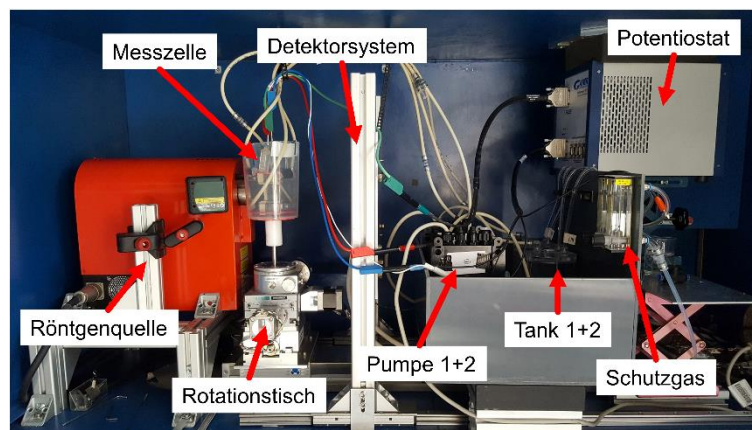


Abbildung Anhang 6: Zur Radiografie und Tomografie der Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit Röntgenstrahlung genutzter Messaufbau am Helmholtz-Zentrum Berlin, Berlin (D).

Mit spannenden Experimenten, bunten Farben, viel Knall und Rauch hast du in mir die Begeisterung für die Chemie entfacht. Danke.

In Gedenken an Dr. rer. nat. Heinz Kluck