

**Strukturierung und Modifizierung
kohlenstoffbasierter Elektroden für die
Anwendung in Redox-Flow-Batterien**

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

Maike Schnucklake

Berlin, im Juni 2021

Die vorliegende Arbeit entstand an der Freien Universität Berlin am Institut für Chemie und Biochemie in der Zeit von Juni 2017 bis Juni 2021 unter der Betreuung von Frau Professor Christina Roth.

1. Gutachter/in: Frau Professor Dr.-Ing. Christina Roth

2. Gutachter/in: Herr Professor Dr. Christian Müller

Disputation am 02. August 2021

Danksagung

Die Danksagung ist aus Datenschutzgründen in der über das Internet abrufbaren Version nicht enthalten.

An meine Familie

Zusammenfassung

Redox-Flow-Batterien sind vielversprechende Vertreter, wenn es um die flexible und zuverlässige Zwischenspeicherung von erneuerbaren Energien in einem großtechnischen Maßstab geht. Sie bieten viele Vorteile gegenüber anderen Batteriesystemen. Aufgrund der langen Lebensdauer des Systems sowie der unabhängigen Skalierung von Leistung und Kapazität, sind sie im Bereich der Energiespeicher nicht mehr wegzudenken. Andererseits gibt es hinsichtlich der Elektrodenentwicklung Verbesserungspotential, wodurch ihre breite Anwendung in der Industrie bisher ausgebremst wurde.

In dieser Arbeit stand deshalb die Entwicklung neuer, poröser Elektroden mit gesteigerter spezifischer Oberfläche im Fokus. Dabei wurde ein breites Spektrum an verschiedenen Syntheserouten eingesetzt. Unter anderem wurde der Einfluss der aktiven Oberfläche auf die elektrokatalytische Aktivität der Elektroden untersucht, aber auch eine Dotierung mit Heteroatomen wie Stickstoff war von Interesse. Die Co-Dotierung mit zwei verschiedenen Heteroatomen – in diesem Fall eine Kombination aus Stickstoff und Schwefel – und ihre Wirkung auf die Aktivität fand ebenfalls Anwendung.

Es wurden verschiedene Synthesemethoden entwickelt und ihre jeweiligen Vor- und Nachteile erforscht. Die Methode der Salztemplatierung erlaubte die Stickstoffdotierung in Kombination mit einer signifikanten Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Elektrode. Außerdem konnte eine umweltfreundliche Syntheseroute entwickelt werden, die sich das Verfahren des weichen Templatierens zu Nutze macht, und die Co-Dotierung ermöglichte. Abschließend gelang die erstmalige Anwendung der Zwillingspolymerisation zur Herstellung einer porösen Vlieselektrode mit bimodaler Porengrößenverteilung und genau definierter Porosität. Von besonderer Wichtigkeit für zukünftige Untersuchungen war die Feststellung der nicht eindeutigen Zuordnung katalytischer Effekte. Es konnte keine direkte Korrelation zwischen der spezifischen Oberfläche, der Heteroatomdotierung und der katalytischen Performance nachgewiesen werden. Dies verdeutlicht einen Bedarf an neuen, genaueren Analysemethoden, um ein besseres Verständnis bezüglich der elektrokatalytischen Zentren zu erlangen.

Die erhaltenen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite wurden nicht nur bezüglich ihrer elektrokatalytischen Aktivität überprüft, sondern sie wurden auch hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften im Detail untersucht. Neben der elektromikroskopischen Darstellung der Makrostruktur, erfolgte auch die Ermittlung der spezifischen Oberfläche mit Hilfe der Stickstoffsorption. Im Falle der heteroatomdotierten Elektrodenmaterialien wurde die Umgebung des Kohlenstoffs mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie analysiert, sowie die Elementzusammensetzung der Oberfläche ermittelt.

Außerdem wurden kommerziell erhältliche Vliese der Firma SGL Carbon SE mittels bildgebender Verfahren wie der Radiografie und Computertomografie studiert. Dies ermöglichte nicht nur genaue Einblicke in die Transportwege des Elektrolyten, sondern auch dessen Verteilung innerhalb des Vlieses zu erhalten. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Unterschiede zwischen unbehandelten und wärmebehandelten Vliesen gelegt.

Ein abschließendes Mini-Review, das die aktuellen Entwicklungen von Elektrodenmaterialien hinsichtlich neuer Synthesemethoden zusammenfasst und diskutiert, komplettiert diese Arbeit. Hierbei lag der Fokus auf der detaillierten Betrachtung drei vielversprechender Synthesemethoden. Durch kritische Betrachtung der Vor- und Nachteile der verschiedenen Ansätze, wurden die noch verbleibenden zukünftigen Herausforderungen aufgezählt.

Abstract

Redox-Flow-Batteries are promising candidates, when it comes to the flexible and reliable storage of renewable energies on a large technical scale. Compared to other battery systems, they offer many advantages. They have become indispensable in the field of energy storage, due to their long cycle life. Redox-Flow-Batteries also benefit from the fact, that their capacity and their power can be adjusted independently. On the other hand, there is still a great need of improvement concerning the development of the electrodes. Up to now this circumstance has hindered the widespread usage in the industry.

Therefore, this work focused on the development of new, porous electrodes having an increased specific surface area. A wide range of different synthesis routes were used. During this work, the following topics were of particular interest: the influence of the active area, the effect of doping with heteroatoms and the co-doping of surface with nitrogen and sulfur.

Various synthesis routes were examined regarding their advantages and disadvantages. With the help of the salt templating approach nitrogen doping in combination with a significant increase in the specific surface area of the electrode was possible. In addition, an environmentally friendly synthesis route could be developed, which allowed the co-doping utilizing the soft templating method. Finally the twin polymerization was used for the first time, to produce a porous carbon felt electrode with a bimodal pore size distribution and a defined porosity. Figuring out, that the clear assignment of catalytic centers is not possible, is of particular importance for future investigations. No direct correlation could be demonstrated between the specific surface area, the doping of heteroatoms and the catalytic performance. This insight highlights the need for new and precise analytical methods in order to gain a better understanding of the electrocatalytic centers.

Besides the detailed electrochemical characterization, the obtained carbon-carbon-composites were investigated by means of different structural analyses. Scanning electron microscopy was used for a more detailed insight into the morphology of the electrode, while nitrogen sorption measurements were applied to analyze its porosity. Additional x-ray photoelectron spectroscopy measurements were utilized, with respect to

the co-doped electrode materials, to determine the elemental composition of the respective surfaces as well as the chemical state of the elements.

Furthermore commercially available carbon felts from SGL Carbon SE were evaluated using imaging methods like radiography and computed tomography. This enabled precise insights into the invasion and the distribution of the electrolyte inside the felts. Within the analysis, particular attention was paid to the difference between the untreated and the heat-treated felts.

Finally a mini-review was published, which summarizes the current developments of electrode materials in terms of new synthesis techniques. Here, the emphasis was laid on the detailed analysis of the three most promising synthesis routes. By considering the advantages and disadvantages of the different approaches in a critical way, the remaining challenges for future research were enumerated.

Publikationsliste

Diese kumulative Dissertation basiert auf den Ergebnissen folgender Publikationen, die während meiner Promotionszeit veröffentlicht wurden. Die Veröffentlichungen 1-5 bilden dabei die wissenschaftliche Grundlage dieser Arbeit und sind in Kapitel 6 abgedruckt.

Veröffentlichte Artikel im Rahmen dieser Arbeit

1. **M. Schnucklake, S. Kücken, A. Fetyan, J. Schmidt, A. Thomas, C. Roth**, Salt-templated porous carbon-carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries, *J. Mater. Chem. A*, (2017), 5, 25193-25199, DOI: 10.1039/C7TA07759A.
2. **M. Schnucklake, L. Eifert, J. Schneider, R. Zeis, C. Roth**, Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.*, (2019), 10, 1131–1139, DOI:10.3762/bjnano.10.113.
3. **M. Schnucklake, M. Gebhard, A. Hilger, M. Röhe, M. Osenberg, U. Krewer, I. Manke, 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 Technol.*, (2020), 8, 1901214, DOI:10.1002/ente.201901214.
4. **M. Schnucklake, L. Kaßner, M. Mehring, C. Roth**, Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization, *RSC Adv.*, (2020), 10, 41926-41935, DOI: 10.1039/d0ra07741k.
5. **M. Schnucklake, M. Cheng, M. Maleki, C. Roth**, A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries, *J. Phys. Mater.*, (2021), 4, 032007, DOI: 10.1088/2515-7639/abf1a9.

Weitere nicht enthaltene wissenschaftliche Beiträge

6. **A. Fetyan, G. A. El-Nagar, I. Lauer mann, M. Schnucklake, J. Schneider, C. Roth**, Detrimental role of hydrogen evolution and its temperature-dependent impact on the performance of vanadium redox flow batteries, *J. Energy Chem.*, (2019), 32, 57-62, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.06.010.

7. **A. Fetyan, J. Schneider, M. Schnucklake, G. A. El-Nagar, R. Banerjee, N. Bevilacqua, R. Zeis, C. Roth**, Comparison of Electrospun Carbon-Carbon Composite and Commercial Felt for Their Activity and Electrolyte Utilization in Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemElectroChem*, (2019), 6, 130-135, DOI: 10.1002/celec.201801128.

8. **J. Schneider, E. Bulczak, G. A. El-Nagar, M. Gebhard, P. Kubella, M. Schnucklake, A. Fetyan, I. Derr, C. Roth**, Degradation Phenomena of Bismuth-Modified Felt Electrodes in VRFB Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Batteries*, (2019), 5, 16, DOI:10.3390/batteries5010016.

Posterbeiträge

1. M. Schnucklake, J. Schneider, A. Fetyan, C. Roth

Synthesis, Characterization and Electrochemical Evaluation of Salt-Templated Carbon-Carbon Composite Electrodes for Application in Vanadium Redox Flow Batteries, *Electrochemistry*, **2018**, Ulm/ Deutschland.

2. M. Schnucklake, J. Schneider, L. Eifert, R. Zeis, C. Roth

Soft-templated carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries, *Bunsentagung*, **2019**, Jena/ Deutschland.

Verzeichnis verwendeter Abkürzungen

| | |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3MBP-dca | <i>N</i> -Butyl-3-methylpyridiniumdicyanamid |
| BET-Methode | Brunauer-Emmett-Teller-Methode |
| Bi-NP | Bismuth-Nanopartikel |
| bzw. | beziehungsweise |
| dca | Dicyanamid |
| DEMS | differentielle elektrochemische Massenspektrometrie |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EE | Erneuerbare Energien |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| EISA | evaporation-induced self-assembly |
| EMIM-dca | <i>N,N</i> -Ethylmethylimidazoliumdicyanamid |
| NASA | National Aeronautics and Space Administration (deutsch: Nationale Aeronautik- und Raumfahrtbehörde) |
| PAN | Polyacrylnitril |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RFBs | Redox-Flow-Batterien |
| TEA | Tetraethylammonium tetrafluoroborate |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| u.a. | unter anderem |
| VRFBs | Vanadium-Redox-Flow-Batterien |
| vgl. | vergleiche |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch: x-ray photoelectron spectroscopy) |
| XRD | Röntgenbeugung (englisch: x-ray diffraction) |
| ZV | Zyklische Voltammetrie |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|------|
| Danksagung | III |
| Zusammenfassung..... | VI |
| Abstract | VIII |
| Publikationsliste | X |
| Verzeichnis verwendeter Abkürzungen | XII |
| 1 Einleitung und Motivation | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen | 4 |
| 2.1 Redox-Flow-Batterien | 4 |
| 2.2 Kohlenstoff und Kohlenstoffmaterialien..... | 10 |
| 2.2.1 Herstellung von Kohlenstofffaservliesen..... | 15 |
| 2.2.2 Katalytische Graphitisierung..... | 20 |
| 2.2.3 Heteroatomdotierung | 22 |
| 2.3 Synthese poröser Kohlenstoffkomposite..... | 25 |
| 2.3.1 „Salztemplatierung“ und ionische Flüssigkeiten | 27 |
| 2.3.2 Weiches Templatieren und verdampfungsinduzierte Selbstorganisation.... | 30 |
| 2.3.3 Die Zwillingspolymerisation..... | 35 |
| 3 Methoden | 38 |
| 3.1 Elektrochemische Charakterisierung | 38 |
| 3.1.1 Zyklische Voltammetrie | 38 |
| 3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie..... | 44 |
| 3.2 Strukturelle Charakterisierung poröser Kohlenstoffe..... | 46 |
| 3.3 Radiografie und Tomografie | 48 |
| 4 Diskussion der Publikationsbeiträge..... | 51 |

| | | |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1 | Salt-templated porous carbon-carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries | 51 |
| 4.1.1 | Motivation | 51 |
| 4.1.2 | Zusammenfassung und Diskussion..... | 52 |
| 4.1.3 | Originalität des Beitrags | 54 |
| 4.2 | Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries..... | 55 |
| 4.2.1 | Motivation | 55 |
| 4.2.2 | Zusammenfassung und Diskussion..... | 56 |
| 4.2.3 | Originalität des Beitrags | 57 |
| 4.3 | Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization..... | 58 |
| 4.3.1 | Motivation | 58 |
| 4.3.2 | Zusammenfassung und Diskussion..... | 59 |
| 4.3.3 | Originalität des Beitrags | 60 |
| 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.... | 61 |
| 4.4.1 | Motivation | 61 |
| 4.4.2 | Zusammenfassung und Diskussion..... | 62 |
| 4.4.3 | Originalität des Beitrags | 63 |
| 4.5 | A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow battery | 64 |
| 4.5.1 | Motivation | 64 |
| 4.5.2 | Zusammenfassung und Diskussion..... | 65 |
| 4.5.3 | Originalität des Beitrags | 66 |
| 5 | Fazit und Ausblick | 67 |

| | | |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6 | Originale Veröffentlichungen und eigener Beitrag..... | 70 |
| | Salt-templated porous carbon-carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries | 71 |
| | Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries..... | 84 |
| | X-Ray-Computed Radiography and Tomography Study of Electrolyte Invasion and Distribution inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts for Redox Flow Batteries.... | 95 |
| | Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization..... | 106 |
| | A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries | 123 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 144 |
| | Lebenslauf | 152 |
| | Selbstständigkeitserklärung | 154 |

1 Einleitung und Motivation

Die Sicherstellung der Energieversorgung ist eine zentrale Aufgabe der globalen Gesellschaft, ohne die wirtschaftliches Wachstum mit dem Ziel einer besseren Versorgung der Bevölkerung mit Gütern und Diensten nicht möglich ist.

In der Vergangenheit wurde die Energieversorgung im Wesentlichen durch das Nutzen von Kohle und Erdöl sichergestellt. Von daher gehörten diese fossilen Energieträger auch von Beginn an zu den wichtigsten Rohstoffen der Industriegesellschaft.¹

Aufgrund massiver Belastungen der Umwelt, die nicht nur aus der Nutzung und Verbrennung, sondern auch durch den Abbau bzw. die Förderung von Kohle und Erdöl entstehen, wird heute mehrheitlich gefordert, notwendiges Wirtschaftswachstum vom fossilen Energieverbrauch zu entkoppeln.² Von daher streben immer mehr Länder danach den Einsatz von fossilen Energieträgern auf ein Minimum zu reduzieren. Beim Verbrennen von einer Tonne Dieselkraftstoff werden beispielweise 3,2 Tonnen Kohlenstoffdioxid emittiert² – das sogenannte Treibhausgas, das als Hauptverursacher der globalen Erderwärmung und des Klimawandels gilt.³

Als Alternative zum fossilen Energieverbrauch gelten regenerative Energien wie z.B. Windkraft und Sonnenenergie (siehe Abbildung 1). Der Prozess des Umstiegs auf die auch als erneuerbare Energien (EE) bezeichneten regenerativen Träger wird in Deutschland als Energiewende beschrieben.

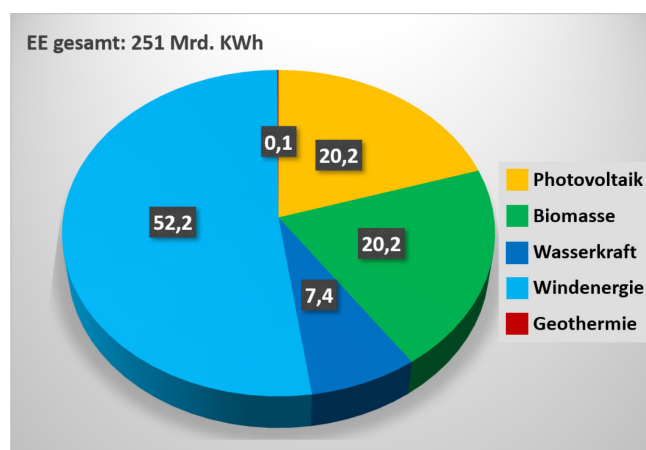


Abbildung 1: Bruttostromerzeugung aus erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2020.^{4,5}

^a vgl. C. Kemfert, Germany must go back to its low-carbon future, Nature, 2017, 549, 26-27.

Die Förderung der EE begann in Deutschland schon in den 1990er Jahren und wurde 2000 im sogenannten „Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG“^b fest verankert.

Nach dem schwerwiegenden Reaktorunfall in Fukushima im Jahr 2011 hat Deutschland mit breitem gesellschaftlichem Konsens den beschleunigten Ausstieg aus der Atomenergie beschlossen, sodass im Rahmen der schon bestehenden gesetzlichen Regelungen zusätzliche Maßnahmen zu einer nachhaltigen und sicheren Energieversorgung notwendig wurden.

Die diesbezüglich noch im Jahr 2011 ergänzten Ziele und Maßnahmen der deutschen Energiewende sehen vor, dass der Atomausstieg, das heißt die Abschaltung aller Kernkraftwerke, bis 2022 erreicht werden soll.⁶ Zu den weiteren Zielen gehören die Reduzierung der Treibhausgasemissionen und des Primärenergieverbrauchs sowie die Steigerung des Anteils erneuerbarer Energien am Stromverbrauch auf 40-45 % bis zum Jahr 2025 sowie auf 55-60 % bis zum Jahr 2035.^c

Die zentrale Säule der modifizierten Energiewende ist dabei der schnellere Ausbau der erneuerbaren Energien.

So konnte der Anteil dieser am Bruttostromverbrauch schon innerhalb kurzer Zeit von ehemals 31,5 % im Jahr 2015 auf 42,1 % drei Jahre später gesteigert werden (siehe Abbildung 2).⁴ Mit zunehmender Ein-

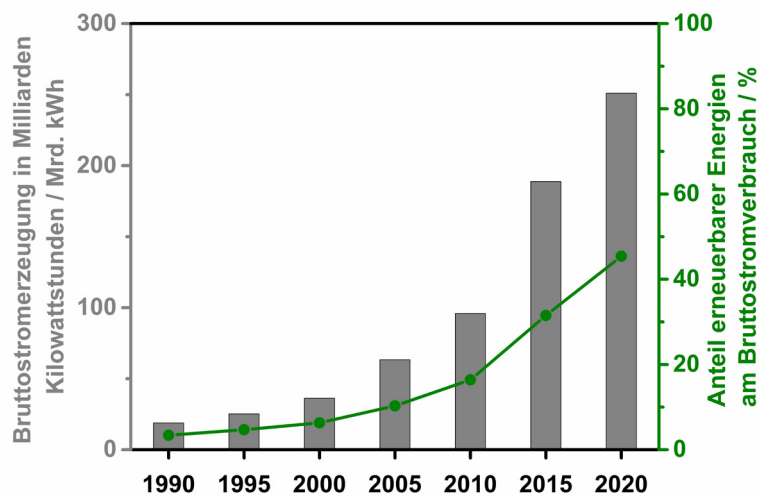


Abbildung 2: Vergleich der Anteile der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in %.^{4, 5}

speisung erneuerbarer Energien in das Stromnetz ergeben sich allerdings große Herausforderungen. Regenerative Energiequellen wie die Windkraft und die Sonnenenergie sind stark

^b vgl. Bundesgesetzblatt Jahrgang 2000 Teil I Nr. 13

^c vgl. Bundesgesetzblatt Jahrgang 2014 Teil I Nr. 33

zeit- und wetterabhängig, dennoch müssen Netzstabilität und Versorgungssicherheit weiterhin gewährleistet sein.

In diesem Zusammenhang sind effiziente und zuverlässige Energiespeicher unerlässlich.⁷ Neben Lithium-Ionen-Batterien⁸⁻¹⁰ und Superkondensatoren^{11, 12} spielen vor allem Redox-Flow-Batterien (**RFBs**) eine wichtige Rolle bei der Zwischenspeicherung von Energie. Vanadium-Redox-Flow-Batterien (**VRFBs**), die bereits kommerzialisiert und erhältlich sind, gehören zu einer speziellen Art dieser Flussbatterien. Sie zeichnen sich durch eine geringe Selbstentladung, die unabhängige Skalierung der gespeicherten Energiemengen, eine lange Lebensdauer und verhältnismäßig geringe Wartungskosten aus.¹³⁻¹⁵ Die Redoxreaktion findet an den Kohlenstoffelektroden statt, bei denen es sich üblicherweise um Filze oder Vliese handelt. Die schlechte Reversibilität beider Redoxpaare macht es erforderlich, die Aktivität dieser Kohlenstoffmaterialien zu verbessern.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Synthesestrategien entwickelt, um eine Steigerung der Aktivität zu erreichen: Das Salztemplatisierungsverfahren, das weiche Templatisieren sowie eine auf der Zwillingspolymerisation basierende Synthese. Hierfür wurde zunächst die spezifische Oberfläche der Elektrode erhöht und das Vliesmaterial zusätzlich mit Stickstoff dotiert, wobei die zweite Variante außerdem eine Co-Dotierung von Stickstoff und Schwefel erlaubte. Mit der letzten Variante gelang die gezielte Erhöhung der spezifischen Oberfläche, bei der Kompositelektroden entstanden, die eine bimodale Porengrößenverteilung aufweisen. Außerdem wurden radiografische sowie tomografische Untersuchungen durchgeführt, um einen tieferen Einblick in die Abläufe der Benetzung der Oberfläche zu erlangen und die Elektroden diesbezüglich optimieren zu können.

2 Theoretische Grundlagen

Innerhalb dieses Kapitels wird zunächst die Redox-Flow-Technologie diskutiert. Daran schließt sich die Betrachtung des Kohlenstoffs als Elektrodenmaterial an. Hierbei wird auf die Herstellung der Kohlefasern und die Heteroatomdotierung genauer eingegangen. Weiterhin werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Synthesemethoden für die Herstellung von Kompositelektroden beschrieben.

2.1 Redox-Flow-Batterien

Durch die Einspeisung immer größerer Mengen an erneuerbaren Energien in das Stromnetz ist es notwendig, sowohl kurzfristige Fluktuationen auszugleichen, als auch Langzeitspeicherungen zu ermöglichen, um saisonale Schwankungen abzufangen. Eine Zusammenstellung der in Deutschland genutzten, erneuerbaren Energien ist in Abbildung 3 gezeigt.

Abhängig von der Dauer der Speicherung gibt es Technologien, die bevorzugt Anwendung finden. In Deutschland und Europa wird Strom großtechnisch aktuell fast ausschließlich durch Pumpspeicherwerke zwischengespeichert. Allerdings ist hier das Ausbaupotential begrenzt, sodass insbesondere seit einigen Jahrzehnten an alternativen Speichertechnologien geforscht wird.



Abbildung 3: Erneuerbare Energien in Deutschland (Nordrhein-Westfalen).

Für Speicherzeiten von einigen Stunden eignen sich Redox-Flow-Batterien besonders, da es sich hierbei um zuverlässige Systeme mit verhältnismäßig niedrigen Durchsatzkosten handelt. Sie bieten viele Vorteile. Es handelt sich nicht nur um kostengünstige Energiespeichermedien, sie besitzen im Vergleich zu Blei-Akkumulatoren oder Lithium-Ionen-Batterien auch längere Lebenszeiten und defekte Komponenten lassen sich leicht austauschen.

Redox-Flow-Batterien sind elektrochemische Speicher. Das heißt sie können zur Netzstabilisierung beitragen, indem sie Bedarfsspitzen, welche durch eine Diskrepanz zwischen Vorhandensein von Energie und Bedarf entstehen, abfangen. Dadurch minimieren sie das Risiko von Stromausfällen.

Schon Mitte des 20. Jahrhunderts war erstmals die Rede von der Möglichkeit elektrische Energie durch Redoxreaktionen der in einer Flüssigkeit gelösten Redoxpaare chemisch zu speichern.¹⁶ In den 70er Jahren legte die US-amerikanische NASA im Zusammenhang mit der ersten Ölpreiskrise einen Fokus auf die Entwicklung bezahlbarer elektrochemischer Energiespeicher für erneuerbare Energien und untersuchte verschiedene Redoxpaare, wie beispielsweise $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ und $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$.^{17, 18} Diese hatten allerdings den Nachteil, dass es zu einer Kreuzkontamination des Elektrolyten aufgrund der unterschiedlichen Elemente kam. Deshalb entwickelte Maria Skyllas-Kazacos in den 1980er Jahren dann zusammen mit ihren

Mitarbeitern die Vanadium-Redox-Flow-Batterie, wie wir sie bis jetzt kennen.^{19,20} Ein großer Vorteil gegenüber anderen RFB-Varianten besteht darin, dass durch die Nutzung von Ionen des gleichen Elementes schwerwiegende Probleme einer Kreuzkontamination vermieden werden können.^{19, 21} Ein Ungleichgewicht des Elektrolyten und somit eine geringfügige Selbstentladung kann jedoch nicht vollständig verhindert werden. Allerdings ist hier eine Regeneration des Elektrolyten wesentlich einfacher.

Redox-Flow-Batterien bestehen aus zwei Tanks und einer Reaktionszelle, die wiederum durch eine Membran in zwei Halbzellen unterteilt ist. Eine schematische Skizze des Aufbaus ist in Abbildung 4 dargestellt. Jede Halbzelle besitzt eine Elektrode, an der die Elektrolytlösung mittels Pumpen vorbei- oder hindurchströmt. Die redoxaktiven Spezies liegen gelöst im Elektrolyten vor, weswegen man bei dieser Art von Batterie auch von Katholyt und Anolyt spricht. Im Fall der Vanadium-Redox-Flow-Batterie handelt es sich um schwefelsaure Lösungen, in denen Vanadium in vier verschiedenen Oxidationsstufen vorkommt. Die Elektrolytlösungen sind nicht brennbar, setzen keine toxischen Gase frei und können so einen sicheren Betrieb der Batterie gewährleisten.

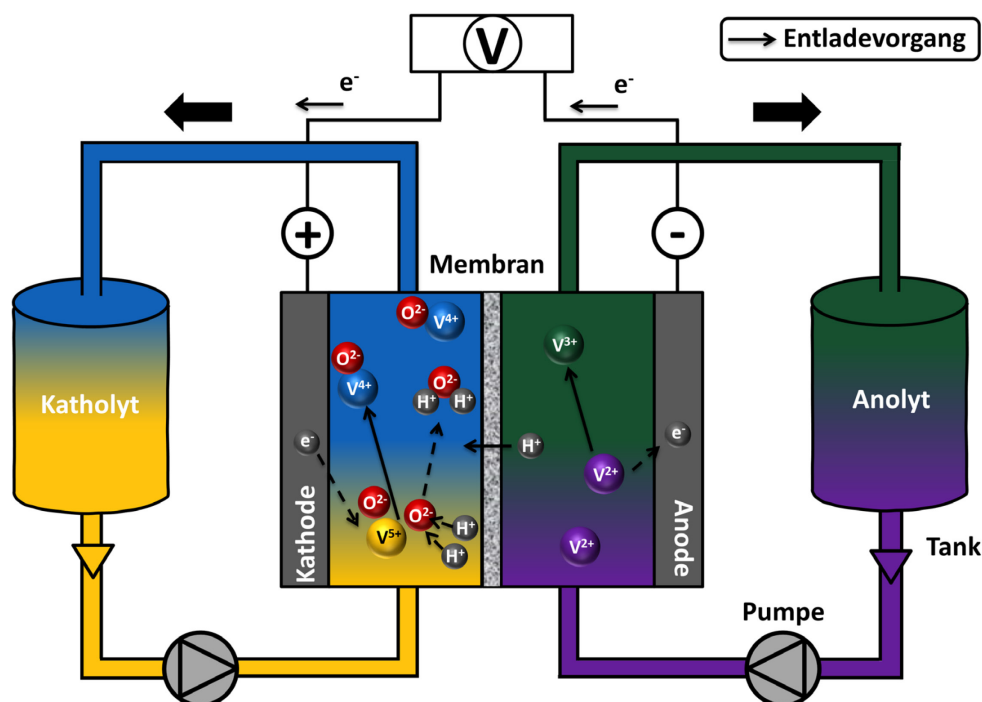
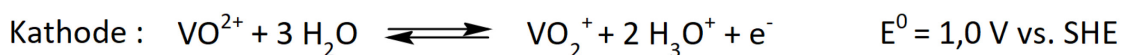
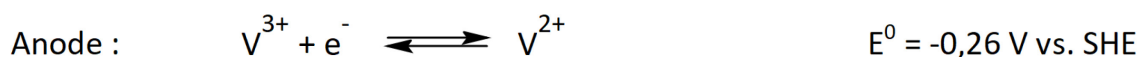


Abbildung 4: Darstellung einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit den Elektroden, der Membran, den Elektrolyttanks und den Pumpen. Die Pfeile beschreiben den Entladevorgang.

Die Membran verhindert das Durchmischen der beiden Elektrolytlösungen und ist im besten Fall nur für das Leitsalz durchlässig. Anwendung finden hier abhängig vom Batterietyp neben mesoporösen Separatoren oder Hybridmaterialien meist ionische Austauschmembranen, um eine Durchmischung der Elektrolytlösungen zu unterbinden und so unkontrollierte Reaktionen zwischen den Halbzellen zu vermeiden.²² Die kationische Austauschmembran Nafion® der Firma DuPont wurde ursprünglich für die Chlor-Alkali-Elektrolyse entworfen und zeichnet sich durch eine hohe chemische Stabilität gegenüber Oxidationsmitteln aus.²³ Ein Nachteil hingegen ist ihre verhältnismäßig geringe Selektivität in Bezug auf Kationen, was wiederum zu einer erhöhten Vanadium-Kreuzkontamination führt, da neben den Protonen (H⁺) auch Vanadiumionen in geringer Anzahl passieren können.²⁴ Da sie zusätzlich mit 41 % der Gesamtkosten eines VRFB-Zellstapels zu den kostenintensivsten Komponenten der Batterie zählen²⁵, wird vor allem in den letzten Jahren vermehrt nach einer Alternative gesucht.

An den Kohlenstoffelektroden finden die Redoxreaktionen statt. Im Gegensatz zu Brennstoffzellen können diese Reaktionen allerdings elektrochemisch umgekehrt werden. Das heißt, abhängig von der Stromrichtung kann Energie gespeichert oder wieder nutzbar gemacht werden. In Kapitel 2.2 werden die Voraussetzungen für gute Elektrodenmaterialien sowie deren Eigenschaften und Herstellung im Detail beschrieben.

Die VRFB ist noch heute eine der am besten erforschten RFB-Typen, wobei an der Anode und Kathode beim Ladevorgang folgende Reaktionen ablaufen:



Während des Ladevorgangs wird V³⁺ auf der negativen Seite zu V²⁺ reduziert und auf der positiven Seite VO²⁺ zu VO₂⁺ oxidiert. Beim Entladen laufen die Reaktionen jeweils in die entgegengesetzte Richtung ab.

Zu den möglichen parasitären Nebenreaktionen gehören auf der positiven Seite die Entwicklung von Sauerstoff und auf der negativen Seite die Entwicklung von Wasserstoff. Die während des Zellbetriebs erzeugten Wasserstoffblasen können die aktiven Zentren

blockieren und die gewünschte Vanadiumreaktion unterdrücken. Dadurch wird die Effizienz des gesamten Systems verringert.²⁶ Gegensätzlich dazu wird die Sauerstoffentwicklung in Gegenwart von Vanadylsulfat (VO_2SO_4) nur bei höheren Potentialen – meist sogar oberhalb des Spannungsbereichs der Batterie – beobachtet.²⁷ Neben der zu vernachlässigenden Evolution von Sauerstoff kann auf der positiven Seite allerdings auch die Korrosion von Kohlenstoff²⁸ beobachtet werden, bei der Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid oxidiert wird. Dies konnten Eifert et al. bestätigen, indem sie ZV-Messungen mit der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie (**DEMS**) koppelten.²⁹ Thermisch behandelte kommerzielle Vliese zeigten eine höhere Affinität zu Nebenreaktionen im Vergleich zu ihren unbehandelten Pendanten. Das Standardpotential der Kohlenstoffkorrosion liegt bei $E_0 = 0,2 \text{ V vs. SHE}$, allerdings ist die Oxidation kinetisch gehindert, sodass sie erst ab einer Spannung von $> 1,2 \text{ V}$ auftritt.^{30, 31} Die Standardpotentiale der beiden Redoxpaare der VRFB und der Nebenreaktionen sind in Abbildung 5 dargestellt.

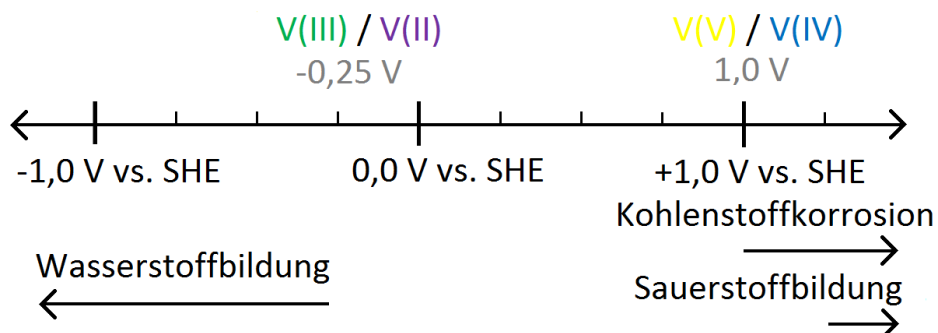


Abbildung 5: Standardpotentiale der beiden Redoxpaare der VRFB sowie der unerwünschten Nebenreaktionen von Kohlenstoffelektroden.

Mittlerweile wurden sowohl diverse Systeme, Zelldesigns und Membranen, als auch unterschiedliche Elektrolytzusammensetzungen und Elektroden erforscht. Neben der VRFB konnten auch die Fe/Cr- und Zn/Br-Systeme kommerzialisiert werden, sowie viele weitere neue Systeme entwickelt. Eine Übersicht verschiedener Batterietypen ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1: Übersicht der verschiedenen RFB Systeme inklusive aller entsprechenden Redoxpaare, der Zellspannungen und der jeweiligen Zusammensetzung der Elektrolyte.

| | Redoxpaare | Batterietyp | E^0 / V vs. SHE | Neg. Elektrolyt / pos. Elektrolyt | |
|------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|----|
| Eisen / Vanadium | $Fe^{3+}/Fe^{2+} //$ V^{3+}/V^{2+} | einphasig (fl.), protischer Elektrolyt | 1,02 | 2 M $FeCl_2$ in 1,5 M HCl / 2 M VCl_3 in 3 M HCl | 32 |
| Eisen / Chrom | $Fe^{3+}/Fe^{2+} //$ Cr^{3+}/Cr^{2+} | einphasig (fl.), protischer Elektrolyt | 1,18 | 1 M $CrCl_3$ in 3 M HCl/ 1 M $FeCl_2$ in 3 M HCl | 33 |
| Vanadium / Vanadium | $V^{3+}/V^{2+} //$ VO_2^+/VO^{2+} | einphasig (fl.), protischer Elektrolyt | 1,26 | 1.6 M $VOSO_4$ in 2 M H_2SO_4 | 34 |
| Polysulfid / Bromid | $S/S^{2-} //$ Br_2/Br^- | einphasig (fl.) | 1,33 | 1,3 M Na_2S_x / 4,0 M NaBr | 35 |
| Vanadium / Luft | $V^{2+}/V^{3+} //$ H_2O/O_2 | zweiphasig (hybrid), protischer Elektrolyt | 1,49 | 2 M $VOSO_4$ in 3 M H_2SO_4 | 36 |
| Zink / Luft | $Zn(OH)_4^{2-}/Zn$ $// O_2/O^{2-}$ | zweiphasig (hybrid), protischer Elektrolyt | 1,60 | 0,7 M $K_2 [Zn(OH)_4]$ + 7 M KOH + 0,7 M LiOH | 37 |
| Ruthenium- Acetylacetonat- Komplex | $[Ru(acac)_3]$ | einphasig (flüssig), aprotischer Elektrolyt | 1,77 | 0,02 M $Ru(acac)_3$ in 0,1 M $TEABF_4/CH_3CN$ | 38 |
| Zink / Brom | $Zn^{2+}/Zn //$ Br_2/Br^- | zweiphasig (hybrid), protischer Elektrolyt | 1,82 | 2 M $ZnBr_2$ + KCl + NaCl | 37 |

Die sogenannten Hybrid-Flow-Batterien (**HFBS**) nutzen jeweils Redoxpaare, in denen je eine Oxidationsstufe der aktiven Spezies als Feststoff vorliegt.³⁷ Beim Laden wird das Aktivmaterial an der Elektrode abgeschieden und beim Entladen geht es wieder im Elektrolyten in Lösung. Der Nachteil besteht allerdings darin, dass das abgeschiedene Metall oftmals unerwünschte Dendriten bildet, und so eine Modifizierung des Aufbaus notwendig ist.^{23, 39}

In den letzten Jahren wurde zunehmend auch auf neue Entwicklungen gesetzt, bei denen organische Aktivmaterialien in meist aprotischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommen, im Gegensatz zu den vorher auf wässrigen Lösungen basierenden Elektrolyten.³⁹ Bei dem Aktivmaterial handelt es sich hier um organische Polymere, die redoxaktive, funktionelle Stoffgruppen besitzen und so die Metalle ersetzen könnten. An Stelle von niedermolekularen Verbindungen werden verzweigte oder zyklische Strukturen mit hohen molaren Massen verwendet, wodurch möglicherweise kostengünstigere Membranen wie mikroporöse Separatoren oder Größenausschluss-/Dialysemembranen genutzt werden könnten.⁴⁰⁻⁴² Im Vergleich zu den am häufigsten verwendeten, preisintensiven Nafion-Membranen stellen diese eine kostensparende Alternative dar. Die organischen

Lösungsmittel sind in einem weiten Potentialfenster stabil, wodurch sich prinzipiell höhere Zellspannungen realisieren lassen und entsprechend höhere Energiedichten ermöglicht werden könnten.²³ Allerdings ist auch die Ionenleitfähigkeit wesentlich niedriger, was die erreichbare Stromdichte stark limitiert. Hinzu kommt, dass die organischen Aktivmaterialien oftmals nicht in ausreichend hoher Konzentration löslich und chemisch instabiler sind als ihre anorganischen Pendanten.⁴³ Dies wiederum führt zu einer verringerten Lebensdauer des Elektrolyten, was als großer Nachteil angesehen werden sollte. Diese Art von RFB steht demnach noch am Anfang ihrer Entwicklung.

Aus diesen Gründen sollte der Fokus der Forschung auf die Optimierung der bereits intensiv erforschten Vanadium-Redox-Flow-Batterie gelegt werden, um die großtechnische Implementierung dieses Batterietyps weltweit zu ermöglichen und so eine nachhaltige Zukunft zu schaffen. Wichtiger Meilenstein auf dem Weg zu einem großtechnischen Einsatz ist die Entwicklung hochporöser Kohlenstoffelektroden, die eine hohe elektrokatalytische Aktivität besitzen und so eine schnelle Reaktionskinetik der Redoxpaare erlauben.

2.2 Kohlenstoff und Kohlenstoffmaterialien

Kohlenstoff besitzt die Ordnungszahl 6. Man findet ihn in der zweiten Periode und er gehört zur 14. Gruppe des Periodensystems. Aufgrund seiner mäßigen Elektronegativität (**EN**: 2,5) geht er chemische Bindungen zu einem großen Spektrum an Bindungspartnern mit unterschiedlichster Elektronegativität ein. Außerdem besitzt Kohlenstoff eine hohe Affinität homogene Bindungen auszubilden. Die Anzahl von vier Valenzelektronen ermöglicht es dem Kohlenstoff verschiedene Bindungskonfigurationen durch die unterschiedliche Hybridisierung der Valenzorbitale zu sp^3 -, sp^2 - oder sp -Hybridorbitalen einzugehen.⁴⁴

Elementarer Kohlenstoff existiert in drei Modifikationen. Sie unterscheiden sich in ihrer Struktur und damit auch in ihren Eigenschaften voneinander. Als Diamant kristallisiert der Kohlenstoff kubisch, wohingegen der Graphit in Schichtstrukturen kristallisiert. Die Fullerene wurden erst in den 1970er Jahren entdeckt und stellen eine weitere Modifikation

des Kohlenstoffs dar. Hier ordnen sich die Kohlenstoffatome in Fünf- und Sechsecken an und bilden geschlossene Hohlkörper.⁴⁵⁻⁴⁸

In den Schichtstrukturen des Graphits sind alle Kohlenstoffatome von jeweils drei Atomen umgeben. Diese bilden zusammen die Form eines Dreiecks (vgl. Abbildung 6). Graphit ist metallisch glänzend, schwarz und parallel zu den Schichten elektrisch leitfähig. Die elektrische Leitfähigkeit liegt in den delokalisierten π -Elektronen begründet und ist eine wichtige Eigenschaft für die Nutzung als Elektrodenmaterial. Durch diese Eigenschaft ermöglicht es eine hohe Mobilität der Ladungsträger und somit einen schnellen Elektronentransfer in Richtung der Ebenen.

Senkrecht zu den aufeinanderfolgenden Schichten liegen hingegen nur schwache intermolekulare Wechselwirkungen – die van der Waals-Kräfte – vor, wodurch der Graphit in diese Richtung eine wesentlich geringere Leitfähigkeit aufweist. Verglichen mit dem Bindungsabstand der Kohlenstoffatome innerhalb einer Schicht ($d = 142 \text{ pm}$), besteht zwischen den Schichten ein verhältnismäßig großer Abstand von 335 pm .⁴⁹

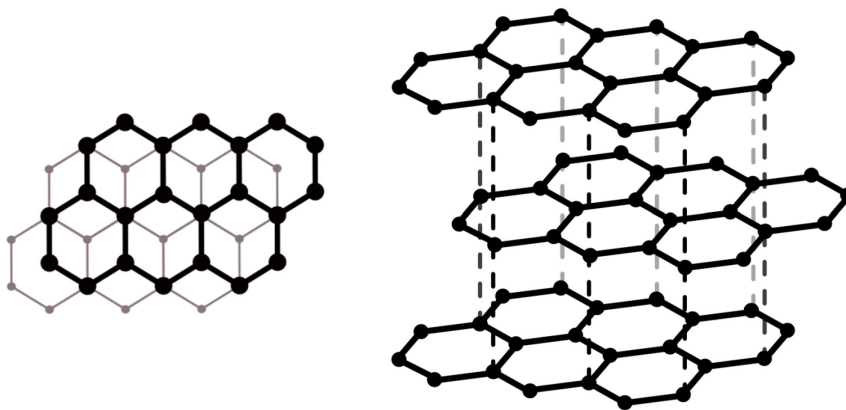


Abbildung 6: Draufsicht (links): Sechseckanordnung der Kohlenstoffatome im Graphit innerhalb einer Ebene der Schichtstruktur (schwarze Linien: Ausgangsebene; graue Linien: darunterliegende Ebene) sowie Anordnung der übereinanderliegenden Graphenlagen (rechts).

Kohlenstoffmaterialien im Allgemeinen besitzen ein breites Anwendungsspektrum. Neben biomedizinischen Anwendungen wie beispielsweise der Züchtung von künstlichem Gewebe⁵⁰, können sie auch für die Luftfahrt⁵¹ oder aber in modernen Sportgeräten und technischen Textilien⁵² eingesetzt werden. In jüngster Zeit gehören die Umwandlung und

Speicherung von Energie, bei der Kohlenstoffmaterialien in verschiedenen Brennstoffzellen^{53, 54}, Lithium-Ionen-Batterien⁵⁵, Superkondensatoren^{12, 56} oder Redox-Flow-Batterien¹⁴ genutzt werden, zu den am häufigsten erforschten Themengebieten. Hier sind vor allem Kohlenstoffaservliese mit karbonisierter oder graphitischer Struktur interessant, die als Elektrodenmaterial Anwendung finden. Aufgrund des enorm gestiegenen, weltweiten Energiebedarfs ist dieser Anwendungsbereich von großer Bedeutung.

Aufgrund ihrer Stabilität in einem weiten Potentialbereich sind Kohlenstoffmaterialien ein perfekter Kandidat für die Anwendung als Elektrodenmaterial in VRFBs. Darüber hinaus zeichnen sich ideale Elektrodenmaterialien durch chemische und elektrochemische Stabilität^{57, 58} sowie eine hohe Leitfähigkeit aus.⁵⁹ Außerdem sollten sie verhältnismäßig geringe Kosten aufweisen. Als Elektroden wurden diverse kohlenstoffbasierte Materialien wie karbonisierte Kohlenstoffvliese⁶⁰, Graphitfilze⁶¹, Kohlenstoffpapier^{59, 62}, Kohlenstoffschwämme^{63, 64} oder Graphitpulver⁶⁵ untersucht. Tabelle 2 zeigt eine Auswahl verschiedener, kommerzieller Elektrodenmaterialien.

Tabelle 2: Verschiedene, kommerziell erhältliche Elektrodenmaterialien und ihre Eigenschaften hinsichtlich Materialtyp und Dicke.

| Produktname | Materialtyp | Hersteller | Dicke / mm | Referenz |
|--------------------------|-------------------|---------------------------------|------------|----------|
| Sigracell® GFA 6 EA | Batteriefilz | SGL Carbon GmbH | 6 | 60 |
| Sigracell® GFD 4.6 EA | Batteriefilz | SGL Carbon GmbH | 4,5 | 60 |
| Sigracell® KFD 2.5 EA | Batteriefilz | SGL Carbon GmbH | 2,5 | 66 |
| PAN CF-20-3 | Kohlenstofffilz | Nippon Carbon Co.,Ltd. | - | 67 |
| XF-30 A | Kohlenstofffilz | Toyobo Co.,LTD | 4,3 | 66 |
| TGP-H-120 | Kohlenstoffpapier | 'Toray' Innovation by Chemistry | 0,37 | 59 |
| Sigracet® SGL 36 BB | Kohlenstoffpapier | SGL Carbon GmbH | 0,28 | 59 |
| MGL370 | Kohlenstoffpapier | AvCarb® | 0,37 | 62 |

Kohlenstoffvliese und Graphitfilze gehören aufgrund ihrer außergewöhnlichen dreidimensionalen Netzwerkstrukturen sowie ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit zu den

bevorzugten und nach wie vor am häufigsten verwendeten Varianten.^{57, 68} Man unterscheidet zwischen rayonbasierten Vliesen und solchen, die aus Polyacrylnitril (**PAN**) gefertigt werden. Zhong et al. verglichen zwei verschiedene Vliesmaterialien hinsichtlich ihrer physikalischen, chemischen sowie elektrochemischen Eigenschaften.⁶⁹ Die PAN-basierten Vliese sind stabiler gegenüber Oxidation und besitzen im Gegensatz zu den rayonbasierten Elektroden eine bessere elektrische Leitfähigkeit. Dagegen geht das rayonbasierte Material eine stärkere Reaktion mit dem Sauerstoff ein und trägt folglich nach thermischer Behandlung eine höhere Anzahl an funktionellen Sauerstoffgruppen auf der Oberfläche.

Der Herstellungsprozess solcher Kohlenstofffaservliese wird in Kapitel 2.2.1 näher beschrieben.

Trotz dieser eindeutigen Vorteile und guten Voraussetzungen, um als Elektrodenmaterial für die VRFBs zu dienen, bedarf es hier noch der Verbesserung der Aktivität und Stabilität. Vor allem hinsichtlich der fehlenden Reversibilität für die negative Teilreaktion ist eine Steigerung der Aktivität interessant. Aber auch die Kinetik der Redoxreaktion der positiven Seite könnte weiterhin verbessert werden, um die Energieeffizienz der Batterie zu erhöhen. Gegenstand aktueller Forschung ist daher die Entwicklung geeigneter Methoden zur Modifizierung der Eigenschaften der Kohlenstoffvliese, um ihre elektrochemische Aktivität zu optimieren.^{67, 70}

Mittlerweile gibt es verschiedene Ansätze, um das Material zu modifizieren, wobei in den meisten Fällen besonderes Augenmerk auf die Oberfläche der Vliese gelegt wurde, da hier die Redoxreaktion stattfindet. Beispiele dafür sind auf der einen Seite die Erhöhung der spezifischen Oberfläche.⁷¹ Das Aufbringen von Metallkatalysatoren auf Basis von Bismuth⁷²⁻⁷⁴, Titan^{75, 76}, Neodym⁷⁷, oder Blei⁷⁸ auf die Vliesoberfläche ist ebenso eine beliebte Methode, um die Redoxreaktionen zu katalysieren und so die Energieeffizienz zu steigern (vgl. Abbildung 7). Aber auch die Zugabe von metallischen Additiven zum Elektrolyten und anschließender Abscheidung auf dem Elektrodenmaterial ist von Interesse. So gelang es Li et al. unter Verwendung eines Bi³⁺-haltigen Elektrolyten Bismuth-Nanopartikel (**Bi-NP**) während des Betriebs der Batterie galvanisch abzuscheiden. Die Partikel schieden sich vor allem auf der negativen Elektrode ab und begünstigten so die Reaktion des V²⁺/V³⁺-

Redoxpaares.⁷⁹ In den letzten Jahren berichten immer mehr Studien über die Verwendung verschiedener Metallverbindungen, um die Alterungserscheinungen während der Batterienutzung zu unterbinden beziehungsweise zu reduzieren.^{64, 80}

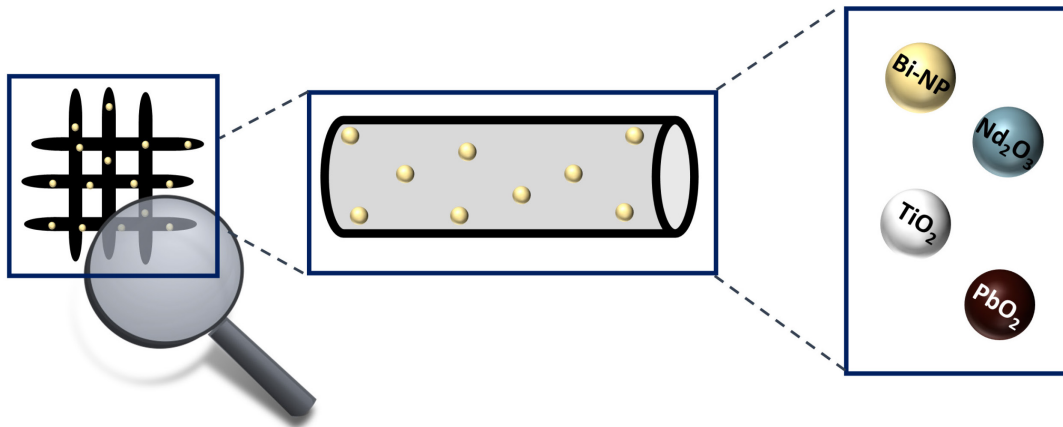


Abbildung 7: Elektrodenmodifizierung durch Abscheidung verschiedener Metall-Nanopartikel unter Verwendung von metallbasierten Katalysatoren.

Aber auch die Änderung der Kompression der Elektrode^{81, 82}, die Optimierung der Architektur der Strömungsplatten⁸³ sowie Modifizierungen des Zell-Design^{84, 85} wirken sich auf die Zellperformance aus und werden deshalb näher erforscht. Brown et al. stellten fest, dass ein stärker komprimiertes Vlies zu einer Verringerung der ohmschen Verluste⁸⁶ und damit verbunden zu höheren Spannungseffizienzen führt. Dies erhöht auch die Energieeffizienz, was letztendlich eine Verbesserung der Batterieperformance nach sich zieht.

Ein allgemein bekannter und nach wie vor häufig genutzter Weg ist die Einführung funktioneller Sauerstoffgruppen. Mittels Kochen in konzentrierter Schwefel-⁸⁷ oder Salpetersäure⁸⁸ können die kommerziellen Vliese behandelt werden. Auch das Behandeln mit einem Plasma⁸⁹⁻⁹¹ oder einer Base⁹² wurde als mögliche Option der Elektrodenaktivierung vorgestellt, um die Zahl der Oberflächengruppen zu erhöhen. Die von Skyllas-Kazacos entwickelte oxidative, thermische Aktivierung stellte sich jedoch als besonders einfach in der Durchführung heraus.⁹³ Die Kohlenstoffvliese werden hier auf 400 °C unter Luftatmosphäre hochgeheizt. Abhängig vom jeweiligen Präkursormaterial

sowie der Dicke des Materials variiert die Dauer dieses Aktivierungsschrittes zwischen 10 und 30 Stunden.⁹³ Wie lange diese Aktivierung anhält, wurde allerdings noch nicht erforscht.

Das Elektrodenmaterial beeinflusst die Performance der Batterie in vielerlei Hinsicht. Ein niedriger elektrischer Widerstand des Elektrodenmaterials ist wünschenswert. Er bestimmt die ohmschen Verluste, die bei Stromfluss entstehen, und nimmt so Einfluss auf die Zellspannung und die Energieeffizienz.⁹⁴ Durch die Stabilität gegenüber sauren Elektrolytlösungen wird die Lebensdauer der Batterie bestimmt. Die Porosität nimmt Einfluss auf den Druckabfall in einer RFB-Zelle und damit verbunden werden parasitäre Verluste durch nötige Pumpenergie gesenkt oder erhöht. Ein leichter Durchfluss mit möglichst wenig Aufwand von Pumpenergie ist besonders relevant bei mehreren zu einem Zellstack hintereinander geschalteten Einzelzellen. Dabei wirken sich hohe Pumpenergieverluste negativ auf die Gesamtenergieeffizienz des Batteriesystems aus.

In dieser Arbeit werden verschiedene Kohlenstoffvliese untersucht und mittels drei verschiedener Synthesemethoden modifiziert. Hierfür wird das Basismaterial mit einer amorphen, porösen Kohlenstoffschicht überzogen und zum Teil zusätzlich mit Heteroatomen dotiert. Die beiden unterschiedlichen Komponenten der resultierenden Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite besitzen jeweils besondere Eigenschaften und dadurch eine andere Funktion in Bezug auf das Zusammenspiel mit dem Elektrolyten. Die Grobstruktur des Vlieses weist dabei eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf und ermöglicht einen schnellen Transport des Elektrolyten. Der amorphe Kohlenstoff auf den Fasern stellt die katalytische Aktivität bereit, indem er die aktive Oberfläche erhöht und die Anzahl der Reaktionszentren erweitert. Durch die Kombination dieser Eigenschaften besitzt die Elektrode eine gute elektrokatalytische Aktivität. Die Synthese der porösen Kohlenstoffkomposite wird im nachfolgenden Kapitel 2.3 näher erläutert.

2.2.1 Herstellung von Kohlenstofffaservliesen

Kommerzielle Kohlenstofffaservliese werden auf Basis von Polyacrylnitril, Pech oder Rayon angeboten. Häufig taucht in Verbindung mit Letzterem der Begriff Viskosefasern auf, wobei

Rayon im Allgemeinen der Oberbegriff ist und hauptsächlich im englischsprachigen Raum genutzt wird.

Rayonfasern gehören zu den Regeneratfasern, da sie aus dem nachwachsenden Rohstoff Cellulose hergestellt werden. Dieser Naturstoff wird als Hauptbestandteil pflanzlicher Zellwände aus Baumwoll- oder Holzfasern gewonnen und ist das am häufigsten vorkommende Biomolekül.⁹⁵

Viskosefasern werden mit Hilfe des am weitesten verbreiteten Nassspinnverfahrens, dem sogenannten „Viskoseverfahren“⁹⁶, hergestellt, wobei zwischen verschiedenen Fertigungsschritten unterschieden wird. Zunächst muss die Spinnlösung hergestellt werden, indem die Cellulose mit einer verdünnten Natronlauge zu einer zähen Flüssigkeit verarbeitet wird. Die Spinnlösung wird dann mit Hilfe von Spinnpumpen durch feine Düsen in ein Fällbad gedrückt, wo dann die einzelnen Fasern ausfallen. Die Viskosefasern, die aus fast reiner Cellulose bestehen, müssen daraufhin gewaschen und getrocknet werden.⁹⁷ Nach der Herstellung werden sie zu Vliesstoffen weiterverarbeitet. Hierbei wird wiederum zwischen der Vliesbildung und der Vliesverfestigung unterschieden. Die Vliesbildung kann beispielsweise hydrodynamisch erfolgen, indem die Fasern in Wasser aufgeschwemmt werden und dann auf einer wasserdurchlässigen Unterlage, einem Siebband, abgelegt werden. Die darauffolgende Verfestigung kann mechanisch, thermisch oder chemisch – durch Zugabe von Bindemitteln – erfolgen. Bei diesem Vorgang wird das Faservlies in einen Vliesstoff umgewandelt. Der Zusammenhalt zwischen den Fasern ist nun stärker als im ursprünglichen Faservlies.

Je nachdem, für welchen Zweck das Vlies später Anwendung finden soll, kann der Herstellungsprozess des Faservlieses entsprechend angepasst werden. Durch Zugabe bestimmter Additive können die Eigenschaften der entstehenden Materialien variiert werden. Aber auch Variationen bei der Zusammensetzung der Fasern oder der Verbindung zwischen den Fasern sind möglich.

Bei der Herstellung von Kohlenstofffasern aus Rayon- oder PAN-basierten Fasern unterscheidet man zwischen drei Prozessen – der Stabilisierung, der Karbonisierung und der Graphitisierung. Ein Fließdiagramm zur Herstellung der Kohlenstofffaservliese ist in Abbildung 8 gezeigt.

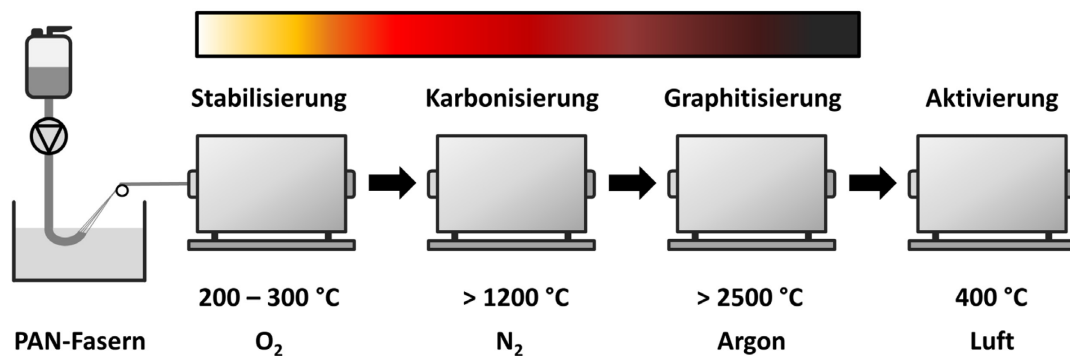
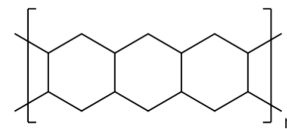


Abbildung 8: Fließdiagramm zur Herstellung der Kohlenstofffaservliese. Der oben in Form eines Rechtecks dargestellte Farbverlauf repräsentiert die Farbveränderung, die die Fasern während des Herstellungsprozesses durchlaufen.

Bei der Stabilisierung findet eine Umwandlung der thermoplastischen PAN-Fasern statt. Es kommt zur Ausbildung von zyklischen Polymeren, die eine spezielle Leiterstruktur aufweisen⁹⁸. Die PAN-Fasern werden gestreckt und gleichzeitig unter Sauerstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C oxidiert. Chemisch betrachtet finden hier vorrangig Zyklisierungen und die Vernetzung von einzelnen PAN-Molekülen statt. Es laufen auch noch weitere komplexe Reaktionen ab, die allerdings noch nicht vollständig geklärt sind. Die Grundstruktur eines solchen Leiterpolymers ist in Abbildung 9 dargestellt.



Grundgerüst
eines
Leiterpolymers

Abbildung 9: Grundgerüst eines sogenannten Leiterpolymers bei dem – analog zu einer Leiter – zwei lineare Hauptketten in regelmäßigen Abständen kovalent miteinander verbunden sind.

Während der intramolekularen Zyklisierung wird die Dreifachbindung zwischen dem Stickstoff und dem Kohlenstoff zu einer Doppelbindung, wobei das Stickstoffatom der Nitrilgruppe eine Bindung mit dem Kohlenstoffatom der nachfolgenden Nitrilgruppe eingeht (siehe Abbildung 10). Gleichzeitig kommt es zur intermolekularen Addition zwischen den PAN-Molekülen und somit zur Bildung von Polymerketten. Bei der Dehydrierung werden Doppelbindungen ausgebildet, die die Kohlenstoffketten stabilisieren. Sie gliedert sich in zwei Schritte, wobei es im ersten Schritt zur Oxidation kommt und im zweiten Schritt Wasser eliminiert wird.

Bei diesem essentiellen und aufwändigen Stabilisierungsprozess werden die Fasern auf die nachfolgenden Schritte vorbereitet und erhalten eine gewisse thermische Stabilität, die in der Leiterstruktur begründet liegt. Würden die Fasern nicht zuerst stabilisiert, käme es möglicherweise zum Schmelzen der Fasern während des Karbonisierungsvorgangs.⁵² Es könnten aber auch teerartige Nebenprodukte oder Poren innerhalb der Fasern entstehen, was zur Folge hat, dass sie eine geringere elektrische Leitfähigkeit aufweisen und mechanisch weniger stabil sind.

Die PAN-Fasern wechseln während der Herstellung stetig ihre Farbe. Die anfänglich weißen Fasern durchlaufen einen Farbverlauf von zunächst gelb über braun bis hin zu schwarz (vgl. Abbildung 8). Fitzer et al. berichten von einer Korrelation zwischen der Farbe und der Häufigkeit der vorkommenden Nitrilgruppen.⁹⁸ Das heißt, je dunkler die Fasern werden, desto geringer wird auch die Anzahl der Nitrilgruppen. Parallel dazu steigt die Menge an konjugierten CN-Doppelbindungen.

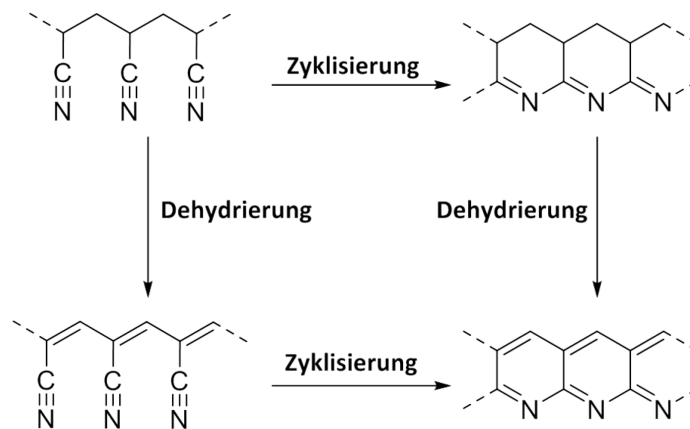


Abbildung 10: Zyklisierung sowie Dehydrierungsreaktion während der Stabilisierung des PAN-basierten Fasermaterials unter oxidativen Bedingungen.

Die Umwandlung zu Kohlenstofffaservliesen erfolgt im Weiteren über einen nachfolgenden Prozess, der unter dem Begriff Pyrolyse zusammengefasst werden kann. Die thermische Zersetzung unterteilt man in den Vorgang der Karbonisierung und der Graphitisierung. Beide Schritte werden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Sie unterscheiden sich

hingegen dadurch, dass unterschiedliche, jeweils charakteristische Temperaturen notwendig sind.

Während der Karbonisierung werden die Heteroatome aus dem Kohlenstoffgerüst eliminiert. Bei Temperaturen ab 300 °C werden Wasserstoff- und Stickstoffatome in Form von gasförmigen Zersetzungsprodukten – wie beispielsweise Ammoniak (NH₃) oder Cyanwasserstoff (HCN) – aus der Struktur entfernt. Neben Kohlenstoffdioxid (CO₂) und molekularem Wasserstoff (H₂) können aber auch Kohlenwasserstoffe und Nitrile entstehen.

Bei höheren Temperaturen oberhalb von 600 °C wird eine starke Emission von Stickstoff (N₂) beobachtet⁹⁹. Es kommt zur Denitrogenierung, bei der überwiegend molekularer Stickstoff aus dem Molekülgitter entfernt wird. Die heterozyklischen Strukturen gehen Kondensationsreaktionen ein und breiten sich in lateraler Richtung zu Basalebene aus, wobei die Leiterpolymere untereinander vernetzt werden. Diese Kohlenstoffstrukturen weisen bereits Ähnlichkeit mit turbostratischem Graphit auf. Im Vergleich zu perfekt graphitischem Kohlenstoff sind die Stapel aus Basalebene hier jedoch gegeneinander verdreht und verschoben. Abbildung 11 zeigt die Bildung der graphitischen Struktur während der Karbonisierung.

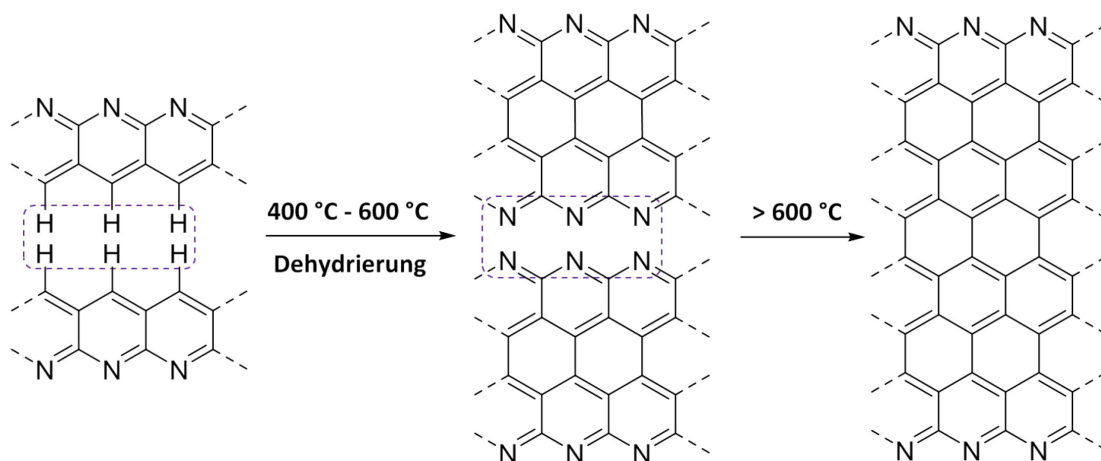


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Bildung einer graphitischen Struktur während der Karbonisierung.

Typischerweise werden die Kohlenstofffasern bei dem Prozess der Karbonisierung bis maximal 1300 °C erhitzt. Möchte man die Stapelung der Basalebene optimieren, sodass

eine graphitische Ordnung im Kohlenstoffgerüst entsteht, sowie die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen erhöhen, müssen die Fasern bei wesentlich höheren Temperaturen graphitisiert werden. Auf diesen letzten Schritt wird im nachfolgenden Kapitel 2.2.2 im Detail eingegangen.

Während der gesamten Herstellung schrumpfen die Fasern sowohl in ihrem Radius, als auch in axialer Richtung. Dies geht mit einem starken Massenverlust einher, wobei ein Verlust bis zu 50 % des vorherigen Gewichts möglich ist⁵². Außerdem ist das Ausmaß der Schrumpfung von einigen Faktoren wie der Behandlungsdauer, der maximalen Stabilisierungstemperatur oder der Heizrate abhängig. So kann beispielsweise durch Wahl einer geringen Heizrate oder aber durch das Anlegen einer mechanischen Spannung das Schrumpfen der Fasern verringert werden.

2.2.2 Katalytische Graphitisierung

Bei einer Wärmebehandlung bis hin zu 3000 °C unter Argon kommt es zu einer strukturellen Veränderung des Kohlenstoffs. Zu Beginn spricht man noch von amorphem Kohlenstoff. Die Atome bilden in diesem Fall noch keine geordnete Struktur, wobei eine gewisse Nahordnung existiert, nicht aber eine Fernordnung wie es beim Graphit der Fall ist. Die fehlgeordneten Atome oder Defektstellen in der Kohlenstoffstruktur werden bei der Graphitisierung zu perfekten dreidimensionalen Kristallen aus reinem Graphit.

Die besondere Struktur des Graphits führt dazu, dass die Leitfähigkeit des Kohlenstoffmaterials um mehrere Größenordnungen zunimmt. Eine gute elektrische Leitfähigkeit ist für die spätere Anwendung in Redox-Flow-Batterien von hoher Bedeutung.

Abhängig von der maximalen Temperatur während dieses Behandlungsschrittes, schreitet die Ausbildung der graphitischen Ordnung unterschiedlich stark voran. Interessant ist dabei, dass die Ordnung der Kohlenstoffatome in eine graphitische Struktur von außen nach innen erfolgt, sodass die Graphitisierung erst dann vollständig ist, wenn auch der Kern des Kohlenstoffmaterials (in unserem Fall des Kohlenstofffaservlieses) graphitisch ist¹⁰⁰.

Um eine ausreichend vorangeschrittene Graphitisierung kombiniert mit nötiger thermischer Stabilität der Fasern zu erreichen, sind Temperaturen von mindestens 1500 °C notwendig. Bei noch höheren Temperaturen bis hin zu 3000 °C werden die mechanischen Eigenschaften in Bezug auf Steifigkeit^d und Festigkeit^e verbessert.

Ein großer Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass bei einer vollständigen Graphitisierung hohe Kosten entstehen, da das Hochheizen auf Temperaturen > 1000 °C eine enorme Menge an Energie erfordert. Aus diesem Grund wurde nach Möglichkeiten gesucht, um die anfallenden Produktionskosten zu senken. Mit Hilfe von Katalysatoren können die Maximaltemperatur, während des Heizvorgangs reduziert, und somit die Herstellungskosten gesenkt werden. Dies bietet vor allem aus wirtschaftlicher Sicht enorme Vorteile. Als Katalysatoren kommen meist Übergangsmetalle wie Eisen^{101, 102}, Cobalt¹⁰³ oder Nickel¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ oder auch ihre Legierungen¹⁰⁷ zur Anwendung. Diese werden häufig in Form von Metallsalzen in das Kohlenstoffmaterial eingebracht. Hierfür wird das Salz in einem geeigneten Medium gelöst und das zu graphitisierende Material entsprechend mit dieser Lösung imprägniert. Eine erfolgreiche Katalyse ist nur dann möglich, wenn das Salz gut dispergiert und gleichmäßig im Kohlenstoffmaterial verteilt ist. Rastegar et al. graphitisierten Phenolharze durch Zugabe verschiedener Konzentrationen von Eisenpartikeln und variierten dabei die Maximaltemperatur zwischen 600 und 1200 °C.¹⁰⁸ Sie fanden heraus, dass die Partikelgröße des verwendeten Katalysators ebenso einen Einfluss auf das entstehende Material hat wie der verwendete Kohlenstoffpräkursor oder die Behandlungstemperatur. In vielen Publikationen wird die Verwendung von Nanopartikeln als besonders effektiv beschrieben.^{106, 108, 109}

Die katalytische Graphitisierung ist ein komplexer Vorgang, wobei der exakte Verlauf noch nicht im Detail verstanden ist. Es wird davon ausgegangen, dass sich während dieses Prozesses die Übergangsmetall-Salze bei geringen Temperaturen in Metalloxide umwandeln. Später werden diese durch entstehende Gase wie Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu reinen Metallpartikeln reduziert. In dieser Form katalysieren sie daraufhin

^d Steifigkeit - Widerstand eines Körpers gegen Verformung

^e Festigkeit - maximal mögliche Beanspruchbarkeit durch mechanische Belastung vor Versagen eines Werkstoffes

die Ausbreitung der Graphitschichten, die sich wie eine äußere Hülle um die einzelnen Metallpartikel sphärisch ausbilden.

Obwohl die Leitfähigkeit eines vollständig graphitischen Materials einen Höchstwert erreicht, ist dies für die potentielle Anwendung in der Redox-Flow-Batterie nicht das einzige Kriterium, das erfüllt sein muss, um ein vielversprechendes Elektrodenmaterial zu erhalten. So sollte das optimale Material nicht nur eine hohe Leitfähigkeit besitzen, sondern auch eine moderate Anzahl von Defektstellen im Kohlenstoffgerüst aufweisen. Dadurch kann ein schneller Transport der Elektronen gewährleistet werden, gleichzeitig werden aber auch Reaktionszentren für die Vanadiumionen angeboten, an denen die Redoxreaktion stattfinden kann.

Dies kann vor allem durch die Einführung von Heteroatomen wie beispielsweise Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff, Bor oder Phosphor ermöglicht werden und wird im nachfolgenden Abschnitt 2.2.3 thematisiert.

2.2.3 Heteroatomdotierung

Dotiert man die Oberfläche des Kohlenstoffmaterials mit Heteroatomen, lässt sich die elektronische Struktur gezielt variieren. Durch die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Heteroatome kann es zu einer Änderung der Ladungsverteilung kommen, sodass sich die elektronischen Eigenschaften im Kohlenstoffgerüst ändern. Die Elektronegativitäten einiger Heteroatome sind in Abbildung 12 abgebildet.

| | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| B | P | < | C | S | > | N | O |
| EN : | | | | | | | |
| 2,04 | 2,19 | | 2,55 | 2,58 | | 3,04 | 3,44 |

Abbildung 12: Elektronegativitäten der Elemente Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff nach Pauling.

Die Dotierung mit Stickstoffatomen ist in diesem Zusammenhang besonders intensiv erforscht worden.^{110, 111} Da er im Vergleich zum Kohlenstoff einen nahezu identischen Atomradius aufweist, bleibt das Kohlenstoffgitter unverändert beziehungsweise ändert sich nur geringfügig, wohingegen sich die elektronische Struktur signifikant wandelt. Die Elektronegativität (**EN**) des Stickstoffs ist höher als die des Kohlenstoffs. Dadurch verschiebt sich die Ladungsdichte leicht zum Stickstoff, da er die Elektronen stärker an sich heranziehen kann.

Die Kohlenstoffatome in der Umgebung des Stickstoffs werden leicht positiv polarisiert, sodass sich eine asymmetrische Ladungsverteilung ergibt. Änderungen der lokalen Ladungsdichteverteilung führen zu einer höheren chemischen Reaktivität und somit auch zu einer gesteigerten elektrokatalytischen Aktivität.¹¹² Offenbar werden durch diese Polarisierungen sogenannte aktive Zentren geschaffen, an denen die Vanadiumionen sich optimal anlagern können. Beispielsweise gelang es Yang et al. stickstoffdotierte Kohlenstoffnanoröhren unter Verwendung von Phthalocyaninen auf der Oberfläche eines Kohlenstoffvlieses wachsen zu lassen.¹¹³ Diese Makrozyklen besitzen eine alternierende Stickstoff-Kohlenstoff-Ringstruktur und sind bereits seit längerer Zeit als Katalysatoren für die Anwendung in Brennstoffzellen bekannt.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Sie besitzen den Vorteil, dass sie gleichzeitig als Stickstoff und Kohlenstoffquelle genutzt werden können, da sowohl hohe Mengen an Kohlenstoff als auch Stickstoff im Gerüst eingebaut sind. Die gesteigerte Aktivität der von Yang entwickelten Elektrode wurde auf eine höhere spezifische aktive Oberfläche, eine höhere Leitfähigkeit und Benetzbarkeit zurückgeführt, die den Kontakt zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten verbessert.

Stickstoff kann in verschiedenen Bindungsverhältnissen in das Kohlenstoffgerüst eingebaut werden. Eine schematische Darstellung verschiedener möglicher Bindungstypen des Stickstoffs im Kohlenstoffgerüst ist in Abbildung 13 gezeigt.

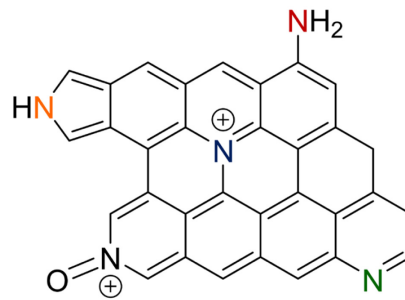


Abbildung 13: Schematische Darstellung verschiedener möglicher Stickstofffunktionalitäten innerhalb der graphenartigen Ebene: orange: pyrrolisch, rot: aminisch, blau: quartär-graphitisch, grün: pyridinisch, schwarz: in oxidierten Form.

Somit kann durch die Einführung von Heteroatomen die elektrokatalytische Aktivität der Kohlenstoffaservliese signifikant verbessert werden. Allerdings wird die Aktivität des Materials nicht nur von der Anzahl an Defektstellen im Gerüst, d.h. der Menge an Fremdatomen beeinflusst, sondern auch von dessen Leitfähigkeit. Vermutlich gibt es eine optimale Konzentration an Fremdatomen im Kohlenstoffgitter, die nicht überschritten werden darf, ohne dass die Leitfähigkeit deutlich abnimmt.

Für die elektrokatalytische Aktivität ist allerdings nicht nur die Menge an Heteroatomen, sondern auch die Konfiguration der Atome relevant. In diesem Zusammenhang veröffentlichte Artikel liefern widersprüchliche Aussagen. So nehmen Shao et al. und Wang et al. an, dass hauptsächlich die pyridinische Stickstoffspezies für die elektrochemische Aktivität im Material verantwortlich ist.^{110, 117} Gegensätzliche Veröffentlichungen vermuten, dass quartärer Stickstoff die positive Vanadiumredoxreaktion katalysiert, da er im sauren Medium stabiler ist.^{118, 119}

In jüngster Zeit konnte gezeigt werden, dass eine Kombination aus mehreren Heteroatomen, wie beispielsweise das Zusammenspiel von Phosphor und Sauerstoff, zu einer weiteren Steigerung der Aktivität führen kann. Ling et al. entwickelten eine Elektrode, die mit sauerstoff- und phosphorhaltigen funktionellen Gruppen dotiert wurde und eine bemerkenswerte elektrokatalytische Aktivität zeigte.¹²⁰ Demnach führen die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Heteroatomen zu einem synergistischen, katalytischen Effekt. Dieser bewirkt, dass die Elektrode eine deutlich erhöhte Menge an

elektrokatalytischen Bindungsstellen für die Vanadiumreaktion zur Verfügung stellen kann, wodurch diese eine besondere elektrokatalytische Aktivität besitzt.

Die elektrochemische Aktivität der Elektrode kann aber nicht nur durch Modifikation der Mikro-/Makrostruktur eines Kohlenstoffmaterials verbessert werden. Erhöht man die spezifische Oberfläche des Materials, kann man ebenso Einfluss auf die Aktivität nehmen. Die Einführung von Porosität in Vliesmaterialien zur Herstellung sogenannter hochoberflächiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite wird im nächsten Kapitel besprochen.

2.3 Synthese poröser Kohlenstoffkomposite

Als Porosität bezeichnet man den Gesamthohlraumanteil eines Materials. Poröse Materialien können Poren aufweisen, die sich in ihrer Form sowie Größe und Geometrie unterscheiden. Sie lassen sich anhand dieser Parameter in unterschiedliche Kategorien einordnen. Aber auch die Zugänglichkeit der Poren durch eine Flüssigkeit spielt dabei eine wichtige Rolle.¹²¹ Es existieren offene Poren sowie Poren, die nur an einer Seite geöffnet oder vollständig von anderen Hohlräumen isoliert sind. Letztere werden als geschlossene Poren bezeichnet. Wichtig ist dabei, dass diese zwar die makroskopischen Eigenschaften, wie die mechanische Festigkeit oder Wärmeleitfähigkeit, beeinflussen. Bei Prozessen, wie dem Flüssigkeitsfluss und der Adsorption von Gasen, sind sie aber nicht aktiv.

Desweiteren können Poren nach ihrer Form klassifiziert werden. Zu den häufigen Formen gehören zylindrische Poren und Trichter- oder Schlitzformen. Man kann sie aber auch anhand ihrer Größe einteilen und unterscheidet hierbei zwischen Makroporen (>50 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Mikroporen (<2 nm).

Grundsätzlich gibt es verschiedene Möglichkeiten Porosität in Kohlenstoffmaterialien einzubringen.¹²² Poröse Kohlenstoffe können konventionell durch Pyrolyse und anschließende physikalische oder chemische Aktivierung von organischen Präkursoren wie Holz oder Kohle hergestellt werden. Heutzutage ist die Verwendung von sogenannten nicht-karbonisierbaren Templaten eine gängige Strategie, wobei es hier zwei gleichermaßen

beliebte Ansätze gibt: das harte sowie das weiche Templatieren.¹²³ Bei diesem Verfahren wird das Templat als eine Schablone genutzt, wobei nach dem Pyrolyseschritt und dem vollständigen Entfernen der Vorlage eine Negativreplika zurückbleibt. Beim harten Templatieren muss die Schablone nasschemisch herausgeätzt oder –gelöst werden. Dafür müssen giftiges, ätzendes Ammoniumhydrogendifluorid (NH_4HF_2) oder ätzende, konzentrierte Alkalilaugen genutzt werden. Im Gegensatz dazu finden beim weichen Templatieren amphiphile Moleküle wie Tenside oder Blockcopolymere Anwendung. Idealerweise sind ihre Pyrolyseprodukte gasförmig, was einen aufwändigen Ätzschritt überflüssig macht.

Das Basismaterial, das in dieser Arbeit zur Herstellung der C-C-Kompositelektroden verwendet wurde, wurde von Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG (Weinheim, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Es handelt sich hierbei um ein gelegtes Vliesmaterial, das auf der Basis von Polyacrylnitril hergestellt wird. Zur Stabilisierung wird es bei 280 °C unter Luftatmosphäre behandelt. Alle weiteren Herstellungsschritte wurden an der FUB durchgeführt. Beispiele für die jeweiligen in dieser Arbeit verwendeten Templatmethoden werden im Folgenden beschrieben, wobei auch auf die jeweiligen Vor- und Nachteile eingegangen wird. Abbildung 14 zeigt das Material in stabilisierter und karbonisierter Form im Vergleich.



Abbildung 14: PAN-basiertes, stabilisiertes (links) und karbonisiertes Kohlenstoffvlies (rechts).

2.3.1 „Salztemplatierung“ und ionische Flüssigkeiten

Das sogenannte „Salztemplatierungsverfahren“ ermöglicht die Herstellung hochoberflächiger, stickstoffdotierter Kohlenstoffmaterialien unter Verwendung eines effizienten Templatansatzes. Hierbei wird ein eutektisches Gemisch bestehend aus zwei anorganischen Salzen, die nicht karbonisierbar sind, mit einem stickstoffhaltigen Kohlenstoffpräkursor vermennt und unter Schutzgasatmosphäre erhitzt. Beim Erhitzen bilden sich poröse Kohlenstoffe aus, wobei sich die entstehende Porosität durch die Wahl des Porogens gezielt steuern lässt.

Das Eutektikum fungiert hier in strukturdirigierender Rolle, wobei neben Natriumchlorid auch Lithiumchlorid oder Kaliumchlorid mit Zinkchlorid vermennt werden können. Abhängig von der Zusammensetzung des Eutektikums entwickelt sich eine andere Porengröße. So werden beispielsweise durch die Nutzung von Natriumchlorid kleine Mesoporen und Mikroporen gebildet. Findet hingegen Kaliumchlorid Anwendung, werden größere Makroporen ausgebildet. Das heißt, die Porenmorphologie hängt ausschließlich von der Art des Templatsalzes und nicht vom verwendeten Kohlenstoffpräkursor ab.

Beim Erhitzen schmilzt das Eutektikum, das in dieser Arbeit aus Natriumchlorid und Zinkchlorid besteht, bei Temperaturen oberhalb von 270 °C. Es dient nun als Formgeber für die entstehende Struktur des Kohlenstoffmaterials. Eine hohe spezifische Oberfläche kann aber nur dann erreicht werden, wenn die Mischbarkeit zwischen dem zu karbonisierenden Präkursormaterial und der Salzschnelze die gesamte Zeit während der Synthese bestehen bleibt. Großer Vorteil gegenüber anderen Templatierungsverfahren ist hierbei die verhältnismäßig leichte Entfernung des Porogens. So kann mittels Waschen in Ethanol das entstandene Kompositmaterial auf eine einfache und vor allem milde Art und Weise vom Porogen befreit werden.

In dieser Arbeit wurde das Salztemplatierungsverfahren genutzt, um eine Kompositelektrode herzustellen, die mit hochoberflächigem, stickstoffdotiertem Kohlenstoffmaterial durchsetzt ist. Als Kohlenstoffpräkursor wurde neben der ionischen Flüssigkeit 3MBP-dca ein Grünvliesmaterial, das zuvor katalytisch graphitisiert worden war,

als Basis verwendet. Es sollte so die elektrokatalytische Aktivität der PAN-basierten Elektrode gesteigert werden. Die Syntheseroute ist in Abbildung 15 skizziert.

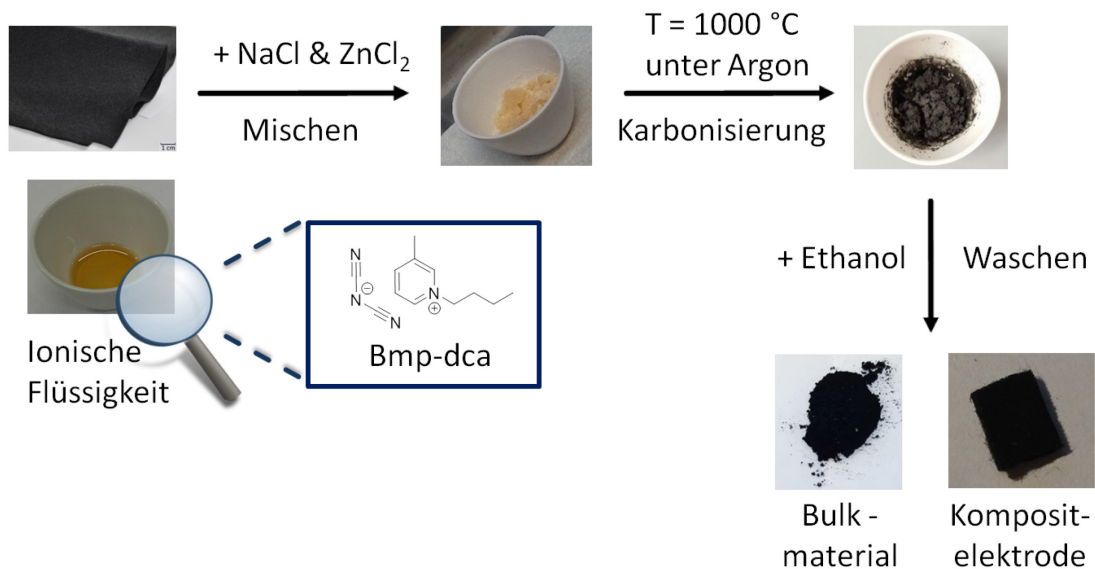


Abbildung 15: Schematische Darstellung der einzelnen Teilschritte zur Herstellung einer Kompositelektrode mittels Salztemplatierungsverfahren.

Für dieses Verfahren eignen sich insbesondere sogenannte ionische Flüssigkeiten (ILs) als Kohlenstoffpräkursoren. Sie sind nicht flüchtig und besitzen einen niedrigen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C, sodass sie bei Raumtemperatur in flüssigem Aggregatzustand vorliegen. Durch diese besondere Eigenschaft können sie nicht nur als Lösungsmittel verwendet werden, sondern sie bieten auch Vorteile bei der Synthese poröser Kohlenstoffe. Der wichtigste Vorteil gegenüber diversen anderen Präkursoren wie Polypyrrol oder Polyvinylpyrrolidon liegt darin, dass die ILs nicht aufwändig in mehreren Schritten in Lösung gebracht werden müssen und das Lösungsmittel nach dem Infiltrieren nicht verdampfen muss. Durch den flüssigen Aggregatzustand ist die Infiltration in das Templat demnach begünstigt.

Ionische Flüssigkeiten setzen sich ausschließlich aus einem Anion sowie einem Kation zusammen. Viele ILs besitzen stickstoffhaltige Kationen wie beispielsweise *N,N*-Ethylmethyl-imidazolium (**EMIM**) oder *N*-Butyl-3-methylpyridinium (**3-MBP**), die

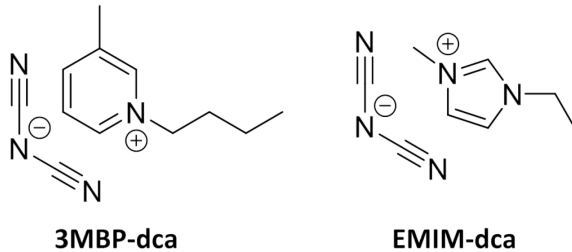


Abbildung 16: Strukturformeln zweier ionischer Flüssigkeiten mit stickstoffhaltigen Kationen.

jeweils auf einem Imidazol- bzw. einem Pyridinring basieren. Die Strukturformeln dieser ILs sind in Abbildung 16 abgebildet. Häufig werden sie mit einem sterisch anspruchsvollen, anorganischen Anion kombiniert. Es gibt aber auch rein organische ILs, die

hingegen das Anion Dicyanamid (**dca**) enthalten. Diese besitzen für die Anwendung als Kohlenstoffpräkursor eine ganz bedeutende Schlüsselrolle, da sie ausschließlich aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestehen und zudem einen hohen Stickstoffgehalt aufweisen.

Normalerweise zersetzen sich ILs beim Erhitzen unter Schutzgas vollständig. Bestehen diese allerdings aus dem Anion Dicyanamid in Kombination mit einem stickstoffhaltigen Kation, neigen sie während der Thermolyse zur Polymerisation. Erhitzt man sie auf Temperaturen bis hin zu 1000 °C, bilden sie schwarze, stickstoffhaltige Kohlenstoffmaterialien, die einen metallischen Glanz aufweisen. Die Reaktivität des dca-Anions spielt hier vor allem eine wichtige Rolle, da es offenbar für die Kondensation sowie die einsetzende Graphitisierung essentiell ist.

Paraknowitsch¹²⁴ postulierte anhand von verschiedenen Erkenntnissen aus thermogravimetrischen Analysen (**TGA**) gekoppelt mit Massenspektrometrie-Daten und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie-Spektren verschiedene mögliche thermische Zersetzungsreaktionen. Bestätigende Ergebnisse lieferte dabei die ¹H-Kernspinresonanzspektroskopie. Die Initiation bei etwa 300 °C verläuft vermutlich über zwei Hauptwege. Dabei handelt es sich zum einen um die Retro-Menschutkin-Zersetzung der IL, bei der Alkylfragmente abgespalten werden. Auf der anderen Seite tritt das nukleophile Anion dca in Wechselwirkung mit dem elektronenarmen, pyridinischen Ring des Kations und baut die kationische Struktur über eine Substitutionsreaktion in die Struktur des späteren Endprodukts ein. Außerdem finden wahrscheinlich Nitriltrimerisierungen statt. Diese

gehören zu den typischen Reaktionen, die ionische Flüssigkeiten beim Erhitzen eingehen können.¹²⁵ Hierbei kommt es zur Ausbildung heterozyklischer Ringe über die Nitrilfunktionen des Butyldicyanamids. Die Kondensation von Nitrilgruppen ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben worden. Beispiele sind die Bildung von Triazinen durch Trimerisierung von Nitrilen oder die Zyklisierung von PAN-Molekülen beim Erhitzen. Abbildung 17 fasst diese Reaktionen zusammen.

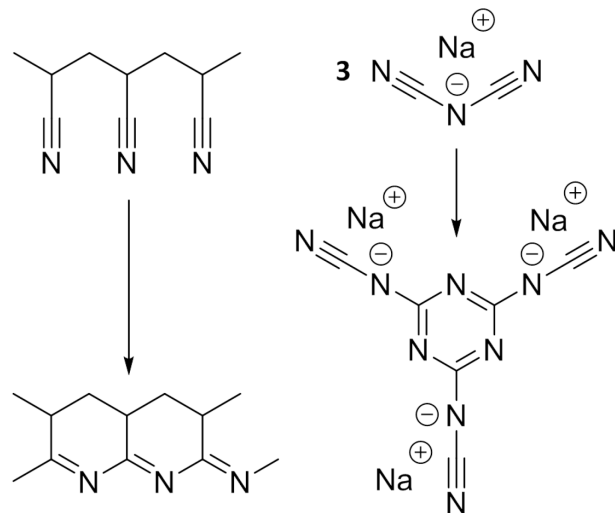


Abbildung 17: In der Literatur bereits bekannte Reaktionsbeispiele der Nitrilgruppen.

Begleitet werden diese Reaktionen vom Abbau funktioneller Gruppen durch mögliche Abspaltung von Stickstoff (N_2) oder Ammoniak (NH_3). Im späteren Verlauf, bei höheren Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C, ordnet sich das heterozyklische Ringsystem zu aromatischen Sechsringen und es bildet sich eine lokal begrenzte graphitische Ordnung aus. Diese ist für die spätere Eignung zur Anwendung als katalytisches Material von Bedeutung. Aber vor allem ist der erhöhte Stickstoffgehalt im Atomgitter interessant, der, wie in Kapitel 2.2.3 bereits erwähnt, aktive Zentren für die Vanadiumredoxreaktion schafft.

2.3.2 Weiches Templatieren und verdampfungsinduzierte Selbstorganisation

Das weiche Templatieren bietet die Möglichkeit eine Vielzahl von mesoporösen Kohlenstoffmaterialien wie Pulver und Filme oder Fasern und Partikel herzustellen. Dabei

besitzt diese Methode verschiedene Vorteile, wie eine begrenzte Anzahl an Syntheseschritten oder die Möglichkeit, mit größeren Eduktmengen zu arbeiten. Im Allgemeinen basiert die Methode auf dem verdampfungsinduzierten Selbstorganisationsprinzip (**EISA**, evaporation-induced self-assembly), d.h. dieser Prozess macht sich die spontane Reaktion der Tenside zu Nutze, sich selbst zu organisieren und geordnete Strukturen auszubilden. Die Selbstorganisation findet meist unter basischen oder sauren Bedingungen statt und ist eine effiziente und schnelle Methode, um poröse Kohlenstoffe zu erhalten.

Beim weichen Templatieren übernehmen verformbare Template die strukturdirigierende Aufgabe. Hierfür eignen sich nichtionische Tenside, sogenannte Blockcopolymerer wie Pluronic® F127 oder P123, besonders gut. Diese gehören zur Gruppe der Poloxamere und bestehen aus Ethylenoxid- und Propylenoxid-Einheiten. Da sie aus zwei oder mehreren Monomereinheiten zusammengesetzt sind, gehören sie zu den Copolymeren. Sie besitzen einen wasserlöslichen sowie einen nicht wasserlöslichen Teil, weswegen sie auch als amphiphil bezeichnet werden. Aufgrund dieser Eigenschaft sind sie sowohl in polaren, als auch in unpolaren Lösungsmitteln löslich. Abhängig von der Anzahl der Einheiten der hydrophilen und hydrophoben Teile besitzen sie unterschiedliche Eigenschaften. Poloxamere bilden sphärische Mizellen, wobei die hydrophoben Propylenoxid-Einheiten den Kern bilden und die hydrophilen Ethylenoxid-Einheiten nach außen gerichtet sind. Sie besitzen den Vorteil, dass sie biokompatibel und nicht toxisch sind.^{126, 127} In Abbildung 18 sind die Strukturen der Blockcopolymerer Pluronic® F127 und P123 sowie die schematische Beschreibung einer sphärischen Mizelle skizziert.

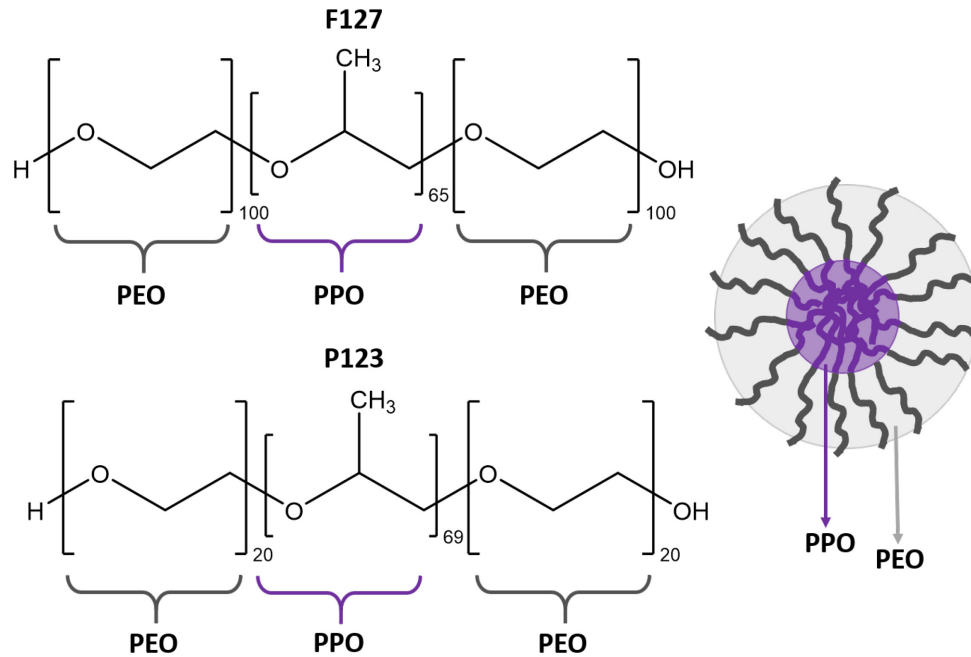


Abbildung 18: Die Struktur der Tensidmoleküle Pluronic® F127 und P123 (links) sowie die Skizze einer Mizelle (rechts).

Als Kohlenstoffpräkursoren werden neben Phenol häufig Benzolderivate wie Resorcin oder Phloroglucin in Verbindung mit Formaldehyd verwendet. Letzteres fungiert hier aufgrund seiner Aldehyd-Funktion als sogenannter „cross-linker“ – ein Molekül, das die Vernetzungsreaktion initiiert. Allerdings wird es auch als karzinogen eingestuft, weswegen Ghimbeu et al. eine abgewandelte Methode entwickelten, die ohne krebserregende Stoffe auskommt.¹²⁸ Alternativ wird in diesem Verfahren die in Pflanzen enthaltene, biologisch abbaubare Glyoxalsäure genutzt. Aufgrund ihrer vorhandenen Aldehyd- sowie Carboxyl-Funktion übernimmt sie nicht nur die Funktion des Vernetzungsmoleküls, sondern auch die des Katalysators. Zusätzlich bietet diese Alternativmethode die Möglichkeit, besondere Kohlenstoffpräkursoren einzusetzen, die Heteroatome wie zum Beispiel Schwefel enthalten.¹²⁹ Dies ermöglicht den Einbau von Heteroatomen in das Kohlenstoffgerüst. Abbildung 19 zeigt eine Übersicht über mögliche Kohlenstoffpräkursoren.

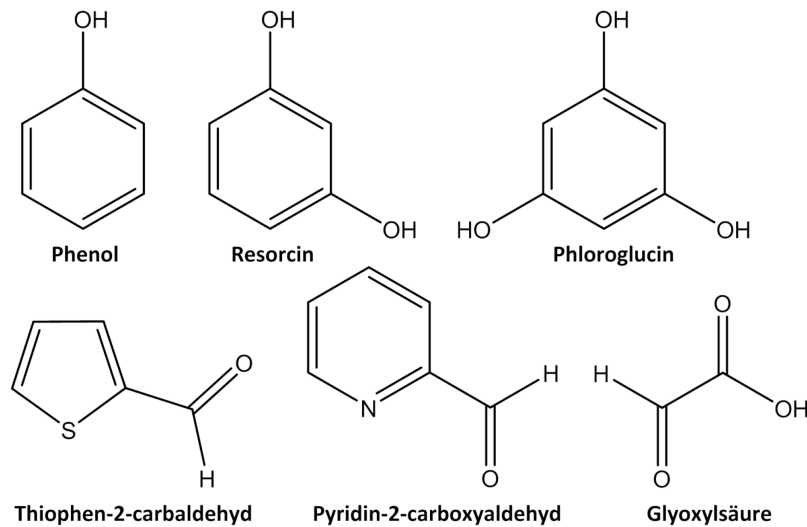


Abbildung 19: Verschiedene Beispiele für Kohlenstoffpräkursoren, die beim weichen Templatieren Anwendung finden.

Das Templat und der Kohlenstoffpräkursor werden in einer Flüssigkeit (meist Alkohol) dispergiert und bilden das sogenannte Sol – eine kolloidale Suspension. Dann wird das flüchtige Lösungsmittel langsam verdampft, sodass sich die Konzentration des aus Tensid und Kohlenstoffpräkursor zusammengesetzten Gemisches erhöht. Ab einer kritischen Konzentration, die auch kritische Mizellenbildungskonzentration genannt wird, beginnen die Tensidmoleküle Mizellen auszubilden. Dabei lagern sich viele Mizellen zu einer dichten Packung zusammen und geben so die mesoporöse Struktur für das später entstehende Kohlenstoffmaterial vor. Der Kohlenstoffpräkursor lagert sich um die Mizellen herum und polymerisiert. Dabei bilden die Kohlenstoffvorstufe und die zu Mizellen aggregierten Tensidmoleküle ein supramolekulares System. Es kommt zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Benzolderivats und den Polyethylen-Einheiten des Templatmoleküls. An diesem Mechanismus können neben den Wasserstoffbrücken aber auch andere, nicht kovalente Wechselwirkungen, wie koordinative Bindungen oder elektrostatische Kräfte, beteiligt sein.¹³⁰

Liang et al. fanden heraus, dass die Polymerisation schneller stattfindet, wenn mehr Hydroxylgruppen an den Benzolringen gebunden sind, die die notwendigen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können.¹³¹ So erwies sich Phloroglucin als besonders geeignet, da es Oligomere ausbildet, die eine höhere Dichte an Hydroxylgruppen

aufweisen, wodurch die Wechselwirkung zwischen dem Templat und dem Präkursor verstärkt wird.

Bei der nachfolgenden Thermopolymerisation werden die gebildeten Polymere ausgehärtet und es entsteht ein mesostrukturiertes Kompositmaterial aus Polymer und Tensid.¹³² Daraufhin erfolgt das Erhitzen unter Schutzgasatmosphäre. Bereits bei geringen Temperaturen zwischen 200 und 350 °C werden die Tensidmoleküle, die als organische Template fungieren, entfernt.¹³³ Idealerweise bilden diese gasförmige Pyrolyseprodukte. Die Kohlenstoffvorstufe liegt nun als mesoporöses Polymer vor und wird während der Karbonisierung in amorphen Kohlenstoff umgewandelt. Demnach ist kein zusätzlicher Reinigungsschritt notwendig, was einen großen Vorteil gegenüber anderen Synthesemethoden darstellt. Es wird ein mesoporöses Material erhalten, das abhängig von verschiedenen Parametern sphärische oder zylindrische Poren aufweist. Durch Variation der Verhältnisse der Präkursoren zueinander, der Größe des Templatmoleküls oder abhängig von der umgebenden Luftfeuchtigkeit kann man die Struktur des entstehenden Materials beeinflussen. Eine schematische Skizze zur Herstellung poröser Kohlenstoffe mit Hilfe des weichen Templatierens ist in Abbildung 20 gezeigt.

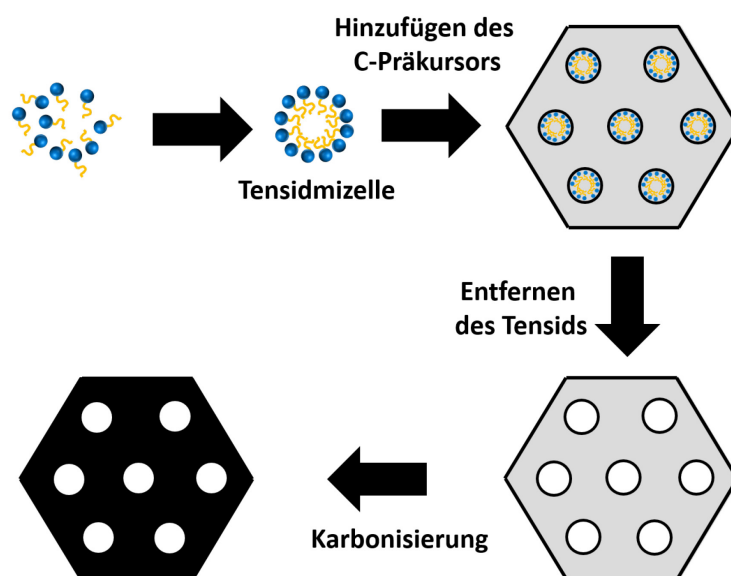


Abbildung 20: Schematische Skizze zur Herstellung von porösen Kohlenstoffen mittels weichem Templatieren.

2.3.3 Die Zwillingspolymerisation

Im Gegensatz zum weichen Templatieren werden während des harten Templatierens häufig nanostrukturierte, anorganische Siliciumdioxidpartikel als Porogene eingesetzt. Zusammen mit seinen Mitarbeitern entwickelte Spange et al. im Jahr 2009 eine ganze besondere Synthesestrategie, die auf dieser Methode basiert.¹³⁴ Die Zwillingspolymerisation erfordert lediglich ein Monomer und einen Katalysator, um Hybridmaterialien bestehend aus zwei verschiedenen Polymeren herzustellen. Beispiele für solche geeigneten Monomere, die auch Zwillingsmonomere genannt werden, sind Tetrafurfuryloxysilan (**TFOS**) oder 2,2'Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin] (**SPIRO**). Die Strukturformeln dieser Monomere sind in Abbildung 21 dargestellt.

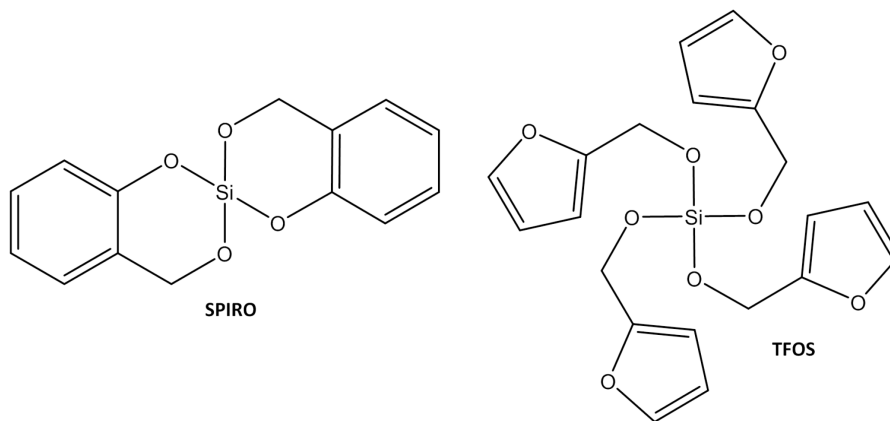


Abbildung 21: Strukturformeln der Zwillingsmonomere Tetrafuryloxysilan und 2,2'Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin].

Durch Karbonisierung, das heißt dem Erhitzen unter Schutzgas, können diese Hybridmaterialien in hochgeordnete, poröse Kohlenstoffmaterialien umgewandelt werden. Das Siliciumdioxid dient als interne Matrix für den porösen Kohlenstoff. Es kann verhältnismäßig einfach mittels Säure oder Lauge herausgelöst werden. Anwendung finden hier Fluorwasserstoffsäure oder auch verdünnte Natronlauge. Um das Templat herauszulösen, wird das entstandene Kohlenstoffmaterial in der Lösung unter Rückfluss gekocht. Normalerweise ist es dadurch möglich, das Siliciumdioxid vollständig herauszulösen. Dies kann durch Verbrennen des Kohlenstoff-Komposits unter Luftatmosphäre bei einer thermogravimetrischen Analyse überprüft werden. Es sollte hier

darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung einer wässrigen Lösung aus Fluorwasserstoff ein Risiko für Mensch und Umwelt darstellt. Fluorwasserstoffsäure ist ein starkes Kontaktgift, das besonders schnell von der Haut resorbiert wird, wodurch besondere Vorsicht beim Umgang mit dieser Flüssigkeit gilt.

Dennoch bietet die Zwillingspolymerisation diverse Vorteile. So können aus einem Monomer gleichzeitig zwei Polymere synthetisiert werden, ohne dass sich dabei Nebenprodukte bilden (siehe Abbildung 22). Es entstehen interpenetrierende Netzwerke aus vernetztem Phenolharz und Siliciumdioxid, wodurch die Wahrscheinlichkeit des späteren Schrumpfens während des Stabilisierungsschrittes verringert wird.^{135, 136} Dieser Vorteil ist besonders für die spätere Anwendung von Bedeutung. Bei der Beschichtung des Vliesmaterials würden sich durch das Schrumpfen Probleme bei der späteren Verwendung ergeben. Diese können hier von vornerein weitestgehend minimiert werden.

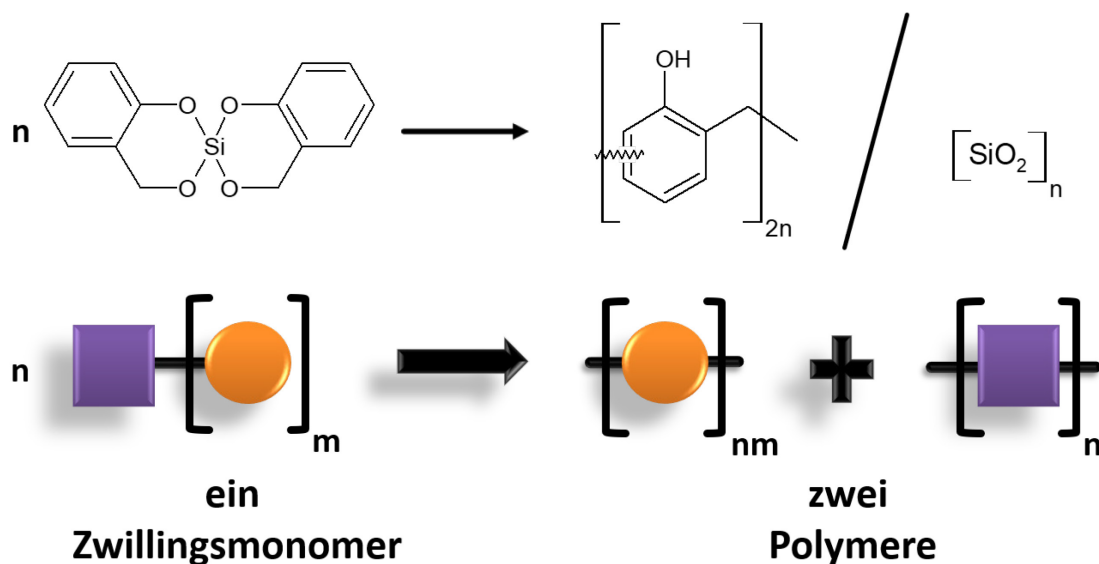


Abbildung 22: Umsetzung des Zwillingsmonomers SPIRO (oben) und die vereinfachte, schematische Darstellung (unten). Aus einem Monomer bildet sich in einer Ringöffnungspolymerisation ein Hybridmaterial aus Phenolharz und Siliciumdioxid.

Mit Hilfe der Zwillingspolymerisation können gezielt Nanokomposite mit Strukturdomänen von 0,5 bis 3 nm synthetisiert werden.¹³⁷ Abhängig von der Wahl des Monomers ist es möglich, die Struktur des entstehenden Kohlenstoffmaterials zu definieren. Je nach gewünschter Eigenschaft der entstehenden Materialien wurden verschiedene Monomere entwickelt, mit denen die Zwillingspolymerisation möglich ist. Verwendet man

beispielsweise SPIRO, besitzen die gebildeten Kohlenstoffe hauptsächlich Mikroporen, wohingegen bei Nutzung des Monomers TFOS bevorzugt Mesoporen gebildet werden. Es ist auch möglich, anhand der Wahl des Katalysators oder der Mengen an Monomer oder Substrat spezielle Kohlenstoffe gezielt herzustellen. Dadurch kann eine Vielzahl an verschiedenen porösen Materialien entwickelt werden, die sich in ihren Eigenschaften wie der Porosität oder Morphologie unterscheiden.

Darüber hinaus bietet die Zwillingspolymerisation eine Möglichkeit, die Oberfläche verschiedener Substrate zu modifizieren. Um eine erfolgreiche Beschichtung zu gewährleisten, ist es notwendig, dass die Parameter der Synthese je nach verwendetem Substrat entsprechend individuell angepasst werden. Es wurden bereits einige erfolgreiche Anwendungen veröffentlicht. Choudhury et al. verwendeten die Zwillingspolymerisation, um ein hochporöses Kohlenstoffmaterial herzustellen und dieses hinsichtlich der Eignung als Kathode für Lithium-Schwefel-Batterien zu untersuchen.¹³⁸ Als Substrat verwendeten sie hierfür sulfonierte Polystyrol-Mikropartikel. Abhängig vom verwendeten Monomer gelang es Böttger-Hiller et al., Kohlenstoffkugeln mit mikroporöser oder mesoporöser Hülle zu synthetisieren.¹³⁹ Um das poröse Kohlenstoffmaterial zu bilden, nutzten sie Siliciumdioxidpartikel als sphärische Template. Durch Variation des Verhältnisses von Monomer und Substrat war es ihnen möglich, die Morphologie der resultierenden Kugeln zu beeinflussen.

3 Methoden

Es wurden neben elektrochemischen Analysemethoden, wie beispielsweise der Zyklovoltammetrie (**ZV**), verschiedene Methoden zur strukturellen Charakterisierung verwendet. Abhängig von der Methode können unterschiedliche Informationen, wie etwa die elektrochemische Aktivität, die chemische Zusammensetzung oder die Oberflächenbeschaffenheit des untersuchten Materials erhalten werden. Im folgenden Kapitel sollen sowohl die Methoden beschrieben, als auch mögliche Schwierigkeiten bei der Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien betrachtet werden.

3.1 Elektrochemische Charakterisierung

3.1.1 Zyklische Voltammetrie

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie kann die elektrochemische Aktivität eines Elektrodenmaterials beurteilt werden. Hierfür werden Potentiale bestimmt, bei denen elektrochemisch aktive Spezies an einer Elektrode umgesetzt werden. Nach quantitativer Auswertung können Aussagen über die Kinetik der heterogenen Elektronentransferreaktionen oder über Adsorptionsprozesse getroffen werden.

An der Arbeitselektrode läuft die zu untersuchende, elektrochemische Reaktion ab. Gebräuchliche Materialien sind beispielsweise Edelmetallelektroden wie Platin und Gold, oder aber auf Kohlenstoff basierende Elektroden wie Glaskohlenstoff und Kohlenstoffaservliese. Die im Elektrolyten gelösten Spezies werden an der Oberfläche der Arbeitselektrode, abhängig vom Potential dieser Elektrode, oxidiert beziehungsweise reduziert. Mit Hilfe des Potentiostaten wird eine Spannung zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode angelegt. Dabei wird der resultierende Strom vom Potentiostaten registriert und gegen die angelegte Spannung aufgezeichnet. Der Strom fließt zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode, wobei durch die Referenzelektrode zu keinem Zeitpunkt

ein Stromfluss erfolgt. Der fließende Strom ist die Summe aus kapazitiven und faradayschen Strömen. Während der faradaysche Strom den Ladungsdurchtritt beschreibt, basiert der kapazitive Strom auf der Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht. Der hierfür typischerweise verwendete Drei-Elektroden-Aufbau sowie die Fotografie eines originalen Aufbaus sind in Abbildung 23 in einer schematischen Skizze gezeigt.

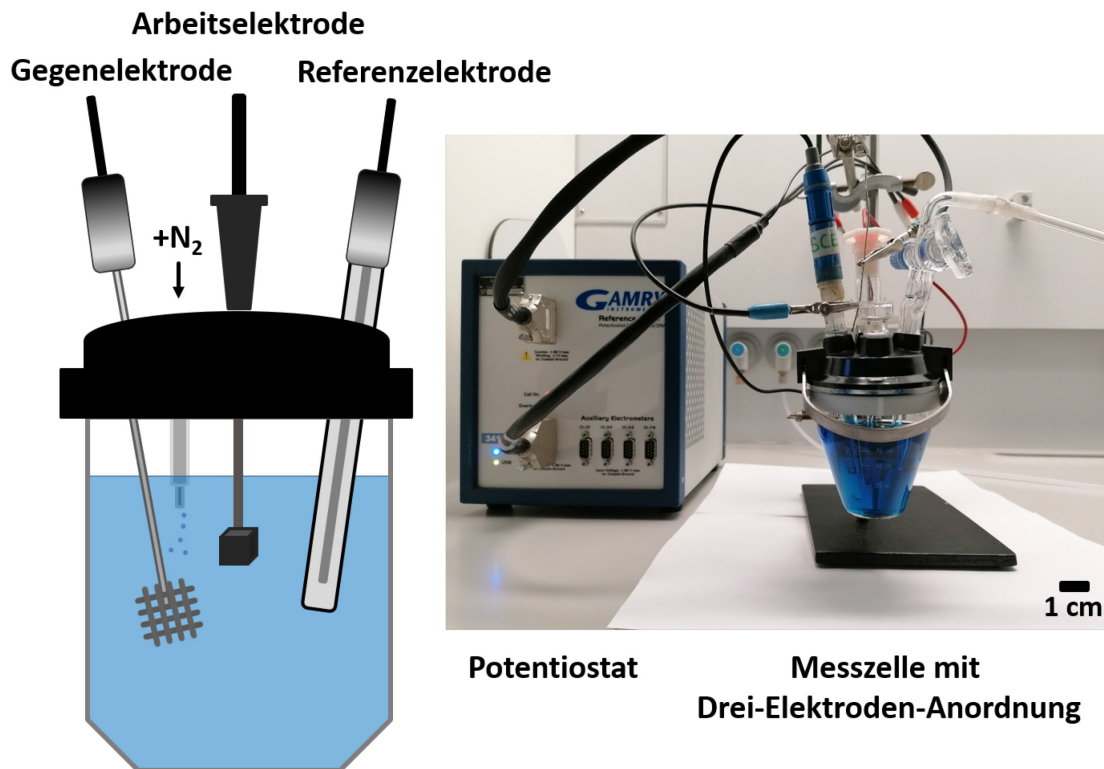


Abbildung 23: Schematische Illustration einer typischen elektrochemischen Drei-Elektroden-Anordnung mit Gegen-, Arbeits- und Referenzelektrode (links), sowie die Fotografie des originalen Aufbaus für eine zykl voltammetrische Messung (rechts).

Bezugselektroden besitzen ein konstantes Potential, dienen als Referenzpunkt und mit ihrer Hilfe wird der Potentialverlauf der Arbeitselektrode kontrolliert. Normalerweise werden Elektroden zweiter Art, wie die Kalomelektrode ($\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, +0,242 \text{ V vs. SHE bei } 25^\circ\text{C}$)¹⁴⁰ oder die Quecksilber-Quecksilbersulfat-Elektrode ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}, +0,650 \text{ V vs. SHE bei } 25^\circ\text{C}$)¹⁴⁰ verwendet. Diese sind nur indirekt von der Konzentration der sie umgebenden Elektrolytlösung abhängig. Die Wahl der geeigneten Referenzelektrode wird durch die zu untersuchende Reaktion und Elektrolytlösung bestimmt. So eignet sich die

Quecksilber-Quecksilbersulfat-Elektrode besonders gut für Elektrolyte, die Sulfatanionen enthalten.

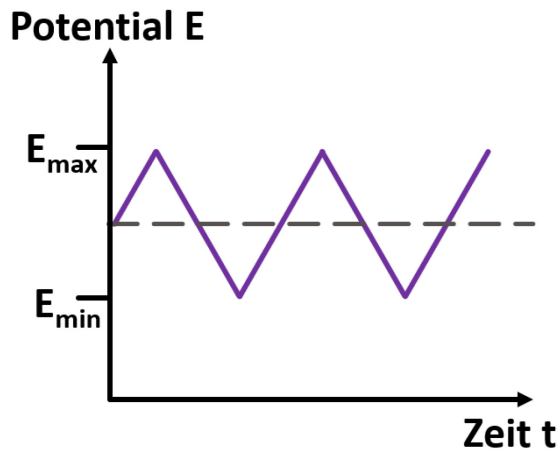


Abbildung 24: Auftragung des typischen Potentialverlaufs der an die Elektroden angelegten Spannung gegen die Zeit.

Das angelegte Elektrodenpotential wird zyklisch mit konstanter Geschwindigkeit zwischen zwei Grenzen (E_{\min} , E_{\max}) verändert, wobei es zuerst ansteigt und dann wieder abfällt. Abbildung 24 zeigt den typischen Potentialverlauf. Die Vorschubgeschwindigkeit gibt an, wie schnell sich das Potential pro Zeiteinheit ändert und sollte bei der Untersuchung von Kohlenstoffvliesen nicht zu hoch gewählt werden. Sie

wirkt sich auf das beobachtete Verhalten und die Form der Zyklovoltammogramme aus. Der gemessene Strom ist proportional zum Fluss der redoxaktiven Spezies zur Elektrode, das heißt bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ist der resultierende Strom höher und entsprechend niedriger bei geringeren Geschwindigkeiten. Die Umkehrpunkte sollten so gewählt werden, dass sie den Bereich der zu untersuchenden Reaktion ausreichend abdecken und gleichzeitig eine Überlagerung mit Nebenreaktionen ausgeschlossen werden kann. Beim negativen Potential sollte der Umkehrpunkt zum Beispiel vor der einsetzenden Bildung von Wasserstoff gewählt werden (vgl. Abbildung 5).

Bei der Messung von Kohlenstoffelektroden ergeben sich jedoch einige Schwierigkeiten, die bei der Auswertung der Ergebnisse beachtet werden sollten. So sind im Hinblick auf die elektrochemische Charakterisierung poröser Vlieselektroden neue Bewertungsmethoden wünschenswert. Die vereinfachte Analyse der Zyklovoltammogramme, wie die typische Bestimmung der Peakseparation, ist nur in begrenztem Umfang sinnvoll und liefert als alleinige Messmethode keine ausreichenden Informationen.¹⁴¹

Ein Zyklovoltammogramm ist von vielen verschiedenen Einflussgrößen wie der Reinheit des Elektrolyten, der Wahl der Umkehrpunkte oder der Vorschubgeschwindigkeit abhängig. Um

die Reproduzierbarkeit der Messung zu gewährleisten, sollten diese Parameter bekannt und genau definiert sein. Mit Hilfe der Randles-Sevcik-Gleichung (1) lässt sich der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die maximale Stromstärke beschreiben. Diese hängt unter anderem von der Konzentration und den Diffusionseigenschaften der aktiven Spezies ab.

$$I_p = 0,4463 * n * F * A * c \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Mit n = Anzahl der übertragenen Elektronen, F = Faraday-Konstante, A = Elektrodenfläche, c = Ionenkonzentration, D = Diffusionskoeffizient, v = Vorschubgeschwindigkeit, T = Temperatur, R = ideale Gaskonstante

Die Randles-Sevcik-Gleichung basiert auf einem reversiblen Elektronendurchtritt. Dieser wird in der Elektrochemie als ein Vorgang definiert, bei dem der Ladungsaustausch an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wesentlich schneller abläuft, als die Diffusion der Teilchen an diese Grenzfläche. Dies ist bei planaren Elektroden der Fall, hier ist die Reaktion diffusionslimitiert. Im Zusammenhang mit porösen, dreidimensionalen Kohlenstoffelektroden ist allerdings zu beachten, dass die Diffusion hier wesentlich komplexer abläuft. Nicht alle mathematischen Zusammenhänge zur quantitativen Analyse gelten in ihrer einfachen Form. Bei porösen Elektroden wird der Strom sowohl durch den Ladungstransfer,

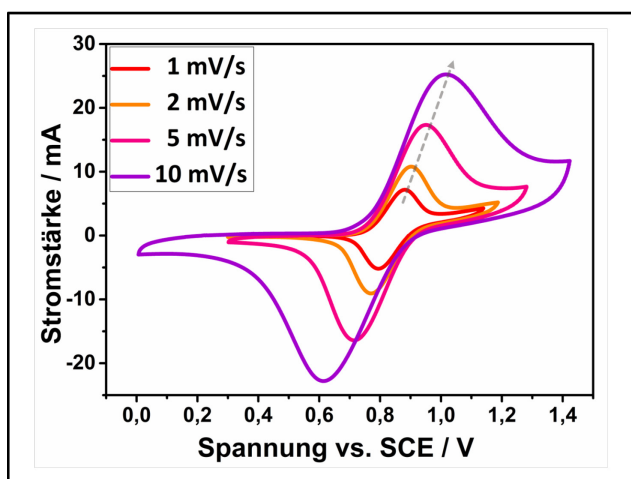


Abbildung 25: Gemessene Zyklovoltammogramme einer Kompositelektrode bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 1 und 10 mV/s.

als auch durch den Massentransport beeinflusst. Man spricht von einem quasi-reversiblen System (mit $10^{-1} > k^0 > 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Das Peakpotential und der Peakstrom sind bei einem quasi-reversiblen Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve unter anderem von dem Durchtrittsfaktor α abhängig. Im Gegensatz zum reversiblen System verschiebt sich hier die Position der Peaks bei einer höheren Vorschubgeschwindigkeit

zu höheren Potentialwerten. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 25 deutlich.

Eine quantitative Analyse der elektrochemischen Daten ist demnach nur in Kombination mit anderen Analysemethoden möglich. Dennoch gibt es verschiedene Parameter innerhalb eines Zyklovoltammogramms, anhand derer man die elektrochemische Aktivität des untersuchten Materials auch weiterhin qualitativ abschätzen kann. Wichtig ist dabei vor allem, dass das verwendete Basismaterial identisch ist, sodass man Änderungen im Zyklovoltammogramm eindeutig der Modifizierung zuordnen kann und dies nicht mit signifikanten Änderungen der Porosität einhergeht.

Die äußeren Messbedingungen, wie der Messaufbau und die Temperatur, sollten nach Möglichkeit immer identisch sein. So kann beispielsweise eine Messung im Sommer und im Winter anders aussehen (siehe Gleichung (1)). Die Reinheit des Elektrolyten und dessen sorgfältige Herstellung ist für eine aussagekräftige ZV-Messung von Bedeutung (vgl. Abbildung 26). Aber auch andere Bedingungen wie die



Abbildung 26: Herstellung des positiven Vanadiumelektrolyten für die Anwendung im Drei-Elektroden-Aufbau.

Anordnung der Elektroden im Messaufbau oder das vorherige Spülen mit Stickstoff sind wichtige Aspekte, die ständig kontrolliert werden müssen, um eine exakte und zuverlässige Messung zu erhalten. Durch das Spülen mit Stickstoff wird im Elektrolyten enthaltener Sauerstoff entfernt und eine mögliche ungewollte Reaktion vermieden. Möchte man Messungen von verschiedenen Probenmaterialien direkt miteinander vergleichen, sollten sie am gleichen Tag, oder an aufeinanderfolgenden Tagen erledigt werden. So wird verhindert, dass sich die während der Messung herrschenden Bedingungen signifikant ändern und die Messung negativ beeinflussen. Werden diese Regeln streng befolgt, kann man aus den zykovoltametrischen Messungen wichtige Informationen ablesen, um das Material zu beurteilen und so dessen mögliche Relevanz bezüglich der Anwendung als Elektrodenmaterial in der Redox-Flow-Batterie zu bewerten.

Die verwendeten Parameter zur qualitativen Abschätzung der elektrokatalytischen Aktivität sind in Abbildung 27 dargestellt.

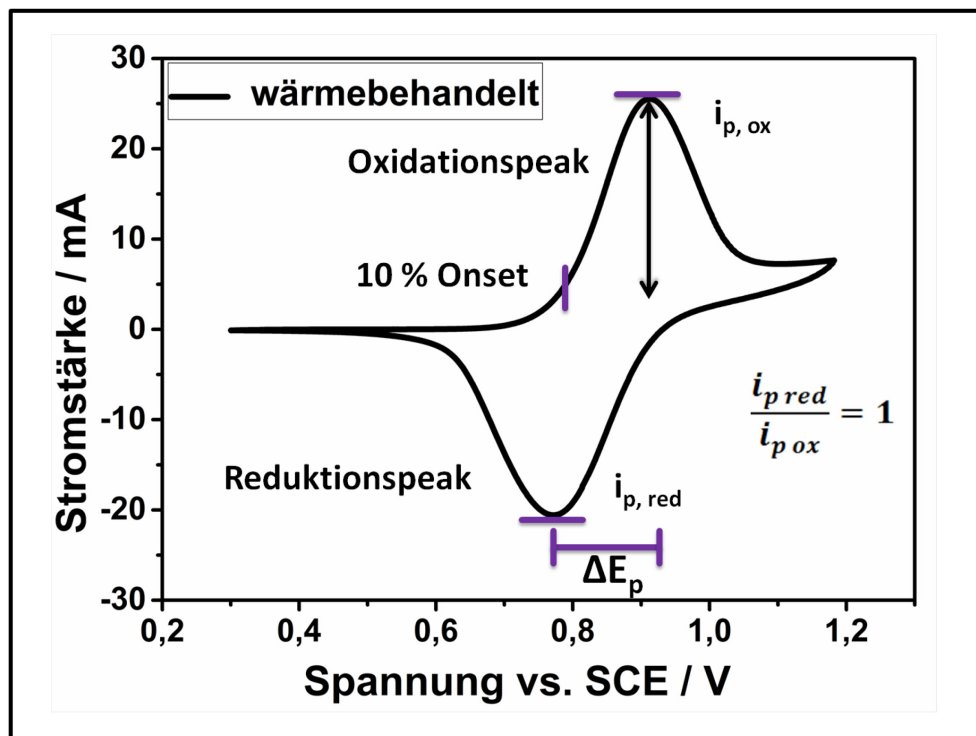


Abbildung 27: Beispielhaftes Zyklovoltammogramm eines kommerziellen, wärmebehandelten Kohlenstoffvlieses des Typs GFA 6 (SGL Carbon) für die positive Teilreaktion einer Redox-Flow-Batterie.

Zu den Parametern gehören zum einen das Onsetpotential. Es gibt den Beginn der Redoxreaktion an und wird durch die kinetischen Überpotentiale, die wiederum von der katalytischen Aktivität des Elektrodenmaterials abhängen, beeinflusst. Je früher die Reaktion beginnt, desto eher werden beispielsweise 10 % des Maximalstroms erreicht.

Ein weiterer Parameter ist der Maximalstrom (i_p) der jeweiligen Oxidations- oder Reduktionsreaktion. Das Verhältnis dieser beiden maximalen Stromstärken sagt etwas über die Reversibilität des Systems aus. Nähert sich dieses Verhältnis der Zahl 1, so ist das System vollständig reversibel. Ist dies hingegen nicht der Fall, handelt es sich um eine irreversible Reaktion. Es kommt lediglich zur Ausbildung eines Oxidationspeaks, ohne dass ein weiterer Peak im Zyklovoltammogramm zu sehen ist.

Da die Peakseparation oder der maximale Strom von einigen Faktoren, wie beispielsweise der Kompression des Vlieses während der Messung, abhängen, sollten diese Werte mit einer gewissen Vorsicht betrachtet werden.

3.1.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (**EIS**) handelt es sich um eine einfache und schnell durchzuführende Messmethode, die – ähnlich zur ZV – mit einem verhältnismäßig geringen apparativen Aufwand auskommt. Die EIS eignet sich hervorragend, um wertvolle Informationen aus den Messungen zu extrahieren und Rückschlüsse über die Kinetik der ablaufenden Redoxreaktionen schließen zu können.

Das Verhalten eines Systems wird in einem zuvor festgelegten, sinnvollen Frequenzbereich untersucht. Typischerweise werden Messungen über drei bis sechs Dekaden durchgeführt, wobei dabei zu beachten ist, dass die Dauer der Messung mit sinkender Frequenz stark zunimmt. Messungen bei hohen Frequenzen laufen hingegen wesentlich schneller ab. Man unterscheidet zwischen zwei Varianten der Messung. Es werden entweder ein Wechselstrom (galvanostatisch) oder eine Wechselspannung (potentiostatisch) angelegt. Bei der in dieser Arbeit genutzten potentiostatischen Messung wird um eine festgelegte Gleichspannung eine Wechselspannung mit einer Amplitude V_A angelegt. Die Antwort des Systems ist in diesem Fall eine Stromantwort I_t mit einer Amplitude I_A , die wiederum gegenüber V_A um den Winkel ϕ phasenverschoben ist. Äquivalent zum ohm'schen Gesetz, das den Gleichstromwiderstand R definiert, liefert die Differenz aus der Wechselspannung und der resultierenden Stromantwort die Impedanz Z (siehe Gleichung ((2))).

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{V}(t)}{\mathbf{I}(t)} \quad (2)$$

Neben dem typischen Bode-Diagramm ist der Nyquist-Plot eine häufig genutzte grafische Veranschaulichung der Messergebnisse. Im Bodediagramm werden der Betrag der Impedanz und die Phase als Funktion der Frequenz aufgetragen, wohingegen im Nyquist-Plot der Imaginärteil der Impedanz (Z_{imag}) gegen den Realteil (Z_{real}) aufgetragen wird. Typischerweise wird die Frequenz hier auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Abbildung 28 zeigt ein gemessenes Impedanzspektrum einer mittels weichem Templatieren hergestellten Kompositelektrode im Nyquist- und Bode-Diagramm.

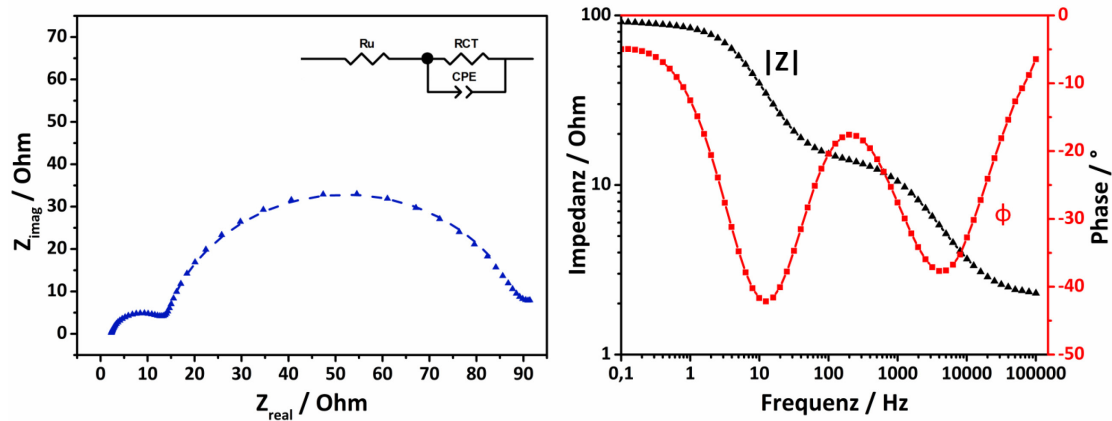


Abbildung 28: Beispiele für Nyquist-Plot (links) und Bode-Diagramm (rechts) zur Darstellung der Messergebnisse einer mittels Zwillingspolymerisation hergestellten Kompositelektrode. Der Nyquist-Plot zeigt die gemessene und die simulierte Kurve (gestrichelt). Der verwendete Schaltkreis ist oben rechts dargestellt. Im Bode-Diagramm sind der Betrag der Impedanz und die Phase gegen die Frequenz aufgetragen.

Möchte man die gemessenen Spektren auswerten, benötigt man einen jeweils angepassten Schaltkreis, der das untersuchte System möglichst detailliert beschreibt. Hierfür werden üblicherweise verschiedene elektrische Bauelemente wie Widerstände oder Kondensatoren verwendet. Mit Hilfe eines idealen Kondensators wird die Kapazität einer Phase beispielsweise der Doppelschichtkapazität beschrieben. Das Element mit konstanter Phase (CPE - constant phase element) beschreibt hingegen ein nichtideales, kapazitives Verhalten, das durch eine ungleichmäßige Stromdichteverteilung, verursacht wird. Es wird häufig bei porösen oder rauen Oberflächen beobachtet. Das Warburg Element beschreibt einen Beitrag zum Wechselstromwiderstand, der durch einen elektrochemischen, diffusionskontrollierten Prozess entsteht. Der in Abbildung 28 dargestellte Schaltkreis beinhaltet zwei in Reihe geschaltete Widerstände. R_u steht hier für den Widerstand des Elektrolyten, der mit der verwendeten Elektrode variiert, wobei R_{CT} den Ladungsdurchtrittswiderstand darstellt. Ein Element mit konstanter Phase ist zum Widerstand R_{CT} parallel geschaltet.

Die Ersatzschaltbilder werden verwendet, um den Verlauf des Spektrums mit Hilfe einer Ausgleichsfunktion zu beschreiben. Hierfür werden spezielle Computerprogramme benötigt, die die Spektren angleichen und gleichzeitig die Zahlenwerte der Fit-Funktion berechnen. So können beispielsweise die Ladungsdurchtrittswiderstände bestimmt werden.

Darüber hinaus entwickelten Hirschorn et al. eine Methode, um den erhaltenen Parameter für das konstante Phasenelement in einen Zahlenwert für die Doppelschichtkapazität zu konvertieren.¹⁴²

Die Auswertung der Impedanzspektren muss mit großer Vorsicht erfolgen, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Das zu analysierende System muss im Detail bekannt und verstanden sein, sodass man Ersatzschaltbilder zusammenstellt, die physikalisch sinnvoll und relevant sind. Hierfür ist es notwendig die ablaufenden Prozesse an der Elektrode zu verstehen, um die entsprechenden Bauelemente angemessen und physikalisch korrekt zu wählen. Nur dann erhält man brauchbare Ergebnisse und kann fehlerlose Aussagen über das Material treffen.

Ähnlich wie bei der ZV muss auch bei der Messung von Impedanzspektren mit großer Sorgfalt darauf geachtet werden, dass die Anordnung der Elektroden im Messaufbau identisch ist. Bei der Messung verschiedener Elektroden können bereits kleine Änderungen in der Anordnung zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode zu Artefakten führen.

3.2 Strukturelle Charakterisierung poröser Kohlenstoffe

Poröser Kohlenstoffe lassen sich durch diverse Methoden strukturell charakterisieren. Hinsichtlich der in dieser Arbeit verwendeten kohlenstoffbasierten Vliesmaterialien ergeben sich allerdings einige Herausforderungen, da sie durch ihre Eigenschaften verschiedene Analysemethoden erschweren. Sie weisen eine geringe Dichte auf, sodass im Vergleich zum Probengefäß eine verhältnismäßig große Menge an Material benötigt wird, um eine zuverlässige Bestimmung der spezifischen Oberfläche zu ermöglichen. Aufgrund ihrer dunklen Farbe gehören sie zu den stark absorbierenden Proben, was eine Charakterisierung mittels Infrarotspektroskopie kompliziert. Kombiniert man jedoch verschiedene Methoden miteinander, liefert dies ausreichende Informationen über das Vliesmaterial. Sind die Schwierigkeiten und Grenzen der einzelnen Methoden bekannt, ist eine zuverlässige Charakterisierung des Vliesmaterials möglich.

Die chemische Umgebung des Kohlenstoffs kann mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (**XPS**) bestimmt werden. So liefern Übersichtsspektren zunächst die Elementzusammensetzung der Materialoberfläche, wobei die Informationstiefe üblicherweise etwa 5-10 nm beträgt. Mit der Aufnahme hochaufgelöster Detailspektren können zusätzliche Informationen über die Bindungszustände der einzelnen Elemente erhalten werden. Aufgrund seines geringen Wirkungsquerschnitts kann Wasserstoff allerdings nicht nachgewiesen werden. Es sei hier ebenso erwähnt, dass sich der Sauerstoffgehalt in den Proben mit dieser Methode zwar bestimmen lässt, aber die Ergebnisse durch die Probenvorbereitung stark beeinflusst werden können. Abgesehen davon würden die Ergebnisse immer wenig aussagekräftig sein, da die Kohlenstoffoberfläche zu oxidieren beginnt, sobald sie mit der Luftatmosphäre in Kontakt kommt. Darüber hinaus ist eine systematische quantitative Auswertung der XPS-Daten nicht immer sinnvoll, da die Anpassung der C 1s - und O 1s -Peaks mit vielen Einzelbeiträgen einige Fehlerquellen besitzt und nur eingeschränkt nutzbar ist. Die Analyse der Spektren sollte daher auf eine qualitative Betrachtung begrenzt werden. Eine weitere oberflächensensitive Methode ist die Rasterelektronenmikroskopie (**REM**). Sie ermöglicht eine Abbildung der Elektrodenoberfläche mit hoher Schärfentiefe. Kombiniert man diese Methode mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (**EDX**) erhält man auch hier eine Elementzusammensetzung der Oberfläche.

Durch die Wahl von sogenannten „Bulkmethoden“ können zusätzliche Informationen über die gesamte Probe erhalten werden. Mit der Röntgendiffraktometrie kann der Graphitisierungsgrad der Probe bestimmt werden. Dabei sollte bei der Messung von kohlenstoffbasierten Proben auf eine ausreichende Messdauer geachtet werden, um die Intensität der Reflexe zu verbessern. Eine Auswertung ist nur bei einem guten Signal-Rausch-Verhältnis sinnvoll. Neben der Röntgenbeugung (englisch: x-ray diffraction - **XRD**) ist die Gasadsorption eine Analysemethode, die die Probe als Ganzes untersucht. Möchte man das makroporöse Volumen der Vlieselektroden quantifizieren, eignen sich Quecksilber- oder Kryptonporosimetrie. Weisen die Proben allerdings auch Meso- und Mikroporen auf, stellt die Stickstoffsorption die geeignete Methode dar, um die spezifische Oberfläche der Probe zu bestimmen. Eine anschließende mathematische Analyse der Messergebnisse erlaubt neben der Größenbestimmung der Oberfläche auch die Ermittlung

der Porengrößenverteilung. Durch Kombination der einzelnen spektroskopischen Methoden können die Elektrodenmaterialien umfassend charakterisiert und Korrelationen zur elektrokatalytischen Aktivität festgestellt werden.

3.3 Radiografie und Tomografie

Bei der Radiografie handelt es sich um ein bildgebendes Verfahren, mit dessen Hilfe zweidimensionale Darstellungen des Untersuchungsobjektes erstellt werden können. Hierfür werden die zu betrachtenden Proben aus einer Richtung mit Röntgenstrahlen durchleuchtet. Hinter dem Objekt befindet sich ein Detektor, der registriert, wieviel Strahlung von der Probe absorbiert wurde. Diese ermittelten Absorptionswerte können dann am Computer in ein Bild umgewandelt werden, wobei eine solche fotografische Aufnahme als Radiogramm bezeichnet wird. In Abbildung 29 ist ein entsprechendes Radiogramm gezeigt, das den Prozess der Flutung eines Vlieses beispielhaft darstellt. Die Messgröße wird hier visuell in Form von verschiedenen Farben oder Helligkeitsstufen orts aufgelöst abgebildet. Daraus können wiederum Informationen wie die Flüssigkeitsverteilung innerhalb der Elektrode abgeleitet werden.

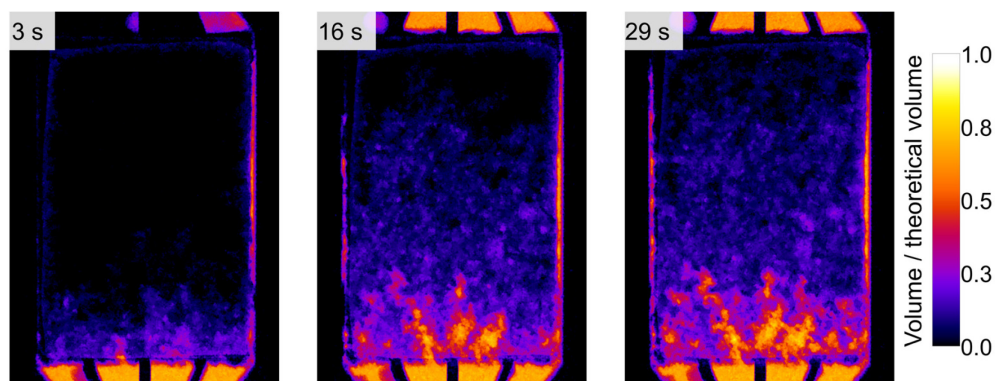


Abbildung 29: In-situ-Radiogramme des Prozesses der Flutung eines unbehandelten, kommerziellen Kohlenstoffvlieses (GFD 4.6) mit destilliertem Wasser nach 3 s, 16 s und 29 s. Die Elektrolytlösung wurde dabei von unten nach oben durch das Material gepumpt.

Abhängig von der verwendeten Strahlungsquelle ist eine Ortsauflösung im Mikrometerbereich möglich. D.h. zwei unterschiedliche Signale können, in einem

räumlichen Abstand von bis zu einem Mikrometer, noch voneinander getrennt werden. Wollte man eine höhere Detailerkennbarkeit erreichen, benötigte man ursprünglich Strahlung aus Teilchenbeschleunigern. Mittlerweile gibt es aber vereinzelt Labore, die hochaufgelöste Aufnahmen auch im Labor ermöglichen. Hierfür ist zum einen eine Röntgenquelle neuester Technologie notwendig, die einen besonders fokussierten Strahl erzeugt, und zum anderen ein rauscharmer Detektor wünschenswert. Mit dieser neuen Technologie sind Materialcharakterisierungen auf der Nanometerskala möglich. Abbildung 30 zeigt den schematischen Messaufbau.

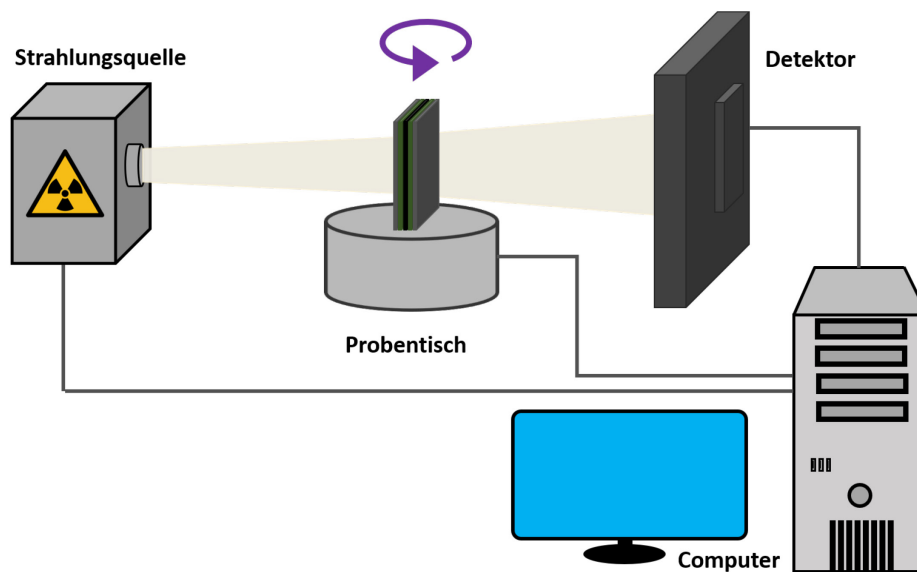


Abbildung 30: Schematischer Aufbau und Funktionsweise der radiografischen Methode mit Röntgenstrahlungsquelle, Rotationstisch und Detektorsystem.

Ein Nachteil der radiografischen Methode liegt darin, dass sich Strukturen aus verschiedenen Höhen überlagern und dadurch nicht voneinander getrennt dargestellt werden können. Tomografische Verfahren hingegen liefern viele einzelne Schnittbilder. Die Bilder einer einzelnen Schicht können unabhängig von den sie umgebenden anderen Schichten betrachtet werden. Außerdem ermöglicht die Tomografie die Erstellung von Volumenmodellen. Während die Radiografie also auf eine zweidimensionale Sicht beschränkt ist, erlaubt die Mikro-Computertomografie (μ -CT) darüber hinaus eine dreidimensionale Charakterisierung. Hierfür werden eine Vielzahl an Röntgenaufnahmen aus verschiedenen Richtungen gemacht. Im Gegensatz zur medizinischen Anwendung, bei

der die Röntgenquelle und der Detektor um den Patienten rotieren, wird hier das zu untersuchende Objekt gedreht. Hierfür wird es auf einem Rotationstisch zwischen Röntgenröhre und Detektor positioniert. Während der Messung dreht sich dann der Rotationstisch um 360°, sodass man Projektionen in unterschiedlichen Orientierungen erhält. Im Anschluss können aus diesen Aufnahmen dreidimensionale Modelle mittels rechnerbasierter Auswertung rekonstruiert werden. Die μ -CT eignet sich insbesondere dazu Lufteinschlüsse und Poren oder aber auch andere Inhomogenitäten in Materialien zu lokalisieren.

4 Diskussion der Publikationsbeiträge

Im folgenden Kapitel werden die in dieser kumulativen Arbeit enthaltenen wissenschaftlichen Publikationen in fünf Unterkapiteln vorgestellt, wobei der jeweilige Neuwert herausgestellt und die entsprechenden Themen zusammengefasst werden.

4.1 Salt-templated porous carbon-carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

Maïke Schnucklake, Sophie Kücken, Abdulmonem Fetyan, Johannes Schmidt, Arne Thomas, Christina Roth, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5, 25193-25199.

Die zugehörige Veröffentlichung ist in Kapitel 6 abgedruckt.

4.1.1 Motivation

Vor dem Hintergrund der Entwicklung fortschrittlicher und zuverlässiger Energiespeichersysteme können Redox-Flow-Batterien als eine vielversprechende Technologie angesehen werden. Die hier verwendeten Kohlenstoffelektroden bieten hervorragende Stabilität gegenüber sauren Medien bei gleichzeitig geringen Kosten. Nichtsdestotrotz zeigt das unbehandelte Material häufig eine geringe elektrochemische Aktivität und schlechte Reversibilität bezüglich der beiden Vanadiumredoxpaare, sodass dessen Verbesserung essentiell ist. Frühere experimentelle Studien haben gezeigt, dass die Heteroatomdotierung von Kohlenstoffen sowie die Steigerung der spezifischen Oberfläche vielversprechende Möglichkeiten sind die Aktivität des Materials zu steigern.

Typischerweise wurden kommerzielle, bereits graphitisierte Vliese mittels diverser Methoden modifiziert, wobei die Wärmebehandlung bei 400 °C schon seit den 1990er Jahren bekannt ist. Zudem stellt sie die am häufigsten verwendete Methode dar. Neuere Forschungen zeigten jedoch nachteilige Performanceverluste der modifizierten Elektroden bei Langzeittests, sodass die Entwicklung langlebiger Elektroden dringend notwendig ist. Außerdem findet die Graphitisierung der Kohlenstoffmaterialien bei sehr hohen Temperaturen bis hin zu 3000 °C statt, was wiederum mit sehr hohen Kosten verbunden ist. Ziel dieses Projektes war es daher, den kostenintensiven Graphitisierungsschritt zu umgehen und durch eine katalytische Graphitisierung PAN-basierter Vliese die Maximaltemperatur zu reduzieren und die damit verbundenen hohen Kosten zu verringern. Die Synthese der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositelektroden durch Kombination der katalytischen Graphitisierung mit nachfolgender Salztemplatierung wird im Folgenden betrachtet. Der zweite Schritt der Templatierung diente dabei der Steigerung der spezifischen Oberfläche sowie der Dotierung mit Stickstoffatomen.

4.1.2 Zusammenfassung und Diskussion

Das Verfahren der katalytischen Graphitisierung in Kombination mit der Synthese einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositelektrode wurde optimiert, wodurch eine verhältnismäßig kostengünstige Methode zur Synthese von stickstoffdotierten Kompositelektroden entwickelt werden konnte.

Hierfür wurden die lediglich stabilisierten, PAN-basierten Kohlenstoffvliese durch Imprägnierung mit unterschiedlichen Konzentrationen einer Eisen(III)-chloridlösung vorbereitet und anschließend unter Argonatmosphäre hochgeheizt. Die Graphitisierungstemperatur variierte zwischen 800 °C und 1000 °C und die Menge des zugegebenen Katalysators betrug minimal 0,25 Gew.-% und maximal 5,0 Gew.-%. Nach dem Hochheizen wurden die katalytisch graphitisierten Vliese in verdünnter Säure gewaschen, um Reste des Katalysators zu entfernen. Hier ließ sich lediglich eine vernachlässigbar geringe Menge des verbliebenen Eisensalzes in den tieferen Schichten des Vlieses durch energiedispersive Röntgenspektroskopie nachweisen. Um das Material zu graphitisieren,

erwies sich bereits eine Konzentration von 0,50 Gew.-% als ausreichend, wobei mit steigender Behandlungstemperatur auch der Graphitisierungsgrad zunahm. Außerdem wurde der Einfluss des Übergangsmetallkatalysators auf die Graphitisierung untersucht, wobei der Fokus vor allem auf dem Zusammenwirken von Leitfähigkeit, mechanischer Stabilität und katalytischer Aktivität der Vliese lag. Durch die katalytische Graphitisierung konnte die Behandlungstemperatur auf 1000 °C reduziert werden.

Mit der nachfolgenden Salztemplatierung gelang die Synthese einer Kompositelektrode, die eine signifikant erhöhte spezifische Oberfläche aufweist. Hierfür wurde das zuvor katalytisch graphitisierte Vliesmaterial in einer gründlich vermengten Mischung, bestehend aus einem eutektischen Salz und einer ionischen Flüssigkeit, eingebettet. Daraufhin wurde es erneut unter Schutzgasatmosphäre auf 1000 °C hochgeheizt und das Porogen nach dem Heizvorgang durch Waschen in Ethanol entfernt.

Anhand umfassender struktureller und spektroskopischer Untersuchungen der Kompositelektrode konnte ein Stickstoffgehalt von 4,48 Gew.-% sowie eine bis zu 100-fach vergrößerte spezifische Oberfläche nachgewiesen werden. Die XPS-Spektren lieferten zusätzliche Informationen über die chemische Umgebung und Bindungen der Elemente. So zeigt das N1s Spektrum zwei dominante Peaks, die dem pyridinischen und quartär-graphitischen Stickstoffatomen zugeordnet werden können. Aber auch eine geringe Menge an oxidierten Stickstoffspezies taucht in Form einer breiten Schulter auf.

Das erhaltene Elektrodenmaterial zeigte in Halbzellentests eine vielversprechende elektrokatalytische Aktivität für die positive sowie auch negative Vanadiumredoxreaktion, wobei eine gesteigerte Doppelschichtkapazität auf eine höhere Oberfläche hinweist. Auffällig war jedoch, dass auf der negativen Seite die Evolution von Wasserstoff scheinbar ebenfalls katalysiert wird und entsprechend frühzeitig auftritt. Außerdem wies das modifizierte Elektrodenmaterial im Vergleich zu den typischerweise verwendeten, wärmebehandelten Kohlenstoffvliesen eine vergleichbare Aktivität auf. Dies könnte den zusätzlichen Aktivierungsschritt der Wärmebehandlung kommerzieller, graphitisierter Vliese in Zukunft überflüssig machen.

4.1.3 Originalität des Beitrags

- Entwicklung einer kostensparenden Synthese durch Kombination von katalytischer Graphitisierung und Verwendung eines Templatansatzes
- Methode der Salztemplatierung erstmals für die Synthese einer PAN-basierten Kompositelektrode genutzt
- Anschließende Validierung für spätere Anwendung in einer VRFB zeigt großes Potential
- Synthesevorschrift erlaubt Stickstoffdotierung in Verbindung mit einer signifikanten Erhöhung der Oberfläche

4.2 Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

M. Schnucklake, L. Eifert, J. Schneider, R. Zeis, C. Roth, Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, 10, 1131–1139.

Die entsprechende Veröffentlichung ist in Kapitel 6 abgedruckt.

4.2.1 Motivation

Im ersten hier vorgestellten Manuskript wurden Kompositelektroden entwickelt, die eine erhöhte spezifische Oberfläche aufweisen. Durch eine zusätzliche Heteroatomdotierung besitzen sie eine vergleichbare elektrochemische Aktivität wie die handelsüblichen, wärmebehandelten Vliese. Allerdings ist die genutzte Kohlenstoffquelle immer noch verhältnismäßig kostenintensiv und das als Porogen verwendete Zinkchlorid ist umweltgefährdend. Deshalb stand nun die Entwicklung einer umweltfreundlichen und kostengünstigeren Synthesemethode im Fokus. Hierbei wurde vor allem darauf geachtet, dass die Durchführung der Synthese möglichst einfach ist. Im Hinblick auf eine spätere Anwendung in der Batterie sollte außerdem das Potential bestehen, diese Synthese auch in einem industriellen Maßstab durchzuführen. Im Folgenden wird die Synthese heteroatomdotierter, poröser Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositelektroden mittels weicher Templatierung sowie deren Eignung als Elektrodenmaterial diskutiert.

4.2.2 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden verschiedene Kompositelektroden entwickelt, die mit Hilfe des weichen Templatierens hergestellt wurden und eine deutlich erhöhte spezifische Oberfläche aufweisen. Letztere konnte dabei durch Analyse der Stickstoffsorptionsdaten mittels Brunauer-Emmett-Teller-Methode (**BET-Methode**) bewiesen werden. Gleichzeitig wurde der Einfluss der Heteroatomdotierung auf die Aktivität der Elektrode genauer untersucht. Die unbehandelten, lediglich stabilisierten Vliese wurden ohne vorherige Graphitisierung verwendet, sodass eine Kostenersparnis möglich war. Die Synthese bestand aus zwei Teilschritten: im Anschluss an eine Thermopolymerisation unter Luftatmosphäre, erfolgte eine Karbonisierung unter Schutzgas. Währenddessen bildete sich das amorphe Kohlenstoffmaterial auf und zwischen den PAN-basierten Fasern. Eine Umwandlung Letzterer zu Kohlenstofffasern fand dabei parallel statt. Im Hinblick auf die spätere Anwendung ist die Methode leicht skalierbar und umweltfreundlich, da sie ohne Zinkchlorid als Porogen auskommt. Die Vliese wurden mit einer Lösung imprägniert, die alle Präkursormaterialien (Templat, C-Quelle, N-Quelle und / oder S-Quelle) enthielt. Durch Variation des heteroatomhaltigen Präkursors konnte die Dotierung des entstehenden Kohlenstoffmaterials verändert werden. Der Einfluss der Behandlungstemperatur wurde ebenfalls untersucht, indem die Vliese bei Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C karbonisiert wurden.

Die elektrochemische Charakterisierung der verschiedenen Kompositelektroden erfolgte mittels Zyklovoltammetrie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie, um die elektrokatalytische Aktivität abzuschätzen sowie die Kinetik der Vanadiumredoxreaktion zu untersuchen. Der Vergleich zwischen einem mit Schwefel und Stickstoff dotierten Material und einem ausschließlich stickstoffdotierten Elektrodenmaterial zeigte einen deutlichen Unterschied. Kombiniert man bei der Dotierung zwei Heteroatome miteinander, wird die elektrokatalytische Aktivität gegenüber dem einfach dotierten Material gesteigert. Offenbar wird die Anzahl funktioneller Gruppen erhöht, wodurch mehr aktive Zentren für die Redoxreaktion zur Verfügung stehen. Dies ließ sich insbesondere durch die Auswertung der XPS-Spektren bestätigen. So zeigt diese Elektrode im C1s Spektrum einen zusätzlichen Peak, der einer C-S funktionellen Gruppe zugeordnet werden kann. Außerdem wurde eine

Änderung der einzelnen Beiträge festgestellt. Die Intensität des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffpeaks ist bei der mehrfach dotierten Elektrode zugunsten der funktionellen Gruppen signifikant verringert. Bei der elektrochemischen Untersuchung zeichnete sich das co-dotierte Material vor allem durch hohe maximale Stromstärken sowie eine geringe Peakseparation auf der positiven Seite aus. Ein signifikant verringerter Halbkreis im Nyquist-Diagramm deutete auf einen verringerten Ladungsdurchtrittswiderstand hin, das heißt die Vanadiumredoxreaktion kann schneller stattfinden. Eine signifikante Verbesserung der Aktivität für die negative Teilreaktion konnte in diesem Fall allerdings nicht erzielt werden.

4.2.3 Originalität des Beitrags

- Kombination zweier Heteroatome führt zu synergistischem Effekt und steigert die elektrokatalytische Aktivität der Elektrode signifikant
- Verwendung einer umweltfreundlichen Methode durch Verzicht auf Zinkchlorid
- Nutzung von nicht toxischen, kostengünstigen Präkursoren erlaubt einfache Hochskalierung
- Möglichkeit der zukünftigen Anwendung in industriellem Maßstab, da Synthese leicht durchführbar ist

4.3 Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

M. Schnucklake, L. Kaßner, M. Mehring, C. Roth, Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization, *RSC Adv.*, 2020, 10, 41926-41935.

Die dazugehörige Publikation ist in Kapitel 6 abgedruckt.

4.3.1 Motivation

Im vorangegangenen Manuskript konnten wir zeigen, dass die Einführung einer erhöhten Anzahl von funktionellen Gruppen über Heteroatomdotierung die Kinetik der positiven Halbzellenreaktion verbessert. Es war jedoch nicht möglich zu unterscheiden, ob die Implementierung von Heteroatomen oder die höhere spezifische Oberfläche des Materials zu einer Verbesserung der Elektrodenaktivität führt. Daher lag der Fokus in diesem Projekt nun allein auf der kontrollierten Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, ohne die Elektrode mit zusätzlichen Heteroatomen zu dotieren.

Zudem lässt sich abhängig von der Wahl des Zwillingsmonomers die Porosität des entstehenden Kohlenstoffs bestimmen, wobei Materialien, die auf dem Zwillingsmonomer SPIRO basieren, Mikroporen besitzen. Diese erleichtern die Adsorption der Redoxspezies an das Elektrodenmaterial, während das Kohlenstoffasersubstrat eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist und durch die größeren Mesoporen einen schnellen Elektrolyttransport ermöglicht. Diese Kombination aus Meso- und Mikroporen bildet die Grundlage für ein ideales Elektrodenmaterial mit hohem Potential für die Anwendung in Redox-Flow-Batterien.

4.3.2 Zusammenfassung und Diskussion

Zum ersten Mal wurde die Methode der sogenannten Zwillingspolymerisation genutzt, um eine Elektrode für die Anwendung in der VRFB herzustellen. Hierfür wurde das PAN-basierte Vlies als Substrat verwendet, um auf dessen Oberfläche mittels Zwillingspolymerisation ein Hybridmaterial mit späterer katalytischer Funktion aufzubringen (Synthese: L. Kaßner, AG Mehring, TU Chemnitz). Das Vliessubstrat wurde zusammen mit dem Hybridmaterial karbonisiert, sodass der kostenintensive Heizschritt nur einmal durchgeführt werden musste.

Der Effekt des Katalysators, der die Polymerisation initiiert, wurde untersucht, indem die Reaktion zunächst säurekatalysiert und dann thermisch induziert wurde. Dabei ergab sich anhand von elektrochemischen Untersuchungen, dass das durch Säurekatalyse hergestellte Kohlenstoffmaterial einen stärkeren Zusammenhalt zwischen dem amorphen Kohlenstoffmaterial und dem Kohlenstoffvlies aufweist. Die elektrochemische Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von Zyklovoltammetrie und elektrochemischer Impedanzspektroskopie (M. Schnucklake, AG Roth, FUB). Auf der positiven Seite zeigten sich für die Kompositmaterialien erhöhte maximale Stromstärken und verringerte Peakseparationen. Insbesondere auf der negativen Seite ergab sich eine signifikant gesteigerte elektrokatalytische Aktivität im Vergleich zum karbonisierten Referenzmaterial. Es ist relevant zu erwähnen, dass beim säurekatalysierten Vlies auch eine signifikante Evolution von Wasserstoff beobachtet werden konnte. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Impedanzspektren. Durch Fitten der Nyquist-Plots konnten die Ladungsdurchtrittswiderstände sowie die Doppelschichtkapazitäten ermittelt werden. Signifikant verringerte Ladungsdurchtrittswiderstände bei den Kompositelektroden gehen mit einem schnelleren Transfer von Elektronen einher und haben eine verbesserte Kinetik zur Folge. Für beide Kompositelektroden konnte im Vergleich zum Referenzmaterial eine höhere Doppelschichtkapazität nachgewiesen werden.

Ein nachfolgender Stresstest auf der positiven Seite zeigte, dass das mittels Säurekatalyse hergestellte Elektrodenmaterial stabiler gegenüber Oxidation ist, da die Peakseparation nach 150 Zyklen nicht größer wurde und die maximalen Stromstärken nur geringfügig

kleiner wurden. Gegenteiliges konnte im Falle der Kompositelektrode beobachtet werden, bei der die Synthese thermisch induziert worden war. Hier zeigte das Material eine größere Peakseparation sowie deutlich verringerte Stromstärken. Offenbar ist der auf das Vlies aufgebrachte amorphe Kohlenstoff weniger stabil gegenüber Oxidation zu Kohlenstoffdioxid. Dies konnte durch TGA-Analysen bestätigt werden. Mit steigender Oberfläche und damit auch steigender Menge an amorphem Kohlenstoff auf der Vliesoberfläche wurde im Zyklovoltammogramm der positiven Seite ein zusätzlicher oxidativer Strom beobachtet.

Mittels struktureller Charakterisierung (REM, Stickstoffsorption) wurde außerdem herausgefunden, dass sich das hochporöse Kohlenstoffmaterial sowohl auf als auch zwischen den Fasern des makroporösen Vlieses bildet. Durch Einführung dieses amorphen Kohlenstoffs konnten die Oberfläche bis zu 35-fach erhöht und gleichzeitig viele aktive Zentren ins Material eingebracht werden. Die bimodale Verteilung der Porengröße führte zum einen zu einer besseren Zugänglichkeit der aktiven Zentren und zum anderen zu einem beschleunigten Elektrolyttransport. Entgegen vieler Veröffentlichungen scheint eine Dotierung mit Heteroatomen nicht zwingend notwendig für eine erfolgreiche Steigerung der Aktivität des Elektrodenmaterials.

4.3.3 Originalität des Beitrags

- Erstmalige Verwendung der Zwillingspolymerisation für die Synthese einer Kompositelektrode
- Verfahren ermöglicht Einstellung einer genau definierten Porosität mit bimodaler Porengrößenverteilung
- Untersuchung liefert neuen Einblick in die Notwendigkeit von Heteroatomdotierung
- keine eindeutige Zuordnung katalytischer Effekte möglich
 - ↳ keine direkte Korrelation zwischen spezifischer Oberfläche, Heteroatomdotierung und katalytischer Performance nachzuweisen

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

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

M.Gebhard = M. Schnucklake, A. Hilger, M. Röhe, M. Osenberg, U. Krewer, I. Manke, 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 Technol.*, 2020, 8, 1901214.

Die zugehörige Veröffentlichung ist in Kapitel 6 abgedruckt.

4.4.1 Motivation

In VRFBs wird der Elektrolyt durch poröse Elektroden, an denen die Vanadiumreaktionen stattfinden, gepumpt. Die kommerziellen Vliesmaterialien sind oftmals hydrophob, weswegen sie mittels Wärmebehandlung aktiviert werden. Aktuell sind keine Details darüber bekannt, welchen genauen Einfluss die Behandlung auf die Leistung der Batterie hat. In der Literatur wird häufig beschrieben, dass eine Verbesserung der Aktivität durch eine bessere Benetzung der Oberfläche möglich ist. Dies soll im Folgenden näher diskutiert werden.

Um neue Elektroden für VRFBs zu entwickeln, sollte ein ausreichendes Wissen über das Zusammenspiel zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode vorhanden sein, sodass das Material entsprechend modifiziert werden kann. Die Methoden der Radiografie und Tomografie eignen sich besonders gut, um diese Erkenntnisse zu erlangen. Mit ihnen ist es möglich, genaue Einblicke in das Invasionsverhalten verschiedener Elektrolytlösungen in poröse Elektrodenmaterialien zu erhalten.

4.4.2 Zusammenfassung und Diskussion

Es wurden verschiedene Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihres Benetzungsverhaltens und hinsichtlich der Verteilung des Elektrolyten innerhalb der Elektroden untersucht. Für diese Untersuchungen wurden zwei kommerzielle, häufig verwendete, unbehandelte Vliese genutzt sowie deren wärmebehandelte Pendanten. Die Behandlungsdauer der Wärmebehandlung wurde dabei auf jeweils 10 und 30 Stunden festgelegt. Außerdem wurden für die Experimente verschiedene Elektrolyte (destilliertes Wasser, 2-molare Schwefelsäure und kommerzieller Vanadiumelektrolyt) genutzt, um die Einflüsse der unterschiedlichen Aciditäten dieser Lösungen zu untersuchen.

Zunächst wurden Kontaktwinkelmessungen durchgeführt, um erste Aussagen über die Benetzbarkeit der verschiedenen Elektroden zu erhalten und so einen möglichen Effekt der Wärmebehandlung zu charakterisieren. Die Kontaktwinkelmessungen zeigten, dass die Elektroden abhängig vom Elektrolyten ein geringfügig verändertes Benetzungsverhalten aufweisen. So war der Winkel bei Nutzung der Schwefelsäure kleiner als beim Wasser und wiederum größer als beim Vanadiumelektrolyten. Es zeigte sich außerdem der Trend, dass sich durch die Wärmebehandlung der Kontaktwinkel verringert und so das Material besser benetzbar wird. Dennoch sind alle Elektroden nach wie vor als hydrophob einzustufen, eine Verbesserung hin zu einem hydrophilen Charakter – wie sie oft in der Literatur beschrieben wird – konnte demnach nicht festgestellt werden.

Um detaillierte Einblicke in das Invasionsverhalten der Elektrolyte in die Elektroden zu erhalten, wurde das Verfahren der Röntgenradiografie genutzt. Obwohl das behandelte Material bei den Kontaktwinkelmessungen nur geringfügig kleinere Winkel zeigte, wiesen die wärmebehandelten Vliese im Falle des Wassers ein verändertes Invasionsverhalten auf. Nach wenigen Sekunden war das behandelte Vlies vollständig und gleichmäßig gefüllt. Diese Beobachtung war bei beiden Vliesarten gleichermaßen zu sehen. Mittels der Radiografie-Aufnahmen wurden die theoretischen Füllvolumina für alle Vliese berechnet. Alle wärmebehandelten Vliese wurden bis zu einem Volumen von etwa 90 % gefüllt. Dies impliziert, dass lediglich kleine Bereiche übrigbleiben, die nicht mit den verschiedenen Elektrolyten gefüllt werden können. Im Falle des Wassers ließ sich noch ein großer

Unterschied im Füllvolumen zwischen unbehandelten und behandelten Vliesproben erkennen. Dieser Unterschied wurde bei Nutzung der verdünnten Schwefelsäure schon wesentlich geringer. Interessanterweise zeigten die Elektroden für den Vanadiumelektrolyten keinen Invasionswiderstand, sodass alle Vliese innerhalb weniger Sekunden mit dem Elektrolyten gefüllt wurden. Der Unterschied zwischen behandelten und unbehandelten Vliesen war hier nur noch vernachlässigbar gering.

Bemerkenswert war jedoch der Unterschied der Verteilung innerhalb der Elektrode, die dann mittels Tomografie genauer untersucht wurde. Das wärmebehandelte Vlies zeigte eine homogene Füllung mit der Elektrolytlösung, wohingegen im unbehandelten Vlies auch nach mehreren Stunden helle Farbpunkte im Tomogramm verblieben. Vermutlich handelt es sich hierbei um übrige Luft.

Entgegen vieler früherer Vermutungen weisen diese Ergebnisse darauf hin, dass die Wärmebehandlung zwar zu einer verbesserten Benetzung mit gesteigerter benetzter Oberfläche führt, aber die Poren der Vliese nicht signifikant stärker gefüllt werden. Es verbleibt demnach zu analysieren, welche Eigenschaften eine gesteigerte Aktivität der Elektrode erzielen und ob es sich hierbei um eine Kombination verschiedener, veränderter Eigenschaften der Elektrode handelt.

4.4.3 Originalität des Beitrags

- Kombination von radiografischen und tomografischen Methoden erlaubt eine detaillierte Untersuchung kommerzieller, poröser Elektroden unter anwendungsnahen Verhältnissen
- Einfluss der Wärmebehandlung auf das Benetzungsverhalten der Elektrode wurde im Detail analysiert
 - ↳ Füllgrad wird durch Wärmebehandlung nur wenig beeinflusst, dabei kaum verbessert!

4.5 A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow battery

Der Inhalt dieses Kapitels wurde veröffentlicht in:

M. Schnucklake = M. Cheng, M. Maleki, C. Roth, A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries, *J.Phys. Mater.*, (2021), 4, 032007.

Die entsprechende Publikation ist in Kapitel 6 abgedruckt.

4.5.1 Motivation

Durchsucht man die Literatur nach Publikationen, die das Thema RFBs in einem Review zusammenfassen, lassen sich einige Veröffentlichungen finden. Es existieren Review-Artikel, die sich lediglich auf die wirtschaftlichen Aspekte oder das Zelldesign als solches beziehen. Außerdem gibt es einige wenige Artikel, die einen Überblick über die neuesten Entwicklungen hinsichtlich verschiedener Bauteile wie Membranen oder Elektroden in der Batterie liefern. Nur wenige Berichte thematisieren die Entwicklung der kohlenstoffbasierten Elektrodenmaterialien und keiner der bereits existierenden Artikel beschreibt die aktuellen Herstellungsmethoden in einer kurzen und übersichtlichen Darstellung. Dies macht ein solches Mini-Review für alle Forscher, die sich mit dem Thema Elektrodenentwicklung für die Anwendung in VRFBs auseinandersetzen, besonders interessant.

4.5.2 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Mini-Review wurden drei verschiedene Methoden zur Herstellung sowie Modifizierung von Elektrodenmaterialien für die spätere Anwendung in VRFBs zusammengefasst und diskutiert. Damit wurde ein Überblick über die aktuelle Elektrodenforschung gegeben. Zunächst wurde das Redox-Flow-Batteriesystem im Allgemeinen in einem kurzen, einleitenden Abschnitt vorgestellt, wobei auf Vor- und Nachteile der Technologie eingegangen wurde. Nachfolgend wurden die erst kürzlich veröffentlichten Forschungsergebnisse besprochen. Die jüngsten Entwicklungen im Material- und Elektrodendesign wurden hinsichtlich dreier Schwerpunkte dargestellt. Dabei lieferten Tabellen in jedem Kapitel eine gute Vergleichbarkeit und Übersichtlichkeit der angewandten Methoden. Verschiedene Abbildungen dienten der Visualisierung und unterstrichen die Besonderheit einzelner Erkenntnisse.

Der erste Schwerpunkt beschreibt das Aufbringen von Metallen und Metallverbindungen auf Kohlenstoffvliese und unterscheidet dabei zwischen Arbeiten, die die positive und solche die die negative Seite verbessern. Dabei werden Bismuth- und Titan-basierte Katalysatoren im Detail betrachtet. Außerdem werden die möglichen Ursachen der Verbesserung der Aktivität diskutiert und ein allgemeiner Reaktionsmechanismus in Gegenwart von Metallkatalysatoren beschrieben.

Im folgenden Kapitel wird der Schwerpunkt auf die Synthese von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kompositen gelegt. Zunächst werden verschiedene graphen-basierte Materialien genannt, bei denen eine höhere Leitfähigkeit beobachtet wird. Ebenso wird die Templatierungsmethode als Möglichkeit beschrieben hochoberflächige Elektroden herzustellen. Die Kombination mehrerer Heteroatome und die Herstellung auf Basis von biobasierten Präkursoren scheint das Interesse der Forscher vor allem in jüngster Zeit zu wecken.

Das letzte Kapitel diskutiert die Methode des Elektrosinnens, um neuartige Elektrodenmaterialien aus Nanofasern herzustellen. Es beschreibt neben Materialien, die auf dem Grundstoff PAN basieren, auch die Zugabe von Nanopartikeln wie Kohlenstoffnanoröhren und metallhaltige Dotierstoffe im Detail. Aber auch der Effekt der

Graphitisierung auf die Leistung der Elektrode sowie die Entwicklung von Kompositmaterialien, die beispielsweise zwei verschiedene Durchmesser auf der Nano- und Mikrometerskala aufweisen, werden thematisiert.

Abschließend befasst sich die Veröffentlichung auch mit den verbleibenden Herausforderungen, die in naher Zukunft bewältigt werden müssen. Hinsichtlich der Dekoration mit Metallen sollten vor allem die ungewollten, parasitären Reaktionen stärker untersucht werden. Der zukünftige Fokus sollte auf die Entwicklung von Katalysatoren gelegt werden, die die Vanadiumreaktion begünstigen, aber gleichzeitig parasitäre Reaktionen unterdrücken. Im Zusammenhang mit den Compositelektroden sollte hingegen besonderes Augenmerk auf die Langzeitstabilität der Elektroden gelegt werden. Darüber hinaus ist eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Oberfläche auf die elektrochemische Aktivität der Elektrode von Bedeutung. Die Rolle der Heteroatomdotierung sollte allerdings auch näher betrachtet werden. Das größte Problem der elektrogewonnenen Elektroden ist ihr durch die sehr kleinen Faserdurchmesser hervorgerufene hohe Massentransportwiderstand. Daher sollte die Verbesserung des Elektrolytflusses in die Elektrode sowie das Aufbringen zusätzlicher funktioneller Gruppen oder Nanokatalysatoren das Ziel der zukünftigen Forschung sein.

4.5.3 Originalität des Beitrags

- Kurze und übersichtliche Darstellung ermöglicht schnellen Überblick über aktuelle Forschung hinsichtlich der Elektrodenentwicklung
- Tabellen liefern gute Vergleichbarkeit und Übersichtlichkeit der angewandten Methoden
- Kritische Betrachtung der Vor- und Nachteile einzelner Synthesemethoden zeigt deutlich die verbleibenden Herausforderungen auf
 - ↳ u.a. Langzeitstabilität der Elektroden und Rolle der Heteroatomdotierung

5 Fazit und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es Syntheserouten zu entwickeln, die zu einer Steigerung der Aktivität von Kohlenstoffelektroden für die Anwendung in Redox-Flow-Batterien führen. Es wurden drei verschiedene Synthesemethoden entworfen, wobei der Fokus jeweils auf andere Aspekte gelegt wurde. Beim ersten Konzept wurden hochporöse Kohlenstoff-Kohlenstoff-Komposite mit Hilfe eines Verfahrens hergestellt, das sich die Vorteile der Salztemplatierung zu Nutze macht. Dadurch gelang die Synthese eines stickstoffdotierten Elektrodenmaterials mit hoher spezifischer Oberfläche. Allerdings waren die Präkursoren noch verhältnismäßig preisintensiv. Die zweite Synthesemethode beschäftigte sich mit einem umweltfreundlichen Ansatz. Dieser ermöglichte die Herstellung von Schwefel- und Stickstoff dotierten Kompositelektroden unter Verwendung günstiger Präkursoren, wobei die weiche Templatierung zum Einsatz kam. Der dritte Ansatz beschäftigte sich neben der Erhöhung der Oberfläche mit der gezielten Modifikation der Porengrößenverteilung durch Zuhilfenahme der Zwillingpolymerisation. Diese Methode ließ erste Rückschlüsse über die Notwendigkeit von Heteroatomen zu. Für alle Syntheseansätze diente ein gelegtes und stabilisiertes PAN-basiertes Vlies als Grundmaterial, das daraufhin mit einem amorphen, porösen Kohlenstoff beschichtet wurde.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diese Arbeit verschiedene Synthesen kohlenstoffhaltiger Elektrodenmaterialien zeigt, um kritische Probleme wie eine fehlende Reversibilität für die negative Redoxreaktion systematisch anzugehen. Auch die Verbesserung der Aktivität und Stabilität im Allgemeinen gehören zu den thematisierten Fragestellungen. Die entwickelten Kompositelektroden kombinieren hervorragende Eigenschaften wie eine vergrößerte spezifische Oberfläche, eine hohe Porosität und eine gute Steifigkeit miteinander. Außerdem können die erhaltenen Informationen über die Modifizierung von kohlenstoffbasierten Basismaterialien für die zukünftige Entwicklung hochporöser Elektrodenmaterialien genutzt werden, um deren Anwendung in RFBs weiter zu optimieren. Dies würde eine schnelle und flächendeckende Nutzung der Batterien ermöglichen, um die stetig wachsende Menge an Energie aus erneuerbaren Quellen zwischenzuspeichern.

Darüber hinaus wurde die Invasion und Verteilung verschiedener Elektrolytlösungen in unbehandelten und wärmebehandelten Kohlenstoffvliesen mittels in-situ Röntgenradiografie und Tomografie untersucht. So gelang, es erste Einblicke in die Bedeutung der Oberflächenbenetzbarkeit im Vergleich zum Einfluss der funktionellen Gruppen zu erhalten. Diese Ergebnisse machen es erforderlich, die zuvor getroffenen Annahmen über den Zusammenhang zwischen einem verbesserten Benetzungsverhalten der Elektroden und einer verbesserten elektrochemischen Leistung solcher Proben zu überdenken. Hier müssen in Zukunft detailliertere Untersuchungen durchgeführt werden, um genauere Einblicke in die Bedeutung der Oberflächenbenetzbarkeit in Verbindung mit funktionellen Oberflächengruppen zu erhalten.

Zum aktuellen Zeitpunkt sind die aktiven Zentren poröser Kohlenstoffelektroden im Vergleich zu denen der Katalysatoren in Brennstoffzellen noch immer nicht eindeutig definiert. Dies erschwert die klare Zuordnung der katalytischen Effekte, die zur Steigerung der Aktivität beitragen. So können die Einflüsse der Karbonisierung, die Anzahl an Heteroatomen im Vlies oder der Effekt der spezifischen Oberfläche auf die elektrokatalytische Aktivität nicht präzise definiert werden. Beispielsweise führt eine vierfach vergrößerte Oberfläche nicht gleichzeitig zu einer vierfach gesteigerten Aktivität. Entsprechend ist nur ein Teil der spezifischen Oberfläche auch katalytisch aktiv beziehungsweise gehört nur ein Teil zur elektrokatalytisch aktiven Oberfläche. In diesem Fall sind direkte Korrelationen schwer nachzuweisen, da die verschiedenen Einflüsse nicht einfach voneinander zu trennen sind. Hier sollte man angreifen und mögliche genauere Analysemethoden finden, die die oben genannten Zusammenhänge untersuchen und bessere Erklärungen bezüglich der katalytischen Zentren liefern.

Die frühzeitige Korrosion des auf die Vliese aufgetragenen, amorphen Kohlenstoffs ist ebenfalls eine noch nicht vollständig verstandene Thematik. Möglicherweise können ZV-Messungen gekoppelt mit in-situ differentieller elektrochemischer Massenspektrometrie hier Abhilfe schaffen. Kürzlich veröffentlichte Studien zeigen, dass sich diese Methode neben Ramanspektroskopie und Röntgendiffraktometrie zur Aufklärung des Graphitisierungsgrades besonders gut eignen würde, da sie die oxidative Umgebung während einer ZV-Messung berücksichtigt. Es wird erwartet, dass die zukünftige Entwicklung optimierter Synthesemethoden die schnelle Markteinführung von

Vanadium-Redox-Flow-Batterien und anderen Batteriesystemen, wie beispielsweise die organischen RFBs, signifikant voranbringt.

6 Originale Veröffentlichungen und eigener Beitrag

Dieses Kapitel enthält alle in dieser kumulativen Arbeit veröffentlichten originalen Publikationen und die jeweiligen individuellen Beiträge.

Salt-templated porous carbon-carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries

Maike Schnucklake^a, Sophie Kücken^b, Abdulmonem Fetyan^a, Johannes Schmidt^b, Arne Thomas^b und Christina Roth^{a*}

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

^b Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Hardenbergstraße 40, 10623 Berlin, Deutschland

* Korrespondenzautor: C. Roth

Individuelle Beiträge zur Publikation

Maike Schnucklake: Konzeption (allgemein), Elektrodenherstellung, Durchführung und Auswertung der elektrochemischen Experimente, Manuskriptanfertigung, Korrekturen nach Review-Prozess

Sophie Kücken: Konzeption (allgemein), Korrektur des Manuskripts, wissenschaftliche Diskussion und Beratung

Abdulmonem Fetyan: wissenschaftliche Diskussion und Beratung

Johannes Schmidt: Probenanalyse (XPS) und Auswertung dieser experimentellen Daten

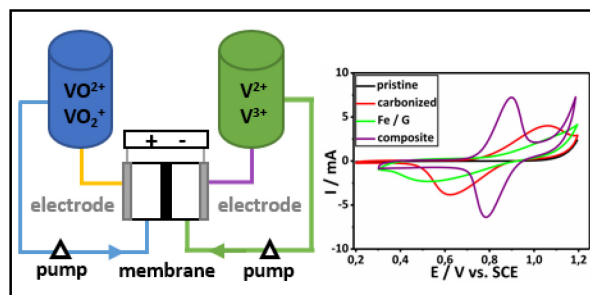
Arne Thomas: Konzeption (allgemein), Finanzierung, wissenschaftliche Beratung

Christina Roth: Konzeption (allgemein), Korrektur des Manuskripts, Finanzierung, Korrespondenzautorenschaft, wissenschaftliche Beratung

Salt-templated porous carbon-carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries

Maïke Schnucklake, Sophie Kücken, Abdulmonem Fetyan, Johannes Schmidt, Arne Thomas und Christina Roth

Journal of Materials Chemistry A, **2017**, 5, 25193-25199.



Der Artikel wurde eingereicht am 03. September 2017, akzeptiert am 16. Oktober 2017 und am 18. Oktober 2017 erstmals veröffentlicht. Dieser Artikel ist Teil der Sammlung: „2017 *Journal of Materials Chemistry A HOT Papers*“ inklusive der Einladung zur Einreichung einer „Front-Cover“-Grafik.

Außerdem gehört er zu den ausgewählten Publikationen des Jahres 2018 (Januar 2018) des Instituts für Chemie und Biochemie der Freien Universität Berlin.

Die elektronische Version des Artikels ist unter <https://doi.org/10.1039/C7TA07759A> verfügbar (DOI: 10.1039/C7TA07759A).

Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries

Maïke Schnucklake^a, László Eifert^b, Jonathan Schneider^a, Roswitha Zeis^{b,c} und Christina Roth^a

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

^b Karlsruher Institut für Technologie, Helmholtz Institut Ulm, 89081 Ulm, Deutschland

^c Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Physikalische Chemie, 76131 Karlsruhe, Deutschland

* Korrespondenzautor: Christina Roth

Individuelle Beiträge zur Publikation

Maïke Schnucklake: Konzeption (allgemein), Durchführung der Synthesen, Durchführung sowie Auswertung der elektrochemischen Charakterisierung, Interpretation & Diskussion der Ergebnisse, Manuskriptanfertigung, Review – Korrektur

László Eifert: Probenanalyse (SEM), Probenpräparation (XPS), wissenschaftliche Diskussion

Jonathan Schneider: wissenschaftliche Diskussion & Beratung (EIS)

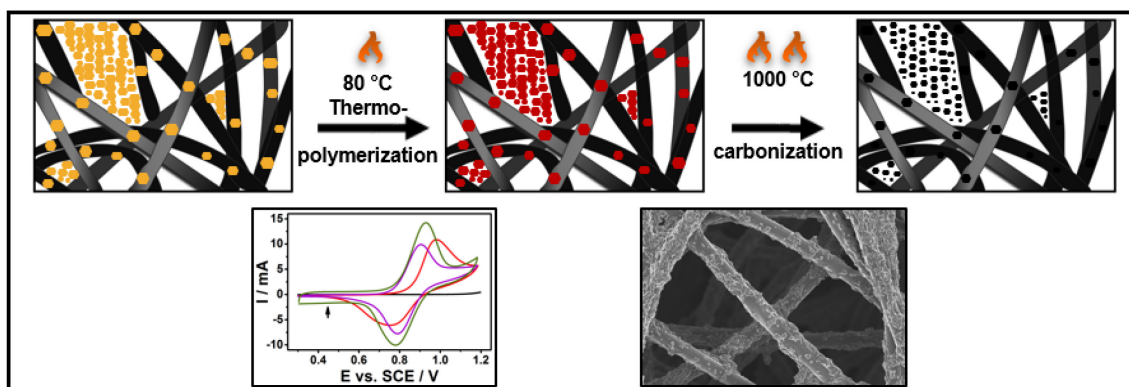
Roswitha Zeis: wissenschaftliche Betreuung, Finanzierung

Christina Roth: wissenschaftliche Betreuung, Finanzierung, Korrektur des Manuskripts, Korrespondenzautorenschaft

Porous N- and S-doped carbon-carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries

Maïke Schnucklake, László Eifert, Jonathan Schneider, Roswitha Zeis und Christina Roth

Beilstein Journal of Nanotechnology, 2019, 10, 1131–1139.



Der Artikel wurde am 04. März 2019 eingereicht, am 09. Mai 2019 akzeptiert und am 28. Mai 2019 erstmals veröffentlicht. Dieser Artikel ist Teil der thematischen Ausgabe „Carbon-based nanomaterials for energy applications“.

Die elektronische Version des Artikels ist unter <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.113> verfügbar (DOI: 10.3762/bjnano.10.113).

Die Nutzung des oben genannten Artikels ist gemäß der Open-Access-Lizenz („Full Beilstein-Institut Open Access License Agreement 1.2“; abrufbar unter: <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/terms#lic12>) erlaubt. Es wurden keine Änderungen vorgenommen.



Porous N- and S-doped carbon–carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries

Maike Schnucklake¹, László Eifert², Jonathan Schneider¹, Roswitha Zeis^{2,3} and Christina Roth^{*1}

Full Research Paper

Open Access

Address:

¹Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, D-14195 Berlin, Germany, ²Karlsruhe Institute of Technology, Helmholtz Institute Ulm, D-89081 Ulm, Germany and ³Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Physical Chemistry, D-76131 Karlsruhe, Germany

Email:

Christina Roth* - christina.roth@fu-berlin.de

* Corresponding author

Keywords:

N- and S-doped carbon; porous electrode; redox flow battery; soft-templating approach; vanadium

Beilstein J. Nanotechnol. **2019**, *10*, 1131–1139.

doi:10.3762/bjnano.10.113

Received: 04 March 2019

Accepted: 09 May 2019

Published: 28 May 2019

This article is part of the thematic issue "Carbon-based nanomaterials for energy applications".

Guest Editor: B. Etzold

© 2019 Schnucklake et al.; licensee Beilstein-Institut.

License and terms: see end of document.

Abstract

Highly porous carbon–carbon composite electrodes for the implementation in redox flow battery systems have been synthesized by a novel soft-templating approach. A PAN-based carbon felt was embedded into a solution containing a phenolic resin, a nitrogen source (pyrrole-2-carboxaldehyde) and a sulfur source (2-thiophenecarboxaldehyde), as well as a triblock copolymer (Pluronic® F-127) acting as the structure-directing agent. By this strategy, highly porous carbon phase co-doped with nitrogen and sulfur was obtained inside the macroporous carbon felt. For the investigation of electrode structure and porosity X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and nitrogen sorption (BET) were used. The electrochemical performance of the carbon felts was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The N- and S-doped carbon electrodes show promising activity for the positive side reaction and could be seen as a significant advance in the design of carbon felt electrodes for use in redox flow batteries.

Introduction

In recent years, vanadium redox flow batteries (VRFBs) have attracted significant attention as a promising large-scale system for storing excess energy from renewable sources like wind or solar energy [1-3]. The energy is stored in the form of vanadium containing electrolytes, which consist of $V^{2+/3+}$ at the negative and $V^{4+/5+}$ at the positive side. These are flowed through carbon materials, which are usually porous felts or carbon paper electrodes [4]. Carbon electrodes exhibit good

stability and electrochemical conductivity in the acidic and corrosive electrochemical environment of the battery system. Moreover, they are comparatively inexpensive [5]. One disadvantage is their poor electrochemical activity, which makes an activation step necessary [6].

A common way to achieve higher activities is the thermal treatment of the commercial felts (400 °C, up to 30 h) [7]. Also acid

treatment [8], electrochemical activation [9], catalytic decoration with metal oxides [10,11], as well as methods to increase the surface area of the felts [12,13] have been reported as possible ways to obtain enhanced activity. Several works described heteroatom doping that should provide more active centres for the vanadium redox reactions, and hence lead to a higher electrochemical activity [14–17]. But still details of the mechanism are lacking and contradictory suggestions can be found in the literature, as to which functional group promotes the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction the most [18].

The application of templates is a commonly used strategy to introduce porosity into carbon materials. Depending on the utilized template one can distinguish between a hard-templating and a soft-templating approach [19]. In both cases, the template acts as a structure-directing agent forming an inverse copy of the template morphology. Much higher surface areas can be achieved through this procedure, which offers many benefits in the later application, for instance increased adsorption due to more active sites leading to a better electrocatalytic activity. A disadvantage of the hard-templating approach is the requirement of harsh conditions that are needed to remove, e.g., SiO_2 spheres used as templates [20]. In this respect, the soft-templating approach is a good alternative. The procedure is facile, with just two steps needed, and it is possible to scale-up the method to industrial standards [21]. In earlier studies we reported on a salt-templating method, where we embedded a PAN-based carbon felt into a eutectic mixture containing zinc chloride and sodium chloride mixed with an ionic liquid as the carbon source [22].

Herein, we present novel composite electrodes that were synthesized utilizing the soft-template method inspired by Martinez de Yuso et al. from 2017 [23]. With this method we are able to reduce the cost for the precursor materials significantly. We are able to use pyrrole-2-carboxyaldehyde, instead of ionic liquids, as nitrogen source. Also it is much more environmentally friendly, since zinc chloride is no longer needed and replaced by the structure-directing agent Pluronic® F-127. Pluronic is a self-assembly block copolymer, which has already been widely

used as template in the synthesis of porous carbons [24]. Strong interactions between phloroglucinol and the surfactant lead to the formation of hydrogen bonds to the polyethylene chains of the polymer. In this fashion the porogen initiates a porous structure. It will be removed during the subsequent carbonization step [25].

The new composite materials have great potential to serve as electrodes in the VRFB, since they combine the desired properties of the two components, namely good electron conductivity and high surface area. The carbon fibers as supporting material possess a high electron conductivity, while the amorphous carbon coating provides the catalytic functionality.

Results and Discussion

For the synthesis of nitrogen-doped carbon composite electrodes phloroglucinol was suggested as a carbon source whereas pyrrole-2-carboxyaldehyde was utilized as a nitrogen source and the block copolymer Pluronic® F-127 was used as porogen. In the co-doping process additional 2-thiophenecarboxyaldehyde was employed as a sulfur source. The carbon–carbon composite materials were synthesized by soaking the felts in a solution containing the aforementioned precursors. After thermopolymerization under air a subsequent carbonization step under protective atmosphere, in which the porogen is removed, was performed to obtain highly porous carbon electrodes co-doped with nitrogen and sulfur. But not all of the formed carbon coating sticks to the surface of the felt fibers, some excess co-doped carbon material exists besides. This additional material is referred to as “bulk material” in the following text (Figure 1).

Structural characterization

For a detailed insight into the morphology of the electrode, SEM images of the carbonized sample, N-doped carbon felt and S- and N-doped composite material were taken at two different magnifications (Figure 2).

The fibers of the pristine felt appear arbitrarily oriented with a smooth surface. In comparison to that, the N-doped composite

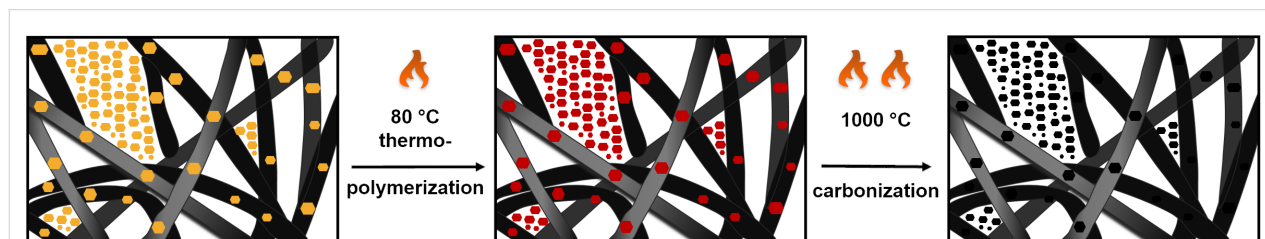


Figure 1: Schematic illustration of the synthesis route using the soft-templating approach to obtain porous carbon–carbon composite electrodes. The colours represent the changes of the appearance of the materials during the synthesis.

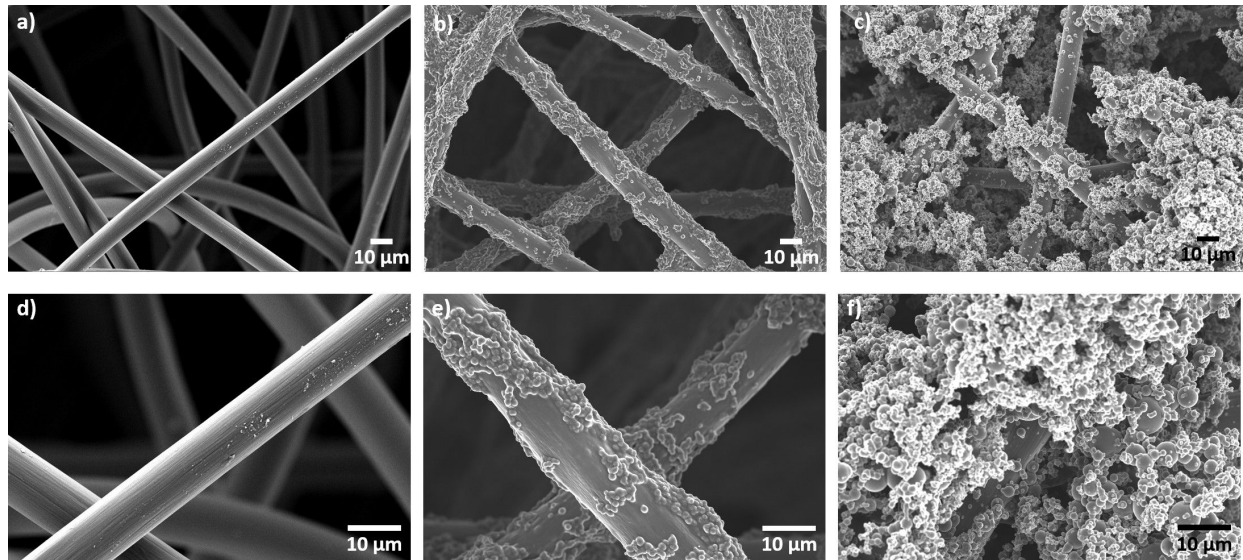


Figure 2: High-resolution images of carbonized carbon felt (left: a,d), N-doped carbon felt (middle: b,e) and S- and N-doped composite material (right: c,f) with 600× (upper row) and 1500× (bottom row) magnification.

material as well as the composite electrode co-doped with nitrogen and sulfur are decorated with patches of agglomerated carbon material. Significant differences in the amount of deposited material can be observed. While the fibers of the co-doped composite electrode are covered completely and the space between fibers is filled up almost completely, the N-doped felt exhibits only partial coverage. It seems as if the

carbon coating sticks more readily to the fibers after co-doping. But so far, we have not come up with a reasonable explanation for this observation.

Elemental mapping by scanning EDS was performed to investigate whether the co-doping was homogeneous and the results are shown in Figure 3.

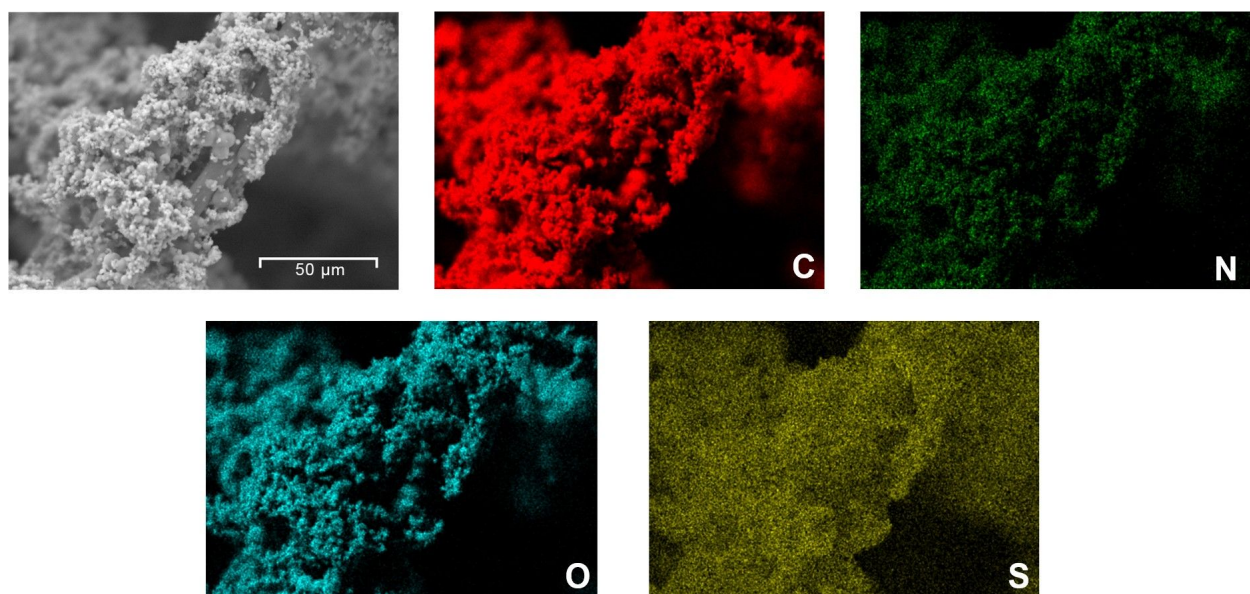


Figure 3: SEM image of the co-doped composite electrode and corresponding colored mappings of carbon, nitrogen, oxygen and sulfur.

The co-doped composite felt contains significant quantities of carbon, nitrogen, oxygen and sulfur. The EDX mappings verify the largely homogeneous distribution of all elements. Nitrogen doping as well as sulfur doping through the proposed soft-templating approach were successful.

BET measurements were carried out to analyze the porosity of the carbon felts. In Figure 4, a comparison between the nitrogen sorption isotherms of the carbonized felt and the N-doped composite electrode is shown. The curves appear distinctively different with a significant hump observed for the doped electrode. With the soft-templating approach it is possible to enhance the surface area of the felts by a factor of up to 20 times in comparison to the undoped felt. The respective BET surface areas are listed in Table 1. It is found that the surface area increases as a result of the doping procedure for all felts heated up to 1000 °C. The enhanced specific surface areas of the synthesized composite electrodes (BET data) in combination with the SEM/EDX mappings indicate the successful functionalization of the pristine felt.

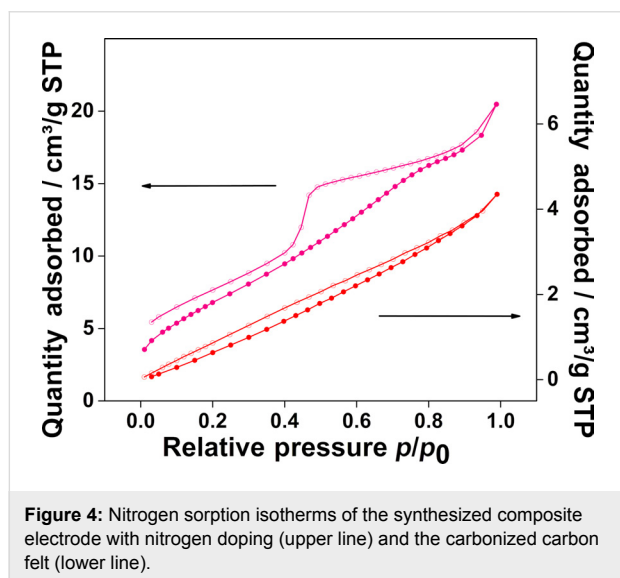


Figure 4: Nitrogen sorption isotherms of the synthesized composite electrode with nitrogen doping (upper line) and the carbonized carbon felt (lower line).

Table 1: BET surface areas of carbonized felt and composite electrodes heated up to 1000 °C.

| | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ |
|------------------------|-----------------------------------------------|
| carbonized (1000) | 6.6 |
| composite (1000 / N) | 30.6 |
| composite (1000 / N+S) | 130.6 |

To define the elemental composition of the different carbon felt electrodes and the related bulk materials an elemental analysis was performed, with specific focus on nitrogen and sulfur content. Table 2 summarizes the elemental composition of the different felts. In accordance with our expectations the main component is carbon, followed by nitrogen and sulfur. The felts lose material during the carbonization step, and a trend can be observed that with increasing temperature the remaining nitrogen content as well as the sulfur content become reduced. The composite electrodes, however, contain more nitrogen than the bulk material. Note that the additional nitrogen originates from the PAN fibers.

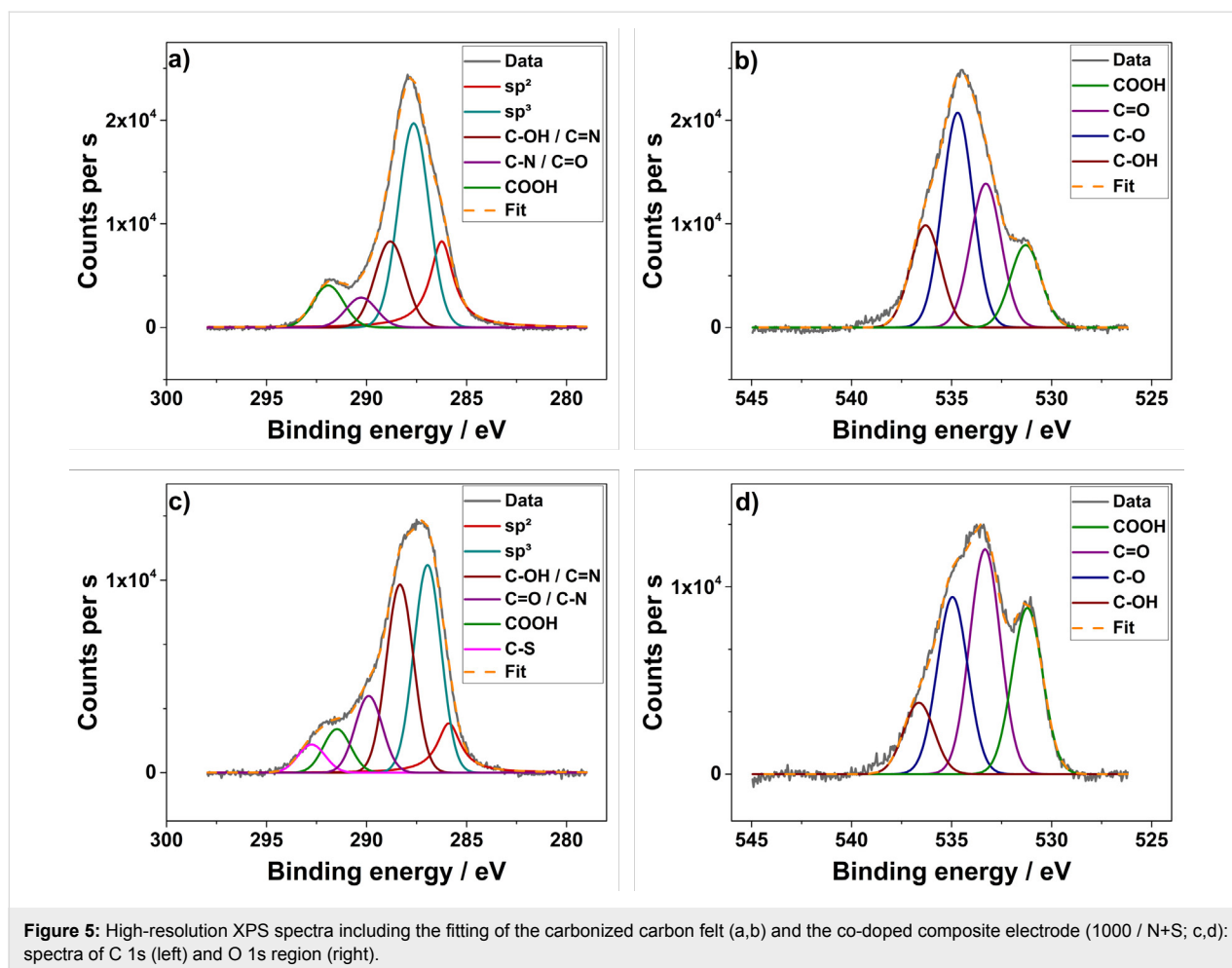
XPS measurements were carried out to further examine the surface functional groups of the composite materials in contrast to the reference material (Figure 5). In agreement with recent literature the peaks were fitted to the most probable functional groups.

In the C 1s spectrum of the carbonized felt (Figure 5a) five individual peaks could be deconvoluted. There is one dominant peak, which could be assigned to sp^3 -hybridized carbon, while the other peaks at higher energy originate from different C–O bonding configurations. Also a small contribution could be allocated to sp^2 -hybridized carbon. The C 1s spectrum changes when nitrogen and sulfur atoms are doped into the carbon material (Figure 5c) [26,27]. For the composite electrode an additional peak associated with a C–S functional group could be observed. This additional peak indicates the presence of sulfur on

Table 2: Elemental composition of the pristine and the carbonized felt as well as the composite electrode based on elemental analysis.

| | C content/wt % | N content/wt % | S content/wt % | H content/wt % |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| pristine ^a | 58.78 | 19.18 | 0.00 | 4.16 |
| carbonized (800) | 77.25 | 12.67 | 0.00 | 1.96 |
| carbonized (1000) | 91.77 | 5.92 | 0.00 | 0.04 |
| composite (800 / N+S) | 78.36 | 11.26 | 2.60 | 1.66 |
| bulk material (800 / N+S) | 84.85 | 6.37 | 4.33 | 1.46 |
| composite (1000 / N+S) | 85.59 | 4.26 | 2.23 | 1.18 |
| bulk material (1000 / N+S) | 88.95 | 2.90 | 2.34 | 1.28 |

^aIt is worth mentioning here that the pristine felt consists of only stabilized PAN fibers. The residual mass can be attributed to oxygen content or incomplete combustion of the samples.



the surface of the felt. Moreover, a change in the individual contributions could be noticed for the carbon felt co-doped with nitrogen and sulfur. It can be easily seen that the intensity of the sp^2 -hybridized carbon peak is reduced in favor of the peaks attributed to the functional groups.

The high-resolution spectrum of the O 1s region shows four peaks for both materials. The carbonized sample (Figure 5b) has one main contribution with a binding energy at 534.7 eV, corresponding to the C–O functional group. Two additional peaks at 533.3 eV and 536.3 eV could be assigned to C=O and C–OH, while the shoulder peak at 531.3 eV could be attributed to COOH. These signals could also be detected in the O 1s spectra of the composite electrode. However, the intensities of the different contributions change significantly. In contrast to the carbonized sample the co-doped material shows a significant increase in C=O and COOH content, whereas the amount of C–OH is slightly reduced. In the literature, it is frequently found that an increase in the functional groups on the surface of the fibers increases their hydrophilicity and hence their electrochemical performance [28,29]. We refrained, however, from

quantitative analysis due to the inherent restrictions of fitting the rather broad C 1s and O 1s peaks with a multitude of individual contributions.

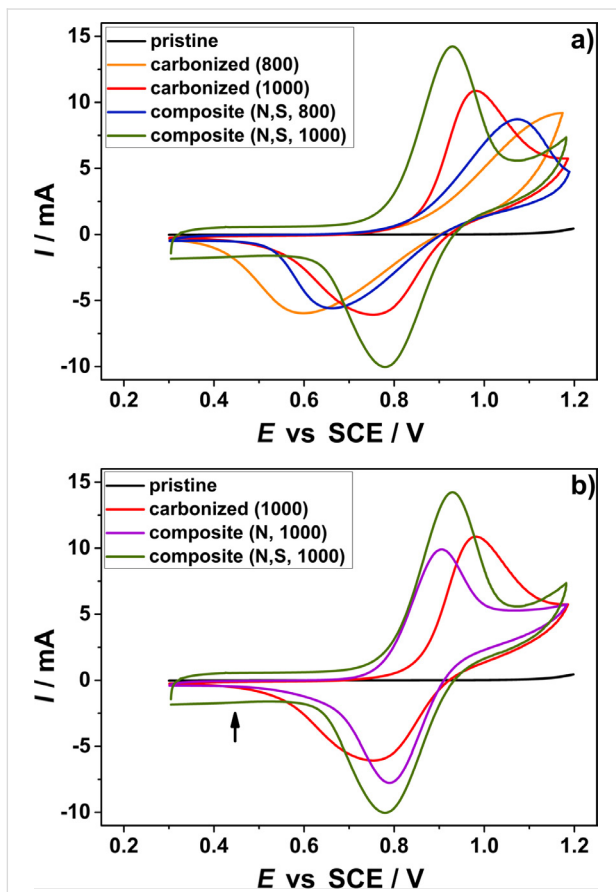
Electrochemical characterization

The electrocatalytic activity of the composite electrodes for the positive redox reaction VO^{2+}/VO_2^+ was investigated by CV (Table 3) and EIS. The CV curves of the respective carbon samples are shown in Figure 6 and the Nyquist plots are shown in Figure 7.

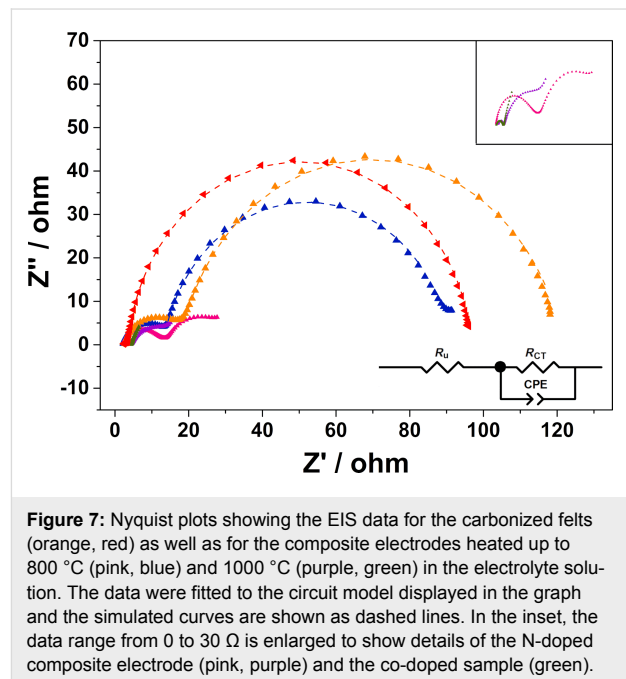
The pristine felt does not show any catalytic activity for the positive side reaction at all, whereas the carbonized samples exhibit at least poor activity. For the felt carbonized at 800 °C no complete oxidation peak was measured. All samples follow the trend that with increasing temperature an increase in activity is observed (see Figure 6a). In comparison to samples heated up to only 800 °C, the felt carbonized at 1000 °C shows a significant shift of the peak positions resulting in a lower peak separation. In the literature it is often proposed that enhanced electrochemical activity could be ascribed to the presence of abundant

Table 3: Electrochemical data of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple obtained from cyclic voltammograms.

| | peak current/mA | peak position E_p /mV | peak separation ΔE_p /mV |
|------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------------------|
| carbonized (800) | — | — | — |
| | -6.0 | 597 | |
| carbonized (1000) | 10.9 | 982 | 228 |
| | -6.1 | 754 | |
| composite (800 / N) | 8.2 | 1000 | 296 |
| | -6.6 | 704 | |
| composite (1000 / N) | 9.9 | 906 | 116 |
| | -7.8 | 790 | |
| composite (800 / N+S) | 8.7 | 1073 | 411 |
| | -5.6 | 662 | |
| composite (1000 / N+S) | 14.2 | 929 | 149 |
| | 10.0 | 780 | |

**Figure 6:** Comparison between the cyclic voltammetry curves of the N-doped (purple) and co-doped (blue, green) composite electrode as well as the carbonized (orange, red) and the pristine (black) felt for the positive half-cell reaction, (a) influence of the temperature used during the treatment and (b) influence of the doping method. The electrolyte consists of 2 M sulfuric acid and additional 0.2 mol/L vanadyl sulfate.

heteroatom-containing functional groups [17,29]. Similar behavior could be noted here, with heteroatoms into the carbon felt an increase in activity is observed. Especially, the co-doped

**Figure 7:** Nyquist plots showing the EIS data for the carbonized felts (orange, red) as well as for the composite electrodes heated up to 800 °C (pink, blue) and 1000 °C (purple, green) in the electrolyte solution. The data were fitted to the circuit model displayed in the graph and the simulated curves are shown as dashed lines. In the inset, the data range from 0 to 30 Ω is enlarged to show details of the N-doped composite electrode (pink, purple) and the co-doped sample (green).

composite material possesses an excellent electrochemical performance. It provides high maximum currents combined with a small peak separation, and the maximum currents appear symmetrical. These parameters indicate a good reversibility, which is beneficial for a reliable and stable cycling of the battery. It is worth mentioning here that the increased double layer capacitance (DLC) in the region between 0.3 and 0.6 V vs SCE is further evidence of an enhanced surface area (marked with an arrow in Figure 6b). This is in good agreement with the BET measurements (Table 1). Due to the enhanced surface area, the amount of vanadium ions that can be adsorbed onto the surface increases, resulting in higher currents compared to the only carbonized samples. The obtained data suggest that the kinetics regarding the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple follow the order of

carbonized < composite (N-doped) < composite (co-doped with N and S). This means that the redox reaction of the vanadium ions proceeds more readily on the composite electrodes than on the undoped reference materials.

Additional electrochemical impedance spectroscopy was performed to study the charge transfer of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction. The corresponding Nyquist plots are displayed in Figure 7. In the described circuit R_u stands for the solution resistance, which varies with the used electrode. The CPE is the constant-phase element which could be converted into the electric double-layer capacitance (C_{DL}), whereas R_{ct} represents the charge transfer resistance. Compared to the carbonized samples the diameters of the semicircles of the composite materials are significantly reduced, directly reflecting the reduced charge transfer resistances of these electrodes (Table 4). Obviously, the addition of a porous carbon layer decreases the charge transfer resistance, so that the electrochemical reaction can proceed faster. In accordance with the CV measurements, the co-doped electrode possesses the largest double-layer capacity of the electrode/electrolyte interface, which is beneficial for the charge transfer of the positive side reaction [30].

Table 4: Values for the charge transfer resistance and the double-layer capacity received by fitting the impedance data with corresponding circuit model in Figure 7 and converting the CPE parameters following Hirschorn and co-workers [31].

| | R_{CT}/Ω | C_{DL}/mF |
|------------------------|-----------------|--------------------|
| carbonized (800) | 104.0 | 0.383 |
| carbonized (1000) | 93.38 | 0.143 |
| composite (800 / N+S) | 78.19 | 0.376 |
| composite (1000 / N+S) | 53.89 | 310.0 |

The combined results of CV and EIS allow for the conclusion that an increased amount of functional groups on the surface of the electrode as well as an increased surface area are favorable for the electrocatalytic activity of the co-doped soft templated carbon felt. Based on current knowledge it seems that the enhancement of the surface has the most significant influence on the performance, but details of this observation have to be analyzed in more detail in the future.

Conclusion

A new method was developed to synthesize carbon–carbon composite materials with an increased surface area and nitrogen and sulfur heteroatom content. These electrodes demonstrated promising activities for the positive half-cell reaction in the all-vanadium redox flow battery. Co-doping with nitrogen and sulfur can introduce a significant number of functional groups, which presumably increases the active sites for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$

redox couple and therefore substantially contributes to the increase of the battery performance. With the soft-templating approach a porous carbon–carbon composite felt with a significantly enhanced surface area (up to 20 times) was obtained. In case of the co-doped material the electrochemical evaluation exhibited a higher double-layer capacity indicating a higher surface area in contact with the electrolyte. This method does not rely on expensive precursors and thus enables an environmentally friendly way to achieve porous carbon electrode materials without the utilization of zinc chloride or other hazardous substances.

Experimental Materials

2-Thiophenecarboxaldehyde (98%), pyrrole-2-carboxaldehyde (98%), phloroglucinol ($\geq 99.0\%$), Pluronic[®] F-127 and ethanol were purchased from MERCK. Hydrochloric acid (37%, Rotipuran[®], p.a.) and ethanol (99.8%, p.a.) were purchased from Carl Roth[®]. All chemicals were used as obtained without any further purification. As a precursor material PAN-based carbon felts, which were received from Freudenberg Technology Innovation SE & Co. KG (Weinheim, Germany), were used.

Throughout this manuscript the untreated carbon felt is denoted as pristine. All further felts are abbreviated with the maximum temperature used during the carbonization step and the corresponding dopant.

Material synthesis

To produce a suitable reference material, the pristine carbon felt was carbonized at 800 and 1000 °C under inert atmosphere (N_2 , 100%). The maximum temperature was held for 1 h before letting the furnace cool down.

To produce composite electrodes a soft-templating approach was utilized, following the synthesis route of Martinez de Yuso and co-workers [23]. Phloroglucinol (1,3,5-benzenetriol, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$; 0.219 g) as carbon source and Pluronic[®] F-127 ((polyethylene oxide)-(polypropylene oxide)-(polyethylene oxide); 0.437 g) were dissolved in ethanol (40 mL), which was acidified before with HCl (0.3 mL, 37%). Then a solution of pyrrole-2-carboxaldehyde (0.166 g) in ethanol (5.5 mL) was added. In case of the co-doped carbon composite electrode 2-thiophenecarboxaldehyde (0.3 mL) as sulfur source was incorporated as well. The mixture was stirred for 1 min before the felts (size: 3.5 cm \times 3.5 cm; average mass: 0.350 g) were soaked homogeneously with the combined solutions (20 mL per felt) in several petri dishes.

The solvent was let to evaporate at room temperature over 6–7 h, followed by thermopolymerisation in a furnace at 80 °C

for at least 13 h, but not more than 15 h. Afterwards the carbon felt was thoroughly separated from the bulk material, which was scraped carefully off the petri dish. For the purpose of carbonization both materials were heated in incinerating dishes up to maximum temperatures of 800 and 1000 °C under a constant flow of nitrogen and with a heating rate of 2.5 °C/min. The tube furnace was allowed to cool down to room temperature after the maximum temperature was kept for 1 h. The composite electrodes were obtained with different mechanical stabilities. In comparison to the flexible pristine felt they appear rigid. With respect to their application in RFB batteries this could be a positive asset as this feature might generate a better contact between electrode and bipolar plate and reduce electrical resistances. All felts were covered with a visible black glossy layer.

Structural characterizations

A scanning electron microscope (SmartSEM Supra 55VP, Carl Zeiss SMT Ltd.) with an acceleration voltage of 5–10 kV and an in-lens detector was utilized to obtain details of the surface structure. High-resolution images (Figure 2) were captured at several magnifications to investigate features at the microscale and the nanoscale. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyses were performed with an X-Max 50 silicon drift detector (Oxford Instruments) at an acceleration voltage of 10 kV.

Nitrogen adsorption and desorption isotherms were recorded at 77 K using a high-resolution Micromeritics 3Flex instrument. Prior to the measurement the samples were degassed under vacuum at 120 °C for 4 h. The surface area was calculated according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) model.

Elemental analyses were accomplished using the VarioEL Organic Elemental Analyzer from Elementar Analysensysteme GmbH to determine the carbon, nitrogen, sulfur and hydrogen content. The average of the measured values was determined and listed in Table 2.

The elemental composition and the chemical state of the elements in the sample surfaces were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements (CLAM4 electron analyzer from Thermo VG scientific), using a Mg K α source (1253.6 eV). For analysis, the peaks were fitted using Gaussian and Lorentzian functions with identical FWHM for each component of the same element after manual background subtraction [32].

Electrochemical characterization

All electrochemical measurements were carried out with a Reference 600 potentiostat from Gamry Instruments operating

in a three-electrode setup. A saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode (243 ± 2 mV vs SHE) and a platinum electrode consisting of a 1 mm thick platinum piece ($0.6 \text{ cm} \times 0.7 \text{ cm}$) represented the counter electrode. The respective carbon felts served as working electrodes and were pierced in their center with a 1 mm thick glassy carbon rod for contacting. For studying the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction the electrolyte consisting of 100 mL of 0.2 mol/L vanadylsulfate (VOSO_4 , Sigma-Aldrich) dissolved in 2.0 mol/L sulfuric acid (H_2SO_4 , for analysis, 96%) was utilized from Acros Organics. Prior to each measurement the electrolyte was purged with nitrogen for at least 15 min to make sure that there was no remaining dissolved oxygen in the solution. The homogeneous wetting of the felts was ensured by dipping them into the electrolyte solution for at least 30 min before measuring the samples. CV curves were measured with a scan rate of 2 mV/s and the scan limits were set to 0.3 and 1.2 V. The potentiostatic EIS experiments were implemented in a frequency range from 10^5 to 10^{-1} Hz with an ac amplitude of 10 mV and a dc potential of 0.75 V vs SCE. The EIS data were fitted in the frequency range between 10^3 and 10^0 Hz. The value of the CPE was converted to C_{DL} .

Acknowledgements

The authors would like to thank Angela Straß-Eifert (Ulm University) for performing the BET measurements. Further support of this work through donation of carbon felts from Freudenberg Technology Innovation SE & Co. KG (Weinheim, Germany) is acknowledged. We also thank Dr. Iver Lauer mann (Helmholtz Zentrum Berlin, Germany) for XPS measurements. We gratefully acknowledge the financial support of the Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz Gesellschaft (Young Investigator Group project VH-NG-616). This work contributes to the research performed at CELEST (Center for Electrochemical Energy Storage Ulm-Karlsruhe).

ORCID® IDs

Maïke Schnucklake - <https://orcid.org/0000-0002-0493-1633>

László Eifert - <https://orcid.org/0000-0002-9583-0220>

Jonathan Schneider - <https://orcid.org/0000-0003-4654-7055>

Roswitha Zeis - <https://orcid.org/0000-0001-8379-0578>

Christina Roth - <https://orcid.org/0000-0003-1159-2956>

References

- Fabjan, C.; Garche, J.; Harrer, B.; Jörisen, L.; Kolbeck, C.; Philippi, F.; Tomazic, G.; Wagner, F. *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 825–831. doi:10.1016/S0013-4686(01)00763-0
- Cunha, Á.; Martins, J.; Rodrigues, N.; Brito, F. P. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 889–918. doi:10.1002/er.3260
- Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *29*, 325–335. doi:10.1016/j.rser.2013.08.001

4. Chakrabarti, M. H.; Brandon, N. P.; Hajimolana, S. A.; Tariq, F.; Yufit, V.; Hashim, M. A.; Hussain, M. A.; Low, C. T. J.; Aravind, P. V. *J. Power Sources* **2014**, *253*, 150–166. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.12.038
5. Kear, G.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. *Int. J. Energy Res.* **2012**, *36*, 1105–1120. doi:10.1002/er.1863
6. Eifert, L.; Banerjee, R.; Jusys, Z.; Zeis, R. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2577–A2586. doi:10.1149/2.0531811jes
7. Sun, B.; Skyllas-Kazacos, M. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1253–1260. doi:10.1016/0013-4686(92)85064-r
8. Di Blasi, A.; Di Blasi, O.; Briguglio, N.; Aricò, A. S.; Sebastián, D.; Lázaro, M. J.; Monforte, G.; Antonucci, V. *J. Power Sources* **2013**, *227*, 15–23. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.098
9. Zhang, W.; Xi, J.; Li, Z.; Zhou, H.; Liu, L.; Wu, Z.; Qiu, X. *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 429–435. doi:10.1016/j.electacta.2012.11.072
10. Schneider, J.; Bulczak, E.; El-Nagar, G. A.; Gebhard, M.; Kubella, P.; Schnucklake, M.; Fetyan, A.; Derr, I.; Roth, C. *Batteries* **2019**, *5*, 16. doi:10.3390/batteries5010016
11. Fetyan, A.; El-Nagar, G. A.; Derr, I.; Kubella, P.; Dau, H.; Roth, C. *Electrochim. Acta* **2018**, *268*, 59–65. doi:10.1016/j.electacta.2018.02.104
12. He, Z.; Liu, L.; Gao, C.; Zhou, Z.; Liang, X.; Lei, Y.; He, Z.; Liu, S. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19774–19777. doi:10.1039/c3ra22631j
13. Zhang, Z. H.; Zhao, T. S.; Bai, B. F.; Zeng, L.; Wei, L. *Electrochim. Acta* **2017**, *248*, 197–205. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.129
14. Li, C.; Xie, B.; Chen, J.; He, J.; He, Z. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 13184–13190. doi:10.1039/c6ra27734a
15. Flox, C.; Rubio-García, J.; Skoumal, M.; Andreu, T.; Morante, J. R. *Carbon* **2013**, *60*, 280–288. doi:10.1016/j.carbon.2013.04.038
16. Shi, L.; Liu, S.; He, Z.; Shen, J. *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 93–100. doi:10.1016/j.electacta.2014.06.099
17. Kiciński, W.; Szala, M.; Bystrzejewski, M. *Carbon* **2014**, *68*, 1–32. doi:10.1016/j.carbon.2013.11.004
18. Kim, J.; Lim, H.; Jyoung, J.-Y.; Lee, E.-S.; Yi, J. S.; Lee, D. *Electrochim. Acta* **2017**, *245*, 724–733. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.008
19. Liang, C.; Li, Z.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3696–3717. doi:10.1002/anie.200702046
20. Thomas, A.; Goettmann, F.; Antonietti, M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 738–755. doi:10.1021/cm702126j
21. Chuenchom, L.; Kraehnert, R.; Smarsly, B. M. *Soft Matter* **2012**, *8*, 10801–10812. doi:10.1039/c2sm07448f
22. Schnucklake, M.; Kuecken, S.; Fetyan, A.; Schmidt, J.; Thomas, A.; Roth, C. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 25193–25199. doi:10.1039/c7ta07759a
23. Martínez de Yuso, A.; De Fina, M.; Nita, C.; Fioux, P.; Parmentier, J.; Matei Ghimbeu, C. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 135–146. doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.001
24. Liang, C.; Dai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5316–5317. doi:10.1021/ja060242k
25. Tintula, K. K.; Sahu, A. K.; Shahid, A.; Pitchumani, S.; Sridhar, P.; Shukla, A. K. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, B622–B631. doi:10.1149/1.3568004
26. Yang, Z.; Dai, Y.; Wang, S.; Cheng, H.; Yu, J. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 78017–78025. doi:10.1039/c5ra15360c
27. El-Nagar, G. A.; Hassan, M. A.; Fetyan, A.; Kayarkatte, M. K.; Laueremann, I.; Roth, C. *Appl. Catal., B* **2017**, *214*, 137–147. doi:10.1016/j.apcatb.2017.05.030
28. Di Blasi, O.; Briguglio, N.; Busacca, C.; Ferraro, M.; Antonucci, V.; Di Blasi, A. *Appl. Energy* **2015**, *147*, 74–81. doi:10.1016/j.apenergy.2015.02.073
29. Li, W.; Liu, J.; Yan, C. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5290–5294. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.083
30. Huang, Y.; Deng, Q.; Wu, X.; Wang, S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7177–7185. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.004
31. Hirschorn, B.; Orazem, M. E.; Tribollet, B.; Vivier, V.; Frateur, I.; Musiani, M. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 6218–6227. doi:10.1016/j.electacta.2009.10.065
32. Laueremann, I.; Steigert, A. *J. Large-Scale Res. Facil.* **2016**, *2*, A67. doi:10.17815/jlsrf-2-84

License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:
doi:10.3762/bjnano.10.113

X-Ray-Computed Radiography and Tomography

Study of Electrolyte Invasion and Distribution

inside Pristine and Heat-Treated Carbon Felts

for Redox Flow Batteries

Marcus Gebhard^b = Maike Schnucklake^{a*}, André Hilger^c, Maximilian Röhe^d, Markus Osenberg^{c,e}, Ulrike Krewer^d, Ingo Manke^c und Christina Roth^b

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

^b Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

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

^d Energie- und Systemverfahrenstechnik, Technische Universität Braunschweig, Franz-Liszt-Str. 35, 38106 Braunschweig, Deutschland

^e Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin

*Korrespondenzautor: Maike Schnucklake

Individuelle Beiträge zur Publikation

Maike Schnucklake: Literaturrecherche, Elektrodenpräparation, wissenschaftliche Diskussion (VRFB), Manuskriptanfertigung, Korrespondenzautorenschaft, Review-Korrektur

Marcus Gebhard: Manuskriptanfertigung, Konzeption Zell- und Messaufbau sowie Experimente, Betreuung Messaufbau für Radiografie, Zellentwicklung und Umsetzung, Koordination Experimente

André Hilger: Betreuung der Radiografieanlage, Auswertung der Radiografiedaten,

Wissenschaftliche Diskussion (Radiografie), Beratung zur Zellentwicklung

Maximilian Röhe: Probenanalyse (Kontaktwinkelmessung)

Markus Osenberg: Betreuung der Radiografieanlage, Auswertung der Radiografiedaten

Ulrike Krewer: Projektkoordination, Projektfinanzierung

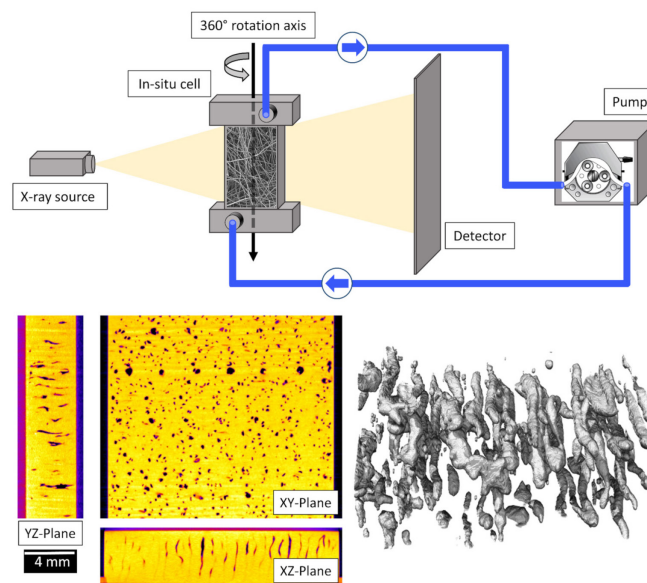
Ingo Manke: Projektkoordination, Projektfinanzierung, Konzeption allgemein

Christina Roth: Projektkoordination, Projektfinanzierung; Konzeption allgemein, Korrektur des Manuskripts, 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

Marcus Gebhard^{1†}, Maike Schnucklake^{1†}, André Hilger, Maximilian Röhe, Markus Osenberg, Ulrike Krewer, Ingo Manke und Christina Roth

Energy Technology, **2020**, 8, 1901214, DOI:10.1002/ente.201901214.



Der Artikel wurde eingereicht am 11. Oktober 2019, akzeptiert am 29. Oktober 2019 und am 11. November 2019 erstmals veröffentlicht. Dieser Artikel ist Teil der Sammlung in *Advanced Materials*: „Hot Topic: Carbon, Graphite, and Graphene“ (2019).

Die elektronische Version des Artikels ist unter <https://doi.org/10.1002/ente.201901214> verfügbar (DOI: 10.1002/ente.201901214). Die Erlaubnisanfrage bzgl. der Nutzung erfolgte am 27.06.2021 über „Copyright Clearance Center, Inc. – CCC RightsLink®“.

[†] Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

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

Marcus Gebhard, Maïke Schnucklake,* André Hilger, Maximilian Röhe, Markus Osenberg, Ulrike Krewer, Ingo Manke, and Christina Roth

Porous carbon felts (CFs) are widely used electrode materials for vanadium redox flow batteries (VRFBs). These materials differ in their precursor material, thickness, or graphitization degree and demonstrate broad differences in electrochemical performance. Prior to operation, an activation step, such as acid or heat treatment (HT), is commonly performed to improve their performance. A thermal treatment in air functionalizes the surface of the electrode and improves reaction kinetics as well as the wettability of the electrode. Herein, pristine and heat-treated CFs are compared regarding their electrolyte wetting behavior for the use in VRFB. Contact angle (CA) measurements are conducted *ex situ* to investigate the effect of the HT. Furthermore, the porous CFs are examined *in situ* with an in-house-built flow cell regarding their invasion behavior with different types of electrolytes by X-ray radiography. Additionally, the distribution of the electrolyte inside the felts is investigated by X-ray tomography. The results demonstrate the effect of the HT and choice of electrolyte on the wetting behavior and electrolyte distribution.

aqueous electrolyte solutions.^[1] With this technique, dissolved vanadium ions in four different oxidation states serve as electrolytes for the positive (V^{4+}/V^{5+}) and the negative (V^{2+}/V^{3+}) half-cell reaction. They are pumped through porous electrode materials in a flow through geometry, whereby the compressed electrodes act as heterogeneous reaction surfaces.^[2]

The most prominent electrode materials are commercially available polyacrylonitrile- or rayon-based carbon felts (CFs), which after graphitization exhibit good electrical conductivity combined with a comparatively low cost and stability in acidic environment.^[3] However, they show poor wettability and low activity toward the redox reactions of vanadium. Several approaches have been reported in the literature to enhance the electrochemical activity


of the felts, for instance, decorating the surface with different metals or metal oxides^[4] as well as enhancing the surface area of the felts to increase contact between electrode and electrolyte.^[5] But the most commonly used strategy is their oxidation, which can be achieved in a controlled manner either by oxidizing acid or by heat treatment (HT), where the latter is the preferred strategy.^[6] To this end, a thermal treatment is applied by heating the

1. Introduction

To ensure a steady and stable supply of power, large-scale energy systems are needed to cope with the increasing implementation of only intermittently available renewable energy to the grid. Vanadium redox flow batteries (VRFBs) are a promising technology, where the energy is stored in the form of

M. Gebhard, Prof. C. Roth
Electrochemical Process Engineering
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, Bayreuth 95447, Germany

M. Schnucklake
Institute of Chemistry and Biochemistry
Freie Universität Berlin
Takustraße 3, Berlin 14195, Germany
E-mail: maïke.schnucklake@fu-berlin.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/ente.201901214>.

© 2019 The Authors. Published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/ente.201901214

Dr. A. Hilger, M. Osenberg, Prof. I. Manke
Institute of Applied Materials
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
Hahn-Meitner-Platz 1, Berlin 14109, Germany

M. Röhe, Prof. U. Krewer
Institute of Energy and Process Systems Engineering
Technische Universität Braunschweig
Franz-Liszt-Str. 35, Braunschweig 38106, Germany

M. Osenberg
Department of Materials Science and Technology
Technische Universität Berlin
Hardenbergstr. 36, Berlin 10623, Germany

felts for 30 h under air, increasing the temperature to 400 °C. This activation step may improve their wettability, due to an increased amount of oxidized functional groups on the electrode surface. In previous works, it was found that an enhancement of functional groups causes a decrease in the sp^2 content, which is connected with a change in the sp^2/sp^3 ratio of the carbon surface and this proves to be beneficial for the overall performance.^[7] So far, details of the mechanism have not been clarified yet and various opinions about the specific requirements needed for an optimal electrode material are discussed in the literature.^[7a,8] Accordingly, the actual influence of the improved wetting behavior as well as the general significance of wetting have to be studied by more application-oriented in situ experiments.

For this purpose, X-ray imaging techniques may be a suitable approach as they can trace the invasion and distribution of the V-containing electrolyte within the porous CF electrodes. Such techniques have been widely used,^[9] in particular, to investigate the transport paths of water in polymer electrolyte membrane fuel cells.^[10] The obtained information is then applied for a rational choice of operation parameters and flow-field geometries. Recently, this method has turned out as a useful tool in understanding the electrode wetting phenomena in redox flow batteries as well. However, only some publications concerning this issue exist so far.^[5b] Tariq et al.^[11] outlined the electrolyte permeation in dry carbon paper electrodes utilizing time-resolved 3D X-ray tomography. They highlighted a non-uniform progression front, where initially smaller channel-like pores are filled, which serve as favored pathways for the electrolyte. Then, the bigger pores are filled with electrolyte. Also, Banerjee et al.^[12] used this technique to compare different carbon electrode materials concerning their internal pore structures and transport properties. They found out that an increased wettability has a strong impact on the imbibition curve, lowering the pressure which is necessary for the electrolyte to invade into the carbon material. Greco et al.^[13] examined thermal-oxidized carbon paper electrodes, to show a contrary correlation between the content of surface oxygen groups and the electrochemical active surface area (ECSA), and linked these to the cell performance of the battery. In a very recent publication, Zeis and coworkers^[14] analyzed the initial wetting behavior, saturation, and pressure drop of untreated (UT) and heat-treated carbon electrodes. It has been observed that the introduction of functional groups facilitates a thorough wetting, which leads to higher saturation inside the CF and therefore to an increased ECSA. However, the in situ cell which has been used in this study was designed to optimize the radiography conditions and needed therefore significant modifications with respect to size and geometry.

In this work, we want to analyze the influence of the thermal treatment on the wetting behavior of carbon electrodes by two different investigation methods. Measuring contact angles (CAs) is the most frequently used method to examine the wetting behavior of different materials. Those measurements are facile to conduct, but issues exist with respect to their correct interpretation and adaptation to real conditions. That is why we complemented these qualitative data, by in situ X-ray radiography and tomography in an application-oriented in situ cell to follow the invasion behavior and electrolyte distribution inside CFs under realistic conditions. We demonstrate the effect of the

thermal treatment on the wetting behavior for different electrolytes using X-ray imaging.

2. Experimental Section

Unless otherwise stated, all chemicals were used as received without further purification.

2.1. Electrode Materials and Preparation

Two commercial CF electrodes from SIGRACELL battery electrodes (SGL Carbon SE, Wiesbaden, Germany) were used in this study. CF GFD 4.6 and GFA 6 have comparable properties but differ in the precursor material. The pristine felts were used as received and named with the suffix “UT” (for untreated). The HT of the CFs was executed according to a previously described procedure.^[6a] The carbon electrodes were placed in a tube furnace (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Neuhausen, Germany) under air atmosphere and heated at 5 K min⁻¹ up to 400 °C. The temperature was held for 10 or 30 h, giving the electrodes the respective suffix “HT 10/HT 30.” After thermal treatment, almost no change in mass was observed. For use in further characterization and treatment, all felts were cut into a rectangular shape of 2 × 3 cm.

2.2. CA Measurements

The ex situ surface wettability of the CF electrodes was measured by the analysis of CAs (drop-shape analysis). The static CA was measured for pristine and heat-treated CFs using a drop-shape analyzer DSA 30 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Germany) at room temperature (23.0 ± 0.5 °C) in a closed chamber at ambient pressure.

GFD 4.6 UT and the GFD 4.6 HT 30 electrodes were tested 15 times each with 10 μL deionized water (Merck Millipore, Burlington, MA, USA), 2 M sulfuric acid (95% purity, Roth, Germany; Merck Millipore, Burlington, MA, USA), and commercially available VRFB electrolyte, 0.8 M V³⁺/0.8 M V⁴⁺, in 2 M H₂SO₄ and 0.05 M H₃PO₄ aqueous solution (GfE mbH, Nürnberg, Germany). The droplets were placed on the electrode with an Eppendorf pipette (Eppendorf AG, Hamburg, Germany). For CAs, computing the tangential method “Tangent-1” has been chosen, base line and focus have been set manually. The given angle is the average of the individual measured values of the left and the right side of the droplet.

2.3. In Situ Cell Design

In situ imaging of the electrodes was performed using an in-house-built flow cell setup. The design of the flow cell was derived from commercially available test cells and was specially modified with respect to the imaging properties. For enabling the imaging of the electrodes with X-ray radiation, the cell was constructed, aiming at minimal impairment by radiation-absorbing materials in the beam path direction. Polyether ether keton (PEEK) endplates formed the general cell geometry, provided high material strength, and were stable against chemical and

radiation corrosion.^[15] Viton gaskets sealed all components of the cell. Polycarbonate (PC) spacers were manufactured to form the flow field in a flow through geometry with an active electrode area of 2×3 cm. In addition, the PC spacers were used in various thicknesses to enable a comparable compression of the felt electrodes. In brief, this setup provided a constant compression of the felt electrodes as well as a homogeneous flow of electrolyte in the cell combined with a minimal absorption of radiation by the cell materials. A schematic 3D visualization of the flow cell and the flow plate design is shown in **Figure 1**.

2.4. Micro-CT Measurements

The laboratory X-ray microcomputed tomography setup consisted of a Hamamatsu X-ray tube (L8121-03, tungsten anode, Hamamatsu Photonics K.K., Hamamatsu) and a Hamamatsu flat panel detector (C7942SK-05, Hamamatsu Photonics K.K., Hamamatsu, Japan). The in situ cell was placed between the source and detector on a rotation desk and was connected to a 100 mL reservoir tank (see **Figure 2**). The electrolyte was pumped with a peristaltic pump (Cyclo I, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany) in a closed circuit with a pump rate of $5\text{--}25$ mL min^{-1} . The 6 cm² rectangular-shaped felts were compressed to the same ratio by the use of different spacers. For each experiment either deionized water (Merck Millipore, Burlington, MA, USA), 2 M sulfuric acid (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany), or a commercially available VRFB electrolyte 0.8 M V^{3+} / 0.8 M V^{4+} in 2 M H_2SO_4 and 0.05 M H_3PO_4 aqueous solution (GfE mbH, Nürnberg, Germany) was used. It should be noted here that all tests were done on separate, fresh

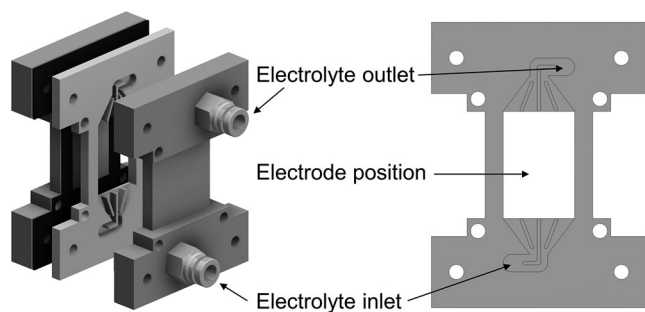


Figure 1. Schematic 3D visualization of the flow cell and the flow plate design.

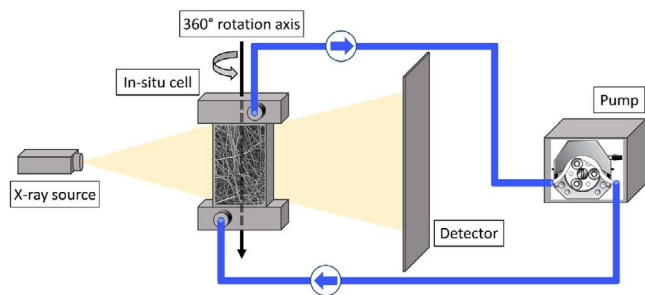


Figure 2. Schematic illustration of the experimental setup including X-ray source, in situ cell, detector, and peristaltic pump.

samples to exclude any effect of previous contact with electrolyte. With the radiography setup imaging the whole flow field, a pixel size of 15 μm was obtained. To achieve maximum contrast and the best signal-to-noise ratio, the X-ray tube was operated at 60 kV and at 160 μA . The normalization of the captured images was performed using the imaging software Fiji (v1.5.2).^[16] For low-resolution in situ tomography, the same energy and current were used as during the radiography experiments. At 1200 angle steps, three frames with an exposure time of 0.6 s per frame were taken. In addition, 15 dark- and 15 flatfields were captured. The source object distance was 75 mm and the source detector distance was 250 mm, resulting in a pixel size of 15 μm equivalent to the radiography measurements. For higher resolved ex situ tomography, the tube was operated at 40 kV with a current of 250 μA . The exposure time was increased to 5 s per frame and each of the 1500 angle steps was exposed five times. The source object distance was 59 mm and the source detector distance 500 mm, resulting in a pixel size of 5.9 μm . The schematic illustration of the experimental setup is shown in **Figure 2**.

3. Results and Discussion

In this work, two commonly used pristine CF materials (GFD 4.6/ GFA 6) were heat treated for 10 h and 30 h (HT 10/30), respectively, to investigate and identify the exclusive effect of the HT on the wetting behavior. CA measurements were conducted in an ex situ experiment for the pristine and heat-treated CFs and were exemplary demonstrated for GFD 4.6 in **Figure 3a–f** with each electrolyte.

As shown in the images (**Figure 3a–f**), each combination of CF and electrolyte exhibits a strong hydrophobic nature. All measurements were conducted multiple times for better statistical analysis, due to the strong deviation experienced during drop-shape analysis. The summarized results in **Figure 3g** reveal that the contact of an untreated felt with deionized water showed the highest CA with a mean value of around 142° . Sulfuric acid improved the contact and led to a slightly lower CA with a mean value of 137° for the UT sample. When the drop-shape analysis was performed with the commercial VRFB electrolyte, an even lower CA with a mean value of 135° could be observed. This trend implies that the wetting of an untreated CF will be improved when the commercial electrolyte is used. The heat-treated GFD 4.6 CFs showed the same trend as the untreated samples regarding the electrolyte influence but revealed an overall lower CA. The experiment using deionized water showed a decreased hydrophobicity with a lower mean value of 138° compared with 142° for the UT sample. The CA was also measured for the HT sample with sulfuric acid and commercial VRFB electrolyte with an even lower CA of $126\text{--}127^\circ$. This result supports the generally drawn assumption that the thermal treatment in air will improve the wetting behavior of CFs. Nevertheless, the resulting CAs are still very high and the material must be considered as hydrophobic material.^[17]

Thermal oxidation is commonly used to improve the performance of carbon electrodes in VRFB. Also, the resulting enhanced performance is either explained by favorable surface groups,^[18] leading to improved kinetics, or by an increased hydrophilicity, therefore an improved wetting behavior and a

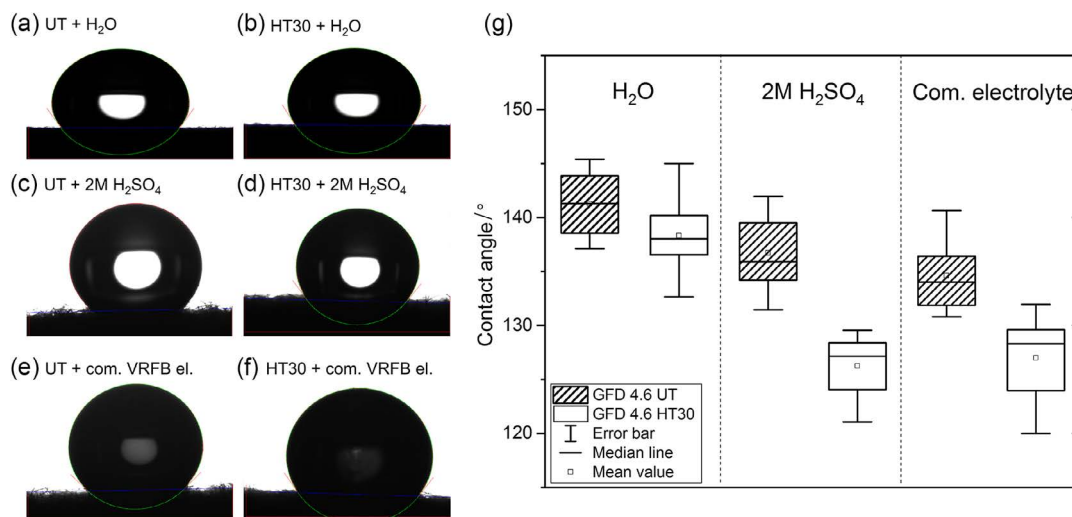


Figure 3. a–f) Photographic images of drop-shape analysis of GFD 4.6 UT/ HT 30 with deionized water, 2 M sulfuric acid, and commercial VRFB electrolyte. g) Graphical representation of drop-shape analysis results.

higher utilization of the electrode. Both attempts of explanations appear valid and would make the electrode favorable for electrochemical reactions.^[19] However, as our CA measurements showed, the HT of CFs does not lead to significantly improved wettability. Would that effect be enough to explain the improved performance? However, ex situ measured CAs are not representative for operational conditions and therefore can only provide trends for the wetting behavior in application-relevant conditions. It is also worth mentioning here that the investigation of CAs of inhomogeneous and rough surfaces poses experimental difficulties; hence, the CA did vary from one point to another, leading to increased error values.^[20] For this reason, it makes sense to limit their evaluation to a qualitative analysis. Moreover, we think it is necessary to provide alternative strategies to determine the wetting behavior of porous felt electrodes.

To overcome this issue an in situ cell was designed to image the wetting behavior and electrolyte invasion and distribution in the electrode using micro-CT measurements. The setup enabled us to investigate the processes taking place in a close-to-application scenario with variable compression rates and pumped electrolytes in a cell hardware of relevant size, where similar cell designs are in use in many other research labs. In-situ X-ray radiography measurements were conducted for all combinations of UT and HT CFs with three different electrolytes (deionized water, 2 M sulfuric acid, and commercial VRFB electrolyte). **Figure 4** shows the different wetting behaviors of GFD 4.6 UT and GFD 4.6 HT 30. The hydrophobic pristine CF reveals a higher threshold against the invasion of water. The water electrolyte invades the electrode material slowly, showing a clear electrolyte boundary with visibly preferred pathways. It must also be mentioned that the electrolyte is forced to pass the CF on the sides of the electrode as a result of the high threshold against its wetting with water. In contrast to these observations, the GFD 4.6 HT 30 sample shows not only a higher wettability but also a different invasion behavior. Even though the material was only slightly more hydrophilic in the CA measurements, here, the water can easily spread in the whole electrode. After the initial contact, on the left side of the electrode, the water

fills the CF homogeneously and the electrolyte boundary proceeds quickly to the top and right side of the electrode. This behavior results in a highly flooded electrode after only 29 s, whereas the GFD 4.6 UT electrode was only flooded to a minimal amount after the same time.

The in situ X-ray radiography images were processed further to calculate the theoretical electrolyte filled volume of each electrode. **Figure 5a** shows this evaluation for water. Two different behaviors of the pristine felts could be detected. GFD 4.6 UT is slowly filled with water, as shown in Figure 4, encountering a first threshold after 1 min of operation. The theoretically filled volume increases slowly, from roughly 15% to 20% after 1 h of operation. However, the GFA 6 UT electrode is flooded to a higher ratio after 1 min, encountering also a threshold which is not overcome even after 100 min of operation. The hydrophobic character of the pristine felts can be clearly detected. In contrast to that, all heat-treated samples of the two different felt materials show a significantly improved wetting. All HT samples are flooded to a high theoretical volume of $\approx 90\%$, implying only few and small regions of unfilled electrode material. Furthermore, the GFD 4.6 HT felts are slightly more filled than the GFA 6 HT felts. Also, a clear trend is visible—that the HT 30 samples (subjected to HT for a longer time) are filled to a higher degree than the HT 10 samples.

However, tests with water appear less meaningful, as the commercial vanadium electrolyte consists of 2 M sulfuric acid as support for the vanadium species. Therefore, the second choice of the electrolyte was 2 M sulfuric acid to assess the individual influence of the acidic nature of the electrolyte on the wetting behavior. The obtained results are shown in Figure 5b. The pristine CFs reveal an improved wetting with sulfuric acid and are filled to a higher ratio in comparison with the experiments with deionized water. After initial wetting, a first threshold is encountered for both samples; here the GFA 6 UT sample is more filled than the GFD 4.6 UT sample. Both samples filled up slowly with time and reach the same filling degree after 100 min of operation. In contrast to that, the heat-treated samples achieve very

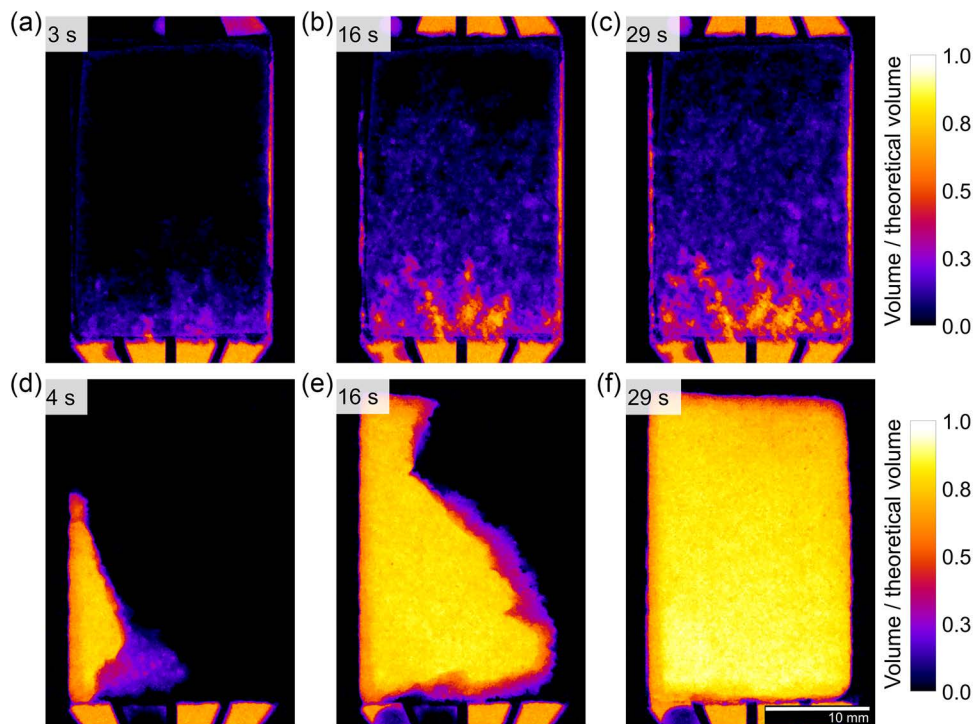


Figure 4. In situ X ray radiography images of the flooding process of a–c) GFD 4.6 UT and d–f) GFD 4.6 HT 30 with deionized water demonstrate the different wetting behaviors of the felt materials, pump rate 5 mL min^{-1} . The electrolyte was pumped through the felts from bottom to top.

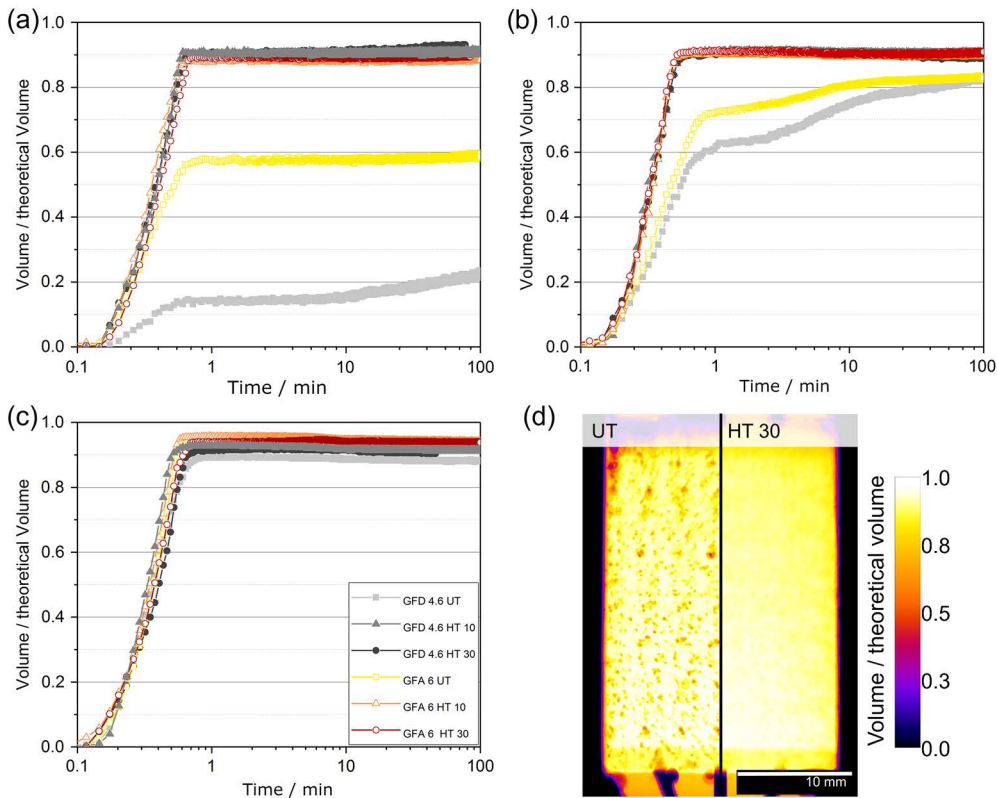


Figure 5. Evaluation of in situ X-ray radiography experiments, calculated theoretical volume, filled with a) deionized water, b) 2 M sulfuric acid, and c) commercial VRFB electrolyte. d) Comparison of differently filled GFD 4.6 electrodes with commercial electrolyte.

high filling rates comparable with the experiment conducted with deionized water. After 1 min of operation, all heat-treated electrodes are filled with sulfuric acid to $\approx 90\%$. Consequently, the acidic nature of the electrolyte leads to an improved electrolyte invasion for the pristine felts but shows no improvement for the HT samples. It seems that the interactions between the CF and the liquid are stronger in case of sulfuric acid, resulting in comparatively higher filling rates.

Finally, the wetting behavior with commercial vanadium containing the electrolyte was investigated and a surprising phenomenon was observed. All tested electrode materials show nearly no resistance toward wetting with electrolyte. After 30–40 s only, all felt materials are filled to a high and almost the same degree. GFA felts provide minimally higher filling ratios (of around 94%) compared with the GFD felts (around 91%). Additionally, the heat-treated samples of both materials are slightly superior (1–2%) to the untreated felts. Hence, the effect of HT is providing a slightly higher flooding level of the electrode material, but the effect is negligible compared with the one observed with water or sulfuric acid used as the electrolyte. What is even more interesting is the distribution of the electrolyte within the felt. Even though the filling degrees are comparable for all samples with the commercial electrolyte, a difference in the electrolyte distribution can be observed from the radiography images (Figure 5d). The picture shows the overall different distribution of commercial electrolyte in GFD 4.6 UT (left) and GFD 4.6 HT 30 (right). It is shown that the pristine felt shows

highly filled domains and small spots with less electrolyte in the electrode.

These less filled areas may only be explained by residual air in the felt electrodes because the material structure is the same for all samples. Even after operation of several hours and high flow rates (10 L h^{-1} not shown here), these unfilled areas did not disappear. This is in strong contrast with the heat-treated felt, which displays homogeneous filling. Additional tomography experiments were conducted for further clarification of this phenomenon. As shown in Figure 6a, the dry GFD 4.6 CF consists of a large number of single and thin carbon fibers. However, due to their manufacturing, these carbon fibers tend to form bundles of relatively thick fiber domains in certain parts in the electrode. Electrolyte entering the felt is forced to flow through the felt and is bypassing these denser areas. As a result, these hydrophobic pore/fiber spaces remain nearly unfilled. To confirm this hypothesis, additional tomography experiments were performed with GFD 4.6 UT after 2 h of radiography operation with commercial VRFB electrolyte (see Figure 6b). The tomography slices reveal the 3D nature of the unfilled pore volume. It appears as if these areas form channel-like structures, which are distributed homogeneously. This behavior is in line with the shown cross-sectional slice of the dry felt. These denser areas seem to remain unfilled in the untreated GFD 4.6 felt (dark areas). For a better localization of the unfilled pore volume, a 3D reconstruction was done (see Figure 6c), leading to a better understanding of the wetting behavior of untreated felts and the limitations by the

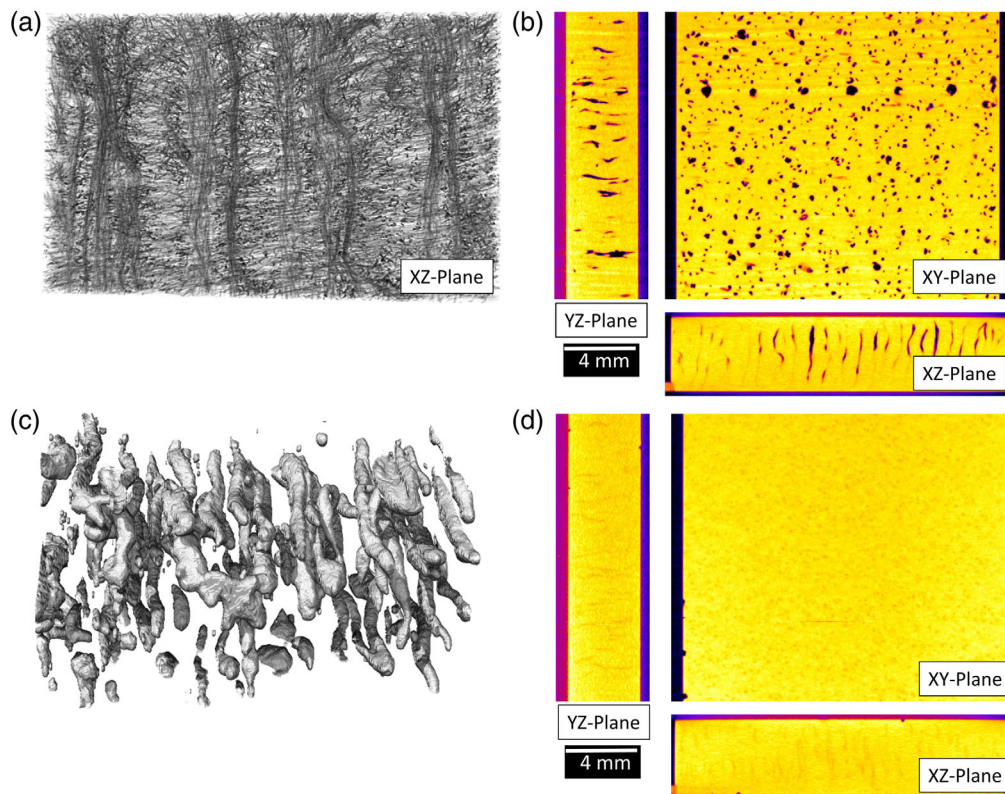


Figure 6. Tomography images a) high-resolved 2D structure of a pristine GFD 4.6 CF. b,d) cross-section images XY, XZ, and YZ planes obtained after 2 h of operation with commercial VRFB electrolyte for GFD 4.6 UT (b) and GFD 4.6 HT 10 (d), and c) unfilled pore volume of a wetted GFD 4.6 UT CF.

hydrophobic nature of the material. Obviously, not all fibers in the felt are in contact with electrolyte and the utilization of the felt electrode is limited.

Further tomography experiments were performed with the heat-treated CF (GFD 4.6 HT 10) under equal conditions, to compare both results (see Figure 6d). As the previous radiography experiments revealed, the wetting behavior improved slightly by the HT and led therefore to the additional filling of the denser areas, which—in case of the untreated felt—remain unfilled. But 3D tomography reveals that these domains still exist and can be observed in each cutting plane (Figure 6d), but the contrast is minimized here. Nevertheless, the utilization of the felt electrode should be higher compared with an untreated felt as more fibers seem to be in contact with the electrolyte.

However, our result indicates that thermal HT of CF electrodes does not provide significantly higher filled electrodes but leads to an improved wetting with an increase in the wetted surface. Even though the hydrophilicity was not significantly increased by the thermal treatment for water and sulfuric acid, the achieved theoretical filled volumes with VRFB electrolyte were comparable. The effect of the HT was mainly improving the wetting behavior in areas with a high fiber density, leading to a more homogeneously filled electrode. To identify and assess the appropriate influence of a better wetted electrode on the overall performance of a VRFB, more detailed research has to be conducted in the future.

4. Conclusion

CA measurements and in situ X-ray radiography and tomography of pristine and heat-treated commercial CFs were conducted to obtain more insights into the importance of surface wettability as compared with functional groups. An in situ flow cell with a design and size close to those used throughout many research labs was used to monitor the electrolyte invasion and distribution within the porous electrodes. Based on the in situ radiography results with different types of electrolytes, we propose that the enhanced wetting behavior by the thermal treatment of CFs is less important and effective than suggested in earlier publications. Only a negligibly higher pore-filling degree could be observed for all heat-treated samples. A direct, spontaneous, and improved wetting with electrolyte (water and 2 M sulfuric acid) to a very high ratio was observed for all HT samples. For commercial vanadium electrolyte, however, all types of electrodes were flooded in less than 1 min, no matter which pretreatment was applied. Our results necessitate to rethink previously drawn assumptions about the correlation between the improved wetting behavior of the electrodes and the enhanced electrochemical performance of such samples.

Acknowledgements

M.G. and M.S. contributed equally to this work. The authors want to thank the HZB for the allocation of micro-CT measurements time. The provision of commercial CFs by SGL Carbon and VRFB electrolyte by GfE mbH is acknowledged. Likewise, the help of the workshop at Freie Universität Berlin is gratefully appreciated. This work was supported by the

Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of FOR 2397 (grant numbers RO 2454/16-1, KR 3850/6-1, and MA 5039/3-1).

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords

carbon felts, contact angle measurements, electrolyte wetting, thermal treatments, vanadium redox flow batteries, X-ray radiographies, X-ray tomographies

Received: October 11, 2019

Published online: November 11, 2019

- [1] a) J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9776; b) M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, R55; c) A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *J. Appl. Electrochem.* **2011**, *41*, 1137; d) X. Ke, J. M. Prah, J. I. D. Alexander, J. S. Wainright, T. A. Zawodzinski, R. F. Savinell, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8721.
- [2] a) T.-C. Chang, J.-P. Zhang, Y.-K. Fuh, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 66; b) L. D. Brown, T. P. Neville, R. Jervis, T. J. Mason, P. R. Shearing, D. J. L. Brett, *J. Energy Storage* **2016**, *8*, 91.
- [3] a) 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, *J. Power Sources* **2014**, *253*, 150; b) K. J. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, J. H. Kim, S. X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16913; c) T. X. Huong Le, M. Bechelany, M. Cretin, *Carbon* **2017**, *122*, 564.
- [4] a) A. Fetyan, G. A. El-Nagar, I. Derr, P. Kubella, H. Dau, C. Roth, *Electrochim. Acta* **2018**, *268*, 59; b) J. Schneider, E. Bulczak, G. A. El-Nagar, M. Gebhard, P. Kubella, M. Schnucklake, A. Fetyan, I. Derr, C. Roth, *Batteries* **2019**, *5*, 16.
- [5] a) M. Schnucklake, S. Kuecken, A. Fetyan, J. Schmidt, A. Thomas, C. Roth, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 25193; b) A. Fetyan, J. Schneider, M. Schnucklake, G. A. El-Nagar, R. Banerjee, N. Bevilacqua, R. Zeis, C. Roth, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 130; c) A. Fetyan, I. Derr, M. K. Kayarkatte, J. Langner, D. Bernsmeier, R. Kraehnert, C. Roth, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 2055.
- [6] a) B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1253; b) B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 2459; c) L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, *Carbon* **2010**, *48*, 3079; d) A. Di Blasi, O. Di Blasi, N. Briguglio, A. S. Aricò, D. Sebastián, M. J. Lázaro, G. Monforte, V. Antonucci, *J. Power Sources* **2013**, *227*, 15.
- [7] a) P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, G. Cui, *Carbon* **2011**, *49*, 693; b) L. Eifert, R. Banerjee, Z. Jusys, R. Zeis, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2577.
- [8] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5290.
- [9] a) D. Schröder, C. L. Bender, T. Arlt, M. Osenberg, A. Hilger, S. Risse, M. Ballauff, I. Manke, J. Janek, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, *49*, 404001; b) R. Banerjee, N. Ge, C. Han, J. Lee, M. G. George, H. Liu, D. Muirhead, P. Shrestha, A. Bazylak, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 9757; c) N. Bevilacqua, M. G. George, S. Galbiati, A. Bazylak, R. Zeis, *Electrochim. Acta* **2017**, *257*, 89.

- [10] a) S. Alrwashdeh, H. Markötter, J. Haußmann, J. Scholta, A. Hilger, I. Manke, **2016**, 72, 99; b) S. S. Alrwashdeh, H. Markötter, J. Haußmann, T. Arlt, M. Klages, J. Scholta, J. Banhart, I. Manke, *Energy* **2016**, 102, 161; c) R. Banerjee, N. Ge, J. Lee, M. G. George, S. Chevalier, H. Liu, P. Shrestha, D. Muirhead, A. Bazylak, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164, F154.
- [11] F. Tariq, J. Rubio-Garcia, V. Yufit, A. Bertei, B. K. Chakrabarti, A. Kucernak, N. Brandon, *Sustainable Energy Fuels* **2018**, 2, 2068.
- [12] R. Banerjee, N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Zeis, *J. Energy Storage* **2019**, 21, 163.
- [13] K. V. Greco, A. Forner-Cuenca, A. Mularczyk, J. Eller, F. R. Brushett, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 44430.
- [14] N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Banerjee, K. Köble, T. Faragó, M. Zuber, A. Bazylak, R. Zeis, *J. Power Sources* **2019**, 439, 227071.
- [15] K. Heiland, D. J. T. Hill, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, *Polym. Adv. Technol.* **1994**, 5, 116.
- [16] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D. J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, *Nat. Methods* **2012**, 9, 676.
- [17] a) D. M. Kabtamu, J.-Y. Chen, Y.-C. Chang, C.-H. Wang, *J. Power Sources* **2017**, 341, 270; b) L. Dai, Y. Jiang, W. Meng, H. Zhou, L. Wang, Z. He, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 401, 106.
- [18] H. Fink, J. Friedl, U. Stimming, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 15893.
- [19] S. Zhong, C. Padeste, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources* **1993**, 45, 29.
- [20] A. Marmur, *Soft Matter* **2006**, 2, 12.

Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization

Maike Schnucklake^{a*}, Lysann Kaßner^b, Michael Mehring^b und Christina Roth^c

^a Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Deutschland

^b Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Professur Koordinationschemie, 09

^c Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

*Korrespondenzautor: Maike Schnucklake

Individuelle Beiträge zur Publikation

Maike Schnucklake: Durchführung elektrochemische Charakterisierung und Auswertung der Ergebnisse, Interpretation und Zusammenstellung aller Daten, Manuskriptanfertigung, Korrespondenzautorenschaft, Review - Korrektur

Lysann Kaßner: Elektrodenherstellung, Probenanalyse und Auswertung (Porosimetrie), wissenschaftliche Diskussion und Beratung

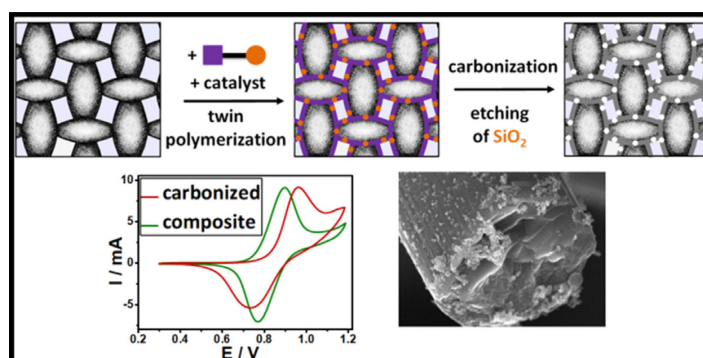
Michael Mehring: Konzeption (allgemein), Finanzierung, Korrektur des Manuskripts

Christina Roth: Konzeption (allgemein), Finanzierung, Korrektur des Manuskripts

Porous carbon-carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization

Maike Schnucklake, Lysann Kaßner, Michael Mehring und Christina Roth

RSC Advances, 2020, 10, 41926-41935.



Der Artikel wurde eingereicht am 09. September 2020, akzeptiert am 09. November 2020 und am 18. November 2020 erstmals veröffentlicht.

Die elektronische Version des Artikels ist unter <https://doi.org/10.1039/D0RA07741K> verfügbar (DOI: 10.1039/d0ra07741k).

[*RSC Adv.*, 2020,10, 41926-41935]- Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry (reproduziert mit Genehmigung von "The Royal Society of Chemistry").


 Cite this: *RSC Adv.*, 2020, 10, 41926

Porous carbon–carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization†

 Maïke Schnucklake,^a Lysann Kaßner,^b Michael Mehring^b and Christina Roth^c

Highly porous carbon–carbon composite electrodes have been synthesized by surface twin polymerization on a macroporous polyacrylonitrile (PAN)-based substrate. For this purpose the compound 2,2'-spiro [benzo-4*H*-1,3,2-dioxasiline] (Spiro), being a molecular precursor for phenolic resin and silica, was polymerized onto PAN-based felts with subsequent thermal transformation of the hybrid material-coated felt into silica-containing carbon. The following etching step led to high surface carbon–carbon composite materials, where each carbon component served a different function in the battery electrode: the carbon fiber substrate possesses a high electron conductivity, while the amorphous carbon coating provides the catalytic function. For characterization of the composite materials with respect to structure, porosity and pore size distribution scanning electron microscopy (SEM) as well as nitrogen sorption measurements (BET) were performed. The electrochemical performance of the carbon felts (CF) for application in all-vanadium redox flow batteries was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Compared to the pristine PAN-based felt the composite electrodes show significantly enhanced surface areas (up to 35 times higher), which increases the amount of vanadium ions that could be adsorbed onto the surface and thus contributes to an increased performance.

 Received 9th September 2020
 Accepted 9th November 2020

DOI: 10.1039/d0ra07741k

rsc.li/rsc-advances

Introduction

For the integration of only intermittently available renewable power sources into the grid, efficient and reliable energy storage devices are imperative. Besides lithium-ion batteries^{1–3} and supercapacitors,^{4–6} redox flow batteries (RFBs) play an important role in energy storage.^{7–10} One major advantage of RFBs is the scalability of storage capacity due to the applied electrolyte volume independent from the size of the electrode area, which makes them favorable compared to other technologies.¹¹ A further advantage of this type of battery is their less pronounced degradation (*e.g.* no solid-state phase transformations as in lithium-ion batteries) and therefore longer cycle life. Contamination of the electrolyte solutions due to diffusion of redox species across the membrane can be widely avoided by employing the same element in both half cells.^{12,13}

Vanadium redox flow batteries (VRFBs) are a specific type of these batteries, which are already commercialized and readily

available. Here, the energy is stored in the form of vanadium-ion containing electrolytes, which consist of V(II)/V(III) at the negative and V(IV)/V(V) at the positive side. The redox reaction takes place at porous, stable, cheap and inert carbon electrodes, which commonly are commercial carbon felts. In general, porous carbon materials are widely used for energy applications, like conversion and storage.^{14–19} They also recently attracted interest in other fields, such as aeronautics,^{20,21} hydrogen storage^{19,22} and biomedical applications,²³ where they can be used *e.g.* for tissue engineering.²⁴ Porous carbon fiber materials satisfy all the requirements for energy applications, including mechanical and thermal strength, as well as relatively low cost.²⁵ However, the poor catalytic activity of carbon felts for the respective redox reactions of the flow batteries is one significant drawback.²⁶ Therefore, one focus of current research is the development of suitable methods for tailoring the felts' properties to enhance their electrochemical performance.^{27–29} For example Cheng *et al.* report about the preparation of porous nitrogen doped carbon electrodes derived from biomass.²⁹ Ideal electrodes for use in redox flow batteries should provide high surface area combined with good electrical conductivity and electrochemical stability to facilitate the redox reaction as well as the electron transfer.³⁰

Basically, there exist different strategies to incorporate porosity into carbon materials.³¹ Due to pyrolysis and subsequent physical or chemical activation of organic precursors, such as wood or coal, porous carbons could be conventionally synthesized. Nowadays, however, the utilization of templates is

^aInstitute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, D-14195 Berlin, Germany. E-mail: maïke.schnucklake@fu-berlin.de

^bTechnische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Institut für Chemie, Professur Koordinationschemie, D-09107 Chemnitz, Germany

^cElectrochemical Process Engineering, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-95447 Bayreuth, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d0ra07741k



the most common strategy, as they exert more control on the pore characteristics in the final carbonized product.³² Here, two approaches are equally popular: the hard-templating and the soft-templating method, where in the latter case various surfactants or polymeric detergents are used as structure directing agents.³³ During the hard-templating process nanostructured inorganic SiO₂ particles are often deployed as porogens, and as a consequence the precursor has to be removed after the carbonization step.³¹ Both methods generate highly ordered nanostructures with large surface areas.

Spange *et al.* developed a sophisticated synthesis route called twin polymerization, to produce simultaneously two interpenetrating polymers forming an organic–inorganic hybrid material with only one monomer and one catalyst required.^{34–39} Moreover, the twin polymerization approach offers several major advantages. As a well-established example the twin monomer 2,2′-spirobi[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline] forms phenolic resin and silica without producing any side products, which reduces the shrinking commonly experienced during the stabilization step.^{36–38,40–42} Ideally, the twin polymerization facilitates the synthesis of nanocomposite domains of 0.5 nm to 3 nm, which is beneficial for the envisaged application.³⁷ It is possible to transform the hybrid materials into highly porous carbon materials by pyrolysis under inert conditions. The silicon dioxide of the hybrid material can serve as an intrinsic template for the porous carbon and can be easily removed by leaching with hydrofluoric acid or sodium hydroxide solution.^{36–38,42–45} Depending on the choice of the monomer, it is also possible to design the structure of the emerging carbon material. Materials based on the twin monomer Spiro possess micropores which facilitate the adsorption of the redox species, while mesopores are preferentially formed when the precursor tetrafurfuryloxysilane is used. Quantities of monomer, catalyst and substrate can be varied, which allows to develop a huge variety of different porous carbon materials, varying in their properties like porosity and morphology. Furthermore, twin polymerization provides the opportunity to modify the surface of various solid substrates. To obtain a successful coating, the polymerization parameters have to be adapted by considering characteristic features of the used substrate. For example, carbon black as well as Stöber particles were coated by Windberg *et al.* in this way.⁴⁵

In 2018, Choudhury *et al.* used the twin polymerization approach to synthesize a promising carbon cathode for lithium–sulfur batteries.⁴⁶ Depending on the monomer, which was applied, hollow carbon spheres with microporous or mesoporous shell were synthesized by Böttger-Hiller *et al.*⁴³ In this study different silicon dioxide particles were used as spherical hard templates to form the porous carbon material. They figured out, that the morphology of the resulting spheres can be influenced by varying the ratio of monomer/substrate and not only by the utilization of different templates. Ebert *et al.* coated graphite sheets with different layers of amorphous carbon by utilizing the twin polymerization procedure.⁴⁴ Inspired by these works, we report a synthesis of porous electrode materials for use in redox flow batteries with a significantly increased surface area compared to the state-of-the-art carbon electrodes and with

particularly ordered structure. In our preliminary work, highly porous, co-doped composite electrodes were synthesized.⁴⁷ We demonstrated that the introduction of a greater number of heteroatom-sites enhances the kinetics of the positive half-cell reaction of the redox flow battery. However, it was not possible to differentiate between the effects of the implementation of heteroatoms or the higher surface on the enhanced performance observed for the electrodes.⁴⁷ Therefore, in this work we focus on the enlargement of the specific surface area without doping the electrode with additional heteroatoms in order to investigate the effect of the increased surface in more detail. With the twin polymerization approach it was possible to produce electrodes, which are suitable for both positive and negative half-cell reactions. The carbon felt structure is used as scaffold with high electron conductivity, whereas the amorphous carbon deposit on its surface should provide the catalytic functionality.

The influence of the catalyst as well as the reproducibility of the twin polymerisation method were investigated and showed that using an acid as catalyst provided a longer lasting stability of the increased electrochemical activity of the electrode. The twin polymerization approach shows a good reproducibility.

Experimental

Materials

All chemicals were received from commercial sources: toluene (99.8%, Sigma-Aldrich), 2-hydroxybenzyl alcohol (99%, Sigma-Aldrich), tetramethoxysilane (≥99.0%, Sigma-Aldrich), tetrabutylammonium fluoride solution (1.0 M in THF, Sigma-Aldrich), hexane (anhydrous, 95%, Sigma-Aldrich), dichloromethane, sodium hydroxide. The chemicals were used as obtained if not otherwise stated. Toluene and dichloromethane were dried with standard methods under inert atmosphere and freshly distilled before use. Deionized water was used for the syntheses and ultrapure Milli-Q® water (18.2 MΩ cm) for electrochemical measurements.

Polyacrylonitrile (PAN)-based felts (only stabilized, not yet carbonized) were received from Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG (Weinheim, Germany) and utilized as substrate. It should be mentioned here, that the untreated carbon felt is called ‘pristine’. The composite electrodes are named according to the following general scheme – containing the synthesis conditions: material type (catalyst, carbonization time, repeat sequences of etching). The following abbreviations are used for the different catalysts: MSA for acid-catalyzed polymerization and T for thermally induced reaction.

Methods

Synthesis of 2,2′-spirobi[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline] (Spiro)

2,2′-Spirobi[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline] was synthesized according to the literature.³⁷ In brief, it is prepared by a transesterification of salicyl alcohol and tetramethoxysilane under argon atmosphere. The synthesis is catalyzed by tetra-*n*-butylammonium fluoride.



Coating of PAN-based felts

PAN-based felts were coated on the basis of coating procedures of silica materials by acid-catalyzed twin polymerization as described earlier.⁴³ The felt (2.5 × 2.5 cm) was weighed and placed in a baked out round-bottom flask under inert atmosphere with dichloromethane (DCM, 200 mL per 1 g substrate) and methanesulfonic acid (MSA, 240 mg per 1 g substrate). The mixture was stirred for 30 minutes and afterwards the solvent was evaporated under reduced pressure. The substrate loaded with methanesulfonic acid was transferred into a second baked out round-bottom flask under inert atmosphere and then toluene was added (200 mL per 1 g substrate). Furthermore, 2,2'-spirobi[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline] (0.5 g per 1 g substrate) dissolved in toluene (100 mL per 1 g 2,2'-spirobi[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline]) was added and the mixture was stirred slightly. After some minutes the solution became turbid and flocculation began besides staining of the felt due to polymerization of the twin monomer on the substrate surface. After 22 hours the coated substrate was removed from the flask, washed with toluene, dried under air and weighed.

In case of the thermally induced polymerization the felt was given to a solution containing dried DCM (6 mL per 1 g substrate) and 2,2'-spirobi[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline] (0.56 g per 1 g substrate). The solution was completely absorbed. After evaporation of the solvent by purging with argon, the felt was heated to 230 °C at a heating rate of 4.1 K min⁻¹ and held at this temperature for one hour in order to carry out the thermally induced polymerization.

Carbonization of coated PAN-based felts

The dried felts were transferred into an appropriate glass tube and were carbonized under continuous argon flow. The samples were heated to 1000 °C with a heating rate of 4.1 K min⁻¹ and held at this temperature for one hour unless otherwise stated. The samples were cooled under argon flow and weighed.

Etching of silica with sodium hydroxide solution

The weighed sample was transferred into a Teflon round-bottom flask equipped with a reflux condenser and a magnetic stir bar. 5 M sodium hydroxide solution was added (300 mL per 1 g sample) and the mixture was refluxed with slight stirring for 3 h. After cooling to room temperature the etched sample was separated by suction filtration, washed with water till neutralization of washing water and then dried under air. A detailed description of all weights of PAN-based samples and used materials is given in the ESI (Table S1†).

Structural characterization

Electron microscopy images were taken by an instrument from type Nova NanoSEM 200 of FEI Company (TU Chemnitz, Laboratory of Solid Surfaces Analysis), as well as with a SEM 840 J A from Jeol with an acceleration voltage of 10 kV (University of Bayreuth).

For transmission electron microscopy (TEM) analysis, ultrathin sections of the embedded sample were prepared and investigated with a CM20 FEI instrument.

The specific surface area was measured with an instrument of Quantachrome (Autosorb iQ2) by means of nitrogen adsorption according to Brunauer, Emmett and Teller (BET) with determination of pore size distribution. Before measurement, samples were baked out for 24–48 hours at 80 °C under vacuum (10⁻⁴ to 10⁻⁵ mbar). In case of the carbon felt electrodes the samples were cut into pieces without grinding and the carbon material was measured as prepared. The specific surface area was calculated by the DFT method and the pore size distributions were determined by applying the nonlocal density functional theory (NLDFT) equilibrium mode method based on slit pores.

Elemental analyses were obtained utilizing the VarioEL Organic Elemental Analyzer from Elementar Analysensysteme GmbH to identify the carbon, hydrogen, nitrogen and sulfur content. The average of the measured values was determined and listed in Table 2.

Thermogravimetric measurements were realized on a Thermogravimetric Analyzer 7 (TGA 7), of PerkinElmer Company (TU Chemnitz, Laboratory of Physical Chemistry). The samples were heated from 30–900 °C with a heating rate of 20 K min⁻¹ under constant air flow. This temperature was held for another 10 to 30 min.

Electrochemical characterization

All electrochemical measurements were carried out with a Reference 600 potentiostat from Gamry Instruments operating in a three electrode setup. A saturated calomel electrode (SCE) and a platinum electrode made out of a one millimeter thick platinum piece (0.6 cm × 0.7 cm) were used as reference (243 ± 2 mV vs. SHE) and counter electrodes, respectively. The respective composite electrodes with a size of 0.5 × 0.5 mm served as working electrodes. For contacting they were pierced with a 1 mm thick glassy carbon rod, taking care to hit the center. Electrochemical measurements were performed in a solution containing 0.2 mol L⁻¹ vanadyl sulfate (VOSO₄, Sigma Aldrich) in 2 M sulfuric acid (H₂SO₄, Sigma Aldrich) for the positive half-cell reaction, while for the negative half-cell reaction the electrolyte consists of 0.2 mol L⁻¹ vanadium (50% V²⁺ and 50% V³⁺) in 2 mol L⁻¹ sulfuric acid, which was obtained by dilution of previously charged commercial vanadium electrolyte. In all cases the cyclic voltammograms were recorded with a scan rate of 2 mV s⁻¹ and the electrolyte was purged with nitrogen before every measurement.

The potentiostatic EIS measurements were implemented in a frequency range from 10⁵ to 10⁻¹ Hz with an AC amplitude of 10 mV and a DC potential of 0.75 V vs. SCE. The EIS data were fitted in the frequency range between 31.25–0.999 Hz and the working electrode was conditioned five minutes at the DC potential before the measurement started.

Results and discussion

Porous C-C composite electrodes with tuned porosity were obtained by coating a pristine PAN-based felt with hybrid material using twin polymerization (Fig. 1) and subsequent pyrolysis and



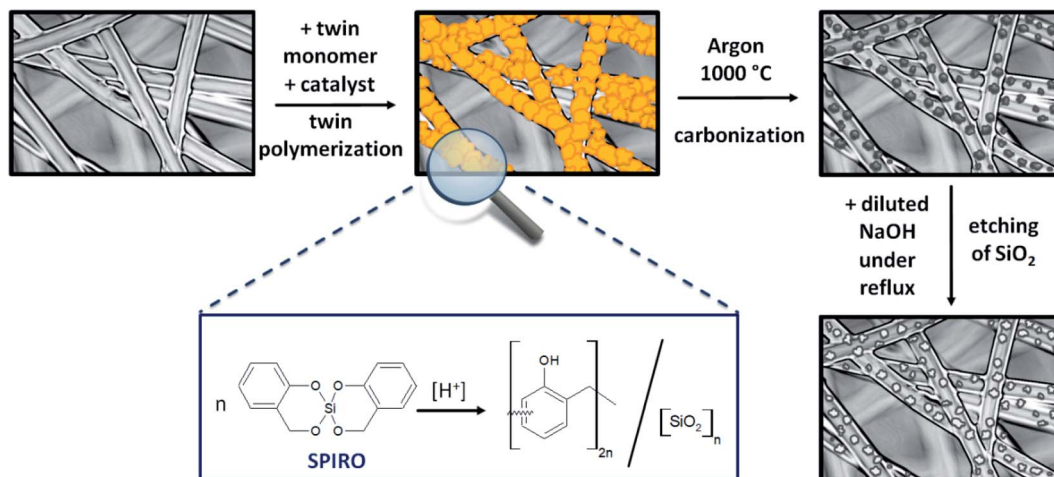


Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of porous C–C composite electrode material by coating a PAN-based felt substrate with hybrid material using the twin polymerization and subsequent pyrolysis and etching.

etching. To initiate the polymerization reaction, methanesulfonic acid was utilized as a catalyst and in a second synthesis procedure the polymerization was induced thermally³⁹ to study the effect of catalysis. After carbonization under inert atmosphere a subsequent etching step, in which the silicon dioxide is removed, was performed to obtain the final porous electrode. The overall synthetic procedure is illustrated in Fig. 1.

The carbon material obtained from phenolic resin–silica hybrid material by thermally induced substrate-free twin polymerization is referred to as “carbon material” in the following text, while the synthesized amorphous carbon-coated electrodes are called “composites”.

Structural characterization

For a detailed insight into the coating process of the PAN-based fiber material, SEM images of the felt were captured after certain steps of the treatment (Fig. 2). The pristine felt is comprised of carbon fibers with an average thickness of ten micrometers, showing a smooth surface. The single fiber strands appear to have only random orientation. During the polymerization step, the fibers become covered with a thick layer of polymer (Fig. 2b and e). Also some amount of the polymer is present in the form of isolated particles next to the fibers. In contrast to that finding, after the carbonization step the coating appears incomplete and the fibers are no longer homogeneously covered (Fig. 2c and f).

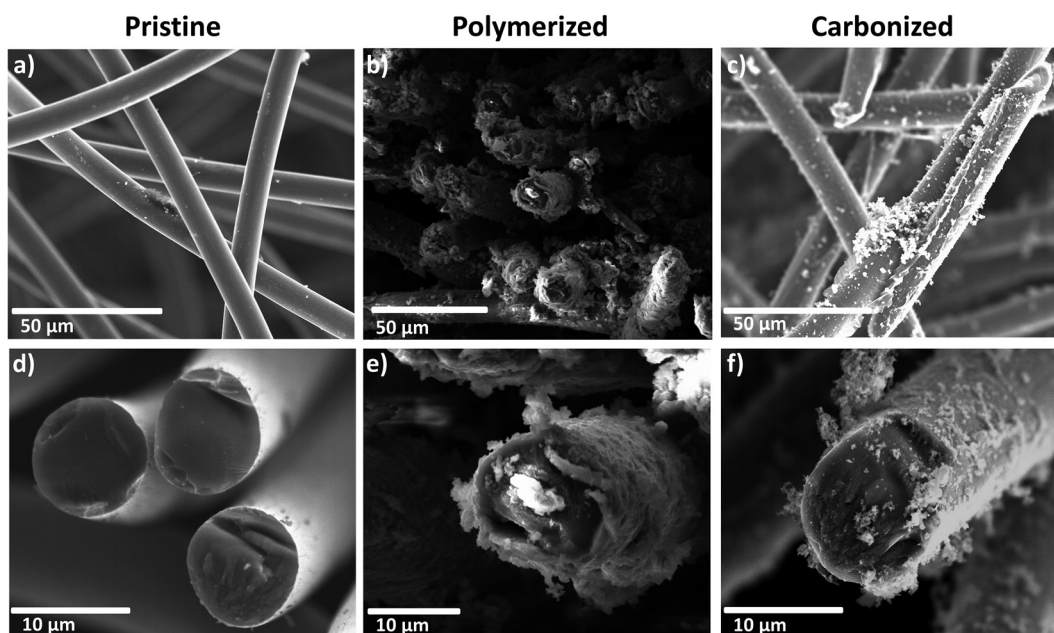


Fig. 2 High resolution images of the carbonized felt (left: a and d), PAN-based felt with twin polymer directly after the process of coating catalyzed by acid (middle: b and e) and composite electrode after carbonization and etching (right: c and f) at different magnifications.



Additional TEM images of the carbonized, acid-catalyzed sample are given in the ESI (Fig. S1†).

To get rid of the silica phase in the last step of the synthesis procedure, the composite electrodes were etched with an aqueous solution of diluted sodium hydroxide (see Fig. 1). The alkaline treatment was chosen instead of hydrofluoric acid.^{43,45,46} Choosing this more cautious and environmentally benign approach, it was possible to prevent damage to the composite electrode. Thermogravimetric analysis was selected to test, whether the chosen method was suitable to remove the entire silica template (Fig. 3). During analysis under air, the residue of the TGA analysis gives information about the silicon dioxide content of the evaluated composite material. The composite electrodes show a negligibly small residue of maximum 4.8 wt%, which demonstrates that the template can be removed in an adequate way.

Comparing the curve shapes of the carbonized felt and the composites, it is noticed that the carbonized material loses some water at the beginning, but then appears to be relatively stable. In the differential scanning calorimetry (DSC) curve a sharp endothermic peak is observed at about 700 °C (Fig. 3b). In contrast to that, the curves of the two composite electrodes appear distinctively different. In this case, the first thermolytic degradation already passes through a maximum at around 590 °C, which comes along with a significant mass loss. The two felts have already lost 50% of their mass at approximately

600 °C, while the carbonized sample shows a residual weight of 71 wt% at the respective temperature. Both composite materials show a similar stability. The material obtained by the acidic catalyzed twin polymerization starts to decompose at lower temperatures, while the curve of the composite received by thermally induced polymerization drops slightly faster. Comparison with the DSC curves (Fig. 3b–d) confirms this observation. Here, the endothermic peak of the acidic catalyzed sample seems to be more broadened. In the following it was evaluated whether the composites are stable enough under the conditions of the electrochemical measurements (see Fig. 5).

Nitrogen sorption measurements were conducted to analyze the porosity of the electrode materials and the carbon material. The different curves are shown in Fig. 4a and the respective DFT surface areas are listed in Table 1. The pristine felt shows the typical low surface area of 7 m² g⁻¹. Compared to the untreated felt, the composite materials show significantly enhanced surface areas (up to 35 times higher), which increases the amount of vanadium ions that could be adsorbed onto the surface. The isotherms of the composite electrodes and the carbon material show furthermore a gas uptake at lower relative pressures indicating a significantly increased contribution from microporosity. For a more detailed insight into the porosity, pore size distributions of the respective materials were calculated and are given in Fig. 4b–d. The corresponding total pore volumes (V_{total}) are listed in Table 1. The composite material, for

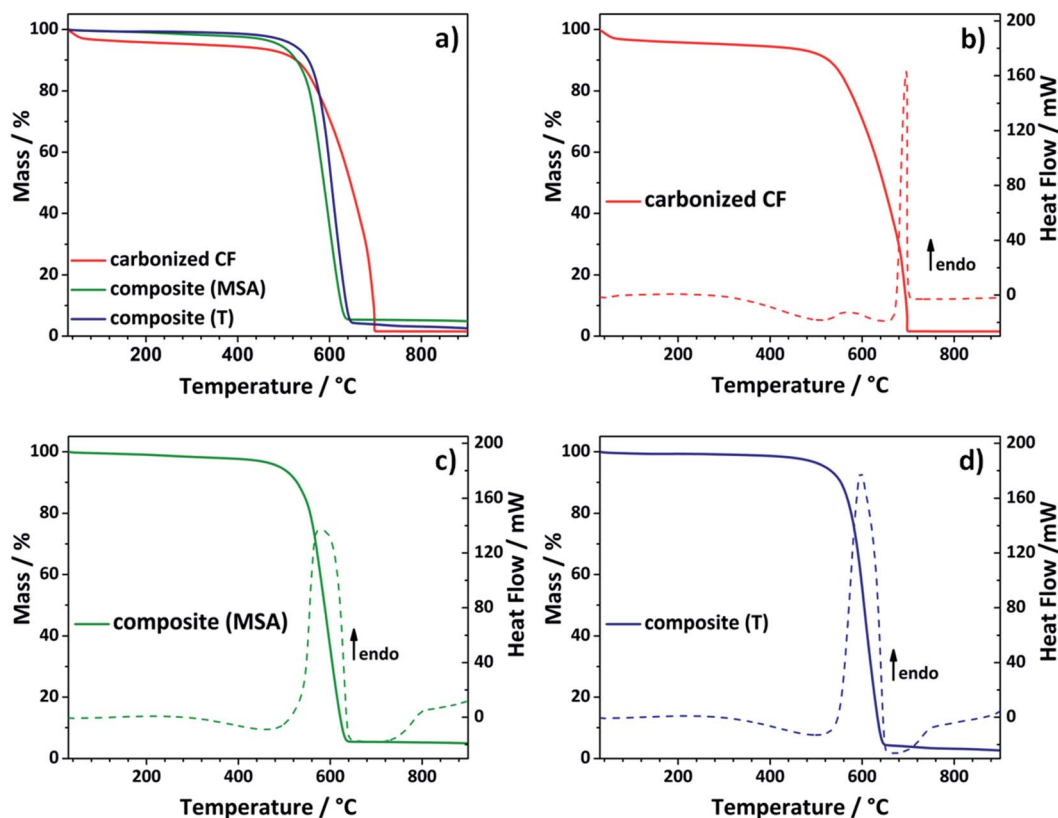


Fig. 3 Thermogravimetric analysis examined under air shows the complete burning of the carbon composite electrode to demonstrate the effective removal of the silicon dioxide phase (a). DSC curves of carbonized felt (b, red) and composite material obtained by acidic catalysis (c, green) and composite material obtained by thermally induced polymerization (d, blue).



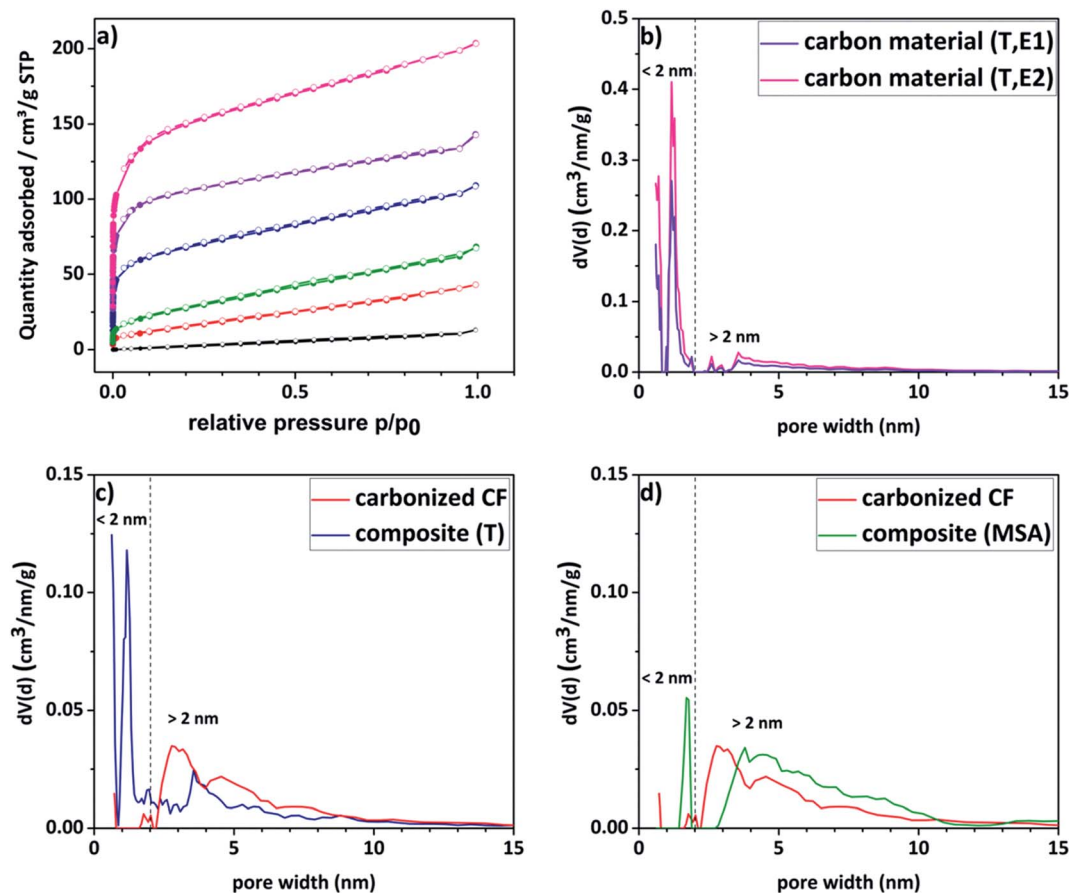


Fig. 4 (a) Nitrogen sorption isotherms of the synthesized composite electrodes (blue, green), carbon material (etched for one or two times respectively, purple and pink) and the carbonized felt (red) compared to pristine felt (black). (b–d) Pore size distributions of the reference material (red), the composite electrodes (blue, green) and the carbon material etched for one or two times, respectively (purple, pink), obtained by using the nonlocal density functional theory (NLDFE) equilibrium model.

which the polymerization was thermally induced, as well as its carbon material counterpart present a bimodal distribution with two maxima at a diameter of around 1.5 nm and 4–5 nm. In contrast to that, the reference material exhibits a unimodal distribution with a single maximum in the pore size range higher than 2 nm. It is worth mentioning here, that commercial pristine CFs show predominantly macropores with a literature value of $<0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.⁴⁸ Consequently, it is concluded that the micropores are introduced due to the amorphous carbon coating. These assumptions are confirmed by the contributions of the micro- and mesopore volumes to the total volume shown in Table 1. It is evident that the proportion of micropores increases in the order of pristine $<$ carbonized CF $<$ composite (MSA, 1h, E1) $<$ composite (T, 1h, E1) $<$ carbon material (T, 1h, E1) $<$ carbon material (T, 1h, E2) as previously assumed.

Depending on the chosen twin monomer, it is possible to tailor the porosity of the resulting carbon. In this case, Spiro was utilized, since the introduction of micropores into the material appears to be beneficial for the intended application.⁴⁹ It is frequently reported in the literature that a bimodal pore size distribution, in which the micropores facilitate the adsorption and larger mesopores provide fast electrolyte transport, exerts

a positive impact on the performance of carbon-based electrodes.^{50,51}

Due to a high amount of white residue in the TGA analysis, which is presumably remaining silicon dioxide, a second etching step of the carbon material became necessary (denoted with suffix E2). By this procedure, the specific surface area was enhanced even further from $444 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ to $579 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ as a result of further removal of silicon dioxide creating new pores (see Table 1). When looking at Fig. 4b it is striking to see, that an associated increase in microporosity is observed.

Table 2 summarizes the composition of the different carbon electrode materials. All examined samples are mainly composed of carbon, while the pristine felt has a high nitrogen content of 19 wt%, which decreases due to the carbonization step. Note that those values are typical for carbon materials obtained from PAN-based felts, while depending on the starting material the remaining nitrogen content could vary slightly. As intended, both composite materials do not have significantly higher nitrogen contents. Consequently the modification by twin polymerization only produces a coating of porous amorphous carbon material without doping the felts with additional nitrogen. We focused on the positive impact of the enhanced



Table 1 DFT surface areas and total pore volumes (V_{total}), as well as the corresponding micropore (V_{micro}) and mesopore volumes (V_{meso}) of the carbonized felt and the composite electrodes heated up to 1000 °C

| | DFT surface area/m ² g ⁻¹ | V_{total} /cm ³ g ⁻¹ | (V_{micro}) (<2 nm)/cm ³ g ⁻¹ | (V_{meso}) (2–36 nm)/cm ³ g ⁻¹ |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Pristine | 7 | 0.0156 | 0 | 0.0156 |
| Carbonized CF | 43 | 0.06069 | 0.00854 | 0.0521 |
| Composite (MSA, 1h, E1) | 123 | 0.1854 | 0.0127 | 0.1727 |
| Composite (T, 1h, E1) | 256 | 0.1569 | 0.0764 | 0.0805 |
| Carbon material (T, 1h, E1) | 444 | 0.2022 | 0.1495 | 0.0527 |
| Carbon material (T, 1h, E2) | 579 | 0.2978 | 0.2081 | 0.0897 |

Table 2 Results of elemental analysis for the pristine and the carbonized felt as well as the corresponding composite electrodes

| | C/wt% | N/wt% | S/wt% | H/wt% |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Pristine ^a | 58.8 | 19.2 | 0.0 | 4.2 |
| Carbonized CF | 91.8 | 5.9 | 0.0 | 0.04 |
| Composite (MSA, 1h, E1) ^b | 81.3 | 6.7 | 0.2 | 0.6 |
| Composite (T, 1h, E1) ^b | 76.5 | 6.7 | 0.0 | 0.3 |
| Carbon material (T, 1h, E1) ^b | 65.7 | 0.3 | 0.0 | 0.3 |

^a It is worth mentioning here that the residual mass can be attributed to oxygen content or incomplete combustion of the samples. ^b In accordance with the TGA findings, where we observed a white residue, the residual mass could be attributed to silicon dioxide and additionally from remaining oxygen from the phenolic resin. Oxygen cannot be measured with the chosen approach.

surface area, so that we were able to distinguish between the effect of the doping and the effect of the enhanced surface. Consistent with the aforementioned assumption, the microporous carbon material as received from the substrate-free polymerized monomer has only a negligibly small amount of 0.3 wt% nitrogen. This could be assigned to an impurity from the etching process, since all the nitrogen is contained within the PAN-derived felts.

It should be also noted here, that the composite material, for which the polymerization was catalyzed by acid, also contains a small amount of 0.2 wt% of sulfur. This can be attributed to negligible residues of the catalyst material *i.e.* methanesulfonic acid.

Electrochemical characterization: the positive and negative redox reaction

The modified composite electrodes have been investigated regarding their electrochemical performance for the positive ($V(\text{IV})/V(\text{V})$) and the negative ($V(\text{II})/V(\text{III})$) redox reaction. For this purpose, cyclic voltammetry measurements have been performed. The CV curves of the respective electrode materials are shown in Fig. 5. Here, the onset potential is defined as the value, when ten percent of the maximum current is reached. A rapid rise in the cyclovoltammetric curve and thus a low onset potential indicates fast kinetics of the reaction. The material shows good activity, in case the vanadium redox reaction starts early. When the system is fully reversible, the ratio between the anodic peak current and the cathodic peak current (i_p) should be one and the separation of both peaks (ΔE_p) should be small.

All of those parameters taken together can be seen as an indication of an improved electrochemical activity and a very good reversibility.⁵²

Considering the positive half-cell reaction, it is apparent that both composite materials show a better electrochemical performance as compared to the pristine and the carbonized material. The reversibility of the reaction is significantly improved and a lower peak separation was observed. The maximum currents appear highly symmetric and the onset potentials are shifted to lower potentials for the oxidation and they are shifted to higher potentials for the reduction. In accordance with the nitrogen sorption measurements, the higher surface areas led to an increased double layer capacitance (DLC) in the region between 0.3 V and 0.6 V *vs.* SCE. The enhanced surface area of the composite is favorable, because due to the additional highly porous carbon material on top of the fibers' surface a higher amount of vanadium ions could be adsorbed. As a result of enhanced surface area, higher maximum currents could be noticed for the composite materials compared to the pristine and the carbonized sample. The composite obtained by acidic catalysis shows the highest maximum currents (see ESI, Table S2†).

Especially, the sample obtained by thermally induced polymerization is characterized by an additional oxidative current at a potential of about 1.0 V (marked with an arrow). Probably, this peak originates from the early onset of corrosion of carbon to carbon dioxide, which was demonstrated in earlier studies with differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) measurements.^{53,54} With higher surface area and higher amount of additional amorphous carbon on the fibers' surface, this oxidative current increases. This observation suggests that the amorphous carbon obtained by the twin polymerization approach is more prone to oxidation. Typically, carbon corrosion in aqueous solution is detected at positive potentials higher than 1.2 V *vs.* SCE, which gives reason to assume that our amorphous carbon is less stable as compared to commercially routinely-applied carbon material.⁵⁵ Based on the TGA-analysis, the carbon material also showed lower stability against combustion under air in comparison with the composite electrodes. Here the carbon material already starts to degrade at lower temperatures around 400 °C (see ESI, Fig. S3†). It should be determined, whether this unwanted parasitic carbon corrosion has an impact on the performance of the electrode after several cycles.

The reference material does not show any activity towards the negative redox couple ($V(\text{II})/V(\text{III})$). Neither an oxidation peak,



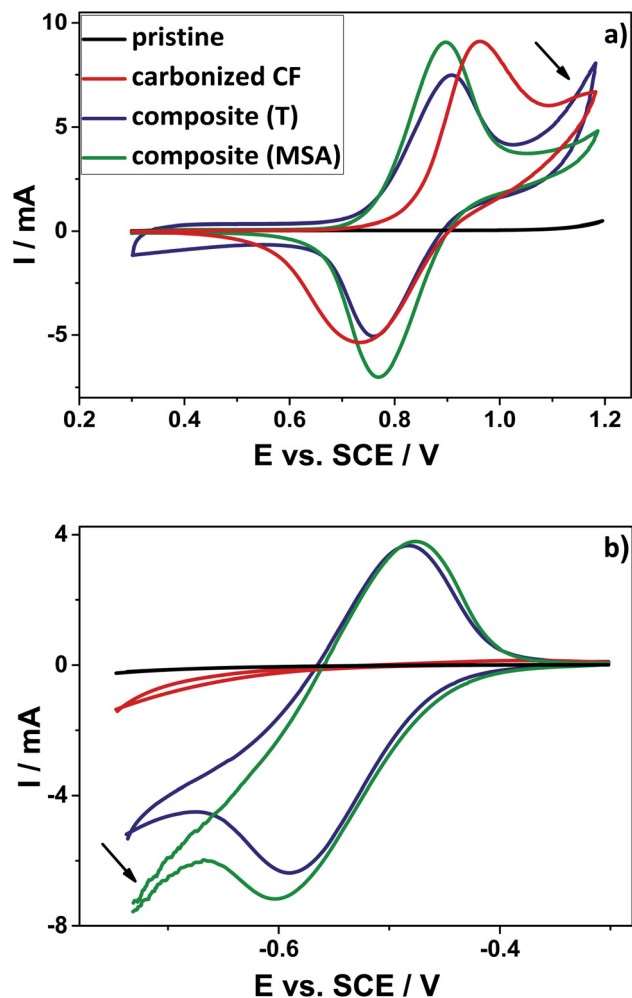


Fig. 5 Comparison between the cyclic voltammetry curves of the pristine felt (black) and the carbonized CF (red) as well as the thermally catalyzed composite (blue) and the composite, for which the polymerization was catalyzed by acid (green) for the positive (a) and the negative (b) half-cell reaction. The electrolyte consists of 2 mol L⁻¹ sulfuric acid and additional 0.2 mol L⁻¹ vanadyl sulfate in case of the positive electrolyte. For the negative side an electrolyte was used, which consists of 0.2 mol L⁻¹ vanadium (50% V²⁺ and 50% V³⁺) in 2 mol L⁻¹ sulfuric acid, which was obtained by dilution of previously charged commercial vanadium electrolyte.

nor a reduction peak could be observed for the pristine and the carbonized felt. However, the electrodes modified by means of twin polymerization show a good activity for the negative half-cell reaction. This can be seen from two very distinct oxidation- and reduction peaks. The composite, which was polymerized by thermal activation, demonstrates slightly lower maximum currents, while the sample achieved by acidic catalysis shows noticeably stronger evolution of hydrogen. This hydrogen evolution reaction (HER) is known as an undesirable parasitic side reaction,⁵⁶ which may also be enhanced by an increased specific surface area (marked with an arrow).

Additional electrochemical impedance spectroscopy measurements were performed to study the charge transfer of the V(IV)/V(V) redox reaction. By fitting the EIS data, it was

Table 3 Values for the charge transfer resistance and the double-layer capacitance received by fitting the impedance data with a corresponding equivalent circuit model

| | R_{CT}/Ω | C_{DL}/mF |
|-------------------------|-----------------|-------------|
| Carbonized CF | 87.15 | 0.188 |
| Composite (MSA, 1h, E1) | 6.363 | 14.34 |
| Composite (T, 1h, E1) | 4.369 | 56.06 |

possible to determine the electrical charge transfer resistance and the double-layer capacitance. These are summarized in Table 3 and the corresponding Nyquist plots with utilized equivalent circuit model are shown in the ESI in Fig. S2.†

The results for these two parameters fit with our previous assumptions. The carbon coating leads to a larger double-layer capacitance of the electrode/electrolyte interface in agreement with the cyclic voltammetry curves. The charge transfer resistance decreases significantly, which correlates with an accelerated electron transfer. Additionally smaller charge transfer resistances are associated with better kinetics.

Electrochemical characterization: accelerated stress test

Twin polymerization is a suitable method to increase the electrochemical activity of the CFs. Nevertheless, it remains to be examined, whether the increase in electrochemical performance for the positive side is permanent, or if the corrosion of carbon will lead to significant degradation of the electrodes' performance. For this purpose, the samples were subjected to 150 cycles between 0.3 V and 1.2 V with a scan rate of 20 mV s⁻¹, serving as an accelerated stress test (AST) treatment (see ESI, Fig. S4†).

The CVs decisively change during the AST test. In case of the composite obtained by acidic catalysis only the maximum current decreases. Here, the peak separation remains unchanged, which means that the reversibility is still good. In contrast to that, the composite synthesized by thermally activated polymerization degrades much faster, which could be seen by a higher peak separation and subsequent DLC decrease after 150 cycles (blue, dashed line; marked by an arrow). In agreement with the recent literature a correlation between the corrosion of carbon and the decrease of the materials surface area could be drawn, which results in a less broadened DLC region.⁵⁷

It is generally known, that the materials graphitization degree has a significant impact on the corrosion stability, which gives reason to think, that the porous carbon material on top of the fibers is less strongly graphitized.⁵⁷ For further information about the amount of carbon dioxide produced due the electrochemical corrosion of carbon, differential electrochemical mass spectrometry (DEMS) measurements will be performed in the future. Furthermore, the graphitization degree can be investigated using Raman spectroscopy and the $I_D:I_G$ ratio as an indication, although one has to consider that Raman spectroscopy is a bulk method, which may have a limited sensitivity to unravel the coating's properties.



It remained to be investigated, if the synthesis is reproducible and provides electrodes with similar activity. For that purpose the synthesis procedure was carried out a second time (see ESI, Fig. S5†). Both obtained material batches show the same activity, whereby the material obtained by the repeated synthesis exhibits slightly increased maximum currents. It is concluded that in this case apparently more porous material could be deposited on the fibers. A slightly increased oxidative current could be also observed, which is in line with the previous results. With increased amount of deposited material on the fibers, the oxidative current increases. This phenomenon will be examined in more detail in the future, to find a way to stabilize the amorphous coating against electrochemical corrosion at higher potentials.

Conclusions

Twin polymerization of 2,2'-spiro[benzo-4H-1,3,2-dioxasiline] on PAN-based fiber substrates has been reported as a novel and promising synthetic route to obtain high-surface carbon-carbon composite electrodes for application in redox flow batteries. These highly porous electrode materials demonstrated excellent activities for the positive and, in particular, the negative redox reaction in all-vanadium redox flow batteries compared to the carbonized felts. It was found that doping the surface with heteroatoms is not necessary for increasing the electrochemical activity of the electrodes, although it is often described to the contrary in the literature.

With the twin polymerization approach a porous composite electrode with a significantly increased surface area compared to the state-of-the-art electrodes was obtained, where the porosity of the material can be easily tailored depending on the used twin monomer and the chosen synthesis conditions, such as type of catalysis or maximum temperature. Moreover, a bimodal pore size distribution has been obtained and turned out beneficial for the performance of the electrode facilitating electrolyte transport and accessibility of the active surface. The electrochemical studies showed a significantly increased electrochemical activity and furthermore higher double-layer capacitance for the received material indicating a higher surface area in contact with the electrolyte. In future work, the synthesis will be scaled-up to investigate the composites as electrode materials in full cell battery cycling tests.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Support by Freudenberg Performance Materials SE & Co. KG (Weinheim, Germany) providing pristine PAN-based felts is gratefully acknowledged. We would also like to acknowledge the assistance through elemental analyses of Core Facility Bio-SupraMol supported by DFG. Furthermore, the authors would like to thank Ingrid Otto (University of Bayreuth) for her support in recording the high resolution images, Benjamin Mielke and

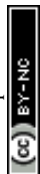
Benjamin Hentschel (TU Chemnitz) for executing nitrogen adsorption measurements, Benjamin Mielke (TU Chemnitz) for taking scanning electron microscopy measurements and Prof. Christoph Tegenkamp (TU Chemnitz) for access to the instrument. We also thank Sebastian Scholz (TU Chemnitz) for thermogravimetric measurements, Prof. Werner A. Goedel (TU Chemnitz) for access to the instrument and Ulrike Kunz (TU Darmstadt) for providing the TEM images.

References

- 1 B. Diouf and R. Pode, *Renewable Energy*, 2015, **76**, 375–380.
- 2 D. P. Opra, S. V. Gnedenkov and S. L. Sinebryukhov, *J. Power Sources*, 2019, **442**, 227225.
- 3 A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard and D. Riu, *J. Power Sources*, 2013, **241**, 680–689.
- 4 A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse and D. Aurbach, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 12653–12672.
- 5 J. Libich, J. Máca, J. Vondrák, O. Čech and M. Sedlaříková, *Journal of Energy Storage*, 2018, **17**, 224–227.
- 6 X. Deng, B. Zhao, L. Zhu and Z. Shao, *Carbon*, 2015, **93**, 48–58.
- 7 P. Alotto, M. Guarnieri and F. Moro, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2014, **29**, 325–335.
- 8 C. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jörissen, C. Kolbeck, F. Philippi, G. Tomazic and F. Wagner, *Electrochim. Acta*, 2001, **47**, 825–831.
- 9 D. G. Kwabi, Y. Ji and M. J. Aziz, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 6467–6489.
- 10 P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, Q. Xu, M. R. Mohamed, C. Ponce de León and F. C. Walsh, *J. Power Sources*, 2017, **360**, 243–283.
- 11 J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr and P. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 9776–9809.
- 12 M. Skyllas-Kazacos, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 1057.
- 13 M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli and M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**, R55–R79.
- 14 W. Xin and Y. Song, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 83239–83285.
- 15 T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li and D. S. Seferos, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 6345–6404.
- 16 J. Deng, M. Li and Y. Wang, *Green Chem.*, 2016, **18**, 4824–4854.
- 17 M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yuftit, M. A. Hashim, M. A. Hussain, C. T. J. Low and P. V. Aravind, *J. Power Sources*, 2014, **253**, 150–166.
- 18 Y. Tao, Z.-Y. Sui and B.-H. Han, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 6125–6143.
- 19 M. Sevilla and R. Mokaya, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 1250–1280.
- 20 M. F. Hassan, M. A. Sabri, H. Fazal, A. Hafeez, N. Shezad and M. Hussain, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2020, **145**, 104715.
- 21 S. Chand, *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**, 1303–1313.
- 22 Y. Xia, Z. Yang and Y. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 9365–9381.
- 23 N. Saito, K. Aoki, Y. Usui, M. Shimizu, K. Hara, N. Narita, N. Ogihara, K. Nakamura, N. Ishigaki, H. Kato, H. Haniu,



- S. Taruta, Y. Ahm Kim and M. Endo, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3824–3834.
- 24 S. K. Nataraj, K. S. Yang and T. M. Aminabhavi, *Prog. Polym. Sci.*, 2012, **37**, 487–513.
- 25 J. González-García, P. Bonete, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz and R. Torregrosa-Maciá, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 419–426.
- 26 O. Nibel, S. M. Taylor, A. Pătru, E. Fabbri, L. Gubler and T. J. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, **164**, A1608–A1615.
- 27 D. Dixon, D. J. Babu, J. Langner, M. Bruns, L. Pfaffmann, A. Bhaskar, J. J. Schneider, F. Scheiba and H. Ehrenberg, *J. Power Sources*, 2016, **332**, 240–248.
- 28 C. Flox, M. Skoumal, J. Rubio-García, T. Andreu and J. R. Morante, *Appl. Energy*, 2013, **109**, 344–351.
- 29 D. Cheng, M. Tian, B. Wang, J. Zhang, J. Chen, X. Feng, Z. He, L. Dai and L. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **572**, 216–226.
- 30 R. Schweiss, C. Meiser and F. W. T. Goh, *ChemElectroChem*, 2017, **4**, 1969–1974.
- 31 A. Thomas, F. Goettmann and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 738–755.
- 32 C. Liang, Z. Li and S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 3696–3717.
- 33 L. Chuenchom, R. Kraehnert and B. M. Smarsly, *Soft Matter*, 2012, **8**, 10801–10812.
- 34 S. Spange and S. Grund, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2111–2116.
- 35 L. Kaßner, A. Knoblauch, A. Seifert, R.-E. Grützner, G. Cox, A. Lange, S. Csihony, F. Simon, S. Anders, L. Kroll, M. Rahaman, D. Zahn, L. Mertens, M. Weber, M. Mehring and S. Spange, *Macromol. Chem. Phys.*, 2016, **217**, 2462–2472.
- 36 T. Ebert, A. Seifert and S. Spange, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 1623–1639.
- 37 S. Spange, P. Kempe, A. Seifert, A. A. Auer, P. Ecorchard, H. Lang, M. Falke, M. Hietschold, A. Pohlers, W. Hoyer, G. Cox, E. Kockrick and S. Kaskel, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 8254–8258.
- 38 S. Spange, M. Mehring, A. Auer, M. Birkner, G. Bistoni, T. Ebert, B. Fiedler, J. Friedrich, M. Göring, S. Höhne, L. Kaßner, P. Kitschke, H. Lang, K. Nagel, J. Prehl, P. Kitschke, F. Roschke, K. Schreiter, A. Seifert and D. Uhlig, *Twin Polymerization*, De Gruyter, 2018.
- 39 P. Kempe, T. Löschner, A. A. Auer, A. Seifert, G. Cox and S. Spange, *Chem.-Eur. J.*, 2014, **20**, 8040–8053.
- 40 R. Liu, Y. Shi, Y. Wan, Y. Meng, F. Zhang, D. Gu, Z. Chen, B. Tu and D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11652–11662.
- 41 C. Huster, K. Nagel, S. Spange and J. Prehl, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **713**, 145–148.
- 42 P. Kitschke, A. A. Auer, T. Löschner, A. Seifert, S. Spange, T. Ruffer, H. Lang and M. Mehring, *ChemPlusChem*, 2014, **79**, 1009–1023.
- 43 F. Böttger-Hiller, P. Kempe, G. Cox, A. Panchenko, N. Janssen, A. Petzold, T. Thurn-Albrecht, L. Borchardt, M. Rose, S. Kaskel, C. Georgi, H. Lang and S. Spange, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 6088–6091.
- 44 T. Ebert, G. Cox, E. Sheremet, O. Gordan, D. R. T. Zahn, F. Simon and S. Spange, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9867–9869.
- 45 T. Windberg, T. Ebert, D. Uhlig, S. Schulze and S. Spange, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **246**, 62–71.
- 46 S. Choudhury, T. Ebert, T. Windberg, A. Seifert, M. Göbel, F. Simon, P. Formanek, M. Stamm, S. Spange and L. Ionov, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2018, **35**, 1800364.
- 47 M. Schnucklake, L. Eifert, J. Schneider, R. Zeis and C. Roth, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, **10**, 1131–1139.
- 48 A. Fetyan, I. Derr, M. K. Kayarkatte, J. Langner, D. Bernsmeier, R. Kraehnert and C. Roth, *ChemElectroChem*, 2015, **2**, 2055–2060.
- 49 T. X. Huong Le, M. Bechelany and M. Cretin, *Carbon*, 2017, **122**, 564–591.
- 50 Y. Zhai, Y. Dou, D. Zhao, P. F. Fulvio, R. T. Mayes and S. Dai, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4828–4850.
- 51 A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, 2006, **157**, 11–27.
- 52 M. Schnucklake, S. Kuecken, A. Fetyan, J. Schmidt, A. Thomas and C. Roth, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 25193–25199.
- 53 L. Eifert, Z. Jusys, R. Banerjee, R. J. Behm and R. Zeis, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, **1**, 6714–6718.
- 54 L. Eifert, Z. Jusys, R. J. Behm and R. Zeis, *Carbon*, 2020, **158**, 580–587.
- 55 J.-G. Oh, W. H. Lee and H. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, **37**, 2455–2461.
- 56 A. Fetyan, G. A. El-Nagar, I. Laueremann, M. Schnucklake, J. Schneider and C. Roth, *J. Energy Chem.*, 2018, **32**, 57–62.
- 57 J. Melke, R. Schuster, S. Möbus, T. Jurzinsky, P. Elsässer, A. Heilemann and A. Fischer, *Carbon*, 2019, **146**, 44–59.



Supporting Information

Porous carbon-carbon composite electrodes synthesized by twin polymerization for vanadium redox flow batteries

Maïke Schnucklake^a, Lysann Kaßner^b, Michael Mehring^b, Christina Roth^c

^a*Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, D-14195 Berlin, Germany.*

^b*Coordination Chemistry, Technische Universität Chemnitz, D-09107 Chemnitz, Germany.*

^c*Electrochemical process engineering, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, D-95447 Bayreuth, Germany.*

S1. Experimental Details

S2. TEM images

S3. Electrochemical data

S4. Nyquist plots

S5. TGA measurement

S6. Cyclic voltammetry - Accelerated stress test

S7. Cyclic voltammetry

S1. Experimental Details

Table S1: Overview of experiments with used and determined masses respectively volumes of solvents and catalysts.

| | composite (MSA, 1h, E1) | composite (T, 1h, E1) | carbonized CF | composite (MSA, 1h, E1) |
|-----------------------------------------------|----------------------------|--------------------------|------------------|----------------------------|
| m_{felt} (g) | 0.166 | 0.1693 | 0.3477 | 0.7979 |
| m_{TM} (g) | 0.0867 | 0.0943 | | 0.4 |
| ratio felt / twin monomer | 1.9 | 1.8 | - | 2.0 |
| V_{DCM} (mL) | 33 | 2 | - | 160 |
| m_{MSA} (mg) | 40 | - | - | 192 |
| V_{toluene} (mL) | 33 | - | - | 120 |
| V_{toluene} for twin monomer (mL) | 8 | - | - | 40 |
| $m_{\text{felt.polymer}}$ (g) | 0.2123 | - | - | 1.0994 |
| ratio felt / polymer | 3.6 | - | - | 2.7 |
| residue after carbonization (%) | 47.5 | 45.8 | 51.2 | 45.1 |
| etched silica (%) | 26.5 | 85.1 | - | 20.8 |

S2. TEM images

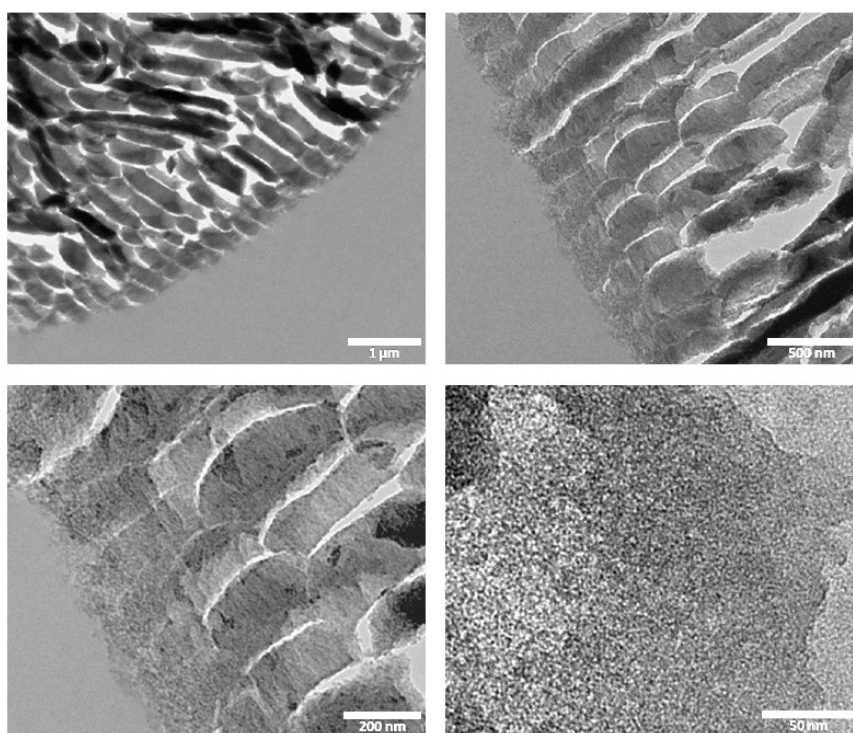


Figure S1: TEM images of the acidic catalyzed composite electrode in different magnification. The images show cross-sections of the macroporous carbon fibers. At the edges of the elongated scales, especially at high resolution, it seems like there is amorphous carbon material with small domain size present (which is a characteristic feature for the hybrid material synthesized via twin polymerization).

S3. Electrochemical data

Table S2: Electrochemical data for the positive and negative redox reaction in VRFB.

| | redox couple | peak current i_p / mA | peak position E_p / mV | peak separation ΔE_p / mV | peak current ratio I_A/I_C |
|-----------------|------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| pristine | VO ²⁺ /VO ₂ ⁺ | - | - | - | - |
| | | - | - | | |
| carbonized CF | VO ²⁺ /VO ₂ ⁺ | 9.1 | 965.1 | 229.0 | 1.69 |
| | | -5.4 | 736.1 | | |
| composite (T) | VO ²⁺ /VO ₂ ⁺ | 7.5 | 911.2 | 149.8 | 1.47 |
| | | -5.1 | 761.4 | | |
| composite (MSA) | VO ²⁺ /VO ₂ ⁺ | 9.1 | 898.5 | 128.4 | 1.28 |
| | | -7.1 | 770.1 | | |
| | | | | | |
| pristine | V ²⁺ /V ³⁺ | - | - | - | - |
| | | - | - | | |
| carbonized CF | V ²⁺ /V ³⁺ | 0.1 | - | - | - |
| | | - | - | | |
| composite (T) | V ²⁺ /V ³⁺ | 3.7 | -481.1 | 108.5 | 0.58 |
| | | -6.4 | -589.6 | | |
| composite (MSA) | V ²⁺ /V ³⁺ | 3.8 | -475.5 | 126.8 | 0.53 |
| | | -7.2 | -602.3 | | |

S4. Nyquist plots

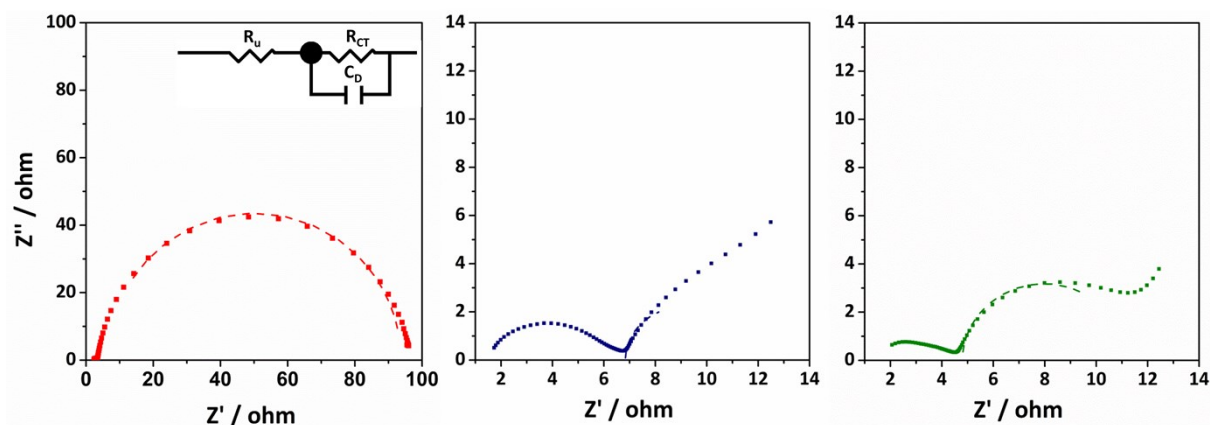


Figure S2: Nyquist plots showing the EIS data for the carbonized CF (left, red) as well as for the composite electrode catalyzed by acid (right, green) and for the electrode material received by thermally induced polymerization (middle, blue) in the positive electrolyte solution. The data were fitted to the circuit model displayed in the graph, where “ R_u ” describes all ohmic resistances that arise from the experimental setup. All simulated curves are shown as dashed lines. It is worth mentioning here, that the order of magnitude of the x-axis of the carbonized CF is different.

S4. TGA measurement

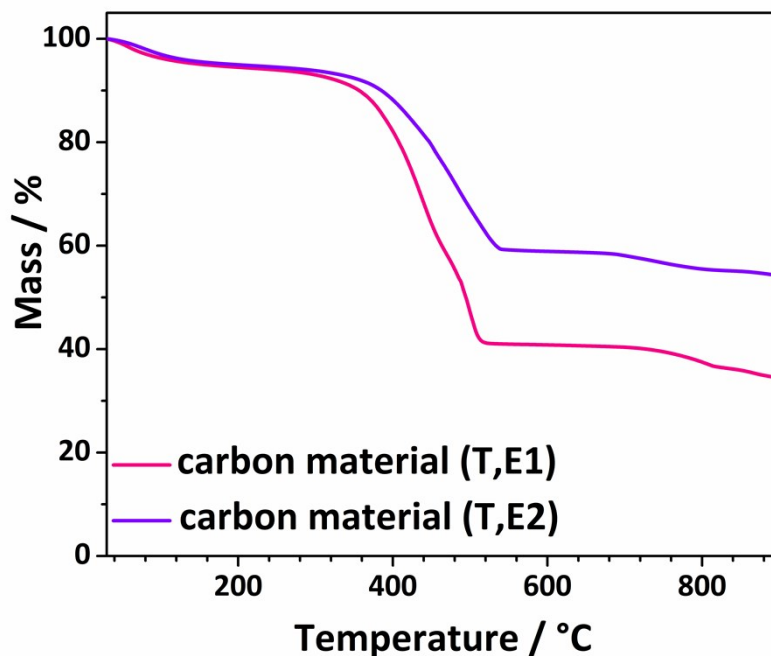


Figure S3: TGA measurement of the carbon material etched one time (purple) and carbon material etched for two times (pink).

S5. Cyclic voltammetry - Accelerated stress test

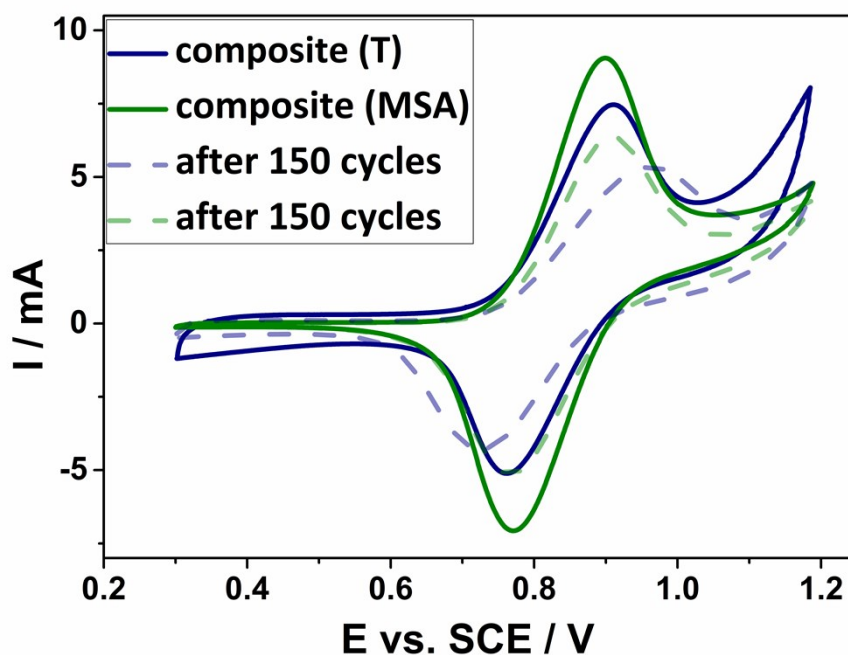


Figure S4: Comparison between the cyclic voltammetry curves of the composite electrode obtained by thermal catalysis (blue) and composite, where the polymerization was catalyzed by acid (green) for the positive half-cell reaction compared to the same electrode materials measured again after 150 cycles (dashed lines).

S6. Cyclic voltammetry

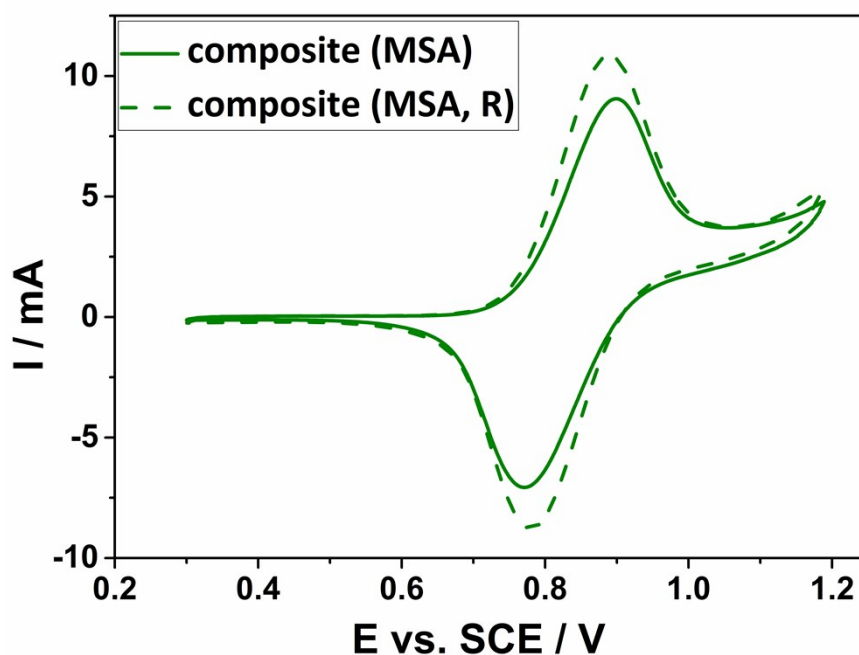


Figure S5: Comparison between the cyclic voltammetry curves of the composite electrode obtained by acidic catalysis (green) and the composite material synthesized for a second time (dashed lines, abbreviation 'R' is used for 'repeated synthesis').

A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries

Maike Schnucklake^{a†}, Ming Cheng^{b†}, Mahboubeh Maleki^{a*} und Christina Roth^{b*}

^a Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Deutschland

^b Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik, Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Deutschland

*Korrespondenzautoren: Mahboubeh Maleki & Christina Roth

Individuelle Beiträge zur Publikation

Maike Schnucklake: Literaturrecherche, Manuskriptanfertigung, Literaturverwaltung mittels EndNote™, Einholen der Abdruckgenehmigungen, Review – Korrektur, Überarbeitung des Manuskripts, Entwicklung sowie Visualisierung des ‚One page pictures‘

Ming Cheng: Literaturrecherche, Manuskriptanfertigung, Einholen der Abdruckgenehmigungen

Mahboubeh Maleki: Literaturrecherche, Manuskriptanfertigung, Korrespondenzautorenschaft

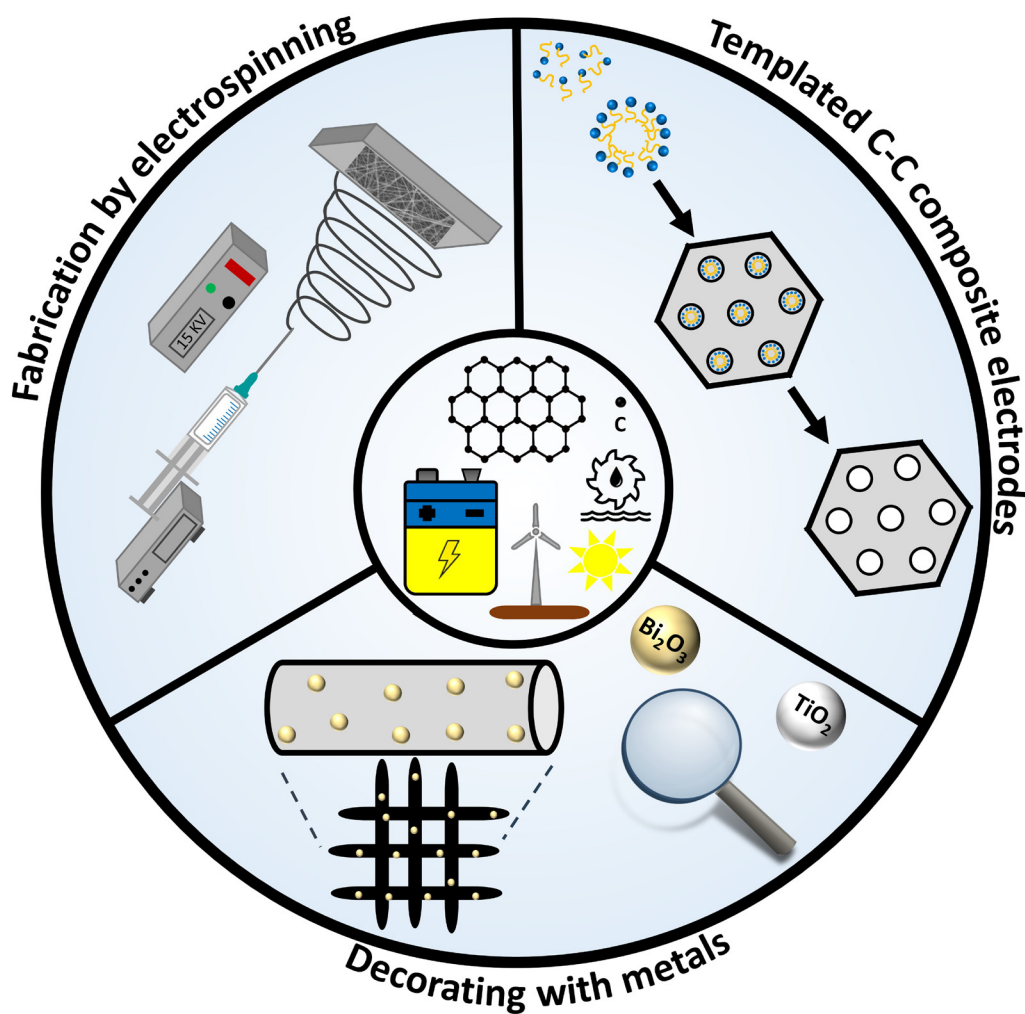
Christina Roth: Korrektur des Manuskripts, Korrespondenzautorenschaft, Review – Korrektur

[†] Diese Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries

Maïke Schnucklake, Ming Cheng, Mahboubeh Maleki und Christina Roth

J.Phys. Mater., 2021, 4, 032007.



Der Artikel wurde am 17. Dezember 2020 eingereicht, am 24. März 2021 akzeptiert und am 7. Mai 2021 erstmals veröffentlicht. Dieser Artikel ist Teil der thematischen Ausgabe „Focus on Women's Perspectives in Energy Materials“.

Focus on Women's Perspectives in Energy Materials

Papers



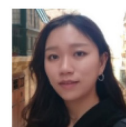
Christina Roth

Christina Roth is a trained materials scientist and university professor at Bayreuth, Germany since 2019 (Chair of Electrochemical Process Engineering). Her research interests lie in the field of materials and methods development for electrochemical energy technologies.

[Her fuel cell female team \(click to view\)](#)

[Her redox flow battery female team \(click to view\)](#)

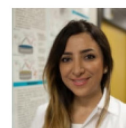
Ming Cheng finished her postgraduate study in Ulm University, and joined Prof. Roth's group as a PhD student in 2019. Her research focuses on catalysing the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries by decorating Bi on graphite felt electrode with novel synthesis methods.



Maïke Schnucklake studied Chemistry at Freie Universität Berlin, joined the team of Professor Roth during her bachelor thesis and returned for her PhD project in 2017. She is working on the development of new syntheses approaches towards templated carbon-based electrode materials for utilization in redox-flow batteries.



Mahboubeh Maleki is a trained textile engineer with a strong interest in electrospun felt structures for medical and electrochemical energy applications. She worked as a post-doc in Prof. Roth's team at Freie Universität Berlin until 2021 and designed novel fibrous electrode structures for redox-flow batteries.



For further information visit their webpage at www.lsw.uni-bayreuth.de

[A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries](#)

Maike Schnucklake et al 2021 *J. Phys. Mater.* 4 032007

[+ Open abstract](#) [View article](#) [PDF](#)

Die elektronische Version des Artikels ist unter <https://doi.org/10.1088/2515-7639/abf1a9> verfügbar (DOI: 10.1088/2515-7639/abf1a9).

Die Nutzung des oben genannten Artikels ist gemäß der Open-Access-Lizenz („Creative Commons Attribution 4.0 license“) erlaubt. Es wurden keine Änderungen vorgenommen.



TOPICAL REVIEW

OPEN ACCESS

RECEIVED
17 December 2020REVISED
22 February 2021ACCEPTED FOR PUBLICATION
24 March 2021PUBLISHED
7 May 2021

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.



A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries

Maïke Schnucklake^{1,3} , Ming Cheng^{2,3} , Mahboubeh Maleki^{1,*} and Christina Roth^{2,*} ¹ Institute for Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, Arnimallee 22, 14195 Berlin, Germany² Electrochemical Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany³ Both authors contributed equally to this work.

* Authors to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: maleki.m83@gmail.com and christina.roth@uni-bayreuth.de**Keywords:** carbon–carbon composites, electrospinning, metal decoration, redox flow battery, porous electrode

Abstract

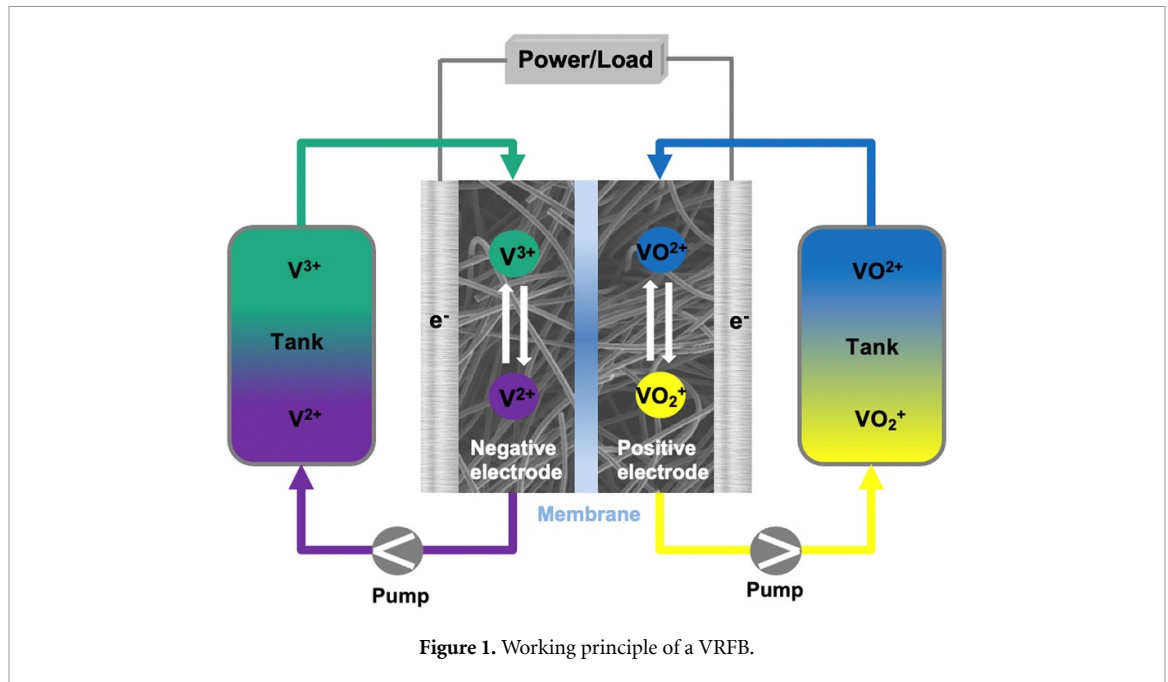
Carbon-based materials have become indispensable in the field of electrochemical applications, especially for energy storage or conversion purposes. A large diversity of materials has been proposed and investigated in the last years. In this mini-review, we present recent advances in the design of carbon-based materials for application in vanadium redox flow batteries. As main part, different modification and fabrication methods for carbon-based electrodes are described. The decoration of carbon felts and graphite felts with metals or metal compounds to enhance mostly the electrocatalysis of the negative side is illustrated with examples. Furthermore, various options of synthesizing porous C–C composites are discussed, with specific emphasis on graphene-based composites as well as nitrogen doped composites and biomass-derived carbons. Apart from that the method of electrospinning is also examined in detail, a method which not only allows the production of nanofibrous high surface area electrodes, but also allows adaptation of fiber thickness and architecture. In this review the significant strengths of each method are pointed out, but also particular weaknesses are discussed with respect to the later battery performance. Finally, an outlook is given pointing to the remaining challenges that need to be overcome in the future.

1. Introduction

The significant imbalance between energy resources and energy consumption belongs to mankind's greatest concerns, in particular, since our civilization still relies to a considerable amount on fossil fuels 'grown' over millions of years. Fossil fuels, such as coal, petroleum and natural gas, are available only in finite quantities and, furthermore, causing excessive carbon dioxide emissions when being burnt. Directly linked to the latter is the observed global warming, which is also a consequence of our over-reliance on this limited fossil energy. In order to balance the challenge between industrial development and environmental needs, sustainable energy resources, such as wind, solar, wave, geothermal and tidal power, would be attractive alternative options. However, due to the intermittency and unpredictability of these so-called renewables, it is necessary to employ additional energy storage systems to create a more flexible and reliable smart-grid system shaving off peak times and striving for continuous and reliable power supply.

One of the most promising large-scale energy storage solutions in this context are redox flow batteries (RFBs) due to their durability (i.e. not depending on phase transitions as their competitor—the lithium ion battery) and decoupled energy and power density.

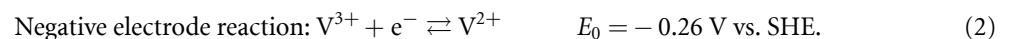
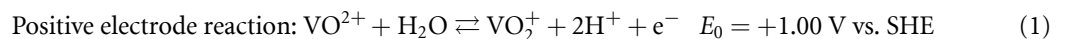
During the last decades, a large variety of different all-liquid flow battery chemistries have been developed, which comprises the all VRFB, iron–chromium RFB, polysulfide–bromine RFB, all iron RFB etc. Among all these types, vanadium redox flow batteries (VRFB) invented at the University of New South Wales by Maria Skyllas-Kazacos *et al* have been widely studied and already achieved commercial fruition. One of



the most important advantages of RFB is that the energy is stored in solutions without solid phase changes which eliminates the possibility of short circuiting or loss of active material. On this premise, VRFB employ the same vanadium ions as active species in both catholyte (i.e. the electrolyte employed at the cathode side) and anolyte (i.e. the electrolyte employed at the negative side) to prevent undesirable performance fading due to contamination of the electrolyte solution by cross-over ions from the other half cell. Besides, in RFB the electrolyte solutions are kept separately from the stack, which is advantageous, as capacity and power can be adjusted independently and capacity fade with time will not be observed.

A VRFB consists of a stack of single cells. A single cell is composed of two electrodes separated by an ion exchange membrane, as schematically illustrated in figure 1. Both half cells are connected to additional electrolyte storage tanks, namely, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ in the positive electrolyte and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ in the negative electrolyte, where the energy is stored in the form of ions in the liquid electrolyte. The anolyte and catholyte are circulated and pumped through the porous carbon felts (CFs). A good balance should be found between contact time between electrode surface and electrolyte and pressure loss whilst pumping. The carbon surface enables the efficient electron transfer across the electrode–electrolyte interface thereby catalyzing the Vanadium redox reactions. The function of the membrane is to electrically separate both half cells, preventing short circuits and cross-over of ions from one half cell to the other. It also ensures exchange of selected ions (here: protons) for the sake of balancing the electrical charges of the anolyte and catholyte.

Equations (1) and (2) describe the redox reactions of $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ at the positive electrode and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ at the negative electrode. During the charging process, VO^{2+} is oxidized to VO_2^+ at the positive side, while V^{3+} is reduced to V^{2+} at the negative side. Similarly, VO_2^+ is reduced to VO^{2+} and V^{2+} is oxidized to V^{3+} during the discharging process



The standard operation voltage of VRFB is 1.260 V at 25 °C, 1 atm.

The hydrogen evolution reaction (HER, $E_0 = 0.000 \text{ V}$ vs standard hydrogen electrode (SHE)) and oxygen evolution reaction (OER, $E_0 = +1.230 \text{ V}$ vs SHE) are possible parasitic reactions at the negative side and the positive side, respectively. Their occurrence as unwanted side reactions during battery operation has been described in various studies [1–3]. Wei *et al* even show *in-situ* results, in which the hydrogen bubbles produced during cell operation do not only block the active sites, but also suppress the desirable vanadium redox reaction and consume part of the charging current, which lowers the efficiency of the whole VRFB system [4]. In contrast, the evolution of oxygen in the presence of VOSO_4 was only observed at higher potentials, mostly above the voltage range of the operating battery [3, 5]. Besides OER, also carbon corrosion can be observed at higher potentials [6], where carbon is oxidized to carbon dioxide. While the reaction's

standard potential is comparatively low with $E_0 = 0.207$ V vs SHE, the oxidation is kinetically hindered up to >1.200 V vs SHE [7, 8].

The power density of VRFB depends predominantly on the cell stack, of which the porous electrodes are essential components. Consequently, it is essential to improve the performance of the electrodes, since they provide active sites for the redox reactions and influence the kinetics and reversibility of the redox couples significantly. Besides, the structure of the electrodes impacts seriously on the activation and concentration overpotentials, which should be overall as low as possible. Hence, a great amount of attention has been focused on the development of novel electrode materials for RFB.

With this mini-review we provide an overview of recent developments in materials and electrode design for application in VRFB. We will focus specifically on (a) the decoration of carbon and graphite felts (GFs) with metals and metal compounds to catalyze the redox reactions, (b) the synthesis of C–C composites to enhance surface area and for heteroatom doping, as well as (c) electrospinning (ES) for producing high surface area fibrous electrode mats. Besides the synthesis pathways and detailed materials characterization, comparisons of electrode performance in three-electrode model cells, half and full cells will be shown. Recommendations for further reading with respect to these topics are provided throughout the text.

2. Electrodes for VRFB

The vanadium redox reactions take place on the surface of the porous electrodes in the flow battery, when the V-containing electrolytes are brought into contact with and flown through the fibrous material.

Carbon-based materials are favored for such electrochemical energy applications due to their many inherent advantages, such as low cost, high stability, and good electrical conductivity. But while carbon materials are already commercially applied in electronic, electromagnetic and biomedical applications, their utilization in energy conversion or storage is comparatively new. In VRFB, the electrodes—besides other components—play a key role, when it comes to capacity and long-term stability of the battery system.

Because of their stability over a wide potential range, even in highly acidic media, carbon-based materials are the perfect candidate for use as electrode materials. Various types of carbon materials, like carbon paper [9] or carbon foam [10], have been investigated for their later implementation in VRFBs, while carbonaceous and graphitic felts [11, 12] turned out to be the most suitable, meeting above requirements best. Such fibrous mats, non-wovens or felts are characterized in particular by their three-dimensional (3D) structure and their high electrical conductivity in plane, resulting from the delocalized π -electrons. Apart from that they are stable in highly acidic media, possess high corrosion resistance and low flow resistance (i.e. pressure drop) [13, 14]. Although carbon corrosion to CO_2 should already thermodynamically occur at potentials as low as 0.207 V vs saturated calomel electrode (SCE), it is kinetically hindered up to much higher potentials [7, 8]. Nowadays, GF and CF based on polyacrylonitrile (PAN) or rayon (cellulose) fibers are the most common, commercially available electrode materials. Using PAN as precursor has also the advantage that nitrogen can be retained in the structure. N-doped carbons have been reported to improve electrochemical performance, e.g. in fuel-cell relevant reactions such as the ORR.

Despite these clear advantages and excellent prerequisites for serving as electrode material in VRFB, there is still need for improving the performance of those electrodes. The inherent electrochemical activity of the carbon materials is comparatively low and in particular a lack of reversibility has been observed especially for the negative reaction. Pristine GF and CF are both severely hydrophobic and cannot provide a sufficient number of active sites, therefore their electrochemical activity is quite poor.

A common and prominent way to increase the electrochemical activity of the carbon electrodes is the introduction of functional oxygen groups, such as hydroxyl and carboxyl groups. It is assumed, that these groups attract more positively charged vanadium ions increasing the wettability, and therefore also enhance the electrocatalytic activity of the electrode surface [15].

Since the 1990s commercial felts have been treated by heating them in concentrated acids like sulfuric acid or nitric acid [16]. Later on also plasma treatments were presented to increase the number of surface groups [17, 18]. However, the thermal treatment [13], where the felts were heated up to 400° under air atmosphere, turned out to be both simple and effective. Depending on the material type or the thickness of the electrode, the duration of the activation step has to be adapted. The thermal oxidation of the felts has been considered as the state-of-the-art for a long time, also because it is easy to implement by companies and battery manufacturers.

However, there is a huge disadvantage concerning the long-term stability of such activated electrodes. Up to now no reliable information can be found in the literature, about how long this increase of activity will last or whether it is permanent. Additionally, still details of the activation mechanisms are lacking and contradictory suggestions can be found in the literature regarding this topic. A few groups propose that

oxygen-containing surface groups only increase the wetting with electrolyte, but do not help with or even impede the vanadium redox reactions [19–22].

Moreover, the enhanced activity of the electrodes is often accompanied by the parallel activation of the undesired side reaction in the negative half cell, the HER. Accordingly, it becomes a necessary prerequisite of optimized electrodes that their overpotential for the parasitic reactions is high.

Therefore, one important aspect in recent research was to find alternative strategies for electrode activation and to combine all positive properties in one single electrode material. The development of new approaches aims at an increase of the specific surface area of the electrodes on the one hand, controlled doping of heteroatoms, such as N, P, B [23–26] and on the other hand they focus on the decoration of CFs or GFs with metals or metal compounds.

It is supposed that higher specific surface areas are beneficial for facilitating the vanadium redox reactions as well as the electron transfer [27]. By introducing heteroatoms into the carbon structure, active centers seem to be created, where the redox reactions preferentially could take place.

And the decorating methods are presumably not only capable of creating reactive sites, but also lead to less corrosion and degradation of the electrode [10, 28, 29].

Unfortunately, clear structure–activity correlations, as well-known for other materials, still do not yet exist for the porous carbon electrodes. On the one hand side, this is due to the not yet established catalytically active site. On the other hand, while carbonization, heteroatom doping and higher surface areas have all been reported to positively affect the electrode's activity, the individual effects cannot be disentangled easily. For instance, a four times higher surface area is not necessarily reflected in a four times higher activity.

In the following, we will review three very specific approaches decorating, templating of commercial and ES of new porous carbon electrodes for VRFB.

2.1. Decorating with metals and metal compounds

Metal decoration of the felts was reported to increase the redox reactions at the carbon surface. A good catalyst should thereby make the following contributions: increase the electrode's conductivity, lower its charge transfer resistance, enhance electrolyte accessibility and reduce the parasitic reactions (as mentioned above, HER and OER). The enhancement should be stable with time and also available at low cost. At the early stages, noble metals, such as Pt, Au, Ir, Pd, etc were reported being decorated onto the carbon electrode as electrocatalysts. However, considering their high cost, low abundance and susceptibility to the described parasitic reactions, precious metals do not seem to be viable options in VRFB [14, 30]. In the past few years, oxides, nitrides and carbides of low cost metals, e.g. Bi [28, 29, 31–39], Ti [40–47], Nd [48], Pb [49], Co [50], W [51], Ta [52], Mo [10], Nb [53] have gradually emerged and are being investigated as electrocatalysts in VRFB.

According to the literature, it is still under debate which half-cell reaction, $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ or $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, is the rate determining one [22, 54]. Earlier studies found that the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction has a lower rate constant compared to the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ reaction by means of cyclic voltammetry and Tafel analysis, both indicating that $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ limits the battery performance [55–57]. However, recent reports by Sun *et al* investigating electrode losses in VRFB with impedance spectroscopy reported that the negative electrode comprising the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox couple contributes approximately 80% of the cell overpotential during discharge [58, 59]. Langner *et al* has also shown that the negative side is more impeded by employing reference electrodes in RFB set-up [2, 60]. Nevertheless, numerous studies on improving the kinetics of both vanadium redox reactions have been carried out for both the positive and negative side and reported in the recent literature. Among them, bismuth and titanium-based compounds were reported as very effective catalysts for the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction in anolyte, which we will introduce in detail in the following part. The others, namely, Nd, Pd, Pb, Co, W and the like, are mainly explored for the enhancement of the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction in the catholyte.

2.1.1. Bismuth-based catalysts

Bismuth used as electrocatalyst at the negative side of VRFB was first reported by Li *et al* [28], and has drawn significant attention from then. As shown in figure 2(a), additions of Bi^{3+} ions decrease the peak separation for the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction, while Bi^{3+} has hardly any effects on the positive side.

There have been mainly three approaches reported for Bi modification. For the first method, commercial GFs have been straightforwardly impregnated or soaked with aqueous bismuth solutions and then dried in air at around 80 °C [29, 36, 38, 55, 58]. Another alternative strategy is by adding bismuth ion solutions directly into the vanadium electrolyte and setting a potential range which includes both the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ ($E_0 = -0.26$ V vs SHE) and Bi/Bi^{3+} ($E_0 = +0.308$ V vs SHE) reactions to achieve bismuth nanoparticles or coated thin films electrodeposited onto the surface of the electrodes [28, 31]. The STEM image in figure 2(b) demonstrates the uniform distribution of electrodeposited Bi on a mirror-finish glassy

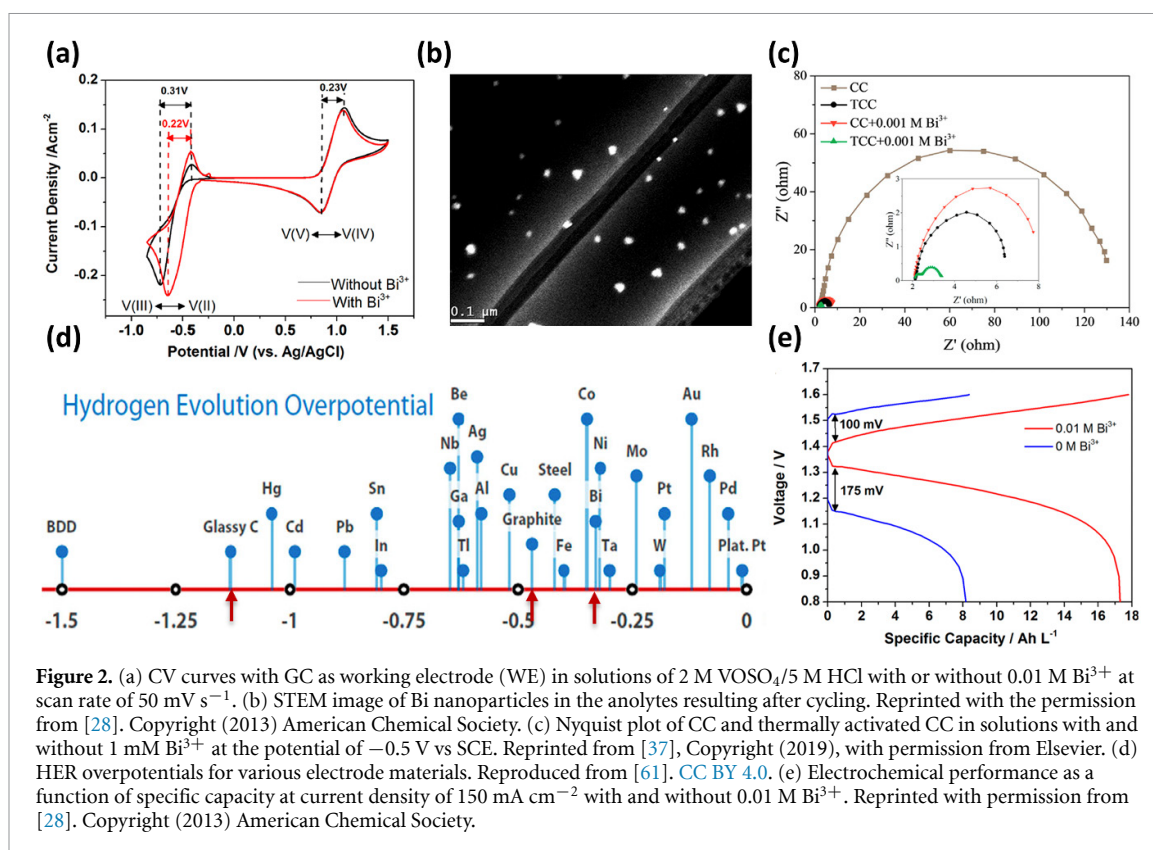


Figure 2. (a) CV curves with GC as working electrode (WE) in solutions of $2 \text{ M VOSO}_4/5 \text{ M HCl}$ with or without 0.01 M Bi^{3+} at scan rate of 50 mV s^{-1} . (b) STEM image of Bi nanoparticles in the anolytes resulting after cycling. Reprinted with the permission from [28]. Copyright (2013) American Chemical Society. (c) Nyquist plot of CC and thermally activated CC in solutions with and without 1 mM Bi^{3+} at the potential of -0.5 V vs SCE. Reprinted from [37], Copyright (2019), with permission from Elsevier. (d) HER overpotentials for various electrode materials. Reproduced from [61]. CC BY 4.0. (e) Electrochemical performance as a function of specific capacity at current density of 150 mA cm^{-2} with and without 0.01 M Bi^{3+} . Reprinted with permission from [28]. Copyright (2013) American Chemical Society.

carbon (GC) model surface. It is noteworthy that for this approach to work, only those metals can be used as catalyst, which have a redox potential that allows them to be deposited on the surface of the electrode before the vanadium redox reaction sets in. The third practice is by combining pretreatment for pristine electrode material, such as thermal activation (which introduces more surface functional groups) or acid/base etching (which develops more well-defined pore sizes for later uniform particle distribution) with Bi electrodeposition on the electrode [32–34, 37].

The most well-known explanation for the catalytic effect of bismuth in VRFB is that it suppresses the HER and thus enhances the reversibility of $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$. Some researchers attribute the suppression of hydrogen evolution to the subsequent increase in the HER overpotential [34]. However, the hydrogen evolution overpotential on bismuth compared to GC and GF, as illustrated in figure 2(d), is actually lower and the corresponding current response is higher [31, 61]. Another assumption proposed by Suarez suggests that an intermediate BiH_x is formed, which acts as a competitor to the undesirable irreversible HER. More hydrogen combines with bismuth and there will be less hydrogen ions left for H_2 formation [31].

Besides the influence of bismuth on the HER, also the charge transfer resistance derived from impedance spectroscopy has been reported to decrease dramatically after adding Bi^{3+} ions at the negative side. This beneficial effect also reflects in the lower overpotential in the full cell measurement, as shown in figures 2(c) and (e).

2.1.2. Titanium-based catalysts

In addition to extensive research on bismuth in recent years, titanium-based compounds, such as TiO_2 , TiN and TiC, have also been comprehensively investigated as electrocatalysts at the negative side of VRFB. TiO_2 was proposed by Tseng *et al* in 2014; contact angle measurements indicated significantly improved wettability of the electrode upon TiO_2 addition. It is furthermore observed that TiO_2 contributes to suppress the parasitic HER, as illustrated in figure 3(a) [40]. Cheng *et al* investigated two structural modifications, anatase ($\alpha\text{-TiO}_2$) and rutile ($\gamma\text{-TiO}_2$), whose x-ray diffraction (XRD) patterns are displayed in figure 3(b) [46]. Both of them were found to catalyse the $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction. However, $\alpha\text{-TiO}_2$ demonstrated better electrochemical activity and kinetic reversibility towards $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ reaction as its $\gamma\text{-TiO}_2$ counterpart. Wei *et al* reported excellent performances for GFs decorated with titanium nitride nanowire arrays and hollow $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene [45, 47]. Such modifications served to enhance electrochemical surface area and hydrophilicity and successfully lowered the kinetic activation energy in corresponding charge and discharge

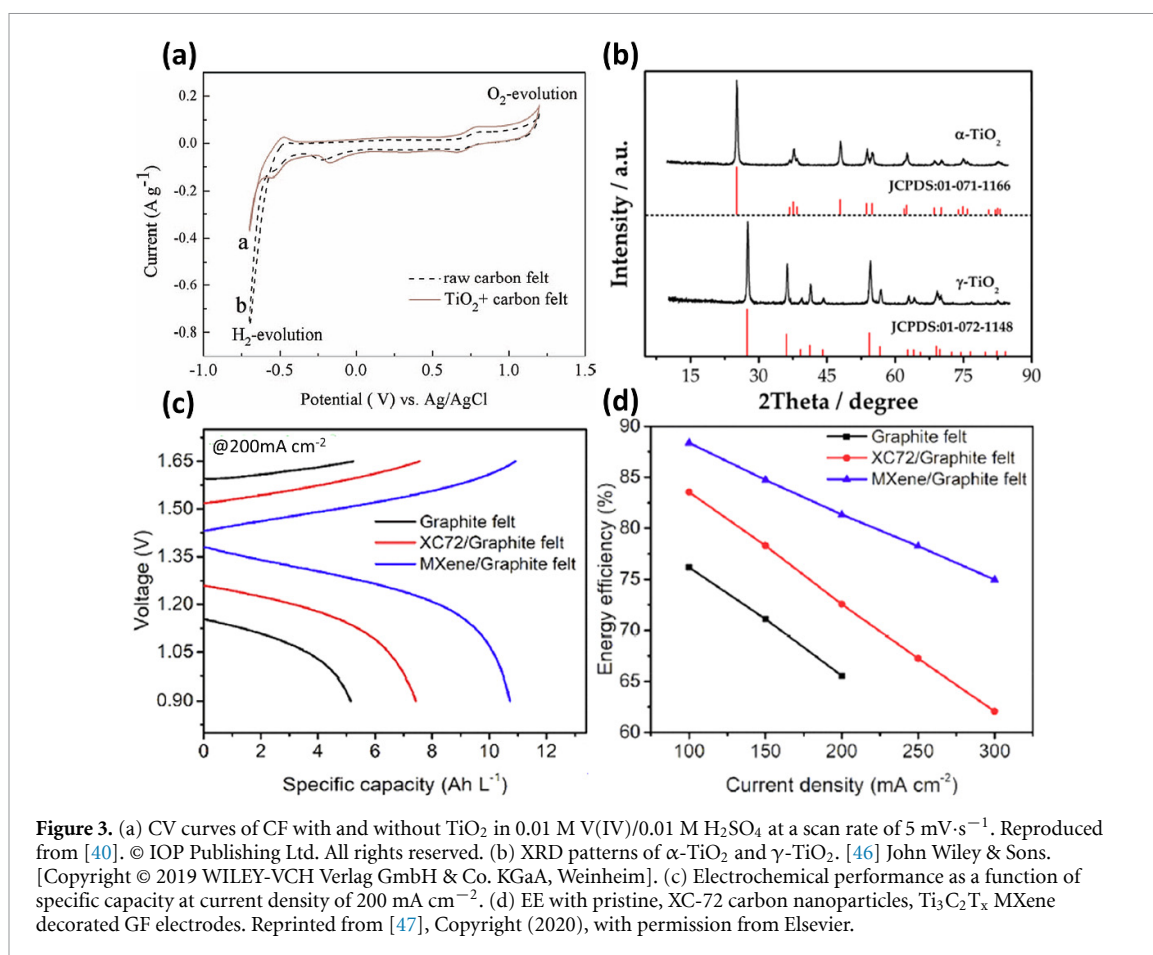


Table 1. Comparison of different carbon and GF electrodes decorated with various metals or metal compounds.

| Catalyst | Electrode | Catalyzing which half cell | Current density (mA cm ⁻²) | EE (%) | Reference |
|--------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------------------|--------|-----------|
| Bi nanoparticles | GF | Neg | 100 | 84 | [28] |
| Bi (HEDTA) | CF | Neg | 80 | 80 | [36] |
| TiO ₂ | GF | Neg | 80 | 77 | [46] |
| TiN nanowires | GF | Neg | 100 | 88.5 | [45] |
| Nd ₂ O ₃ | CF | Pos, neg | 100 | 70 | [48] |
| PbO ₂ | GF | Pos | 80 | 78.1 | [49] |
| CoO | GF | Pos | 100 | 72.1 | [50] |
| WON | GF | Neg | 80 | 81.6 | [51] |
| Ta ₂ O ₅ | GF | Pos | 80 | 73.7 | [52] |
| MoO ₂ | GF | Pos | 80 | 73 | [10] |
| Nb ₂ O ₅ | GF | Pos, neg | 150 | 74 | [53] |

processes. Figures 3(c) and (d) exhibit significantly improved specific capacity of GF electrode modified with Ti₃C₂T_x MXene and higher EE of about 81.3% at 200 mA cm⁻² in full cell test.

2.1.3. Summary of different metal-based electrocatalysts

Table 1 summarizes results reported in the time period from 2013 until 2020 for an intuitive comparison. Energy efficiency (EE) is the combination of coulombic efficiency (CE) and voltage efficiency (VE) as a function of current density and reflects the overall cell performance [62].

Consequently, EE at the current density of 80 mA cm⁻² or 100 mA cm⁻² is chosen as an indicator for the electrocatalytic effect of different metal and metal compound catalysts. However, there are still many other factors influencing the overall cell performance, such as catholyte and anolyte concentrations, electrolyte volumes, flow rate etc. As shown in table 1, Bi, Ti, W based materials show an electrocatalytic effect for V²⁺/V³⁺ redox reactions [28, 29, 31–38, 40–47, 51], while Pb, Co, Ta and Mo based materials demonstrate an electrocatalytic effect for VO²⁺/VO₂⁺ redox reactions [10, 49, 50, 52]. Nd and Nb were found having an electrocatalytic effect on both half cells [48, 53]. However, detailed studies on the catalytic mechanisms and its stability over time are scarce.

2.2.1. Graphene-based composites—conductivity

From the beginning of the 2010s, graphene oxide (GO) [65], carbon nanowalls [66, 67], reduced GO (rGO) [68–70] as well as carbon nanorods [71], have been investigated extensively for VRFB applications. In a nutshell, the aim of this strategy was to create new active centers for the vanadium redox couples as well as larger specific surface areas introduced by the graphene-based structures. On the other hand, their electrical conductivities should be improved by the addition of graphene-based materials. The enhanced conductivity of the material was expected to further increase the electrochemical activity and therefore positively affect the overall performance of the VRFB.

As a specific example, Nia *et al* grew reduced graphene sheets on the surface of a CF in a simple one-step electrodeposition process, to employ the resulting composite material as electrode for the positive half-cell reaction [72]. A significant decrease of the overpotential during the charge–discharge cycles could be noticed and was ascribed to the positive effect of rGO, which provides a high amount of active sites for the vanadium ions to react. The approach is characterized by the fact that it is particularly cost-effective and also scalable in view of later industrially sized applications.

However, severe agglomeration in the case of the two-dimensional (2D) GO was identified as a significant drawback. The agglomerates resulted in a lower specific surface area and limited ion diffusion, both of which reduced the efficiency of the VRFB [73]. Based on that issue, Park *et al* developed a hierarchical electronic and ionic mixed conducting network consisting of carbon nanofibers and nanotubes (CNFs/CNTs) [74]. They observed that due to the formation of large edge-plane defects of the CNF combined with fast electron transfer rate of the in-plane side wall of the CNT walls, an excellent performance could be achieved.

2.2.2. Nitrogen-doped composites—heteroatoms

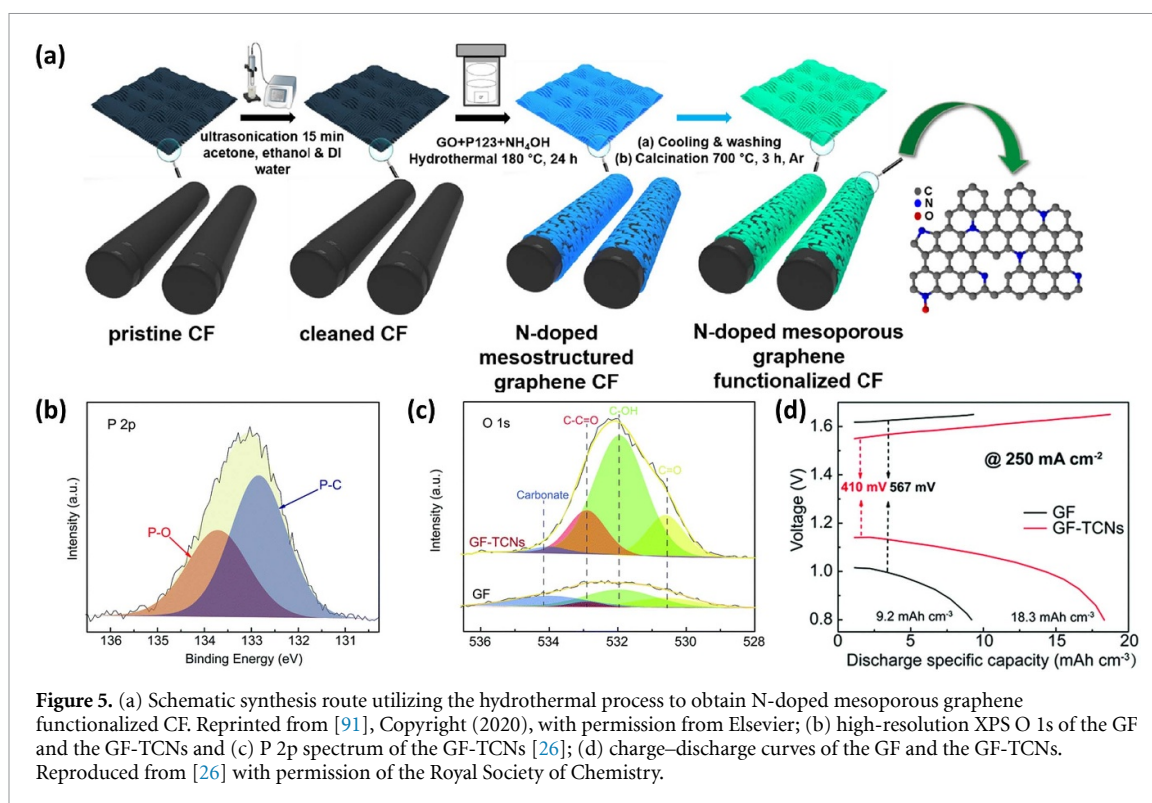
Further experimental studies showed that doping the CFs' surface with heteroatoms is a promising way to increase the activity of the CF electrodes [18, 24]. Additional heteroatoms introduced into the carbon structure resulted in increased electronegativity between carbon and the heteroatom (e.g. N, P, O, S), which modifies the electronic properties of the carbon material [25, 75, 76]. Oftentimes it is assumed that the number of active sites can be increased by doping the surface of the carbon materials [77] leading to an accelerated adsorption of vanadium-ions. Consequently, C–C composites having a heteroatom-doped surface combined with a higher specific surface area, could in principle be promising candidates with outstanding electrochemical activity for RFB applications.

Accordingly, Wang *et al* [78] grew nitrogen-doped CNTs on a common GF for the first time by using chemical vapor deposition. They reported that due to the innovative porous structure of the CNTs the diffusion of the vanadium electrolyte could be facilitated, while the additional doping of nitrogen changes the electronic properties of the CNTs resulting in an improved chemisorption of the vanadium-ions. This strategy combining heteroatoms-doping and surface increase might be one way to increase the performance of the battery with respect to capacity and EE.

In another very promising approach, Yang *et al* [79] synthesized nitrogen-doped CNTs on GF using metal phthalocyanines as precursors. These macrocycles own an alternating nitrogen–carbon ring structure and already serve as catalysts for application in fuel cells [80–84]. Due to the high amount of nitrogen bound within the molecular structure the macrocycle can react as nitrogen and carbon precursor at the same time. Depending on the metal center, different amounts of CNTs could be deposited on the surface of the felts, which means that the metal center has an influence on the deposition process during the carbonization step. Very good activities could be achieved when iron was utilized as metal center. Yang attributed the enhanced activity to an increased active surface area, higher conductivity and wettability improving the contact between electrode and liquid electrolyte.

2.2.3. Templating approach—porosity

The presence of meso- and micro-pores in the material is an important aspect for an efficient VRFB electrode, since it increases the contact between the electrode and the electrolyte and determines the pressure drop, when the liquid electrolyte is flown through the porous electrode in a real device. In general, there are different ways to incorporate porosity into carbon-based electrodes in a controlled fashion. Due to pyrolysis and subsequent physical or chemical activation of organic precursors, like wood or polymers, porous carbons could be traditionally synthesized [85]. The porous structure of the organic precursor material would then prevail in the final product, i.e. a favorable hierarchical structure could be replicated in the carbonaceous electrode [86]. Nowadays, the application of templates is a commonly used strategy to introduce porosity into carbon materials, as it offers many ways to control the synthesis. The template acts as a structure-directing agent forming an inverse copy of the template morphology. This method generates highly ordered nanostructures with large surface areas, which offers many benefits in the later application. As mentioned above, a higher surface area leads to a better electrocatalytic activity of the electrode material,



because more active sites are exposed for the reaction even though it is still debated whether the increase in surface area is directly linked to an increase in performance.

However, until now only a very small number of publications has been dedicated to templated electrode materials and their specific use in RFBs [25, 87–89]. Schnucklake *et al* [90] reported a salt-templating approach, where they embedded a pristine PAN-based CF into a eutectic salt mixture combined with an ionic liquid. The eutectic salt mixture acted as suitable porogen, while the ionic liquid provided the carbon source. With this simple method, they could increase the specific surface area up to a 100 times compared to a pristine felt with a literature value of $<0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The composite material showed promising activities for both vanadium redox couples and demonstrated electrochemical performances comparable to the typical state-of-the-art heat-treated felt electrodes.

They also presented an alternative and more environmentally friendly strategy by a so-called soft-templating approach for designing highly active carbon–carbon composite electrodes [87]. They figured out, that co-doping with nitrogen and sulfur could introduce a substantial number of functional groups that raised the number of active sites for the $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction and significantly improved the current density indicated from model CV studies. Moreover, the carbon substrate with fiber structure could deliver high electron conductivity, while the amorphous carbon ‘coating’ on top of the fibers provided the catalytic functionality.

Recently, Opar *et al* modified commercial PAN-based CFs with nitrogen-doped mesoporous graphene by using the hydrothermal process [91]. The hydrothermal carbonization is a cost-effective, environmentally friendly and innovative method to produce functionalized carbon materials. Ammonium hydroxide was suggested as nitrogen source, whereas Pluronic® P-123 was utilized as template. The applied synthesis route is depicted in figure 5(a). They analyzed the XPS detail spectra of the N 1s and the C 1s region, to find out that due to doping some carbon atoms are replaced by nitrogen in the graphitic structure, which generates defect sites. Because of the negative charge of the nitrogen those generated defects in the lattice act as active sites for the positively charged vanadium redox species.

2.2.4. Composites based on biomass and bioprecursors

With the current societies’ inclination towards more sustainability, innovative methods for the production of porous carbons, which are cheap and environmentally friendly, are gaining significant momentum [92]. For this reason, different biomass precursors, such as coconut shells [93], fish scales [88], and corn protein [94], are of interest.

Also recently discussed is the use of bioprecursors such as guanosine, which is part of the human ribonucleic acid [95]. It is comprised of the nucleobase guanine and the sugar D-ribose. Guanosine owns a

Table 2. Summary of the influence of electrode synthesis pathway and atom doping on CE, VE and EE of various electrocatalysts for VRFB application.

| Precursors | Synthesis pathway | Atom doping | Current density (mA cm ⁻²) | CE (%) | VE (%) | EE (%) | Reference |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------|-------------|----------------------------------------|--------|--------|--------|-----------|
| MWCNT, CF | Infiltration | — | 50 | 93.9 | 87.3 | 82.0 | [67] |
| CNF, CNT, CF | Chemical vapor deposition | — | 40 | 96.8 | 87.5 | 85.0 | [74] |
| Carbon black particles, corn protein 'zein', CF | Evaporation-induced self-assembly | N | 50 | 97.5 | — | 87.0 | [94] |
| GO, GF | Hydrothermal reaction | O | 200 | — | 74.5 | 72.0 | [68] |
| Phthalocyanine, GF | Infiltration | N | 50 | — | — | 88.0 | [79] |
| Phytic acid, aniline, GF | Hydrothermal reaction | N, P | 100 | — | 87.1 | 84.5 | [98] |
| Phytic acid, GO, GF | Hydrothermal reaction | P, O | 150 | — | 78.9 | 76.6 | [26] |
| Phytic acid, urea, carbon sheets, GF | <i>In-situ</i> polymerization | O, N, P | 150 | — | — | 74.8 | [97] |
| Fish scales | Hydrothermal reaction | O, N | 150 | — | 64.9 | 63.4 | [88] |
| GO, NH ₄ OH, CF | Hydrothermal reaction | N | 100 | 95.2 | 84.8 | 80.7 | [91] |
| Dopamine, MWCNT, CF | Infiltration | O, N | 80 | 95.6 | 84.3 | 80.5 | [92] |

unique structure, has low cost and can be considered as a resource with sustainability. The ribose molecule within guanosin leads to the formation of microspheres, while guanine is responsible for the formation of the carbon nanosheets and thereby acts as the template and structure-directing agent.

Employing this approach enables the simultaneous formation of two different carbon morphologies on the GF, which may lead to a hierarchically mesoporous structure that has a large specific surface area. Furthermore, it contains a high fraction of nitrogen heteroatoms, associated with moderate numbers of additional defect sites. At current densities between 100 and 500 mA cm⁻² high EEs can be achieved when using this excellent electrode [95].

Recently, phytic acid was utilized as a precursor to dope the CFs' surface with phosphorus atoms [26]. This acid is indeed able to link several GO units between the fibers of the felt, whereby the electron conductivity and the ion diffusion between the fibers is enhanced. Both properties lead to an enhanced EE for the VRFB. The high-resolution XPS O 1s and P 2p spectra of the GF could be seen in figures 5(b) and (c), showing that in addition to the successful doping of phosphorus, the amount of hydroxyl-groups could be also increased, which might promote the electrocatalytic activity of the electrode material even more. Furthermore, this electrode possesses very good cycling stability, in contrast to many other sophisticated strategies reported in the literature, where the obtained electrodes survived only a few charge–discharge cycles. The charge–discharge curves of the GF in comparison with the GF-TCNs are displayed in figure 5(d). It is demonstrated manifold in the literature that the introduction of a higher number of heteroatom-sites due to co-doping enhances the kinetics of both half-cell reactions of the VRFB [24, 75, 96]. Combining phytic acid with urea [97] makes it possible to dope the electrode surface with additional nitrogen atoms. Ling *et al* presented a hierarchical carbon micro/nanonetwork prepared by cross-linking polymerization of aniline and phytic acid on a GF [98]. This composite electrode seems to provide more active sites for the vanadium-ions due to a so-called synergistic catalytic effect of P-, O- and N-doping. Additionally, due to the specific structure the electron transport channels accelerate the transport properties of the electrode, resulting in a uniform distribution of electrons and ions within the whole electrode.

In table 2 an overview of different synthesis pathways in conjunction with the respective electrochemical activity indicators is shown. The synthetic pathways have a large impact on the size-/surface-dependent properties like the mechanical or electrical properties, which will furthermore have a significant effect on the efficiency. It is worth mentioning here that a direct comparison between different synthesis approaches is mostly neither convincing, nor useful, whereas it is quite possible to consider individual trends. This is in line with our general observation that a straightforward structure–activity correlation has not yet been established for these kinds of carbonaceous materials as it is a rather complex adventure to separate the individual effects of conductivity, porosity, doping, and dominant surface functional groups.

2.3. Electrospinning (ES)

The ES is one of the most efficient procedures to prepare nanostructures to be utilized as high performance materials for multifarious applications. Its low cost, versatility and simplicity make this technique very appealing [99–101]. Electrospun nanofibers as well as freestanding nanofibrous mats are considered to be promising candidates to address critical issues in VRFB electrodes, as they possess excellent characteristics, such as large specific surface area, good flexibility and high porosity and multiple functionalities [102–105]. Therefore, electrospun fibrous nonwovens have been intensively explored recently as alternative VRFB electrode materials, since fiber diameter, architecture, and surface area can be adjusted over a wide range depending on the selected parameters [106, 107].

2.3.1. Electrospun materials as VRFB electrode

PAN is the most popular host polymer precursor for producing free-standing electrospun CNFs for VRFBs [106, 108]. The common practice is to electrospin PAN-based solutions to provide a robust free-standing nanofibrous polymeric construct. Then, this porous electrospun mat is post-treated by carbonization using widely reported treatment protocols to obtain electronically conductive CNFs for an improved electrochemical performance. However, completely homogeneous electrospun products should not be expected. Since ES is a dynamic process, the diameter of the fibers can change during the spinning process, in particular, during start and end of the spinning procedure. Furthermore, upon carbonization the fiber size at the surface (near ES collector) becomes significantly lower due to the compression and/or temperature gradients created at the boundary with the metallic collector. This usually results in an electrospun mat which has smaller fibers towards the edges and larger fibers in the middle of the fibrous mat. These structure specifics were already demonstrated and discussed using computational methods on 3D tomographical images. Therefore, the realistic 3D structure of the porous spun mat has to be carefully evaluated and taken into account for a given application. Especially, since the lattice Boltzmann method showed that the most dominant determining factor for the permeability of the electrode was its porosity demonstrating the direct link between 3D porous architecture and pressure drop as well as flow characteristics [109].

As indicated above, ES is a versatile, rapid, and flexible method for the fabrication of 3D interconnected porous electrodes suited for VRFBs. However, to significantly improve the performance of VRFBs, the exploitation of new materials to adjust the structure and properties of the porous carbonaceous electrode is of particular importance. In recent years, advances have been made towards new manufacturing strategies to optimize electrospun-based nanofibers as potential VRFB electrodes and the conventional ES method developed further to fabricate more reproducible and tunable electrodes in the several manners that will be discussed below.

2.3.2. Fabrication of electrospun electrodes with nanoparticles embedded in the fibers

Although pristine electrospun CNFs possess excellent conductivity, high surface area and good electrochemical activity toward catalysis of the vanadium redox reactions, other dopants or agents such as carbon blacks (CBs), CNTs, elemental/metallic Bi, graphite nanoparticles, CeO_2 , V_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Mn_3O_4 and Ni may be utilized in order to improve their electrode performance (see also section 3.1 and table 1). Embedding these materials with catalytic functionality into the 3D interconnected porous structure of the electrospun electrodes, oftentimes a more graphitic structure of the carbon is obtained within the carbonization process (i.e. catalyzed by these additives). Consequently, these fiber mats with embedded nanoparticles demonstrate improved electrical conductivity, often also enhanced wettability resulting in their overall better electrochemical performance. In our work, we demonstrated that utilization of CB loaded electrospun electrodes could improve the electrochemical activity towards $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ and $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reactions compared to the commercial CF and CB-free fibers. This was shown by as a higher reversibility, a lower anodic potential peak value and a higher current for the reactions [110, 111]. Moreover, utilization of polyaniline to this CB-loaded electrospun composite ensured that the interior of the utilized polymers and CB particle was electronically addressable, and provided alternative reaction sites for the redox reaction at the surface of the fibers. Our theoretical model underlined the exceptional importance of the electrode conductivity and furthermore demonstrated that the electrode area is not necessarily correlated with electrochemically active electrode area [112].

Furthermore, CeO_2 nanoparticles as hydrophilic agent were embedded in PAN fibers via ES. Introduction of CeO_2 nanoparticles resulted in improved wettability (i.e. contact angle of 27° for CeO_2 -loaded fibers vs 102.3° for the pristine carbon fibers), four times higher electrochemical surface area (i.e. $312.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for CeO_2 -loaded fibers vs $72.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pristine carbon fibers), improved electrocatalytic activity toward the negative reaction and enhanced discharge capacity at current density of 100 mA cm^{-2} and EE [113].

ES technique was also used to synthesize electrospun vanadium trioxide carbon composite nanofibers (V_2O_3 -CNF) from a solution containing vanadium (V) oxytriisopropoxide $\text{VO}(\text{OiPr})_3$ as metal oxide

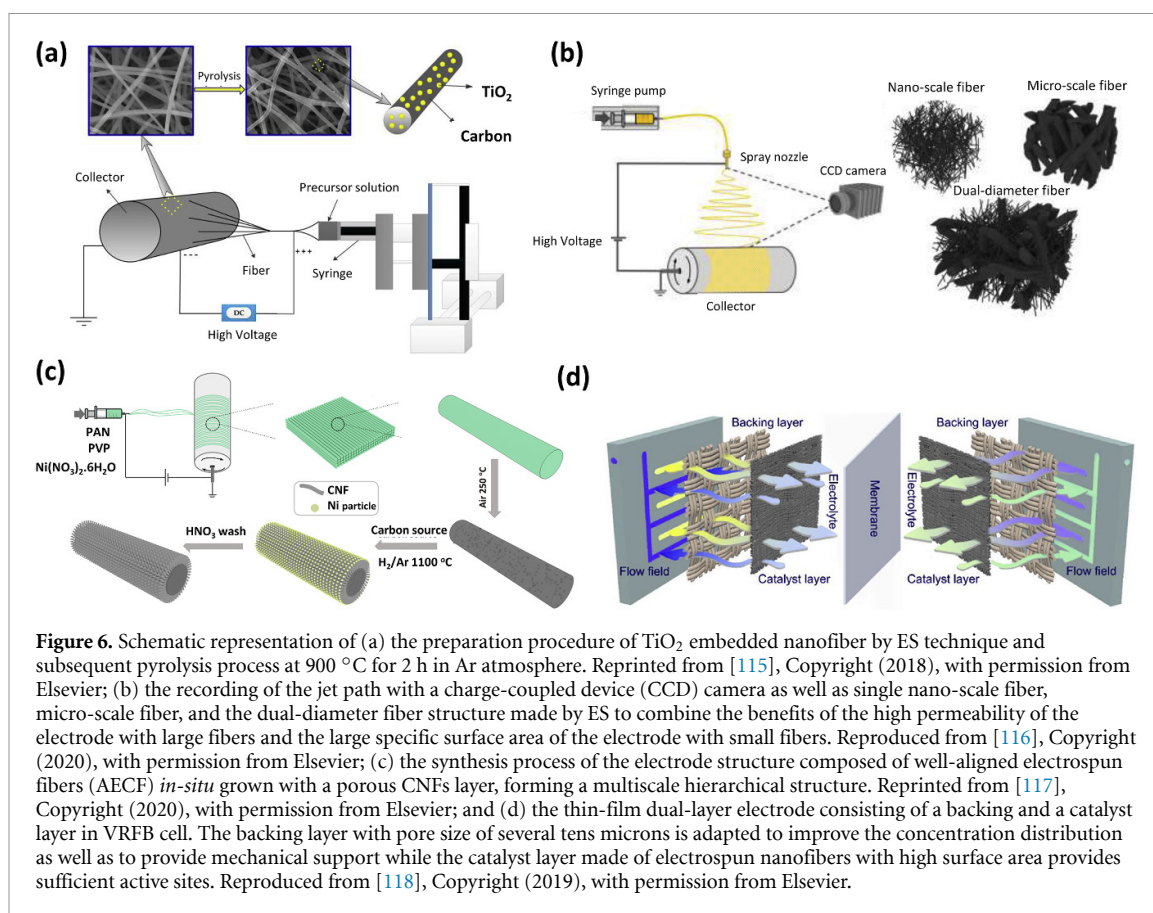


Table 3. Summary of the influence of the decorated fibers of PAN-based electrospun electrode on CE, VE and EE for VRFB applications.

| Method | Current density (mA cm ⁻²) | CE (%) | VE (%) | EE (%) | Reference |
|-------------------------------------|----------------------------------------|--------|--------|--------|-----------|
| Mn ₃ O ₄ /CNF | 80 | 97 | 86 | 83.4 | [120] |
| ZrO ₂ /CNF | 60 | 98 | 83.9 | 81.4 | [119] |
| ZrO ₂ /CNF | 80 | 98 | 78.8 | 77.2 | [119] |
| ZrO ₂ /CNF | 100 | 98 | 74 | 73.3 | [119] |
| CeO ₂ /CNF | 60 | — | — | 83 | [113] |
| CeO ₂ /CNF | 80 | — | — | 78 | [113] |
| CeO ₂ /CNF | 100 | — | — | 73 | [113] |
| TiO ₂ /CNF | 50 | 98 | 82 | 80 | [115] |
| TiO ₂ /CNF | 70 | 99 | 77 | 76 | [115] |
| TiO ₂ /CNF | 90 | 99 | 74 | 73 | [115] |

precursor and polyvinylpyrrolidone as carbon source. The better electrocatalytic activity (in terms of less peak separation and lower charge transfer resistance) for the urchin-like V₂O₃-CNF composite compared to pristine CNF was attributed to its higher surface area due to the presence of the oxygen functional groups that could act as active sites for the VO²⁺/VO₂⁺ reaction at the electrode/electrolyte interface [114].

TiO₂-CNF composites fabricated using ES shown in figure 6(a) exhibited superior electrochemical activity towards V²⁺/V³⁺ redox reaction compared with pristine CNF. A possible synergistic effect between electrospun CNFs with high electrical conductivity and rutile TiO₂ with high electrocatalytic properties, was held responsible for the observed increased performance [115].

On the other hand, ES was employed to load ZrO₂ nanoparticles in the CNF. This ZrO₂-CNF composite utilized as negative electrode resulted in good electrochemical activity due to the increased hydrophilicity of ZrO₂-CNF composite and good electrocatalytic properties of ZrO₂ thanks to the presence of plenty unsaturated Lewis acid-base Zr⁴⁺-O²⁻ pairs and oxygen-containing functional groups [119].

Table 3 compares the cell performance when using differently decorated electrospun nanofibrous electrodes for VRFBs applications. These studies clearly demonstrate that electrospun fibrous mats embedded with nanoparticles are promising electrode materials for VRFB application.

2.3.3. Effect of graphitization on the performance of electrospun electrodes

Higher graphitization temperatures (900 °C and above) will improve the graphitization degree of the carbon-based fibers greatly influencing the surface and structure characteristics of the fibers simultaneously, with a direct effect on electrical conductivity and VRFB performance. For the electrospun carbon material made of PAN with a lower graphitization degree at 1000 °C, the fraction of edge-planes and the heteroatoms (i.e. N) retained at these comparatively low temperatures are enough to catalyse the electrode reaction. However, higher performances have been observed for a sample heat-treated under inert gas at 1200 °C, as the conductivity of the electrode increases with the increasing graphitization degree because of the increasing quantity and completeness of the graphite layers. However, as the graphitization degree increases even further at 1300 °C, the graphitic layers will interconnect with each other and form a long-range ordered structure containing fewer edge-plane sites and heteroatoms, so that the electrochemical activity will decrease in spite of the structure's increasing conductivity [121].

Furthermore, PAN-based electrodes showed an improved electrochemical reversibility for the vanadium redox reactions, when the carbonization time was increased from 60 min to 90 min at 1000 °C. The higher electrochemical activity could be attributed to the promoted electron transfer rate and enhanced mass transport process, which resulted from higher conversion of carbon structure by increasing the stacks of the graphitic layers. Forming more 2D graphitic lattices not only helped to improve the electrical conductivity of the electrospun fibers, but also contributed to accelerate the mass transport [122].

2.3.4. Electrospun electrode having different composite structures

Enhancing the transport properties and enlarging the surface area of electrodes are two main goals for achieving a high power density in VRFBs. Therefore, the continuous development of fabrication and modification strategies for multifunctional electrospun electrodes was only possible having these important aims in mind.

Sun *et al* [116] fabricated a novel dual-diameter electrode prepared with electrospun nano- and micro-scale carbon fibers varying the relative humidity and rotation rates of the drum collector (figure 6(b)). Interestingly, the application of this dual-diameter electrode (i.e. consisting of 60% microfibers and 40% nanofibers) resulted in an EE of 84.78% at the current density of 100 mA cm⁻², which was 13.6% higher than that with small-fiber electrodes, and 3.9% higher than that with large-fiber electrodes. The authors propose that the larger fibers of about 10 μm in diameter can accommodate more electrolyte and provide larger pathways for electrolyte flow at reduced pressure drop, while smaller fibers (approx. 1 μm in diameter) offer more active surface sites for the respective redox reactions. Hence, a mixture with an optimized ratio between larger and smaller fibers seems to be the best compromise with the highest performance.

Moreover, a hierarchical and ordered carbon fibrous electrode was constructed by *in-situ* growing a layer of CFNs on the surface of aligned electrospun carbon fibers as shown in figure 6(c). In this manner, the aligned macroscopic structure provides distinctive pathways for electrolyte transport with only small flow resistance, while the highly porous CNF layer provides abundant active sites for redox reactions. The application of this multiscale hierarchical electrospun structure as the positive electrode in a full cell set-up demonstrated an EE of 80.1% at the current density of 300 mA cm⁻² which was 5.0% higher than that with the conventional electrospun electrodes [117].

In another study by Wu *et al*, a dual-layer thin-film electrode, consisting of a backing layer and a catalyst layer was proposed as illustrated in figure 6(d). The electrospun fiber mat with smaller pores to provide a sufficient number of active sites was used as the catalyst layer, while the backing layer with several tens microns pore size to improve the concentration distribution and to provide mechanical support was made from a commercial CC. Using this dual-layer structured electrode created an additional interfacial resistance. However, the battery could reach EEs as high as 80.2% at a current density of 240 mA cm⁻² which was much higher than the one achieved by conventional electrospun fiber mat electrodes (61.9%). Furthermore, the battery could operate stably over 800 cycles at 240 mA cm⁻² [118].

In the light of recent literature, ES is an interesting technology to manufacture porous carbonaceous fibrous electrodes with excellent electrochemical performance in VRFB. In particular, its versatility allows a wide variety of different structures to be obtained in a controlled fashion ranging from plain carbon fibrous nonwovens over nanoparticle loaded felts towards dual structure and hierarchical composite architectures. Moreover, ES offers the potential to implement both the decoration and templating approach described before, by this procedure positively addressing conductivity—carbonization, porosity—flow features, surface—catalysis all at once. All of these strategies offer promising ways to improve VRFB electrodes in the immediate future.

3. Conclusion

The VRFB as one of the most reliable and promising energy storage systems has drawn significant attention in recent years. In order to improve the power output of the system, fabricating high performance electrode materials is one of the most pressing needs. Improving the transport properties, long-term stability and surface characteristics of the electrodes are very important issues for developing a high performance electrode for VRFBs.

Electrode decoration with different metals and metal compounds, such as metal oxide or metal carbide, has been investigated to increase the kinetics of the vanadium redox reactions. Bismuth and titanium-based compounds have shown great potential to catalyze the vanadium redox reaction at the negative side, whereas neodymium, cobalt or lead have been found capable of facilitating the redox reaction at the positive side. Operando measurements should help to unravel mechanistic details in order to forecast efficient catalyst combinations in the future.

C–C composites made from different carbon materials are a hot topic and offer tremendous potentials as innovative electrodes for RFBs. The focus of this approach is to combine beneficial properties of the individual components into a composite material that offers an enlarged reactive surface for the vanadium redox reactions. Initially, C–C composites were proposed, in which the carbon coating strongly enhances the electrical conductivity of the commercial CF. Subsequently, an additional doping with heteroatoms was suggested to obtain a material that exhibits even more reaction sites. In this context, the co-doping with N, S heteroatoms turned out to be a very useful strategy, having a synergistic effect, which leads to an outstanding performance.

Requirements of high-performing electrodes were also successfully met by means of ES, due to nano-scale fiber diameter and the reduction in thickness of the electrode. A hydrophobic electrode may not only lead to a relatively high transfer resistance for electrolyte transport, but also decrease the available active sites for vanadium redox reactions. Commercial carbon electrodes (e.g. CC, GF and carbon paper) are mostly hydrophobic towards the electrolyte probably due to their lack of functional groups and high degree of graphitization. Hence, electrospun fiber mats offer highly desirable properties which can be tailored over a wide range to e.g. facilitate the filling with electrolyte.

4. Future outlook

A deeper understanding of the role of the catalyst for enhancing the kinetics of the respective redox reaction is strongly advocated in the future. Hence, systematic investigations on both pure metal and metal compounds should be taken into consideration in order to pave the way for a knowledge-based rather than empirical approach. Besides, while investigating the catalytic effect of metal or metal compound decoration on the electrode, both desirable vanadium redox reactions and parasitic reactions should be taken into consideration. An ideal decoration material should be catalyzing the vanadium redox reactions and suppress parasitic reactions at the same time.

Related to the C–C composites particular attention should be paid to the long-term stability of the electrodes in the future. Moreover the relationship between the surface area and the electrochemical activity of the electrode as well as the role of the heteroatom doping associated with the overall performance of the battery should be examined in detail. Due to deeper insights into the redox reactions on the electrolyte–electrode interface new materials could be developed, as well as the properties tailored as desired. With regard to the electrochemical characterization of porous, 3D felt electrodes, new methods of evaluation are desirable [21]. The simplified analysis of the cyclic voltammograms, such as the typical determination of the peak separation, is only useful to a limited extent and does not provide sufficient information [123], which necessitates us to rethink the quantitative analysis of the electrochemical data.

Most of the thin-film electrodes developed to date using ES suffer from high mass transport resistance and deliver unsatisfactory performance. This high resistance is most probably related to small fiber diameters which result in small pore sizes that cannot accommodate large amounts of electrolyte in their extended void space. Moreover, electrical connectivity (i.e. percolation) might be impeded due to the fibrous structure and heat-treatment at too low temperatures. Therefore, to further improve the flow cell performance, future efforts on the electrospun-based electrodes may include: (a) developing novel structures with highly interconnected pores for ease of electrolyte flow; (b) employing composites with reduced interfacial resistance; (c) decorating the electrospun fibers/mat with functional groups and/or efficient nanocatalysts to accelerate the kinetics of redox reactions; and (d) improved wettability and electrolyte penetration into electrospun fibers by modifying the fibrous web structure and use of pore forming agents (i.e. surface and bulk properties).

We propose to tackle the remaining challenges in electrode design and manufacturing for VRFB electrodes jointly across the different disciplines benefitting from materials, electrochemical and engineering background and encourage fellow scientists to contribute their expertise to the development of highly active, low cost and long-living energy storage systems for a sustainable future.

Data availability statement

No new data were created or analyzed in this study.

Acknowledgments

This work was funded by the German Federal Ministry for Economic Affairs and Energy (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)) under Grant No. 03ET6130B (HiCo-BiPEC) and by the German Federal Ministry of Education and Research (Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)) under Grant No. 03EK3053A (FLOW3DKat).

ORCID iDs

Maike Schnucklake  <https://orcid.org/0000-0002-0493-1633>

Ming Cheng  <https://orcid.org/0000-0001-7123-8567>

Mahboubeh Maleki  <https://orcid.org/0000-0001-5746-4736>

Christina Roth  <https://orcid.org/0000-0003-1159-2956>

References

- [1] Fetyan A, El-Nagar G A, Lauermaun I, Schnucklake M, Schneider J and Roth C 2018 Detrimental role of hydrogen evolution and its temperature-dependent impact on the performance of vanadium redox flow batteries *J. Energy Chem.* **32** 57–62
- [2] Langner J, Bruns M, Dixon D, Nefedov A, Wöll C, Scheiba F, Ehrenberg H, Roth C and Melke J 2016 Surface properties and graphitization of polyacrylonitrile based fiber electrodes affecting the negative half-cell reaction in vanadium redox flow batteries *J. Power Sources* **321** 210–8
- [3] Eifert L, Jusys Z, Behm R J and Zeis R 2020 Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: a DEMS study *Carbon* **158** 580–7
- [4] Wei L, Zhao T S, Xu Q, Zhou X L and Zhang Z H 2017 *In-situ* investigation of hydrogen evolution behavior in vanadium redox flow batteries *Appl. Energy* **190** 1112–8
- [5] Liu H, Xu Q and Yan C 2013 On-line mass spectrometry study of electrochemical corrosion of the graphite electrode for vanadium redox flow battery *Electrochem. Commun.* **28** 58–62
- [6] Eifert L, Jusys Z, Banerjee R, Behm R J and Zeis R 2018 Differential electrochemical mass spectrometry of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 6714–8
- [7] Choo H-S, Kinumoto T, Nose M, Miyazaki K, Abe T and Ogumi Z 2008 Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution *J. Power Sources* **185** 740–6
- [8] Oh J-G, Lee W H and Kim H 2012 The inhibition of electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells using iridium nanodendrites *Int. J. Hydrog. Energy* **37** 2455–61
- [9] Nibel O, Taylor S M, Pătru A, Fabbri E, Gubler L and Schmidt T J 2017 Performance of different carbon electrode materials: insights into stability and degradation under real vanadium redox flow battery operating conditions *J. Electrochem. Soc.* **164** A1608–15
- [10] Pham H T T, Jo C, Lee J and Kwon Y 2016 MoO₂ nanocrystals interconnected on mesocellular carbon foam as a powerful catalyst for vanadium redox flow battery *RSC Adv.* **6** 17574–82
- [11] Eifert L, Banerjee R, Jusys Z and Zeis R 2018 Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: impact of treatment methods *J. Electrochem. Soc.* **165** A2577–86
- [12] Melke J *et al* 2014 Carbon materials for the positive electrode in all-vanadium redox flow batteries *Carbon* **78** 220–30
- [13] Sun B and Skyllas-Kazacos M 1992 Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment *Electrochim. Acta* **37** 1253–60
- [14] Sun B and Skyllas-Kazacos M 1991 Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution *Electrochim. Acta* **36** 513–7
- [15] Han P, Wang H, Liu Z, Chen X, Ma W, Yao J, Zhu Y and Cui G 2011 Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO²⁺/ and V²⁺/V³⁺ redox couples for a vanadium redox flow battery *Carbon* **49** 693–700
- [16] Sun B and Skyllas-Kazacos M 1992 Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments *Electrochim. Acta* **37** 2459–65
- [17] Dixon D, Babu D J, Bhaskar A, Bruns H-M, Schneider J J, Scheiba F and Ehrenberg H 2019 Tuning the performance of vanadium redox flow batteries by modifying the structural defects of the carbon felt electrode *Beilstein J. Nanotechnol.* **10** 1698–706
- [18] Dixon D, Babu D J, Langner J, Bruns M, Pfaffmann L, Bhaskar A, Schneider J J, Scheiba F and Ehrenberg H 2016 Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application *J. Power Sources* **332** 240–8
- [19] Rümmler S, Steimecke M, Schimpf S, Hartmann M, Förster S and Bron M 2018 Highly graphitic, mesoporous carbon materials as electrocatalysts for vanadium redox reactions in all-vanadium redox-flow batteries *J. Electrochem. Soc.* **165** A2510–8
- [20] Holland-Cunz M V, Friedl J and Stimming U 2018 Anion effects on the redox kinetics of positive electrolyte of the all-vanadium redox flow battery *J. Electroanal. Chem.* **819** 306–11

- [21] Friedl J and Stimming U 2017 Determining electron transfer kinetics at porous electrodes *Electrochim. Acta* **227** 235–45
- [22] Fink H, Friedl J and Stimming U 2016 Composition of the electrode determines which half-cell's rate constant is higher in a vanadium flow battery *J. Phys. Chem. C* **120** 15893–901
- [23] Kim J, Lim H, Jyoung J-Y, Lee E-S, Yi J S and Lee D 2017 Effects of doping methods and kinetic relevance of N and O atomic co-functionalization on carbon electrode for V(IV)/V(V) redox reactions in vanadium redox flow battery *Electrochim. Acta* **245** 724–33
- [24] Flox C, Rubio-García J, Skoumal M, Andreu T and Morante J R 2013 Thermo-chemical treatments based on NH₃/O₂ for improved graphite-based fiber electrodes in vanadium redox flow batteries *Carbon* **60** 280–8
- [25] Shao Y, Wang X, Engelhard M, Wang C, Dai S, Liu J, Yang Z and Lin Y 2010 Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries *J. Power Sources* **195** 4375–9
- [26] Ling W, Wang Z-A, Ma Q, Deng Q, Tang J-F, Deng L, Zhu L-H, Wu X-W, Yue J-P and Guo Y-G 2019 Phosphorus and oxygen co-doped composite electrode with hierarchical electronic and ionic mixed conducting networks for vanadium redox flow batteries *Chem. Commun.* **55** 11515–8
- [27] Zhang Z H, Zhao T S, Bai B F, Zeng L and Wei L 2017 A highly active biomass-derived electrode for all vanadium redox flow batteries *Electrochim. Acta* **248** 197–205
- [28] Li B et al 2013 Bismuth nanoparticle decorating graphite felt as a high-performance electrode for an all-vanadium redox flow battery *Nano Lett.* **13** 1330–5
- [29] Schneider J, Bulczak E, El-Nagar G A, Gebhard M, Kubella P, Schnucklake M, Fetyan A, Derr I and Roth C 2019 Degradation phenomena of bismuth-modified felt electrodes in VRFB studied by electrochemical impedance spectroscopy *Batteries* **5** 16
- [30] Wang W and Wang X 2007 Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery *Electrochim. Acta* **52** 6755–62
- [31] Suárez D J, González Z, Blanco C, Granda M, Menéndez R and Santamaria R 2014 Graphite felt modified with bismuth nanoparticles as negative electrode in a vanadium redox flow battery *ChemSusChem* **7** 914–8
- [32] Lv Y, Zhang J, Lv Z, Wu C, Liu Y, Wang H, Lu S and Xiang Y 2017 Enhanced electrochemical activity of carbon felt for V²⁺/V³⁺ redox reaction via combining KOH-etched pretreatment with uniform deposition of Bi nanoparticles *Electrochim. Acta* **253** 78–84
- [33] Yang X, Liu T, Xu C, Zhang H, Li X and Zhang H 2017 The catalytic effect of bismuth for VO₂⁺/VO₂²⁺ and V³⁺/V²⁺ redox couples in vanadium flow batteries *J. Energy Chem.* **26** 1–7
- [34] Liu Y, Liang F, Zhao Y, Yu L, Liu L and Xi J 2018 Broad temperature adaptability of vanadium redox flow battery—part 4: unraveling wide temperature promotion mechanism of bismuth for V²⁺/V³⁺ couple *J. Energy Chem.* **27** 1333–40
- [35] Moon S, Kwon B W, Chung Y and Kwon Y 2019 Effect of bismuth sulfate coated on acidified CNT on performance of vanadium redox flow battery *J. Electrochem. Soc.* **166** A2602
- [36] Liu B, Liu S, He Z, Zhao K, Li J, Wei X, Huang R and Yang Y 2019 Improving the performance of negative electrode for vanadium redox flow battery by decorating bismuth hydrogen edetate complex on carbon felt *Ionics* **25** 4231–41
- [37] Jiang H R, Zeng Y K, Wu M C, Shyy W and Zhao T S 2019 A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries *Appl. Energy* **240** 226–35
- [38] Chu Y, Zhou H and Zhao H 2020 Bismuth trioxide modified carbon nanotubes as negative electrode catalysts for all vanadium redox flow batteries *Int. J. Electrochem. Sci.* **15** 7733–43
- [39] Gebhard M, Tichter T, Schneider J, Mayer J, Hilger A, Osenberg M, Rahn M, Manke I and Roth C 2020 On the stability of bismuth in modified carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: an in-operando x-ray computed tomography study *J. Power Sources* **478** 228695
- [40] Tseng T-M, Huang R-H, Huang C-Y, Liu C-C, Hsueh K-L and Shieu F-S 2014 Carbon felt coated with titanium dioxide/carbon black composite as negative electrode for vanadium redox flow battery *J. Electrochem. Soc.* **161** A1132
- [41] Yang C, Wang H, Lu S, Wu C, Liu Y, Tan Q, Liang D and Xiang Y 2015 Titanium nitride as an electrocatalyst for V(II)/V(III) redox couples in all-vanadium redox flow batteries *Electrochim. Acta* **182** 834–40
- [42] Wei L, Zhao T, Zeng L, Zhou X and Zeng Y 2016 Titanium carbide nanoparticle-decorated electrode enables significant enhancement in performance of all-vanadium redox flow batteries *Energy Technol.* **4** 990–6
- [43] Ghimire P C, Schweiss R, Scherer G G, Wai N, Lim T M, Bhattarai A, Nguyen T D and Yan Q 2018 Titanium carbide-decorated graphite felt as high performance negative electrode in vanadium redox flow batteries *J. Mater. Chem. A* **6** 6625–32
- [44] Kabtamu D M, Bayeh A W, Chiang T-C, Chang Y-C, Lin G-Y, Wondimu T H, Su S-K and Wang C-H 2018 TiNb₂O₇ nanoparticle-decorated graphite felt as a high-performance electrode for vanadium redox flow batteries *Appl. Surf. Sci.* **462** 73–80
- [45] Wei L, Zhao T, Zeng L, Zeng Y and Jiang H 2017 Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries *J. Power Sources* **341** 318–26
- [46] Cheng D, Cheng G, He Z, Dai L and Wang L 2019 Electrocatalytic performance of TiO₂ with different phase state towards V²⁺/V³⁺ reaction for vanadium redox flow battery *Int. J. Energy Res.* **43** 4473–82
- [47] Wei L, Xiong C, Jiang H, Fan X and Zhao T 2020 Highly catalytic hollow Ti₃C₂T_x MXene spheres decorated graphite felt electrode for vanadium redox flow batteries *Energy Storage Mater.* **25** 885–92
- [48] Fetyan A, El-Nagar G A, Derr I, Kubella P, Dau H and Roth C 2018 A neodymium oxide nanoparticle-doped carbon felt as promising electrode for vanadium redox flow batteries *Electrochim. Acta* **268** 59–65
- [49] Wu X, Xu H, Lu L, Zhao H, Fu J, Shen Y, Xu P and Dong Y 2014 PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery *J. Power Sources* **250** 274–8
- [50] Xiang Y and Daoud W A 2019 Investigation of an advanced catalytic effect of cobalt oxide modification on graphite felt as the positive electrode of the vanadium redox flow battery *J. Power Sources* **416** 175–83
- [51] Lee W, Jo C, Youk S, Shin H Y, Lee J, Chung Y and Kwon Y 2018 Mesoporous tungsten oxynitride as electrocatalyst for promoting redox reactions of vanadium redox couple and performance of vanadium redox flow battery *Appl. Surf. Sci.* **429** 187–95
- [52] Bayeh A, Kabtamu D, Chang Y, Chen G, Chen H, Lin G, Liu T, Wondimu T, Wang K and Wang C H T 2018 Ta₂O₅-nanoparticle-modified graphite felt as a high-performance electrode for a vanadium redox flow battery *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** 3019–28
- [53] Li B, Gu M, Nie Z, Wei X, Wang C, Sprenkle V and Wang W 2014 Nanorod niobium oxide as powerful catalysts for an all vanadium redox flow battery *Nano Lett.* **14** 158–65
- [54] Friedl J, Bauer C M, Rinaldi A and Stimming U 2013 Electron transfer kinetics of the VO₂⁺/VO₂²⁺—reaction on multi-walled carbon nanotubes *Carbon* **63** 228–39
- [55] Sum E and Skyllas-Kazacos M 1985 A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications *J. Power Sources* **15** 179–90

- [56] Zhong S and Skyllas-Kazacos M 1992 Electrochemical behaviour of vanadium (V)/vanadium (IV) redox couple at graphite electrodes *J. Power Sources* **39** 1–9
- [57] Gattrell M, Park J, MacDougall B, Apte J, McCarthy S and Wu C 2003 Study of the mechanism of the vanadium 4+/5+ redox reaction in acidic solutions *J. Electrochem. Soc.* **151** A123
- [58] Sun C-N, Delnick F M, Aaron D, Papandrew A, Mench M M and Zawodzinski T Jr 2013 Probing electrode losses in all-vanadium redox flow batteries with impedance spectroscopy *ECS Electrochem. Lett.* **2** A43
- [59] Sun C-N, Delnick F M, Aaron D S, Papandrew A B, Mench M M and Zawodzinski T A Jr 2014 Resolving losses at the negative electrode in all-vanadium redox flow batteries using electrochemical impedance spectroscopy *J. Electrochem. Soc.* **161** A981
- [60] Langner J, Melke J, Ehrenberg H and Roth C 2014 Determination of overpotentials in all vanadium redox flow batteries *ECS Trans.* **58** 1
- [61] Heard D M and Lennox A J 2020 Electrode materials in modern organic electrochemistry *Angew. Chem.* **132** 19026–44
- [62] Skyllas-Kazacos M, Menictas C and Lim T 2013 Redox flow batteries for medium-to large-scale energy storage *Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems* (Amsterdam: Elsevier) pp 398–441
- [63] Kim K J, Park M-S, Kim Y-J, Kim J H, Dou S X and Skyllas-Kazacos M 2015 A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries *J. Mater. Chem. A* **3** 16913–33
- [64] Zhu H Q, Zhang Y M, Yue L, Li W S, Li G L, Shu D and Chen H Y 2008 Graphite–carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery *J. Power Sources* **184** 637–40
- [65] Li W, Liu J and Yan C 2011 Graphite–graphite oxide composite electrode for vanadium redox flow battery *Electrochim. Acta* **56** 5290–4
- [66] Li W, Zhang Z, Tang Y, Bian H, Ng T W, Zhang W and Lee C S 2016 Graphene-nanowall-decorated carbon felt with excellent electrochemical activity toward $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ couple for all vanadium redox flow battery *Adv. Sci.* **3** 1500276
- [67] Wei G, Jia C, Liu J and Yan C 2012 Carbon felt supported carbon nanotubes catalysts composite electrode for vanadium redox flow battery application *J. Power Sources* **220** 185–92
- [68] Deng Q et al 2017 A high-performance composite electrode for vanadium redox flow batteries *Adv. Energy Mater.* **7** 1700461
- [69] Moghim M H, Eqra R, Babaiee M, Zarei-Jelyani M and Loghavi M M 2017 Role of reduced graphene oxide as nano-electrocatalyst in carbon felt electrode of vanadium redox flow battery *J. Electroanal. Chem.* **789** 67–75
- [70] Fu S, Zhu C, Song J, Engelhard M H, Du D and Lin Y 2017 Three-dimensional nitrogen-doped reduced graphene oxide/carbon nanotube composite catalysts for vanadium flow batteries *Electroanalysis* **29** 1469–73
- [71] Abbas S, Lee H, Hwang J, Mehmood A, Shin H-J, Mehboob S, Lee J-Y and Ha H Y 2018 A novel approach for forming carbon nanorods on the surface of carbon felt electrode by catalytic etching for high-performance vanadium redox flow battery *Carbon* **128** 31–7
- [72] Nia P M, Abouzari-Lotf E, Woi P M, Alias Y, Ting T M, Ahmad A and Jusoh N W C 2019 Electrodeposited reduced graphene oxide as a highly efficient and low-cost electrocatalyst for vanadium redox flow batteries *Electrochim. Acta* **297** 31–9
- [73] Lv W, Li Z, Deng Y, Yang Q-H and Kang F 2016 Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges *Energy Storage Mater.* **2** 107–38
- [74] Park M, Jung Y-J, Kim J, Lee H I and Cho J 2013 Synergistic effect of carbon nanofiber/nanotube composite catalyst on carbon felt electrode for high-performance all-vanadium redox flow battery *Nano Lett.* **13** 4833–9
- [75] Huang Y, Deng Q, Wu X and Wang S 2017 N, O Co-doped carbon felt for high-performance all-vanadium redox flow battery *Int. J. Hydrog. Energy* **42** 7177–85
- [76] Jiang H R, Shyy W, Zeng L, Zhang R H and Zhao T S 2018 Highly efficient and ultra-stable boron-doped graphite felt electrodes for vanadium redox flow batteries *J. Mater. Chem. A* **6** 13244–53
- [77] Shi L, Liu S, He Z and Shen J 2014 Nitrogen-doped graphene: effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery *Electrochim. Acta* **138** 93–100
- [78] Wang S, Zhao X, Cochell T and Manthiram A 2012 Nitrogen-doped carbon nanotube/graphite felts as advanced electrode materials for vanadium redox flow batteries *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2164–7
- [79] Yang D-S, Lee J Y, Jo S-W, Yoon S J, Kim T-H and Hong Y T 2018 Electrochemical activity of nitrogen-doped CNT graphite felt hybrid for all-vanadium redox flow batteries *Int. J. Hydrog. Energy* **43** 1516–22
- [80] Tiwari B R, Noori M T and Ghangrekar M M 2017 Carbon supported nickel-phthalocyanine/ MnO_x as novel cathode catalyst for microbial fuel cell application *Int. J. Hydrog. Energy* **42** 23085–94
- [81] Martz N, Roth C and Fueß H 2005 Characterization of different Pt/metal/complex catalysts as anode catalysts for the PEM fuel cell *J. Appl. Electrochem.* **35** 85–90
- [82] Bhowmick G, Kibena-Pöldsepp E, Matisen L, Merisalu M, Kook M, Käärik M, Leis J, Sammelselg V, Ghangrekar M and Tammeveski K 2019 Multi-walled carbon nanotube and carbide-derived carbon supported metal phthalocyanines as cathode catalysts for microbial fuel cell applications *Sustain. Energy Fuels* **3** 3525–37
- [83] Müller K, Richter M, Friedrich D, Paloumpa I, Kramm U I and Schmeißer D 2012 Spectroscopic characterization of cobalt–phthalocyanine electrocatalysts for fuel cell applications *Solid State Ion.* **216** 78–82
- [84] Wu G, More K L, Johnston C M and Zelenay P 2011 High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt *Science* **332** 443–7
- [85] Liang C, Li Z and Dai S 2008 Mesoporous carbon materials: synthesis and modification *Angew. Chem., Int. Ed.* **47** 3696–717
- [86] Song H, Li H, Wang H, Key J, Ji S, Mao X and Wang R 2014 Chicken bone-derived N-doped porous carbon materials as an oxygen reduction electrocatalyst *Electrochim. Acta* **147** 520–6
- [87] Schnucklake M, Eifert L, Schneider J, Zeis R and Roth C 2019 Porous N- and S-doped carbon–carbon composite electrodes by soft-templating for redox flow batteries *Beilstein J. Nanotechnol.* **10** 1131–9
- [88] He Z, Cheng G, Jiang Y, Li Y, Zhu J, Meng W, Zhou H, Dai L and Wang L 2020 Novel 2D porous carbon nanosheet derived from biomass: ultrahigh porosity and excellent performances toward $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ redox reaction for vanadium redox flow battery *Int. J. Hydrog. Energy* **45** 3959–70
- [89] Schnucklake M, Kaßner L, Mehring M and Roth C 2020 Porous carbon–carbon composite electrodes for vanadium redox flow batteries synthesized by twin polymerization *RSC Adv.* **10** 41926–35
- [90] Schnucklake M, Kuecken S, Fetyan A, Schmidt J, Thomas A and Roth C 2017 Salt-templated porous carbon–carbon composite electrodes for application in vanadium redox flow batteries *J. Mater. Chem. A* **5** 25193–9
- [91] Opar D O, Nankya R, Lee J and Jung H 2020 Assessment of three-dimensional nitrogen-doped mesoporous graphene functionalized carbon felt electrodes for high-performance all vanadium redox flow batteries *Appl. Surf. Sci.* **531** 147391

- [92] Li Q, Bai A, Zhang T, Li S and Sun H 2020 Dopamine-derived nitrogen-doped carboxyl multiwalled carbon nanotube-modified graphite felt with improved electrochemical activity for vanadium redox flow batteries *R. Soc. Open Sci.* **7** 200402
- [93] Ulaganathan M, Jain A, Aravindan V, Jayaraman S, Ling W C, Lim T M, Srinivasan M P, Yan Q and Madhavi S 2015 Bio-mass derived mesoporous carbon as superior electrode in all vanadium redox flow battery with multicouple reactions *J. Power Sources* **274** 846–50
- [94] Park M, Ryu J, Kim Y and Cho J 2014 Corn protein-derived nitrogen-doped carbon materials with oxygen-rich functional groups: a highly efficient electrocatalyst for all-vanadium redox flow batteries *Energy Environ. Sci.* **7** 3727–35
- [95] Huang B, Liu Y, Xia M, Qiu J and Xie Z 2020 Building microsphere–nanosheet structures in N-doped carbon to improve its performance in the oxygen reduction reaction and vanadium redox flow batteries *Sustain. Energy Fuels* **4** 559–70
- [96] He Z, Jiang Y, Wei Y, Zhao C, Jiang F, Li L, Zhou H, Meng W, Wang L and Dai L 2018 N, P co-doped carbon microsphere as superior electrocatalyst for $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox reaction *Electrochim. Acta* **259** 122–30
- [97] Gao Y, Wang H, Ma Q, Wu A, Zhang W, Zhang C, Chen Z, Zeng X-X, Wu X and Wu Y 2019 Carbon sheet-decorated graphite felt electrode with high catalytic activity for vanadium redox flow batteries *Carbon* **148** 9–15
- [98] Ling W, Deng Q, Ma Q, Wang H R, Zhou C J, Xu J K, Yin Y X, Wu X W, Zeng X X and Guo Y G 2018 Hierarchical carbon micro/nanonetwork with superior electrocatalysis for high-rate and durable vanadium redox flow batteries *Adv. Sci.* **5** 1801281
- [99] Aravindan V, Sundaramurthy J, Kumar P S, Lee Y-S, Ramakrishna S and Madhavi S 2015 Electrospun nanofibers: a prospective electro-active material for constructing high performance Li-ion batteries *Chem. Commun.* **51** 2225–34
- [100] Maleki M, Natalello A, Pugliese R and Gelain F 2017 Fabrication of nanofibrous electrospun scaffolds from a heterogeneous library of co- and self-assembling peptides *Acta Biomater.* **51** 268–78
- [101] Peng S and Ilango P R 2020 Electrospinning technology *Electrospinning of Nanofibers for Battery Applications* (Berlin: Springer) pp 1–16
- [102] Zhang B, Kang F, Tarascon J-M and Kim J-K 2016 Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage *Prog. Mater. Sci.* **76** 319–80
- [103] Wang J, Xu H, Huo Y, Wang Y and Dong M 2020 Progress of electro spray and electrospinning in energy applications *Nanotechnology* **31** 132001
- [104] Liu Q, Zhu J, Zhang L and Qiu Y 2018 Recent advances in energy materials by electrospinning *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81** 1825–58
- [105] Cheng D, Li Y, Zhang J, Tian M, Wang B, He Z, Dai L and Wang L 2020 Recent advances in electrospun carbon fiber electrode for vanadium redox flow battery: properties, structures, and perspectives *Carbon* **170** 527–42
- [106] Fetyan A, Derr I, Kayarkatte M K, Langner J, Bernsmeier D, Kraehnert R and Roth C 2015 Electrospun carbon nanofibers as alternative electrode materials for vanadium redox flow batteries *ChemElectroChem* **2** 2055–60
- [107] Wei G, Liu J, Zhao H and Yan C 2013 Electrospun carbon nanofibres as electrode materials toward $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple for vanadium flow battery *J. Power Sources* **241** 709–17
- [108] Wei G, Gao Z, Wei Z, Fan X, Liu J and Yan C 2015 Coupling effect between the structure and surface characteristics of electrospun carbon nanofibres on the electrochemical activity towards the $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ redox couple *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 20368–75
- [109] Kok M D, Jervis R, Shearing P R and Gostick J T J E T 2017 Fluid transport properties from 3D tomographic images of electrospun carbon electrodes for flow batteries *ECS Trans.* **77** 129
- [110] Fetyan A, Schneider J, Schnucklake M, El-Nagar G A, Banerjee R, Bevilacqua N, Zeis R and Roth C 2019 Comparison of electrospun carbon–carbon composite and commercial felt for their activity and electrolyte utilization in vanadium redox flow batteries *ChemElectroChem* **6** 130–5
- [111] Maleki M, El-Nagar G A, Bernsmeier D, Schneider J and Roth C 2020 Fabrication of an efficient vanadium redox flow battery electrode using a free-standing carbon-loaded electrospun nanofibrous composite *Sci. Rep.* **10** 1–14
- [112] Maleki M, Tichter T, El-Nagar G A, Lauer mann I and Roth C 2021 Hybrid electrospun nanofibers as electrocatalyst for vanadium redox flow batteries: theory and experiment *ChemElectroChem* **8** 218–26
- [113] Jing M, Zhang X, Fan X, Zhao L, Liu J and Yan C 2016 CeO_2 embedded electrospun carbon nanofibers as the advanced electrode with high effective surface area for vanadium flow battery *Electrochim. Acta* **215** 57–65
- [114] Busacca C, di Blasi O, Briguglio N, Ferraro M, Antonucci V and di Blasi A 2017 Electrochemical performance investigation of electrospun urchin-like V_2O_3 -CNF composite nanostructure for vanadium redox flow battery *J. Electrochim. Acta* **230** 174–80
- [115] He Z, Li M, Li Y, Zhu J, Jiang Y, Meng W, Zhou H, Wang L and Dai L 2018 Flexible electrospun carbon nanofiber embedded with TiO_2 as excellent negative electrode for vanadium redox flow battery *Electrochim. Acta* **281** 601–10
- [116] Sun J, Jiang H, Wu M, Fan X, Chao C and Zhao T 2020 A novel electrode formed with electrospun nano- and micro-scale carbon fibers for aqueous redox flow batteries *J. Power Sources* **470** 228441
- [117] Sun J, Jiang H, Wu M, Fan X, Chao C Y H and Zhao T 2020 Aligned hierarchical electrodes for high-performance aqueous redox flow battery *Appl. Energy* **271** 115235
- [118] Wu Q, Lv Y, Lin L, Zhang X, Liu Y and Zhou X 2019 An improved thin-film electrode for vanadium redox flow batteries enabled by a dual layered structure *J. Power Sources* **410** 152–61
- [119] He Z, Li M, Li Y, Li C, Yi Z, Zhu J, Dai L, Meng W, Zhou H and Wang L 2019 ZrO_2 nanoparticle embedded carbon nanofibers by electrospinning technique as advanced negative electrode materials for vanadium redox flow battery *Electrochim. Acta* **309** 166–76
- [120] di Blasi A, Busacca C, di Blasia O, Briguglio N, Squadrito G and Antonucci V 2017 Synthesis of flexible electrodes based on electrospun carbon nanofibers with Mn_3O_4 nanoparticles for vanadium redox flow battery application *Appl. Energy* **190** 165–71
- [121] Wei G, Su W, Wei Z, Jing M, Fan X, Liu J and Yan C 2016 Effect of the graphitization degree for electrospun carbon nanofibers on their electrochemical activity towards $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ redox couple *Electrochim. Acta* **199** 147–53
- [122] Wei G, Fan X, Liu J and Yan C 2014 Investigation of the electrospun carbon web as the catalyst layer for vanadium redox flow battery *J. Power Sources* **270** 634–45
- [123] Tichter T, Schneider J, Andrae D, Gebhard M and Roth C 2020 Universal algorithm for simulating and evaluating cyclic voltammetry at macroporous electrodes by considering random arrays of microelectrodes *ChemPhysChem* **21** 428–41

7 Literaturverzeichnis

1. Wissenschaftliche Dienste des deutschen Bundestages, *Erdölverbrauch in Deutschland*, Dokumentation WD 5 - 3000 - 033/19, 2019, <https://www.bundestag.de/resource/blob/644154/889aae5fb78d87042e942a3774f4df1d/WD-5-033-19-pdf-data.pdf> (abgerufen am: 19.01.2021).
2. Umweltbundesamt, *CO₂-Emissionsfaktoren für fossile Brennstoffe*, climate change 27/2016, 2016, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/co2-emissionsfaktoren_fur_fossile_brennstoffe_korrektur.pdf (abgerufen am: 29.03.2021).
3. S. Solomon, G.-K. Plattner, R. Knutti, P. Friedlingstein, Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions, **2009**, 106, 1704-1709.
4. Bundesministerium für Wirtschaft und Energie - Umweltbundesamt, *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland*, 2020, https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2019.pdf;jsessionid=2E63AB2A0E07F39B1744AA67AA3A2870?_blob=publicationFile&v=26 (abgerufen am: 19.03.2021).
5. Umweltbundesamt Fachbereich V 1.5, *Erneuerbare Energien in Deutschland - Daten zur Entwicklung im Jahr 2020*, 2020, (abgerufen am: 15.06.2021).
6. Deutsche Bundesregierung, *Energiekonzept für eine umweltschonende, zuverlässige und bezahlbare Energieversorgung*, 2010, <https://archiv.bundesregierung.de/resource/blob/656922/779770/794fd0c40425acd7f46afacbe62600f6/energiekonzept-final-data.pdf?download=1> (abgerufen am: 19.03.2021).
7. B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices, **2011**, 334, 928-935.
8. A. Barré *et al.*, A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications, *Journal of Power Sources*, **2013**, 241, 680-689.
9. B. Diouf, R. Pode, Potential of lithium-ion batteries in renewable energy, *Renewable Energy*, **2015**, 76, 375-380.
10. D.P. Opra, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, Recent efforts in design of TiO₂(B) anodes for high-rate lithium-ion batteries: A review, *Journal of Power Sources*, **2019**, 442, 227225.
11. S. Najib, E. Erdem, Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review, *Nanoscale Advances*, **2019**, 1, 2817-2827.
12. Poonam, K. Sharma, A. Arora, S.K. Tripathi, Review of supercapacitors: Materials and devices, *Journal of Energy Storage*, **2019**, 21, 801-825.
13. A. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F.P. Brito, Vanadium redox flow batteries: a technology review, *International Journal of Energy Research*, **2015**, 39, 889-918.
14. A.Z. Weber *et al.*, Redox flow batteries: a review, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2011**, 41, 1137-1164.
15. Z. Yang *et al.*, Electrochemical Energy Storage for Green Grid, *Chemical Reviews*, **2011**, 111, 3577-3613.

16. W. Kangro, (1949), DE Patent 914264, Deutschland: Verfahren zur Speicherung von elektrischer Energie.
17. N.H. Hagedorn, "NASA Redox Storage System Development Project," *NASA-TM-83677* (NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH, United States, 1984).
18. "Redox flow cell development and demonstration project," *NASA-TM-73873* (NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH, United States, 1977).
19. M. Skyllas-Kazacos, New All-Vanadium Redox Flow Cell, *Journal of The Electrochemical Society*, **1986**, 133, 1057.
20. M. Kazacos, M. Cheng, M. Skyllas-Kazacos, Vanadium redox cell electrolyte optimization studies, *Journal of Applied Electrochemistry*, **1990**, 20, 463-467.
21. L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, J. Noack, A review of electrolyte additives and impurities in vanadium redox flow batteries, *Journal of Energy Chemistry*, **2018**, 27, 1269-1291.
22. Y. Shi *et al.*, Recent development of membrane for vanadium redox flow battery applications: A review, *Applied Energy*, **2019**, 238, 202-224.
23. J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, The Chemistry of Redox-Flow Batteries, *Angewandte Chemie, International Edition*, **2015**, 54, 9776-9809.
24. X. Li, H. Zhang, Z. Mai, H. Zhang, I. Vankelecom, Ion exchange membranes for vanadium redox flow battery (VRB) applications, *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 1147-1160.
25. B. Schwenzer *et al.*, Membrane Development for Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1388-1406.
26. L. Wei, T.S. Zhao, Q. Xu, X.L. Zhou, Z.H. Zhang, In-situ investigation of hydrogen evolution behavior in vanadium redox flow batteries, *Applied Energy*, **2017**, 190, 1112-1118.
27. H. Liu, Q. Xu, C. Yan, On-line mass spectrometry study of electrochemical corrosion of the graphite electrode for vanadium redox flow battery, *Electrochemistry Communications*, **2013**, 28, 58-62.
28. L. Eifert, Z. Jusys, R. Banerjee, R.J. Behm, R. Zeis, Differential Electrochemical Mass Spectrometry of Carbon Felt Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries, *ACS Applied Energy Materials*, **2018**, 1, 6714-6718.
29. L. Eifert, Z. Jusys, R.J. Behm, R. Zeis, Side reactions and stability of pre-treated carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries: A DEMS study, *Carbon*, **2020**, 158, 580-587.
30. H.-S. Choo *et al.*, Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution, *Journal of Power Sources*, **2008**, 185, 740-746.
31. J.-G. Oh, W.H. Lee, H. Kim, The inhibition of electrochemical carbon corrosion in polymer electrolyte membrane fuel cells using iridium nanodendrites, *International journal of hydrogen energy*, **2012**, 37, 2455-2461.
32. W. Wang *et al.*, A new redox flow battery using Fe/V redox couples in chloride supporting electrolyte, *Energy & Environmental Science*, **2011**, 4, 4068-4073.
33. D. le Plat, R. Henkel, T. Hickmann, R. Tuckermann, Eisen-Chrom-Redox-Flow-Batterie für Schülerversuche, *CHEMKON*, **2018**, 25, 269-277.
34. A. Fetyan *et al.*, Electrospun Carbon Nanofibers as Alternative Electrode Materials for Vanadium Redox Flow Batteries, *ChemElectroChem*, **2015**, 2, 2055-2060.
35. S. Zhang *et al.*, Recent Progress in Polysulfide Redox-Flow Batteries, *Batteries & Supercaps*, **2019**, 2, 627-637.
36. S.S. Hosseiny, M. Saakes, M. Wessling, A polyelectrolyte membrane-based vanadium/air redox flow battery, *Electrochemistry Communications*, **2011**, 13, 751-754.

37. A. Khor *et al.*, Review of zinc-based hybrid flow batteries: From fundamentals to applications, *Materials Today Energy*, **2018**, 8, 80-108.
38. M.H. Chakrabarti, E.P.L. Roberts, C. Bae, M. Saleem, Ruthenium based redox flow battery for solar energy storage, *Energy Conversion and Management*, **2011**, 52, 2501-2508.
39. J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M.D. Hager, U.S. Schubert, Redox-Flow-Batterien: von metallbasierten zu organischen Aktivmaterialien, *Angewandte Chemie*, **2017**, 129, 702-729.
40. G. Nagarjuna *et al.*, Impact of Redox-Active Polymer Molecular Weight on the Electrochemical Properties and Transport Across Porous Separators in Nonaqueous Solvents, *Journal of the American Chemical Society*, **2014**, 136, 16309-16316.
41. J. Winsberg *et al.*, Poly(TEMPO)/Zinc Hybrid-Flow Battery: A Novel, "Green," High Voltage, and Safe Energy Storage System, *Advanced Materials*, **2016**, 28, 2238-2243.
42. T. Janoschka *et al.*, An aqueous, polymer-based redox-flow battery using non-corrosive, safe, and low-cost materials, *Nature*, **2015**, 527, 78-81.
43. D.G. Kwabi, Y. Ji, M.J. Aziz, Electrolyte Lifetime in Aqueous Organic Redox Flow Batteries: A Critical Review, *Chemical Reviews*, **2020**,
44. A.F. Hollemann, (1985). *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (91.-100. Auflage). Berlin: Walter de Gruyter & Co., S. 700 ff.
45. E. Riedel, C. Janiak, (2008). *Anorganische Chemie: De Gruyter*, S. 510 ff.
46. Y. Pan *et al.*, Advances in photocatalysis based on fullerene C60 and its derivatives: Properties, mechanism, synthesis, and applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2020**, 265, 118579.
47. F. Wudl, Fullerene materials, *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, 12, 1959-1963.
48. B.C. Thompson, J.M.J. Fréchet, Polymer–Fullerene Composite Solar Cells, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 58-77.
49. B. McEnaney. (1999). Chapter 1 - Structure and Bonding in Carbon Materials. In: Burchell, T. D. (Hrsg.), *Carbon Materials for Advanced Technologies* (S. 1-33). Oxford: Elsevier Science Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-008042683-9/50003-0>
50. N. Saito *et al.*, Application of carbon fibers to biomaterials: A new era of nano-level control of carbon fibers after 30-years of development, *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40, 3824-3834.
51. S. Chand, Review Carbon fibers for composites, *Journal of Materials Science*, **2000**, 35, 1303-1313.
52. S.K. Nataraj, K.S. Yang, T.M. Aminabhavi, Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review, *Progress in Polymer Science*, **2012**, 37, 487-513.
53. T.X. Huong Le, M. Bechelany, M. Cretin, Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review, *Carbon*, **2017**, 122, 564-591.
54. M. Zhou, M. Chi, J. Luo, H. He, T. Jin, An overview of electrode materials in microbial fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2011**, 196, 4427-4435.
55. T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **2007**, 174, 449-456.
56. A. Borenstein *et al.*, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *Journal of Materials Chemistry A*, **2017**, 5, 12653-12672.
57. L.F. Castañeda, F.C. Walsh, J.L. Nava, C. Ponce de León, Graphite felt as a versatile electrode material: Properties, reaction environment, performance and applications, *Electrochimica Acta*, **2017**, 258, 1115-1139.
58. M.H. Chakrabarti *et al.*, Application of carbon materials in redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, **2014**, 253, 150-166.

59. O. Nibel *et al.*, Performance of Different Carbon Electrode Materials: Insights into Stability and Degradation under Real Vanadium Redox Flow Battery Operating Conditions, *Journal of The Electrochemical Society*, **2017**, 164, A1608-A1615.
60. L. Eifert, R. Banerjee, Z. Jusys, R. Zeis, Characterization of Carbon Felt Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries: Impact of Treatment Methods, *Journal of The Electrochemical Society*, **2018**, 165, A2577-A2586.
61. J. Melke *et al.*, Carbon materials for the positive electrode in all-vanadium redox flow batteries, *Carbon*, **2014**, 78, 220-230.
62. M.-A. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang, The importance of wetting in carbon paper electrodes for vanadium redox reactions, *Carbon*, **2016**, 101, 390-398.
63. S. Jeong, S. An, J. Jeong, J. Lee, Y. Kwon, Effect of mesocellular carbon foam electrode material on performance of vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, **2015**, 278, 245-254.
64. H.T.T. Pham, C. Jo, J. Lee, Y. Kwon, MoO₂ nanocrystals interconnected on mesocellular carbon foam as a powerful catalyst for vanadium redox flow battery, *RSC advances*, **2016**, 6, 17574-17582.
65. Z. González *et al.*, Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries, *Carbon*, **2012**, 50, 828-834.
66. R. Banerjee, N. Bevilacqua, L. Eifert, R. Zeis, Characterization of carbon felt electrodes for vanadium redox flow batteries – A pore network modeling approach, *Journal of Energy Storage*, **2019**, 21, 163-171.
67. M. Park, Y.-j. Jung, J. Kim, H.i. Lee, J. Cho, Synergistic Effect of Carbon Nanofiber/Nanotube Composite Catalyst on Carbon Felt Electrode for High-Performance All-Vanadium Redox Flow Battery, *Nano Letters*, **2013**, 13, 4833-4839.
68. K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, S. Tasnim, Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review, *Journal of Energy Storage*, **2019**, 25, 100844.
69. S. Zhong, C. Padeste, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes, *Journal of Power Sources*, **1993**, 45, 29-41.
70. Z. González *et al.*, Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, **2017**, 338, 155-162.
71. P.M. Nia *et al.*, Electrodeposited reduced graphene oxide as a highly efficient and low-cost electrocatalyst for vanadium redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, **2019**, 297, 31-39.
72. D.J. Suárez *et al.*, Graphite Felt Modified with Bismuth Nanoparticles as Negative Electrode in a Vanadium Redox Flow Battery, *ChemSusChem*, **2014**, 7, 914-918.
73. X. Yang *et al.*, The catalytic effect of bismuth for VO₂⁺/VO₂⁺ and V₃⁺/V₂⁺ redox couples in vanadium flow batteries, *Journal of Energy Chemistry*, **2017**, 26, 1-7.
74. H.R. Jiang, Y.K. Zeng, M.C. Wu, W. Shyy, T.S. Zhao, A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries, *Applied Energy*, **2019**, 240, 226-235.
75. C. Yang *et al.*, Titanium nitride as an electrocatalyst for V (II)/V (III) redox couples in all-vanadium redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, **2015**, 182, 834-840.
76. L. Wei, T. Zhao, L. Zeng, X. Zhou, Y. Zeng, Titanium carbide nanoparticle-decorated electrode enables significant enhancement in performance of all-vanadium redox flow batteries, *Energy Technology*, **2016**, 4, 990-996.
77. A. Fetyan *et al.*, A neodymium oxide nanoparticle-doped carbon felt as promising electrode for vanadium redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, **2018**, 268, 59-65.

78. X. Wu *et al.*, PbO₂-modified graphite felt as the positive electrode for an all-vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, **2014**, 250, 274-278.
79. B. Li *et al.*, Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery, *Nano Letters*, **2013**, 13, 1330-1335.
80. J. Schneider *et al.*, Degradation Phenomena of Bismuth-Modified Felt Electrodes in VRFB Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Batteries*, **2019**, 5, 16.
81. Q. Wang, Z.G. Qu, Z.Y. Jiang, W.W. Yang, Experimental study on the performance of a vanadium redox flow battery with non-uniformly compressed carbon felt electrode, *Applied Energy*, **2018**, 213, 293-305.
82. N. Bevilacqua *et al.*, Visualization of electrolyte flow in vanadium redox flow batteries using synchrotron X-ray radiography and tomography – Impact of electrolyte species and electrode compression, *Journal of Power Sources*, **2019**, 439, 227071.
83. S. Kumar, S. Jayanti, Effect of flow field on the performance of an all-vanadium redox flow battery, *Journal of Power Sources*, **2016**, 307, 782-787.
84. D.S. Aaron *et al.*, Dramatic performance gains in vanadium redox flow batteries through modified cell architecture, *Journal of Power Sources*, **2012**, 206, 450-453.
85. A.M. Pezeshki, R.L. Sacchi, F.M. Delnick, D.S. Aaron, M.M. Mench, Elucidating effects of cell architecture, electrode material, and solution composition on overpotentials in redox flow batteries, *Electrochimica Acta*, **2017**, 229, 261-270.
86. L.D. Brown *et al.*, The effect of felt compression on the performance and pressure drop of all-vanadium redox flow batteries, *Journal of Energy Storage*, **2016**, 8, 91-98.
87. B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments, *Electrochimica Acta*, **1992**, 37, 2459-2465.
88. A. Di Blasi *et al.*, Investigation of several graphite-based electrodes for vanadium redox flow cell, *Journal of Power Sources*, **2013**, 227, 15-23.
89. D. Dixon *et al.*, Tuning the performance of vanadium redox flow batteries by modifying the structural defects of the carbon felt electrode, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **2019**, 10, 1698-1706.
90. D. Dixon *et al.*, Effect of oxygen plasma treatment on the electrochemical performance of the rayon and polyacrylonitrile based carbon felt for the vanadium redox flow battery application, *Journal of Power Sources*, **2016**, 332, 240-248.
91. K.J. Kim, Y.-J. Kim, J.-H. Kim, M.-S. Park, The effects of surface modification on carbon felt electrodes for use in vanadium redox flow batteries, *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, 131, 547-553.
92. L. Dai *et al.*, Improving the electrocatalytic performance of carbon nanotubes for VO₂⁺/VO₂⁺ redox reaction by KOH activation, *Applied Surface Science*, **2017**, 401, 106-113.
93. B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment, *Electrochimica Acta*, **1992**, 37, 1253-1260.
94. M. Ulaganathan *et al.*, Recent Advancements in All-Vanadium Redox Flow Batteries, *Advanced Materials Interfaces*, **2016**, 3, 1500309.
95. O. Türk, (2014). *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe* (1. Auflage). Springer Vieweg, S. 174 ff.
96. F. Reinthaler. (1926). Das Viskoseverfahren, In *Die Kunstseide und andere seidenglänzende Fasern*, (S. 35-67). Berlin, Heidelberg: Springer, Berlin, Heidelberg.
97. H. Pill, R. Bauer. (2012). Nassverfahren. In: H. Fuchs, W. A. (Hrsg.), *Vliesstoffe* (S. 229-253). <https://doi.org/10.1002/9783527645862.ch5>

98. E. Fitzer, D.J. Müller, Zur Bildung von gewinkelten Leiterpolymeren in Polyacrylnitril-Fasern, *Die Makromolekulare Chemie*, **1971**, 144, 117-133.
99. W. Watt, Nitrogen Evolution during the Pyrolysis of Polyacrylonitrile, *Nature Physical Science*, **1972**, 236, 10-11.
100. B.J. Wicks, R.A. Coyle, Microstructural inhomogeneity in carbon fibres, *Journal of Materials Science*, **1976**, 11, 376-383.
101. A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, R. Cabezas-Rodríguez, J. Martínez-Fernández, Effect of catalytic graphitization on the electrochemical behavior of wood derived carbons for use in supercapacitors, *Journal of Power Sources*, **2015**, 278, 18-26.
102. S. Inagaki, Y. Yokoo, T. Miki, Y. Kubota, Improvement of electric double-layer capacitance of ordered mesoporous carbon CMK-3 by partial graphitization using metal oxide catalysts, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, 179, 136-143.
103. F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada, Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals, *Langmuir*, **2000**, 16, 4367-4373.
104. A. Gutiérrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, Characterization of porous graphitic monoliths from pyrolyzed wood, *Journal of Materials Science*, **2014**, 49, 7688-7696.
105. M.T. Johnson, K.T. Faber, Catalytic graphitization of three-dimensional wood-derived porous scaffolds, *Journal of Materials Research*, **2011**, 26, 18-25.
106. Y. Liu *et al.*, Highly porous graphitic materials prepared by catalytic graphitization, *Carbon*, **2013**, 64, 132-140.
107. H.-h. Zhou *et al.*, Catalytic graphitization of PAN-based carbon fibers with electrodeposited Ni-Fe alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **2011**, 21, 581-587.
108. H. Rastegar, M. Bavand-vandchali, A. Nemati, F. Golestani-Fard, Catalytic graphitization behavior of phenolic resins by addition of in situ formed nano-Fe particles, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2018**, 101, 50-61.
109. E. Thompson, A.E. Danks, L. Bourgeois, Z. Schnepp, Iron-catalyzed graphitization of biomass, *Green Chemistry*, **2015**, 17, 551-556.
110. Y. Shao *et al.*, Nitrogen-doped mesoporous carbon for energy storage in vanadium redox flow batteries, *Journal of Power Sources*, **2010**, 195, 4375-4379.
111. L.-F. Chen *et al.*, Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanofibers as an Efficient Electrode Material for Supercapacitors, *ACS Nano*, **2012**, 6, 7092-7102.
112. Y. Sun, J. Wu, J. Tian, C. Jin, R. Yang, Sulfur-doped carbon spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, **2015**, 178, 806-812.
113. D.-S. Yang *et al.*, Electrocatalytic activity of nitrogen-doped CNT graphite felt hybrid for all-vanadium redox flow batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*, **2018**, 43, 1516-1522.
114. K. Müller *et al.*, Spectroscopic characterization of Cobalt-Phthalocyanine electrocatalysts for fuel cell applications, *Solid State Ionics*, **2012**, 216, 78-82.
115. N. Martz, C. Roth, H. Fueß, Characterization of different Pt/Metal/Complex catalysts as anode catalysts for the PEM fuel cell, *Journal of applied electrochemistry*, **2005**, 35, 85-90.
116. G. Bhowmick *et al.*, Multi-walled carbon nanotube and carbide-derived carbon supported metal phthalocyanines as cathode catalysts for microbial fuel cell applications, *Sustainable Energy & Fuels*, **2019**, 3, 3525-3537.

117. S. Wang, X. Zhao, T. Cochell, A. Manthiram, Nitrogen-doped carbon nanotube/graphite felts as advanced electrode materials for vanadium redox flow batteries, *The journal of physical chemistry letters*, **2012**, 3, 2164-2167.
118. L. Shi, S. Liu, Z. He, J. Shen, Nitrogen-Doped Graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery, *Electrochimica Acta*, **2014**, 138, 93-100.
119. J. Jin *et al.*, Identifying the Active Site in Nitrogen-Doped Graphene for the VO₂⁺/VO₂⁺ Redox Reaction, *ACS Nano*, **2013**, 7, 4764-4773.
120. W. Ling *et al.*, Phosphorus and oxygen co-doped composite electrode with hierarchical electronic and ionic mixed conducting networks for vanadium redox flow batteries, *Chemical Communications*, **2019**, 55, 11515-11518.
121. J. Rouquerol *et al.*, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **1994**, 66, 1739.
122. A. Thomas, F. Goettmann, M. Antonietti, Hard Templates for Soft Materials: Creating Nanostructured Organic Materials, *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 738-755.
123. C. Liang, Z. Li, S. Dai, Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification, *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, 47, 3696-3717.
124. J.P. Paraknowitsch, A. Thomas, M. Antonietti, A detailed view on the polycondensation of ionic liquid monomers towards nitrogen doped carbon materials, *Journal of Materials Chemistry*, **2010**, 20, 6746-6758.
125. T.J. Wooster, K.M. Johanson, K.J. Fraser, D.R. MacFarlane, J.L. Scott, Thermal degradation of cyano containing ionic liquids, *Green Chemistry*, **2006**, 8, 691-696.
126. D.A. Chiappetta, A. Sosnik, Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) block copolymer micelles as drug delivery agents: improved hydrosolubility, stability and bioavailability of drugs, *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics : official journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V.*, **2007**, 66, 303-317.
127. J.W. Kwon *et al.*, Biocompatibility of poloxamer hydrogel as an injectable intraocular lens: A pilot study, *Journal of Cataract & Refractive Surgery*, **2005**, 31, 607-613.
128. C. Matei Ghimbeu, L. Vidal, L. Delmotte, J.-M. Le Meins, C. Vix-Guterl, Catalyst-free soft-template synthesis of ordered mesoporous carbon tailored using phloroglucinol/glyoxylic acid environmentally friendly precursors, *Green Chemistry*, **2014**, 16, 3079-3088.
129. A. Martínez de Yuso *et al.*, Synthesis of sulfur-doped porous carbons by soft and hard templating processes for CO₂ and H₂ adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, 243, 135-146.
130. C. Liang, K. Hong, G.A. Guiochon, J.W. Mays, S. Dai, Synthesis of a Large-Scale Highly Ordered Porous Carbon Film by Self-Assembly of Block Copolymers, *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, 43, 5785-5789.
131. C. Liang, S. Dai, Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via Enhanced Hydrogen-Bonding Interaction, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 5316-5317.
132. Y. Meng *et al.*, Ordered Mesoporous Polymers and Homologous Carbon Frameworks: Amphiphilic Surfactant Templating and Direct Transformation, *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 7053-7059.
133. Y. Deng, J. Wei, Z. Sun, D. Zhao, Large-pore ordered mesoporous materials templated from non-Pluronic amphiphilic block copolymers, *Chemical Society Reviews*, **2013**, 42, 4054-4070.
134. S. Spange, S. Grund, Nanostructured Organic-Inorganic Composite Materials by Twin Polymerization of Hybrid Monomers, *Advanced Materials*, **2009**, 21, 2111-2116.

135. T. Ebert *et al.*, Carbon/carbon nanocomposites fabricated by base catalyzed twin polymerization of a Si-spiro compound on graphite sheets, *Chemical Communications*, **2012**, 48, 9867-9869.
136. R. Liu *et al.*, Triconstituent Co-assembly to Ordered Mesostructured Polymer-Silica and Carbon-Silica Nanocomposites and Large-Pore Mesoporous Carbons with High Surface Areas, *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128, 11652-11662.
137. S. Spange *et al.*, Nanocomposites with Structure Domains of 0.5 to 3 nm by Polymerization of Silicon Spiro Compounds, *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 8254-8258.
138. S. Choudhury *et al.*, Hierarchical Porous Carbon Cathode for Lithium-Sulfur Batteries Using Carbon Derived from Hybrid Materials Synthesized by Twin Polymerization, *Particle & Particle Systems Characterization*, **2018**, 35, 1800364.
139. F. Böttger-Hiller *et al.*, Twin Polymerization at Spherical Hard Templates: An Approach to Size-Adjustable Carbon Hollow Spheres with Micro- or Mesoporous Shells, *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, 52, 6088-6091.
140. H.P. Latscha, Klein, H. , (1995). *Analytische Chemie, Chemie - Basiswissen III* (3. Auflage). Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, S. 255 ff.
141. T. Tichter, J. Schneider, D. Andrae, M. Gebhard, C. Roth, Universal algorithm for simulating and evaluating cyclic voltammetry at macroporous electrodes by considering random arrays of microelectrodes, *ChemPhysChem*, **2020**, 21, 428-441.
142. B. Hirschorn *et al.*, Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta*, **2010**, 55, 6218-6227.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist aus Datenschutzgründen in der über das Internet abrufbaren Version nicht enthalten.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verfasst zu haben. Sowohl inhaltlich als auch wörtlich entnommene Inhalte wurden als solche kenntlich gemacht.

Zusätzlich versichere ich, dass diese Dissertation nur in Zusammenhang mit diesem Promotionsverfahren steht und diese Arbeit in keiner anderen Form vorher veröffentlicht wurde.

Datum: _____

Unterschrift: _____

Maïke Schnucklake, Strukturierung und Modifizierung kohlenstoffbasierter Elektroden für die Anwendung in Redox-Flow-Batterien, Juni 2021.