Abschlussbericht der Universität Bayreuth

Projekt: FLOW3DKAT

Autoren: **Ming Cheng, M.Sc.,**
Dr.-Ing. Daniel Leykam,
Prof. Dr.-Ing. Christina Roth

Vorhabenbezeichnung	Förderkennzeichen
Katalysierte 3D-strukturierte Kohlenstoffelektroden für Vanadium-Redox-Flow Batterien (FLOW3DKAT)	03EK3053A
Laufzeit des Vorhabens	
01.10.2018 – 30.06.2022 (inkl. 9-monatige kostenneutrale Verlängerung)	
Berichtszeitraum	
Gesamte Projektlaufzeit	

GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium für Bildung und Forschung

Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Bayreuth, den 15.12.2022

1. Aufgaben und Teilziele der UBT im Verbund

1.1. Aufgabenstellung

Ziele im Verbund

Aufgrund der verstärkten Einbindung erneuerbarer Energien wie Photovoltaik und Windkraft in die deutsche Energieversorgung besteht durch deren diskontinuierliche Verfügbarkeit ein großer Bedarf an neuartigen stationären Speichersystemen. Durch die unabhängige Skalierbarkeit von Wandler- und Speichereinheit eignen sich Redox-Flow-Batterien (RFB) besonders gut für stationäre Anwendungen, insbesondere zur mittelfristigen Speicherung von elektrischer Energie. Bereits kommerziell etabliert ist die Vanadium-Redox-Flow-Batterie (VRFB), die ausschließlich Vanadiumspezies zur Speicherung einsetzt und damit eine Fremdkontamination durch die Membran (sog. Crossover) vermeidet.

Im geplanten Verbundvorhaben dreier universitärer und eines assoziierten industriellen Partners sollten neuartige und langlebige Elektroden für RFB entwickelt, spezifisch für die Anoden- bzw. Kathodenseite modifiziert und sowohl für den Einsatz im Flow-by-, als auch für den Flow-through-Betrieb etabliert werden. Da die $V^{2+/3+}$-Reaktion kinetisch stark gehemmt ist, sollten insbesondere Katalysatoren entwickelt werden, welche die V^{3+}-Reduktion beschleunigen und gleichzeitig die unerwünschte Wasserstoffentwicklung (HER) unterdrücken. Kathodenseitig sollten weiterhin Kohlenstoffelektroden zum Einsatz kommen, deren Oberfläche durch das gezielte Einbringen hochoberflächiger katalytisch aktiver Kohlenstoffe signifikant vergrößert wurde. Eine Nachbehandlung der 3D-strukturierten Kohlenstoffelektroden, um funktionelle Sauerstoffgruppen für bessere Benetzbarkeit und als katalytisch aktive Zentren zu erzeugen, sollte ebenfalls detailliert untersucht werden.

Teilziele der UBT

Die wissenschaftlichen Arbeitsziele der UBT im Projekt konzentrierten sich auf das Verständnis der Katalyse der negativen Teilreaktion bei gleichzeitiger Unterdrückung der unerwünschten Wasserstoffevolution durch unterschiedliche Elemente, wie Blei, Quecksilber und Bismuth. Aufgrund von Bedenken hinsichtlich Kritikalität und Toxizität wurde in unseren Untersuchungen ausschließlich Bismuth (Bi) verwendet. Dieses wurde mittels verschiedener Syntheserouten kontrolliert und mit unterschiedlich hohen Beladungen flächig bzw. nanopartikulär auf der Oberfläche und im Bulk kommerzieller Kohlenstoffvliese ausschließlich für den Flow-Through Betrieb abgeschieden. Der Erfolg dieser Strategie wurde physikoche-

misch mittels Röntgenbeugung (XRD) und Elektronenmikroskopie (REM) und elektrochemisch in 3-Elektroden-Modelluntersuchungen sowie in industrienahen Batterietests nachgewiesen.

1.2. Voraussetzungen des Vorhabens

Die vier Antragsteller sind komplementär aufgestellt und nutzten ihre Expertise in Materialforschung und angewandter Elektrochemie (UBT), Materialcharakterisierung und Batterietechnik (KIT), Grundlagenelektrochemie und Kohlenstoffchemie (HAL) sowie Faser- und Vliestechnik (FPM) sehr erfolgreich, um neue Elektrodenmaterialien maßzuschneidern und für die langzeitstabile Anwendung zu etablieren.

Die UBT ist in der Herstellung und Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien und porösen Elektroden für Flowbatterien und Brennstoffzellen ausgewiesen. 22 Veröffentlichungen seit 2017 auf dem Gebiet der präzisen Kinetik-Bestimmung [z. B. T. Tichter, C. Roth, et al., Rotating ring-disc electrode measurements for the quantitative electrokinetic investigation of the V^{3+}-reduction at modified carbon electrodes, J. Electroanal. Chem. 859 (2020) 113843, DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.113843] und der gezielten Strukturierung [z. B. M. Schnucklake, C. Roth et al., 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.] und detaillierten Charakterisierung [z. B. M. Gebhard, C. Roth et al., 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, 1 (2020), DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228695.] von Graphitelektroden belegen diese Expertise.

Wichtig für das Projekt waren hierbei insbesondere die Erfahrungen in der Herstellung von templatierten C-C Kompositelektroden, der Dekoration von Graphitoberflächen mit Bi-Partikeln und der sog. DHBT (=dynamic hydrogen bubble template) Technik zur kontrollierten Abscheidung poröser metallischer Strukturen auf planaren Substraten [z. B. K. Klingan, C. Roth et al., Reactivity determinants in electrodeposited Cu foams for electrochemical CO_2 reduction, ChemSusChem 11 (2018) 3449 -3459, DOI:10.1002/cssc.201801582].

Weiterhin war ein Großteil der benötigten instrumentellen Ausstattung bereits an der UBT vorhanden und musste nicht speziell für das Projekt beschafft werden. Besonders zu erwähnen sind hier die drei baugleichen funktionellen Batterietester, welche sich besonders gut für die Analyse kleinerer Vliesproben aber unter realistischen und industriell relevanten Betriebsbedingungen eignen.

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Die UBT befasste sich mit dem Teilprojekt "Katalytische Modifizierung der Kohlenstoffoberfläche (KAT)". Dabei sollten Katalysatoren für die Anodenseite entwickelt werden, welche einerseits die Kinetik der $V^{2+/3}$-Reaktion verbessern, andererseits die Entwicklung von Wasserstoff in der parasitären Nebenreaktion bei negativen Potentialen unterdrücken. Dabei sollten die verwendeten Elemente, deren Beladung und deren Verteilung optimiert und ein weitergehendes Verständnis der Katalysewirkung entwickelt werden.

Das Vorhaben gliederte sich in die folgenden vier Arbeitspakete:

Diese wurden von Frau Ming Cheng am Lehrstuhl Werkstoffverfahrenstechnik an der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Bayreuth innerhalb der Projektlaufzeit erfolgreich bearbeitet.

AP 2.1: Kinetische Tests zur Katalysatoroptimierung

a) Vergleich aktueller analytischer Verfahren (Friedl, Polarographica)
b) Messung von planaren Bi-Elektroden bei verschiedenen Temperaturen
c) Messung von planaren Bi-Elektroden bei verschiedenen V Konzentrationen

AP 2.2: Dekoration der Vlies- und Papierelektroden mit katalytischem Material

d) Vergleich zwischen Bi im Elektrolyten (homogen), Bi_2O_3-Dekoration und DHBT-Bi
e) Optimierung der DHBT-Bi Abscheidung
f) Einfluss der Nachbehandlung

AP 2.3: Beständigkeitstests bzgl. Vlies und Elektrolyt

g) Messungen unter industrienahen Bedingungen im Batterietester
h) Analytik nach unterschiedlicher Anzahl Lade-/Entladezyklen
i) Post-mortem Analytik Vlies und Elektrolyt

AP 2.4: Elektrochemische und materialwissenschaftliche Charakterisierung

j) Strukturuntersuchungen mittels REM und XRD
k) Elektrochemische Charakterisierung mittels ZV und EIS
l) Struktur-Eigenschafts-Korrelation

1.4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

In jüngster Zeit werden Redox-Flow-Batterien (RFB) aufgrund ihrer Skalierbarkeit, hohen Speicherkapazität, langen Lebensdauer, schnellen Reaktionszeit, hohen Effizienz und der Entkopplung von Energie und Leistung als geeignete Kandidaten für eine zuverlässige und groß angelegte Energiespeicherung angesehen. Unter allen RFB-Typen ist die Technologie der Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFBs) die bisher am meisten etablierte und bereits seit vielen Jahren kommerziell genutzte. Der größte Vorteil von VRFBs besteht darin, dass sie eine Kreuzkontamination vermeiden, indem sie das gleiche Element sowohl im Anolyt als auch im Katholyt verwenden [1][2][3]. Die Kommerzialisierung auf dem Massenmarkt wird jedoch immer noch durch die hohen Investitionskosten und die geringe Leistungsdichte behindert [4][5].

Um die Leistung zu verbessern, spielen die Elektroden als wichtige Komponenten von VRFBs eine bedeutende Rolle, da sie nicht nur den Stofftransport beeinflussen, sondern auch aktive Zentren für die Vanadium-Redoxreaktionen bereitstellen. Die derzeit am häufigsten verwendeten Elektrodenmaterialien in VRFBs mit Durchflussgeometrie ("flow-through") sind dreidimensional strukturierte Graphitfilze (GFs), und zwar aufgrund ihrer großen Oberfläche, chemischen Stabilität und guten elektrischen Leitfähigkeit [5]. Ihre geringe elektrochemische Aktivität und ihre Hydrophobie schränken jedoch die Leistung von unbehandelten GFs ein. Darüber hinaus wird allgemein berichtet, dass die Kinetik der Redoxreaktionen V^{3+} /V^{2+} auf der negativen Seite in VRFBs kinetisch stärker limitiert ist und daher während der Entladung zu einer größeren Zellüberspannung beiträgt als die Reaktionen auf der positiven Seite

[6][7][8]. Aus diesen Gründen wurden verschiedene Vorbehandlungsmethoden für GFs, wie z.B. thermische Behandlung [9], Säurebehandlung [10], KOH-Behandlung [11] oder die Einführung von Elektrokatalysatoren auf Metallbasis, wie Bismut [12][13][14][15][16][17], Neodym [18], Iridium [19] und Titan [20][21][22] untersucht. Vor allem Bismut und Bismutverbindungen wurden als vielversprechende Katalysatoren für die Redoxreaktion V^{3+} /V^{2+} beschrieben. Aus der Literatur der letzten Jahrzehnte geht hervor, dass effektive Synthesemethoden für die homogene Abscheidung von Bi auf kohlenstoffhaltigen Elektrodenmaterialien nur selten untersucht und berichtet wurden. Vor allem wurde selten versucht, den Einfluss der Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen auf die synthetisierte Elektrode in Vanadium-Redox-Flow-Batterien systematisch zu untersuchen.

Daher stehen in diesem Projekt die effektiven Bi-Synthesemethoden, die elektrokatalytische Wirkung von Bi, die Stabilität der Bi-Katalysatoren und die Auswirkungen von Bi mit verschiedenen Nachbehandlungsverfahren auf die Zellleistung im Mittelpunkt.

2. Ergebnisse des Teilprojekts

2.1. AP 2.1 Kinetische Tests zur Katalyseoptimierung

Kinetische Studie an Bi-Modellelektroden

Es wurde eine planare Modellelektrode aus reinem Bismut verwendet, um dessen intrinsische elektrokatalytische Wirkung auf die Redoxreaktionen V^{2+}/V^{3+} zu untersuchen und zu prüfen, ob Bi die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) unterdrücken kann. Die Einflüsse von Bi auf die V^{2+}/V^{3+} Redoxreaktionen bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen wurden detailliert untersucht. Abbildung 1 (a1) und (a2) zeigen die Oberfläche der gut polierten Bi-Metallscheibe und das entsprechende REM-Bild. Es zeigt sich, dass das Bi erst nach einem kontrolliert durchgeführten Oberflächenaktivierungsprozess aktiv wird. Die Oberflächenaktivierung wurde sowohl in 0,16 M V^{3+}/V^{2+} / 2 M H_2SO_4 als auch in 2 M H_2SO_4 Lösung durchgeführt. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Rauigkeit der Elektrode nach der Oberflächenaktivierung deutlich zunimmt. Es wird vermutet, dass insbesondere auch dieser Effekt, der durch die wiederholte Auflösung und Abscheidung von Bi hervorgerufen wird und auch im Betrieb beim stetigen Laden und Entladen erfolgt, zur Steigerung der Aktivität beiträgt.

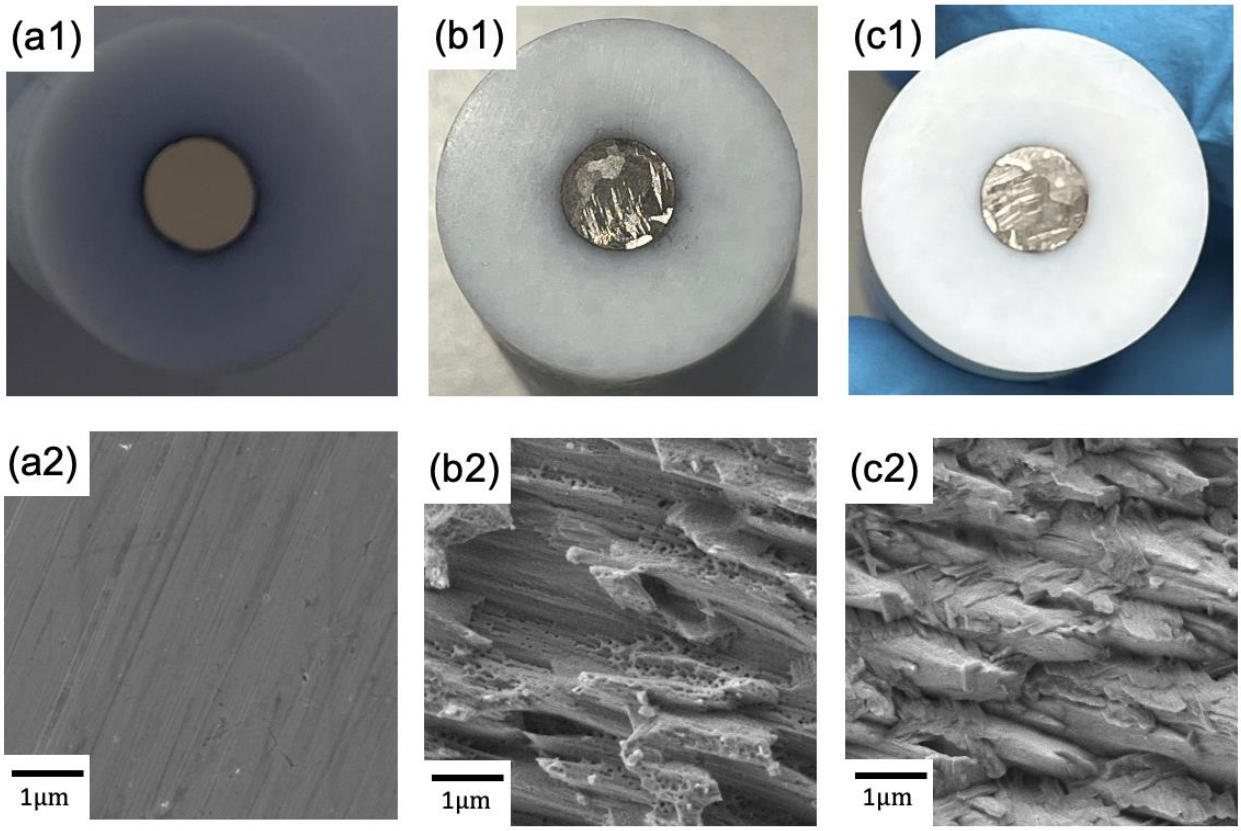

Abbildung 1. (a1) und (a2) Gut poliertes Bi-Metall unter dem Lichtmikroskop und als REM-Aufnahme; (b1) und (b2) Bi-Elektrode nach 10 Zyklen CV in 0,16 M V^{3+}/V^{2+} 2 M H_2SO_4 und REM-Bild der Oberfläche; (c1) und (c2) Bi-Elektrode nach 10 Zyklen CV in 2 M H_2SO_4 und das entsprechende REM-Bild der Bi-Oberfläche.

Abbildung 2 veranschaulicht die CVs von Bi mit und ohne Oberflächenaktivierung. Die Reproduzierbarkeit der CV-Kurven nach der Oberflächenaktivierung sowohl in 0,16 M V^{3+}/V^{2+} / 2 M H_2SO_4 als auch in 2 M H_2SO_4 Lösungen wird signifikant besser. Es ist eine signifikant verringerte Peakseparation nach der Aktivierung in 0,16 M V^{3+}/V^{2+}/2 M H_2SO_4 und 2 M H_2SO_4-Lösungen zu beobachten, welche die katalytische Wirkung der aktivierten Bi-Nanopartikel verdeutlicht und gleichzeitig die Bildung einer Bi-V-Verbindung ausschließt.

Einfluss der Temperatur auf die Redoxreaktionen V^{3+}/V^{2+} an einer Bi-Modellelektrode

Experimente mit einer rotierenden Bi-Scheibenelektrode (RDE) wurden aufgrund des besseren Stofftransports konzipiert, um den Einfluss von Temperatur und Konzentration auf die Redoxreaktionen V^{3+}/V^{2+} zu untersuchen und präzise kinetische Daten zu ermöglichen.

Abbildung 3 (a) und (b) veranschaulichen den Massentransport an einer planaren Oberfläche bzw. einer ebenen, aber rauen Oberfläche. Nach der Oberflächenaktivierung gibt es

zusätzliche Porenräume, so dass einige von ihnen gefüllt werden, während die Elektrode rotiert.

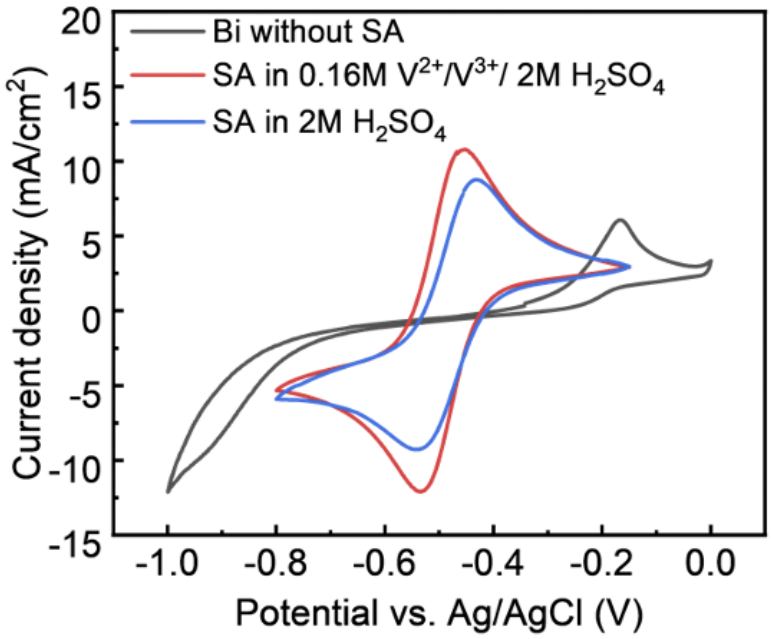

Abbildung 2. CV-Kurven der Bi-Modellelektrode ohne Oberflächenaktivierung (SA) und mit SA entweder in 0,16 M V^{3+}/V^{2+} 2 M H_2SO_4 oder 2 M H_2SO_4.

Herkömmliche potentiodynamische Prüfverfahren, wie die lineare Sweep-Voltammetrie (LSV) im RDE-Aufbau, sind in diesem Fall nicht geeignet, da die raue Oberfläche zu einer zusätzlichen Füllung und Entleerung des Elektrolyten in den Poren und zu einer Doppelschichtaufladung führen würde. Daher wurden Chronoamperometrie (CA)-Experimente bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten durchgeführt.

Der Diffusionskoeffizient wird aus der Koutecký-Levich-Gleichung wie folgt abgeleitet:

$$m_{KL} = \frac{dI_{Lim,KL}^{-1}}{d(\omega^{-0.5})} = \frac{1}{0.201nFAcD^{0.666}\eta^{-0.166}}$$

Dabei ist m_{KL} die Steigung der I_{lim}^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ Kurve, die aus den CA-Tests bei verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten bestimmt wird; n ist die Anzahl der übertragenen Elektronen, F ist die Faraday-Konstante, c ist die Konzentration der aktiven Spezies in der Lösung, A ist die geometrische Scheibenfläche, D ist der Diffusionskoeffizient, η ist die kinematische Viskosität der Lösung.

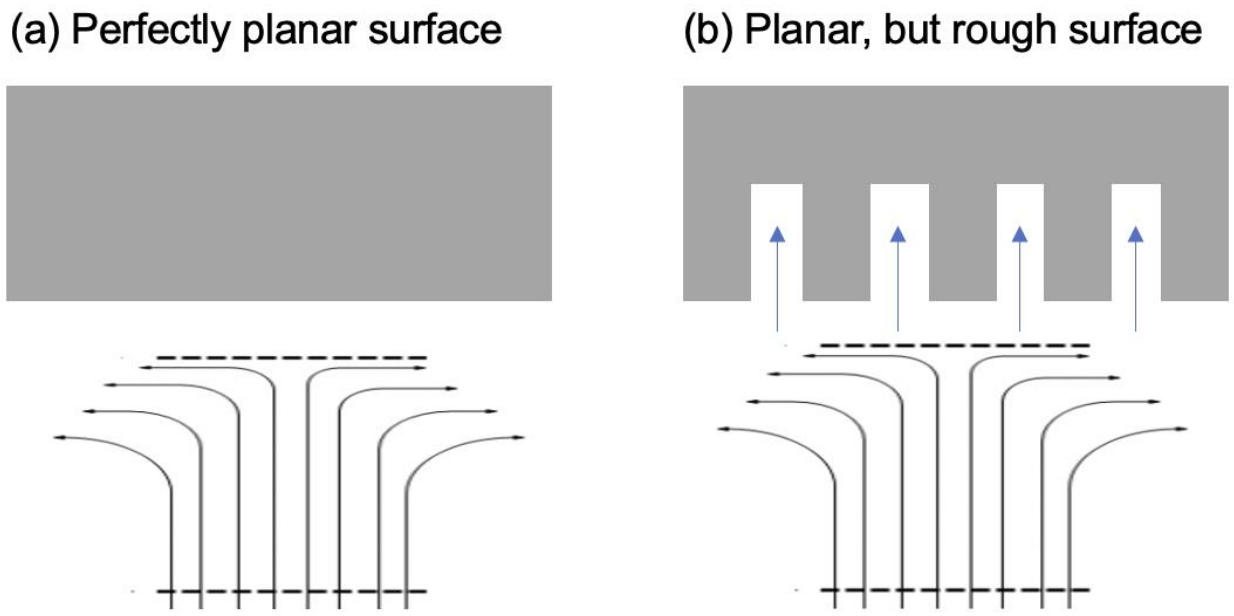

Abbildung 3. Schematische Darstellung des Massentransports an (a) einer vollkommen ebenen Oberfläche; (b) einer ebenen, aber rauen Oberfläche.

Während der CA-Messungen liegen die gemessenen Potenziale für die Oxidationsreaktion V^{2+} und die Reduktionsreaktion V^{3+} 80 s lang stabil bei -0,29 V bzw. -0,69 V. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten werden auf 0, 100, 123, 156, 204, 278, 400, 625, 0 in U/min (Umdrehungen pro Minute) eingestellt. Die umfangreiche kinetische Studie zur Temperaturabhängigkeit wurde in 0,16 M V^{3+}/V^{2+}/2 M H_2SO_4 bei 15°C, 25°C, 35°C, 45°C durchgeführt.

Der Einfluss der Temperatur auf V^{3+}/V^{2+} Redoxreaktionen wird mit der Bi-Modellelektrode in 0,16 M V^{3+} /V^{2+} untersucht. Die Temperaturen werden auf 15°C, 25°C, 35°C und 45°C eingestellt.

Abbildung 4 (a1)-(d1) zeigt die mit CA bei einem konstanten Potential von -0,29 V gemessenen V^{2+} Oxidationsreaktionen und die entsprechenden Koutecký-Levich-Plots.

Abbildung 4 (a2)-(d2) zeigt die mit CA bei einem konstanten Potential von -0,69 V gemessenen V^{3+}-Reduktionsreaktionen und die entsprechenden Koutecký-Levich-Plots.

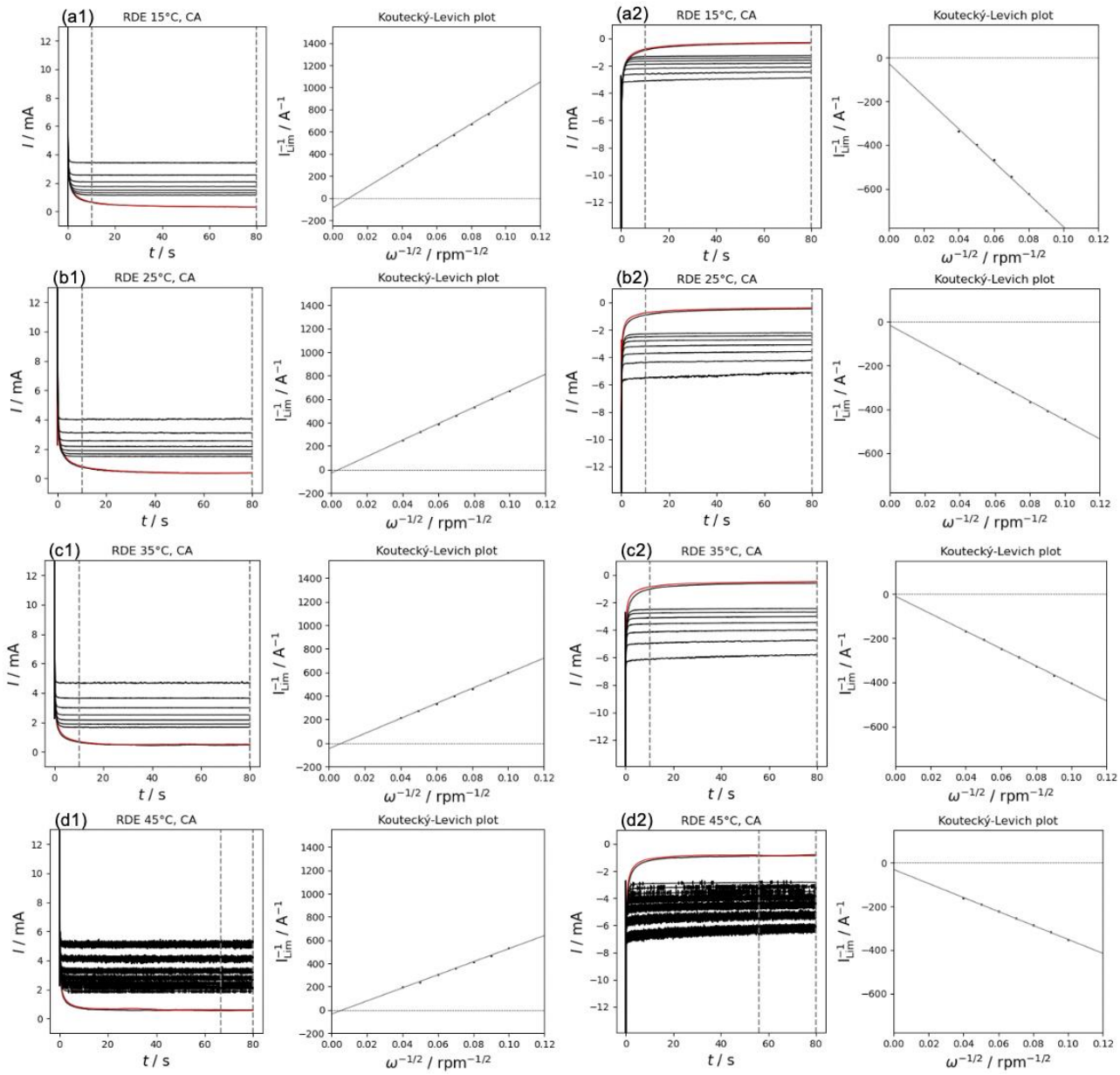

Abbildung 4. Der Einfluss der Temperatur auf V^{3+}/V^{2+} Redoxreaktionen mit einer Bi-Mo-dellelektrode. Die Temperaturen von 0,16 M V^{3+}/V^{2+} werden auf 15°C, 25°C, 35°C, 45°C eingestellt. (a1)-(d1) V^{2+} Oxidationsreaktionen, gemessen mit CA bei einem konstanten Potential von -0,29 V und die entsprechenden Koutecký-Levich-Plots; (a2)-(d2) V^{3+} Reduktionsreaktionen; gemessen mit CA bei einem konstanten Potential von -0,69 V und die entsprechenden Koutecký-Levich-Plots; mit verschiedenen Rotationsraten (0, 100, 123, 156, 204, 278, 400, 625, 0 in U/min).

Es wird festgestellt, dass sowohl die V^{2+}-Oxidations- als auch die V^{3+}-Reduktionsströme mit steigender Temperatur zunehmen. Von 15°C bis 35°C sind die Ströme stabil, während bei 45°C stärkere Stromschwankungen beobachtet werden. Daraus schließen wir, dass die HER bei höheren Temperaturen zunimmt und schließlich dominiert. Die Diffusionskoeffizienten von V^{2+}-Oxidationsreaktionen und V^{3+}-Reduktionsreaktionen bei 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, die aus der Koutecký-Levich-Gleichung abgeleitet wurden, sind zusammengefasst in Tabelle 1

dargestellt. Die Diffusionskoeffizienten für die Oxidationsreaktionen von V^{2+} und die Reduktionsreaktionen von V^{3+} nehmen mit steigender Temperatur zu, was ebenfalls die schnellere Kinetik widerspiegelt.

Tabelle 1. Diffusionskoeffizienten aus der Koutecký-Levich-Gleichung von V^{2+} Oxidationsreaktionen und V^{3+} Reduktionsreaktionen bei 15°C, 25°C, 35°C, 45°C.

Diffusion coefficient from K-L equation	V^{2+} oxidation ($x10^{-6}$)	V^{3+} reduction ($x10^{-6}$)
15°C	2.04	2.92
25°C	3.21	6.64
35°C	3.68	7.59
45°C	4.47	10.36

Außerdem wurden die konventionelle CV und die zyklische Wechselstromvoltammetrie (ACCV) durchgeführt, um die Temperaturabhängigkeit von V^{3+}/V^{2+} und Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) zu untersuchen. Die Unterschiede zwischen Input- und Outputsignal von CV und ACCV sind in Abbildung **5** (a) und (b) dargestellt. Im Vergleich zu der routinemäßig verwendeten Gleichspannungszyklovoltametrie (CV) ist ACCV eine analytische Technik, welche die Empfindlichkeit erheblich verbessern kann. Bei ACCV wird der Gleichspannungsrampe eine Sinuswelle überlagert. Anschließend wird die Fourier-Transformation (FT) angewendet, um die Stromdaten vom Zeit- in den Frequenzbereich zu überführen, wie in Abbildung 5 (c) gezeigt.

Der Hauptvorteil von FT-AACV gegenüber der Gleichspannungsvoltammetrie besteht darin, dass die Komponenten der höheren Harmonischen frei von Untergrundbeiträgen sind und die phänomenologisch ähnlichen Effekte von Kinetik und Widerstand durch systematische Analyse der Komponenten der Harmonischen höherer Ordnung genau unterschieden werden können.

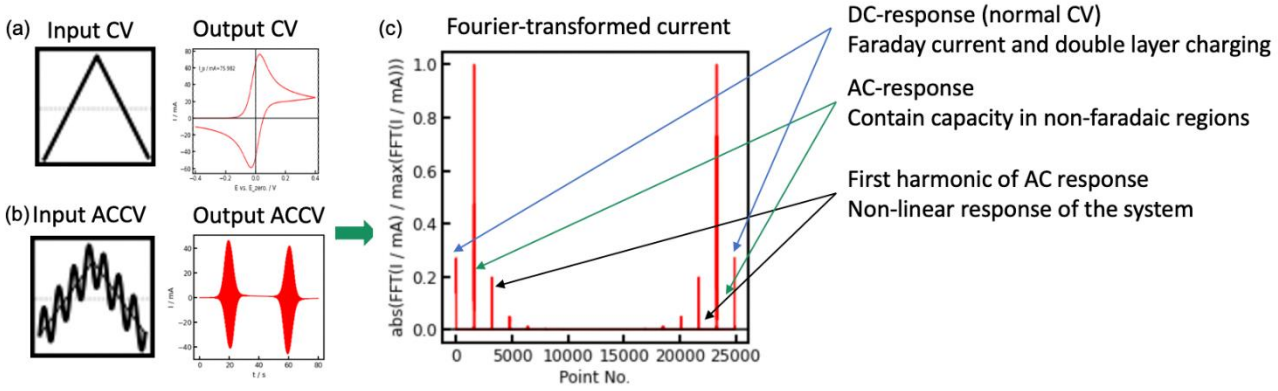

Abbildung 5. (a) Schematische Darstellung des Input- und Outputsignals der normalen CV. (b) Schematisches Diagramm des Input- und Outputsignals von ACCV. (c) Fourier-transformierte Ströme

Abbildung 6 zeigt die CV-Kurven der Redoxreaktionen V^{3+}/V^{2+} mit einer Bi-Modellelektrode, gemessen bei verschiedenen Temperaturen. Offensichtlich verschieben sich die Stromma-xima nach rechts, wenn die Temperatur ansteigt. Von 15°C bis 35°C steigen die Spitzen-ströme mit zunehmender Temperatur leicht an. Bei einer Temperatur von 45°C sinkt der Spitzenstrom jedoch ab, was auf die hier dominante HER zurückzuführen sein dürfte.

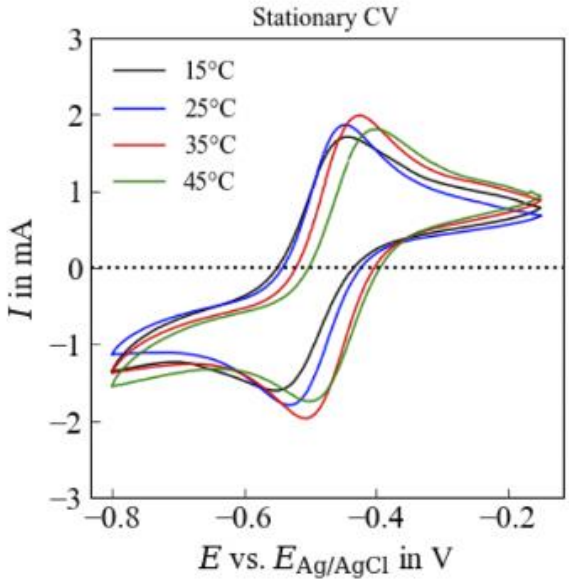

Abbildung 6. CV-Kurven einer Bi-Modellelektrode in 0,16 M V^{3+}/V^{2+} gemessen bei 15°C, 25°C, 35°C, 45°C.

Abbildung 7 zeigt die aus den ACCV-Messungen bei verschiedenen Temperaturen abgelei-teten Ströme der inversen schnellen Fourier-Transformation (IFFT). Grundlegende und hö-here harmonische Komponenten werden durch Auswahl der interessierenden Bereiche aus dem Leistungsspektrum und Anwendung inverser FT-Verfahren aufgelöst.

Abbildung 7 (a)-(c) zeigt das DC-Voltammogramm, das Voltammogramm der grundlegen-den Harmonischen und das Voltammogramm der ersten Harmonischen. Die IFFT der ACCV-

Ergebnisse bestätigen außerdem, dass die HER mit den erwünschten Reaktionen V^{3+}/V^{2+} konkurriert und bei höheren Temperaturen stärker wird.

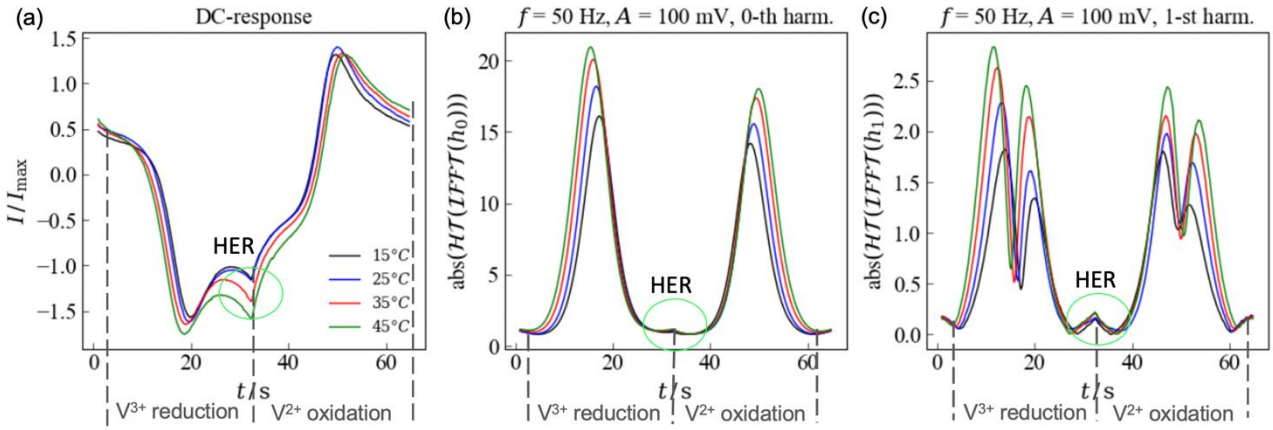

Abbildung 7. Inverse schnelle Fourier-Transformation (IFFT) der Fourier-transformierten Gesamtströme, abgeleitet aus den ACCV-Messungen in 0,16 M V^{3+} /V^{2+} bei 15°C, 25°C, 35°C, 45°C. (a) DC-Antwort. (b) Voltammogramm der grundlegenden Harmonischen. (c) Voltammogramm der ersten Harmonischen.

Einfluss der V-Konzentration auf die Redoxreaktionen V^{3+}/V^{2+} an einer Bi-Modellelektrode

Für die Oxidationsreaktion V^{2+} und die Reduktionsreaktion V^{3+} stabilisiert sich das gemessene Potenzial bei -0,29 V bzw. -0,69 V für 80 s. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten werden auf 0, 100, 123, 156, 204, 278, 400, 625, 0 in U/min (Umdrehungen pro Minute) eingestellt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Redoxkinetik an Bi wird bei 25°C in 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M V^{3+}/V^{2+}/2 M H_2SO_4 ermittelt.

Die Auswirkung der Konzentration auf die Redoxreaktionen V^{3+}/V^{2+} wurde ebenfalls an einer Bi-Modellelektrode untersucht. Die Konzentrationen der Elektrolyte V^{3+}/V^{2+} waren 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M.

Abbildung 8 (a1)-(c1) und (a2)-(c2) zeigt die Oxidationsreaktionen von V^{2+} und die Reduktionsreaktionen von V^{3+}, gemessen mit CA bei einem konstanten Potential von -0,29 V bzw. -0,69 V. Die entsprechenden Koutecký-Levich-Diagramme sind ebenfalls dargestellt. Es zeigt sich, dass sowohl die V^{2+}-Oxidations- als auch die V^{3+}-Reduktionsströme mit zunehmender Konzentration ansteigen.

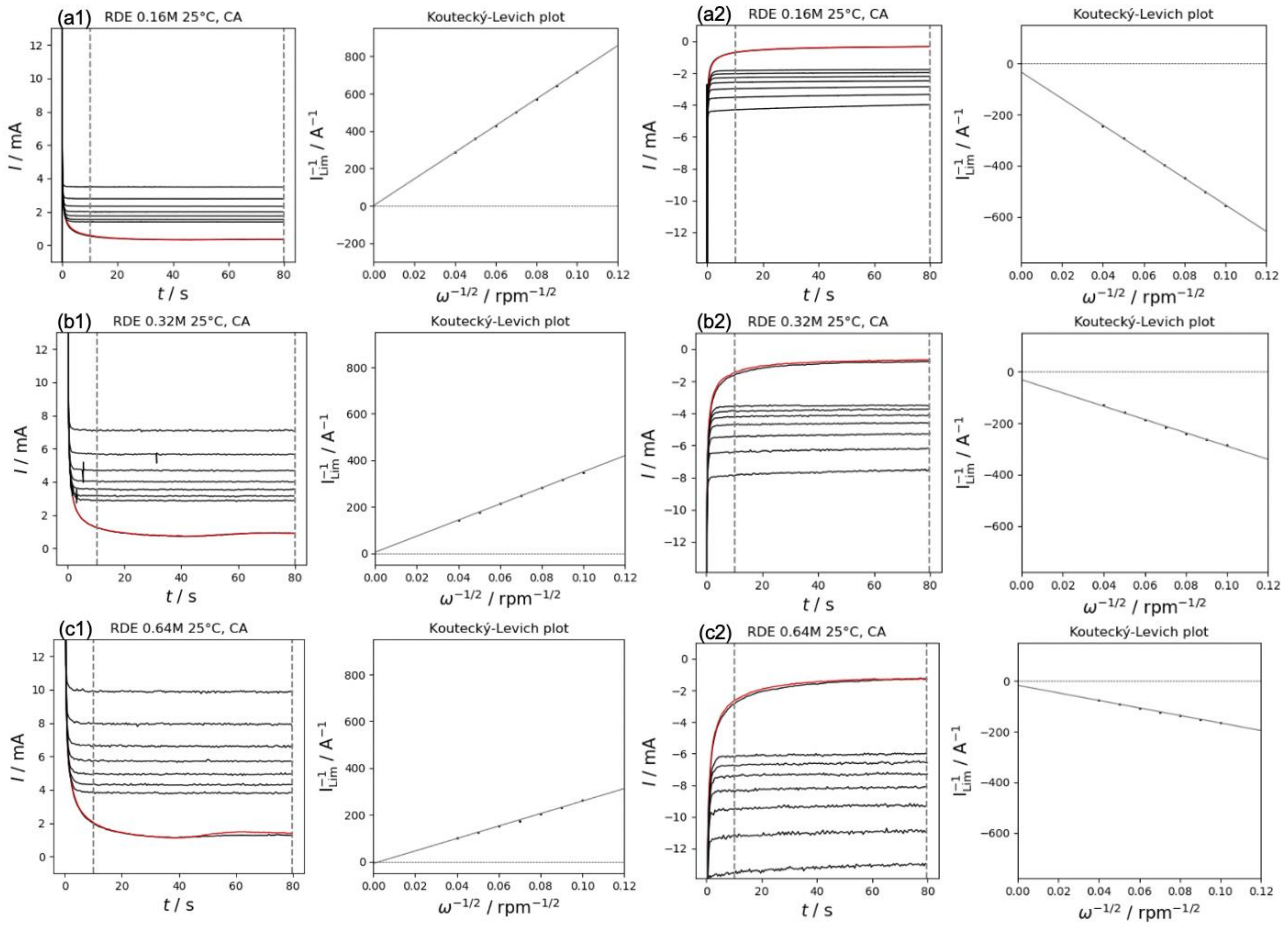

Abbildung 8. Der Einfluss der Konzentration auf die Redoxreaktionen V^{3+}/V^{2+} an einer Bi-Modellelektrode. Die Konzentrationen von V^{3+}/V^{2+} sind 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M und die Temperatur ist konstant auf 25°C eingestellt. (a1)-(c1) V^{2+} Oxidationsreaktionen, gemessen mit CA bei einem konstanten Potential von -0,29 V und die entsprechenden Koutecký-Levich-Plots; (a2)-(c2) V^{3+} Reduktionsreaktionen, gemessen mit CA bei einem konstanten Potential von -0,69 V und die entsprechenden Koutecký-Levich-Plots; mit verschiedenen Rotationsraten (0, 100, 123, 156, 204, 278, 400, 625, 0 in U/min).

Die Diffusionskoeffizienten von V^{2+}-Oxidationsreaktionen und V^{3+}-Reduktionsreaktionen in 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M Elektrolyten, die aus der Koutecký-Levich-Gleichung abgeleitet wurden, sind in Tabelle 2 gezeigt. Die steigende Tendenz ist offensichtlich, jedoch gibt es keinen Hinweis auf die parasitär ablaufende HER.

Abbildung 9 zeigt die CV-Kurven der V^{3+}/V^{2+} Redoxreaktionen an einer Bi-Modellelektrode, gemessen in 0,16 M, 0,32 M und 0,64 M V^{3+}/V^{2+} Elektrolyten. Die Maximalströme nehmen proportional zu den steigenden Konzentrationen zu.

Tabelle 2. Diffusionskoeffizienten aus der Koutecký-Levich-Gleichung von V^{2+}-Oxidationsreaktionen und V^{3+}-Reduktionsreaktionen in 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M bei 25°C.

Diffusion coefficient from K-L equation	V^{2+} oxidation ($x10^{-6}$)	V^{3+} reduction ($x10^{-6}$)
0.16 M	3.13	5.02
0.32 M	9.25	14.39
0.64 M	13.69	32.89

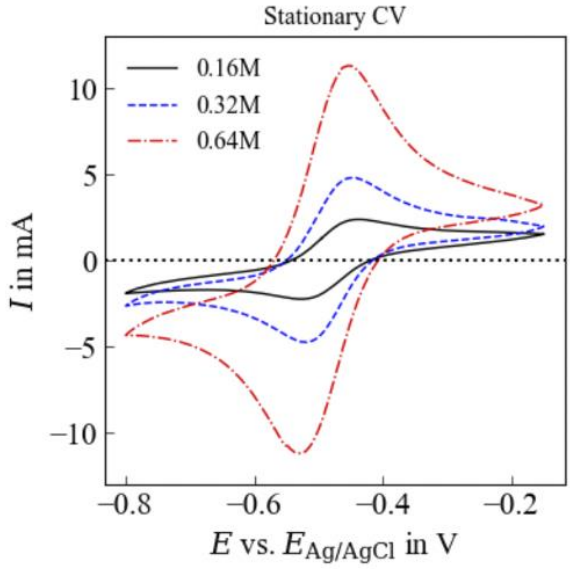

Abbildung 9. CV-Kurven einer Bi-Modellelektrode in 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M V^{3+}/V^{2+} gemessen bei 25°C.

Abbildung 10 zeigt die aus den ACCV-Messungen abgeleiteten inversen Fast-Fourier-Transformationsströme bei verschiedenen Konzentrationen, und zwar die DC-Antwort, das Voltammogramm der fundamentalen Harmonischen bzw. das Voltammogramm der ersten Harmonischen. Anhand der klassischen CV oder der DC-Antwort ist es schwierig, den relativen Anteil der parasitären HER- und der gewünschten Vanadiumreaktionen zu extrapolieren. Aus dem Voltammogramm der ersten Harmonischen lässt sich jedoch eindeutig ableiten, dass die HER bei niedrigeren Vanadiumkonzentrationen dominant und bevorzugt ist. Folglich handelt es sich bei der Funktion des abgeschiedenen Bismuts nicht um eine Unter-

drückung der unerwünschten HER, sondern nur um eine unterschiedlich starke Beschleunigung der Kinetik und V^{3+}/V^{2+} bzw. HER bei unterschiedlichen Temperaturen und Konzentrationen.

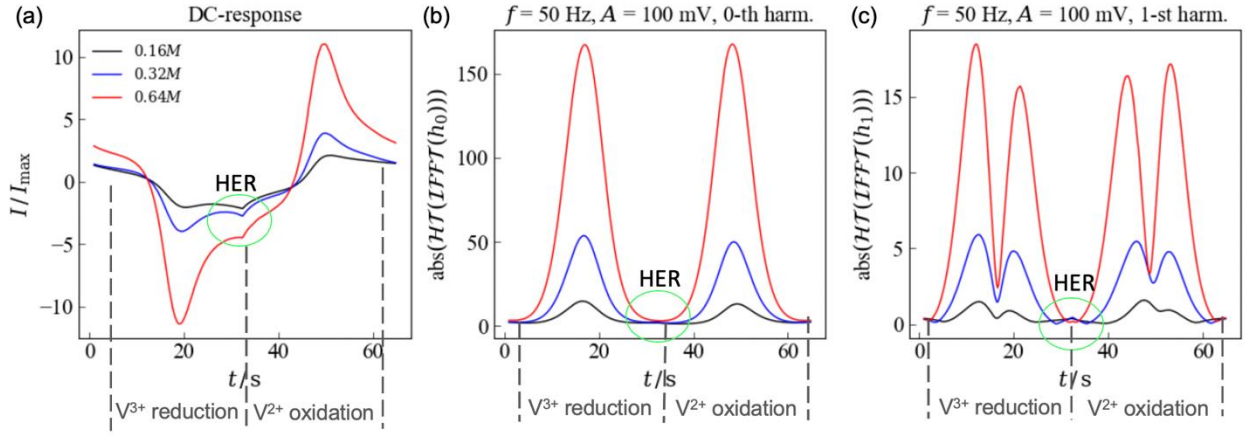

Abbildung 10. Inverse Fourier-transformierte Gesamtströme, abgeleitet aus den ACCV-Messungen in 0,16 M, 0,32 M, 0,64 M V^{3+}/V^{2+} bei 25°C. (a) DC-Antwort. (b) Voltammogramm der grundlegenden Harmonischen. (c) Voltammogramm der ersten Harmonischen.

In Zusammenfassung der AP 2.1 lässt sich sagen, dass die Bi-Modellelektroden erst nach der Oberflächenaktivierung aktiv werden, da sich das Bi auflöst und wieder ablagert, was die Rauigkeit der Oberfläche erhöht. Wir konnten weiterhin zeigen, dass die Kombination von RDE und CA eine sehr vielversprechende Möglichkeit ist, um den Diffusionskoeffizienten für eine planare Oberfläche mit rauer Oberfläche präzise zu ermitteln. Die höhere Temperatur kann sowohl die gewünschte Vanadiumreaktion als auch die parasitäre HER verstärken. Allerdings könnte die HER mit steigender Temperatur stärker begünstigt werden, während die Selektivität für die Vanadiumreaktion abnimmt. Mit zunehmender Konzentration wird die Reaktion V^{3+}/V^{2+} aufgrund von mehr zur Reaktion vorhandenen Vanadiumspezies begünstigt, während die HER im Verhältnis geringer wird, was auch durch die ACCV-Ergebnisse bestätigt wird.

AP 2.2 Dekoration der Vlies- und Papierelektroden mit katalytischem Material

Auswahl der Synthesemethode

Die dynamische Wasserstoffblasentemplatierung (DHBT) wurde als eine sehr effektive Strategie zur Dekoration von Graphitfilz (GF) mit Bismut-Nanopartikeln mit großer Oberfläche für die negative Elektrode in Vanadium-Redox-Flow-Batterien (VRFB) eingesetzt. Das Funktionsprinzip des dynamischen negativen Wasserstoffblasen-Templates (DHBT) wird in Ab-

bildung 11 veranschaulicht. In dieser Studie wurde eine $Bi(NO_3)_3$ -Lösung als Abscheidungsbad verwendet, da sich Bi_2O_3 in HNO_3 gut auflöst. Bi^{3+} im Abscheidungsbad wird zu Bi reduziert, während H^+ in der wässrigen $Bi(NO_3)_3$ Lösung bei ausreichendem kathodischen Überpotential zu H_2 Blasen reduziert wird. Die Gleichungen (1) und (2) zeigen die Reduktionsreaktionen bzw. ihre Standardpotentiale. Die von der Oberfläche des Substrats erzeugten H_2 Blasen neigen dazu, beim Aufsteigen aufgrund des geringeren Drucks zu größeren Blasen zu aggregieren. Während dieses Prozesses dienen die Blasen als dynamische negative "Maske" (sog. Templat) für die galvanische Abscheidung von Bi. Bi-Partikel lagern sich ab und wachsen um die Blasen herum, wodurch eine hierarchisch poröse Bi-Struktur mit maximierter spezifischer Oberfläche entsteht [23].

Wasserstoffentwicklungsreaktion: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0 = 0$ V vs. SHE (1)

Bi-Elektrolytabscheidung: $Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$ $E^0 = 0{,}317$ V vs. SHE (2)

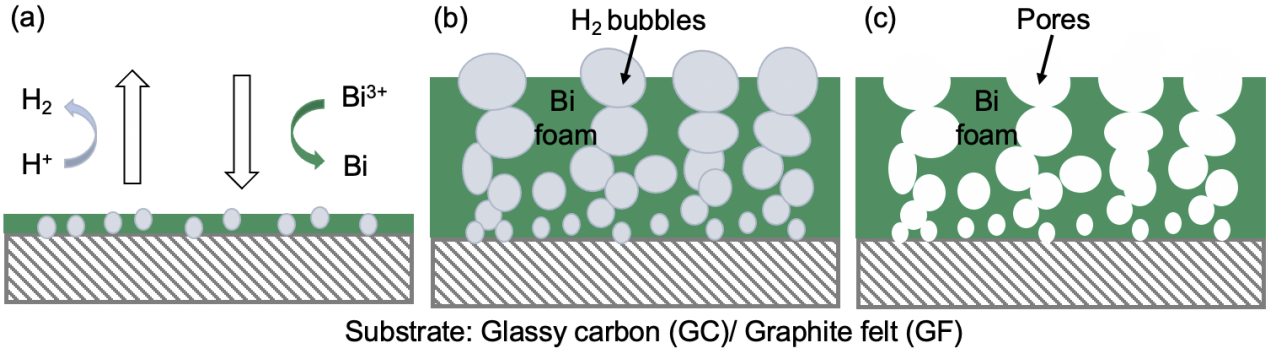

Abbildung 11. Arbeitsprinzip der DHBT-Methode: (a) bei ausreichender kathodischer Überspannung wird Bi^{3+} in 30 mM $Bi(NO_3)_3$ Lösung zu Bi reduziert, während H^+ zu H_2 Blasen reduziert wird; (b) H_2 Blasen fungieren als dynamisches negatives Templat für das Bi-Schaumwachstum auf dem Substrat; (c) es bilden sich hierarchisch poröse Bi-Strukturen.

In dieser Arbeit wurde Bi sowohl auf 2-D strukturiertem GC als auch auf 3-D strukturiertem GF galvanisch abgeschieden, um die Eigenschaften des DHBT-Bi-Schaums zu untersuchen.

Optimierung der Bi-Elektroabscheidung auf Glaskohlenstoff (GC) und Graphitfilz (GF)

Zuerst wurden optimale Abscheidungsparameter aus den CV- und ECSA-Messungen ermittelt. Die ECSA wird durch Korrelation der Doppelschichtkapazität (DLC) mit dem aktiven Oberflächenbereich bestimmt. Dazu werden mehrere CVs im nicht-faradayischen Bereich bei verschiedenen Scanraten gemessen, um die Steigung der Kurve des absoluten gemittelten Stroms in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit abzuleiten. Die relative ECSA kann dann anhand der folgenden Gleichung bestimmt werden:

$$ECSA = C_{dl} / (C_{ref} \cdot A_{geo})$$

Eine planare Elektrode aus reinem Bi-Metall mit einem Durchmesser von 5 mm wird hier als Referenz verwendet Die experimentell ermittelte DLC für diese Referenz beträgt C_{ref} = 39 µF.

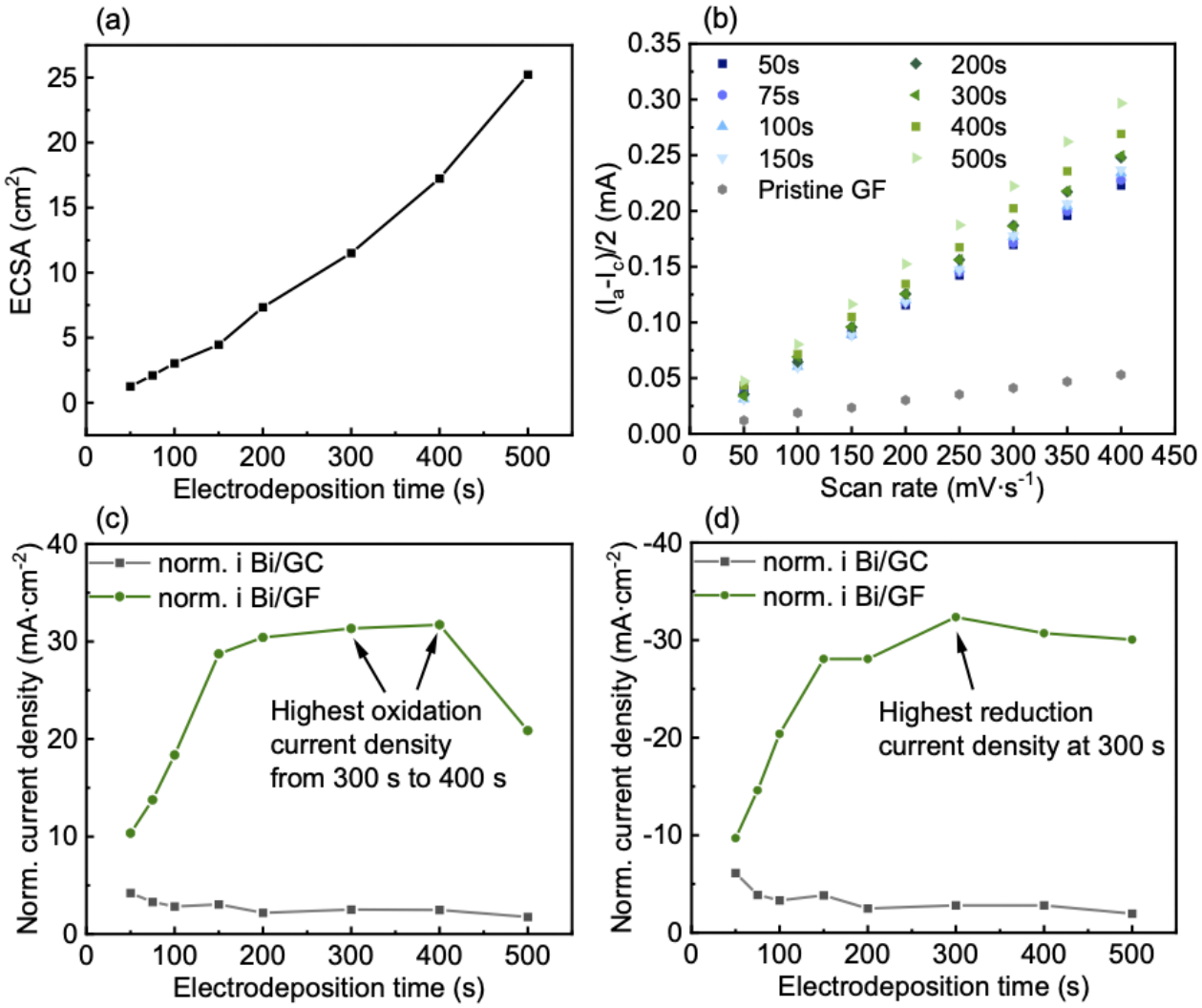

Abbildung 12. (a) ECSA von Bi-Schaum auf GC mit verschiedenen Abscheidezeiten. (b) Doppelschicht-Kapazität von Bi-Schaum auf GF aus CV-Messungen im nicht-faradayischen Bereich als Funktion der Abtastrate. (c) Normierte V^{3+}/V^{2+} Oxidationsreaktionsmaxima von Bi auf GC und Bi auf GF mit verschiedenen Elektrodepositionszeiten. (d) Normierte V^{3+}/V^{2+} Reduktionsreaktionsspitzenströme von Bi auf GC und Bi auf GF mit unterschiedlichen Abscheidezeiten. Alle Bi/GFs wurden nach der Synthese über Nacht an Luft bei Raumtemperatur getrocknet, bevor sie in 0,16 M V^{3+}/V^{2+}/2 M H_2SO_4 Elektrolyt getestet wurden.

Abbildung 12 (a) zeigt die ECSA der Bi-Schäume auf GC mit verschiedenen Abscheidezeiten unter Verwendung einer planaren Bi-Metallelektrode als Referenz. In Abbildung 12 (b) ist die Doppelschichtkapazität als Funktion der Scanrate von Bi auf GF bei verschiedenen Elektrodepositionszeiten dargestellt. Die ECSA von Bi-modifiziertem GF kann nicht einfach bestimmt werden, da weder GC noch Bi-Metall eine geeignete Referenz darstellen. Nichtsdes-

totrotz können die Steigungen die relative Änderung der ECSA bei verschiedenen Abscheidungszeiten widerspiegeln. Bi-modifizierte GC als auch GF zeigen eine deutliche Verbesserung der ECSA im Vergleich zur ECSA von unbehandeltem GC oder GF. Außerdem wurde festgestellt, dass sich die ECSA proportional zur Abscheidezeit verhält.

Abbildung 12 (c) und (d) fassen die normierten V^{3+}/V^{2+} Oxidations- und Reduktionsreaktionsmaxima in Bezug auf die ECSA von Bi/GCs bzw. die Steigung der Doppelschichtkapazität in Abhängigkeit von der Scanrate von Bi/GFs als Funktion der Elektroabscheidungszeit zusammen. Der Oxidationsmaximalstrom ist am höchsten, wenn die Abscheidezeit 300 s bis 400 s auf GFs beträgt, und wurde deshalb für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Außerdem wurde festgestellt, dass die Stromdichten von GFs signifikant höher sind als die von GCs, was im Vergleich zur ursprünglichen porösen 3-D-Struktur von GFs von Vorteil sein dürfte.

AP 2.3 Beständigkeitstests bzgl. Vlies und Elektrolyt

Die Stabilität der galvanisch abgeschiedenen Bi-Nanopartikel auf GF ist für die Durchführbarkeit der von uns vorgeschlagenen Herstellungsstrategie und für die industrielle Umsetzung in der VRFB von wesentlicher Bedeutung. Ein stabiler Katalysator muss der stark korrosiven Elektrolytumgebung standhalten und sollte auch nicht leicht durch den fließenden Elektrolyten mechanisch erodiert und weggespült werden. Daher wurden 200 CV-Zyklen mit einer Scanrate von 4 $mV \cdot s^{-1}$ mit einem DHBT-Bi/GF in einem 0,16 M V^{3+}/V^{2+}/2 M H_2SO_4 Elektrolyten in einer 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt, um einen ersten Eindruck der chemischen und mechanischen Beständigkeit zu erhalten. Wie in Abbildung 13 unmittelbar zu erkennen ist, ist eine leichte Abnahme der Peakhöhe für den 200. Zyklus zu beobachten, die etwa 82 % des Spitzenstroms des 1. Zyklus beträgt. Außerdem bleibt die nur geringe Peakseparation über die Zeit erhalten. Die Auflösung von Bi wurde mittels ICP-OES untersucht, und es wurde festgestellt, dass etwa 65 % des Bi auf dem GF verbleiben, während der Rest im Elektrolyten aufgelöst wird. Dies ist ein für die technische Anwendung durchaus vielversprechendes Ergebnis, wenn man bedenkt, dass das Bi während der Lade- und Entladevorgänge zyklisch aufgelöst und wieder re-deponiert wird.

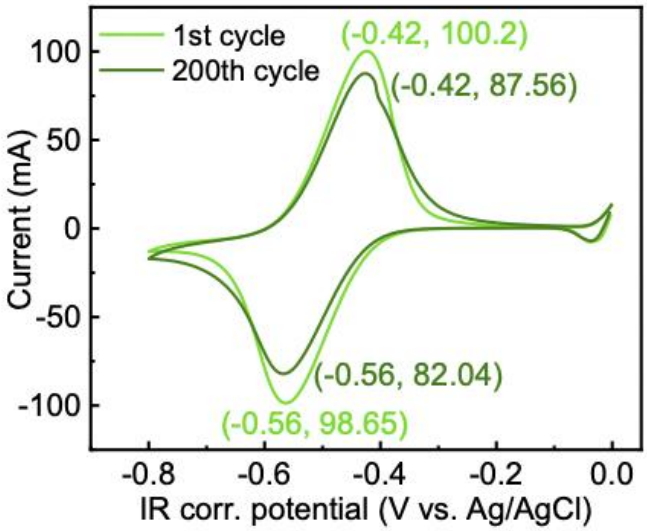

Abbildung 13. Stabilitätsprüfung von DHBT-Bi/GF (unter Lufttrocknung nach der Synthese) durch Messung von 200 CV-Zyklen bei einer Abtastrate von 4 mV· s^{-1} in einer 3-Elektroden-Anordnung in 0,16 M V^{3+}/ V^{2+}/ 2 M H_2SO_4 Elektrolyt.

AP 2.4 Elektrochemische und materialwissenschaftliche Charakterisierung

Materialwissenschaftliche Charakterisierung

Zur systematischen Materialcharakterisierung der erzeugten Bi-modifizierten Proben wurden in diesem Projekt hauptsächlich Rasterelektronenmikroskopie (SEM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD) und induktiv gekoppelte Plasma- und optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES) herangezogen.

Abbildung 14 (a-c) zeigt beispielhafte REM-Bilder von galvanisch abgeschiedenem Bi-Schaum auf GC bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Es zeigt sich, dass die porösen Wände stark miteinander verbunden sind und zahlreiche Bi-Nanopartikel auf dem GC vorhanden sind. Die Größe der Partikel liegt zwischen 200 nm und 350 nm, was auf eine stark vergrößerte Oberfläche hinweist. Da dreidimensional strukturierte, poröse GFs das Zielsubstratmaterial sind und schließlich in einer Batterie-Vollzelle getestet werden sollen, sind große volumetrische und flächenmäßige Dichten von Bi-Nanopartikeln erforderlich, welche reproduzierbar abgeschieden werden und robust an den Graphitfasern haften sollen. Abbildung 14 (d-f) zeigt die Bi-Verteilung auf den Graphitfasern mit einer Abscheidezeit von 75 s, 150 s, 300 s bei einer Stromdichte von 200 mA· cm^{-2} durch das DHBT-Verfahren. Es wurden dünne Bi-Schichten oder zumindest ausgedehnte Bi-Flächen beobachtet, die vergleichsweise homogen auf den Graphitfasern verteilt sind. Gleichzeitig wurde für die verwendeten Abscheideparameter festgestellt, dass die Verteilung von Bi auf den GF-Fasern umso besser ist, je länger die Abscheidung dauert. Wie in Abbildung 14 (f) zu sehen ist, gibt es mehr Bi-Nanopartikel auf den Fasern, aber erste Bi-Agglomerationen werden beobachtet, wenn die

Abscheidungszeit 300 s und mehr beträgt. Daher sollte dieser Parameter gut kontrolliert werden, um unerwünschte Bi-Agglomerate zu vermeiden.

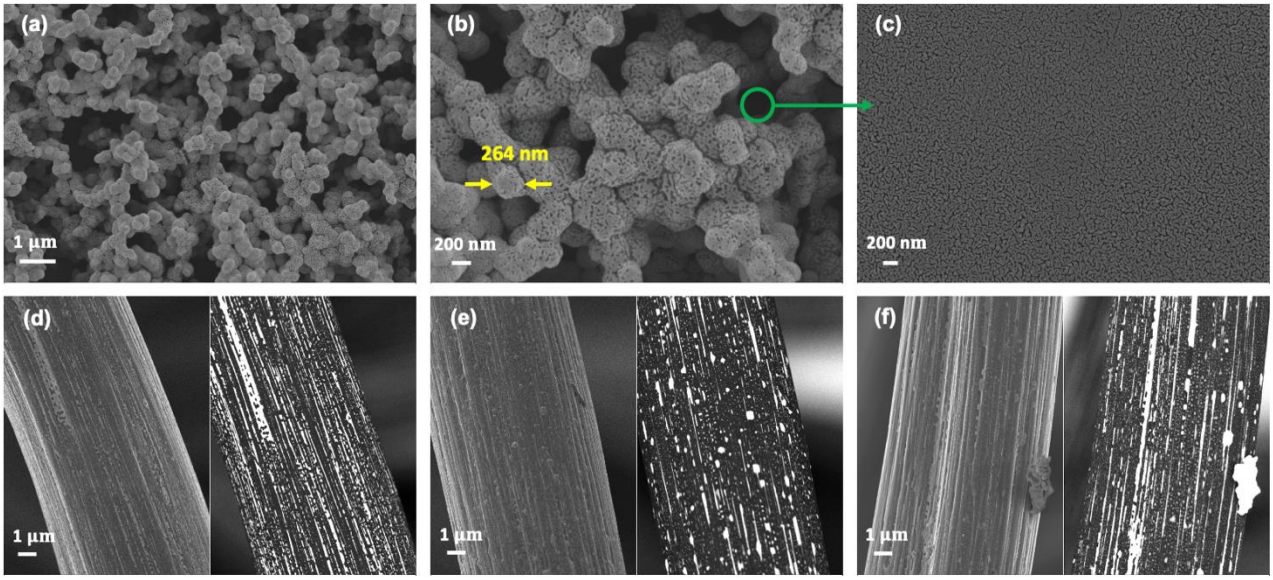

Abbildung 14. (a-c) REM-Bilder mit unterschiedlichen Vergrößerungen von galvanisch abgeschiedenem DHBT-Bi auf GC. BSE-Bilder von galvanisch abgeschiedenem DHBT-Bi auf GF in 30 mM Bi^{3+}/2 M HNO_3 bei einer angelegten Stromdichte von 200 mA·cm^{-2} mit einer Abscheidungszeit von (d) 75 s; (e) 150 s; (f) 300 s. Alle Proben wurden vor der Messung im REM über Nacht an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

DHBT-Bi/GFs unter verschiedenen Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen

Die Auswirkungen der Nachbehandlung und Trocknung auf DHBT-Bi/GFs nach der Synthese im wässrigen Abscheidungsbad wurden ebenfalls untersucht. Unterschiedliche Nachbearbeitungs- und Trocknungsbedingungen können zu unterschiedlichen Morphologien, ECSA, Bi-Verteilungen und Oxidationsgraden usw. führen, was wiederum unterschiedliche elektrochemische Leistungen für die V^{3+}/V^{2+} Redoxreaktionen zur Folge hat. Ein möglicher Mechanismus der Trocknungsprozesse wird hier vorgestellt und ist in Abbildung 15 illustriert. Die frisch synthetisierten, mit Bi dekorierten GFs sind in Abbildung 15 (a) dargestellt. Im Idealfall sollte das Bi homogen an den Graphitfasern haften, und auf der Oberfläche des GF wird eine Schicht Bi-Schaum abgelagert. Wenn das Bi/GF aus dem galvanischen Bad entfernt wird, wird allerdings angenommen, dass das Bi/GF schrumpft und sich dabei um das noch vorhandene Gas "entleert", weil die Blasen aufgrund des Druckunterschieds zwischen Luft und Flüssigkeit zerfallen. Dann füllen sich einige der von den Blasen hinterlassenen Hohlräume wieder mit Lösungsmittel, wie in Abbildung 15 (b) angedeutet. Mit fortschreitendem Trocknungsprozess bilden sich zusammenhängende Kanäle aus lösungsmittelgefüllten Kapillaren. Von diesen wird das Lösungsmittel innerhalb der Mikrostruktur abtransportiert und verdampft, wenn es sich der Oberfläche des Schaums nähert. Im Gegensatz dazu verlieren einige der Flüssigkeitscluster, die nicht mit diesem Kapillarnetz in Verbindung stehen, ihren

flüssigen Inhalt in die poröse Struktur, bilden "Schlieren" und diffundieren durch die Poren der getrockneten Partikel (Abbildung 15 (c)) [24]. Am Ende haftet der getrocknete Bi-Schaum oder zumindest seine Fragmente mit verringerter Dicke an den Graphitfasern, wie in Abbildung 15 (d) gezeigt.

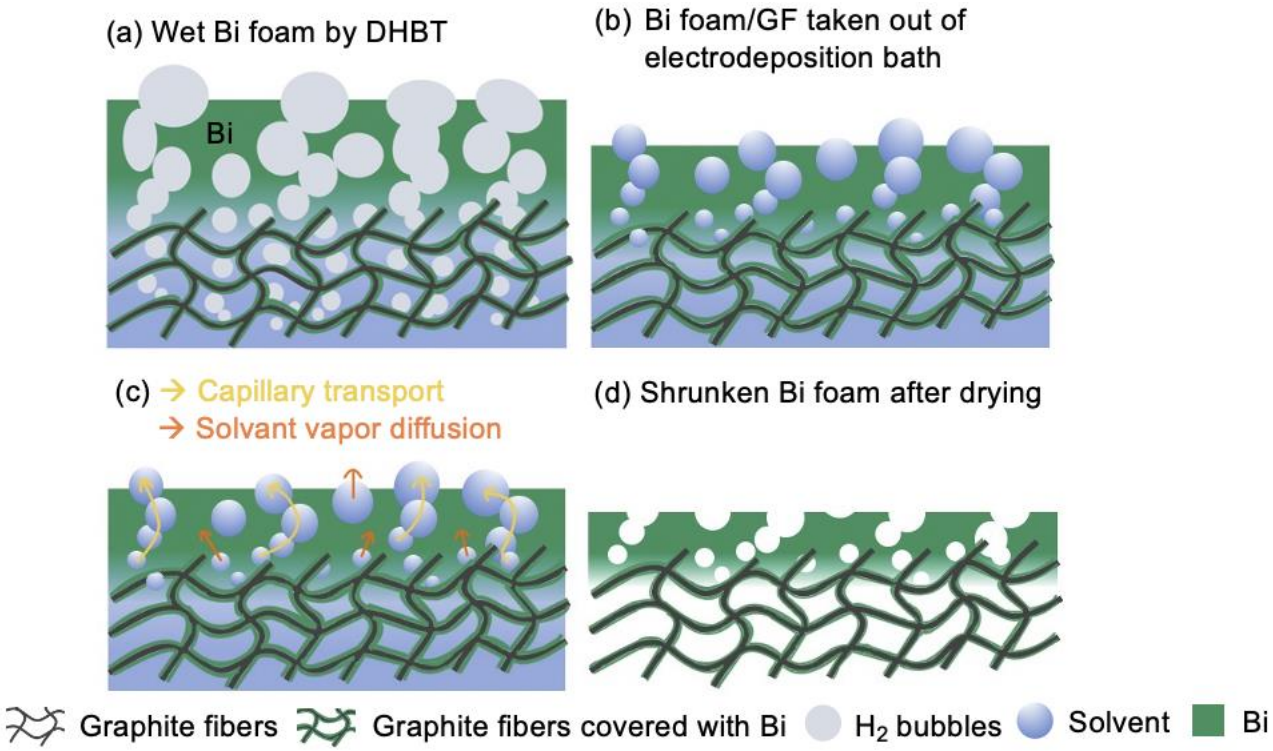

Abbildung 15. Der Trocknungsprozess eines galvanisch auf GF abgeschiedenen DHBT-Bi-Schaums: (a) frisch synthetisierter Bi-Schaum auf GF in 30 mM $Bi(NO_3)_3$ galvanischem Bad; (b) Blasen innerhalb des Schaums beginnen zu zerfallen und füllen sich mit Lösungs-mittel, wenn das Bi/GF aus dem galvanischen Bad genommen wird; (c) das Lösungsmittel verdampft aus dem Bi/GF durch Kapillartransport von Flüssigkeit und Lösungsmittel; (d) der geschrumpfte Bi-Schaum nach dem Trocknen.

Die Auswirkungen folgender verschiedener Nachbearbeitungsroutinen wurden untersucht: a) Lufttrocknung, b) Vakuumtrocknung und c) Eintauchen von Bi/GF in Wasser für einige Stunden, gefolgt von Luft- oder Vakuumtrocknung. Die Röntgendiffraktogramme der Bi/GF nach den verschiedenen Nachbehandlungen wurden mit denen von unbehandeltem GF, reinem Bi und Bi_2O_3 Pulver verglichen, wie in Abbildung 16 (a) zu sehen. Der breite Reflex bei etwa 27° ist charakteristisch für GF. Die Reflexe des Bi-Pulvers befinden sich hauptsächlich bei 27,3°, 37,9°, 39,7°, 48,8°, 56,1°, 63° und 64,6°. Im Vergleich zu den Diffraktogrammen von GF und reinem Bi-Pulver zeigen die Reflexe von Bi/GFs bei verschiedenen Nachbehandlungen ein unterschiedliches Ausmaß an Oxidation. Die Bi/GFs, die mehrere Stunden lang in Wasser getaucht und dann unter Vakuum getrocknet wurden, zeigen ein ähnliches Reflexmuster wie reines Bi-Pulver, was darauf hindeutet, dass die Proben hauptsächlich metallisches Bi enthalten. Der Hauptgrund dafür könnte sein, dass das Eintauchen in Wasser dazu

beiträgt, die Verunreinigungen aus dem galvanischen Bad auszuspülen, während das Trocknen im Vakuum den Siedepunkt des Lösungsmittels senkt, wodurch eine schnelle Trocknung erreicht wird und die Verunreinigungen beseitigt werden können. Im Gegensatz dazu weisen die Bi/GFs bei Lufttrocknung mehr oxidiertes Bi auf. Die Trocknung an der Luft ist ein eher langsamer Prozess, und die Verunreinigungen aus dem galvanischen Bad, wie z. B. NO_3^-, können leicht in den Poren der GFs verbleiben.

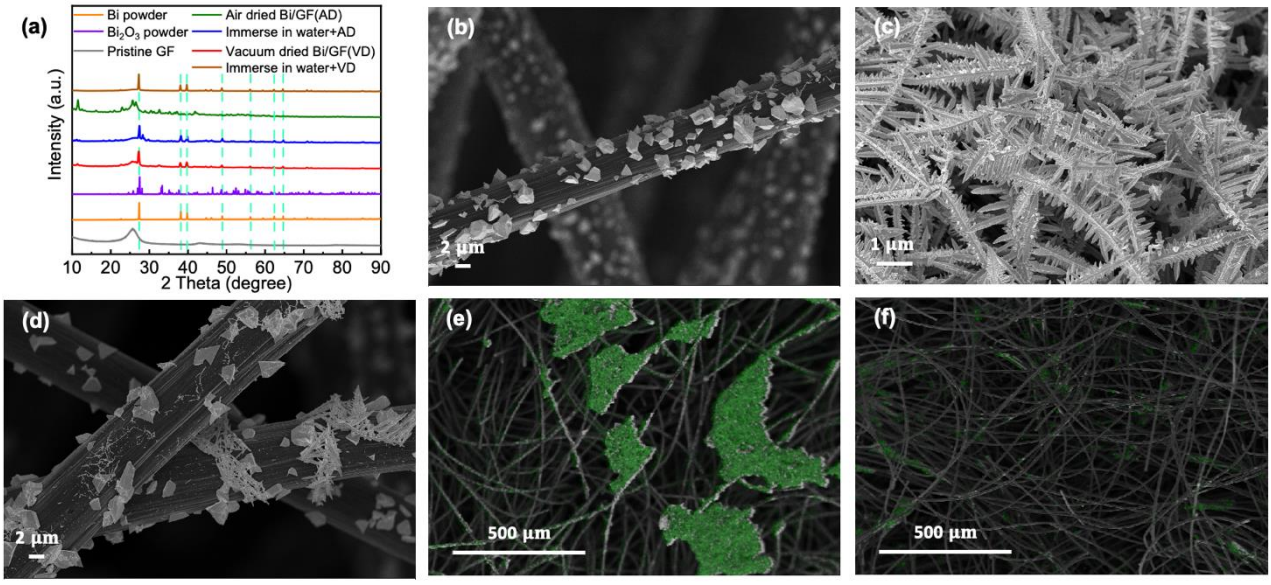

Abbildung 16. (a) Röntgendiffraktogramme von unbehandeltem GF, Bi-Pulver, Bi_2O_3 Pulver und Bi/ GFs unter verschiedenen Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen. REM-Bilder von DHBT-Bi auf GF (b) Graphitfasern unter Vakuumtrocknung; (c) farnförmige Bi-Agglomeration auf der Oberfläche von GF unter Vakuumtrocknung; (d) Graphitfasern unter Wasserimmersion gefolgt von Vakuumtrocknung. EDX-Bilder der Bi-Verteilung auf der Oberfläche von GFs unter (e) Vakuumtrocknung; (f) Lufttrocknung.

Abbildung 16 (b)-(f) zeigen die SEM/EDX-Bilder der Bi/GFs unter verschiedenen Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen. Verglichen mit den gleichmäßig verteilten Bi-Nanopartikeln auf Graphitfasern bei Lufttrocknung, die in Abbildung 14 (d)-(f) und Abbildung 16 (f) gezeigten gleichmäßigen Verteilung von Bi-Nanopartikeln auf Graphitfasern unter Lufttrocknung, weisen Bi/GFs unter Vakuumtrocknung eine ungleichmäßige Verteilung von Bi und sogar zwei verschiedene Morphologien auf. Abbildung 16 (b) zeigt große Bi-Partikel auf Graphitfasern und in Abbildung 16 (c) sind auffällige farnförmige Bi-Agglomerationen auf der Oberfläche des GF zu erkennen. Abbildung 16 (e) zeigt ein beispielhaftes EDX-Mapping der eindeutig inhomogenen Bi-Verteilung auf der Oberfläche von Bi/GF unter Vakuumtrocknung. Diese Morphologie dürfte höchstwahrscheinlich auf die schnelle Trocknung unter Vakuumbedingungen aufgrund des niedrigeren Siedepunkts des Lösungsmittels zurückzuführen sein. In Übereinstimmung mit dem in Abbildung 15 vorgeschlagenen Mecha-

nismus könnte die Dampfdiffusion des Lösungsmittels der vorherrschende Trocknungs-prozess sein, so dass nicht so viel Bi in die Poren des GF eindringt wie beim Bi/GF unter Lufttrocknung. Da sich die meisten Bi-Agglomerate in der Nähe der Oberfläche befinden, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass nur wenige Bi-Nanopartikel auf den Fasern im Inneren der GFs verteilt sind. Abbildung 16 (d) zeigt eine REM-Aufnahme der Bi/GFs nach Wasserimmersion und anschließender Vakuumtrocknung. Wir vermuten, dass der Spülprozess günstig ist, um die Verunreinigungen aus dem Abscheidungsbad auszuwaschen, beobachten aber auch eine heterogene Bi-Verteilung, ähnlich wie bei den vakuumgetrockneten Proben. Während des Eintauchens in das Wasser könnte das Wasser allmählich tief in die Blasen im Schaum eindringen und so zum Aufbau weiterer Kapillarnetzwerke für die spätere Trocknung beitragen. Außerdem kann das eindringende Wasser die Adhäsion zwischen dem GF und dem Bi-Schaum schwächen. Daher erscheint die Bi/GF-Verteilung nach dem Eintauchen in Wasser ungleichmäßig und trocknet entweder unter Luft- oder Vakuumbedingungen.

Elektrochemische Charakterisierung

Um die elektrochemische Leistung von Bi/GF unter verschiedenen Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen zu charakterisieren, wurden DLC vs. Scanrate, CV- und EIS-Messungen durchgeführt. Abbildung 17 (a) zeigt die Doppelschichtkapazität als Funktion der Scanrate von Bi/GF unter verschiedenen Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen. Die Steigungen von Bi/GF sind alle größer als die von unbehandeltem GF, was auf eine verbesserte ECSA hinweist. Allerdings ist die Steigung von Bi/GF bei Lufttrocknung relativ gesehen kleiner als die von Bi/GF bei den anderen Nachbehandlungsverfahren. Die CV-Kurven von Bi/GF nach verschiedenen Nachbehandlungen sind in Abbildung 17 (b) dargestellt. Aus den Kurven ist ersichtlich, dass die elektrochemische Aktivität des unbehandelten GF für die V^{3+}/V^{2+} Redoxreaktion gering ist, was an der großen Peakseparation deutlich zu erkennen ist. Die mit DHBT-Bi dekorierten GF zeigen alle sehr geringe Peakseparationen, und sind damit ein Hinweis darauf, dass die Reaktionskinetik durch die Anwesenheit von Bi verbessert wird. Das Bi/GF, das in Wasser getaucht und dann vakuumgetrocknet wurde, zeigt die geringste Peakseparation, und in Bezug auf das XRD-Ergebnis ist das Reflexmuster dieser Probe dem des reinen Bi-Pulvers am nächsten. Daraus könnte man schließen, dass reines Bi die V^{3+}/V^{2+} Redoxreaktionen besser katalysiert als Bi-Oxide. Außerdem sind die Spitzenströme von Bi/GF bei der Lufttrocknung höher als bei der Vakuumtrocknung, und die so hergestellte Elektrode dementsprechend effektiver. Dies kann auf die bessere Bi-Verteilung zurückgeführt werden, die aufgrund des langsameren Trocknungsprozesses an der Luft mehr aktive Zentren innerhalb des GF bietet. Sowohl bei längerem Eintauchen in Wasser als auch bei der Vakuumtrocknung würde die Bi-Schaumstruktur nahe der Oberfläche verbleiben. Diese Morphologie scheint für elektrochemische Reaktionen nicht ideal zu sein, da die

ausgeprägten metallischen Agglomerate nahe der Oberfläche den Transport elektroaktiver Spezies einschränken können, was dazu führt, dass der Elektrolyt die Innenseite der GFs nur schwer erreichen kann. Dies würde zu einer geringen Ausnutzung der gesamten Oberfläche führen. Ein weiterer möglicher Grund ist, dass die Bi-Agglomerate auf der Oberfläche als katalytisch aktive Stellen mit recht schneller Kinetik wirken, was zu einer raschen Zunahme der Dicke der Diffusionsschicht führt, welche den Nachschub einer ausreichenden Menge an Redoxspezies begrenzt. Dies würde auch zu einem niedrigeren Spitzenstrom in der CV-Kurve führen. Abbildung 17 (c) zeigt die normierten EIS-Kurven von Bi/GFs unter verschiedenen Nachbehandlungsbedingungen. Das Bi/GF, das in Wasser getaucht und dann vakuumgetrocknet wurde, zeigte die größte Steigung, was auf die schnellste Kinetik hinweist. Dies stimmt mit der Interpretation der jeweiligen CV-Kurven überein.

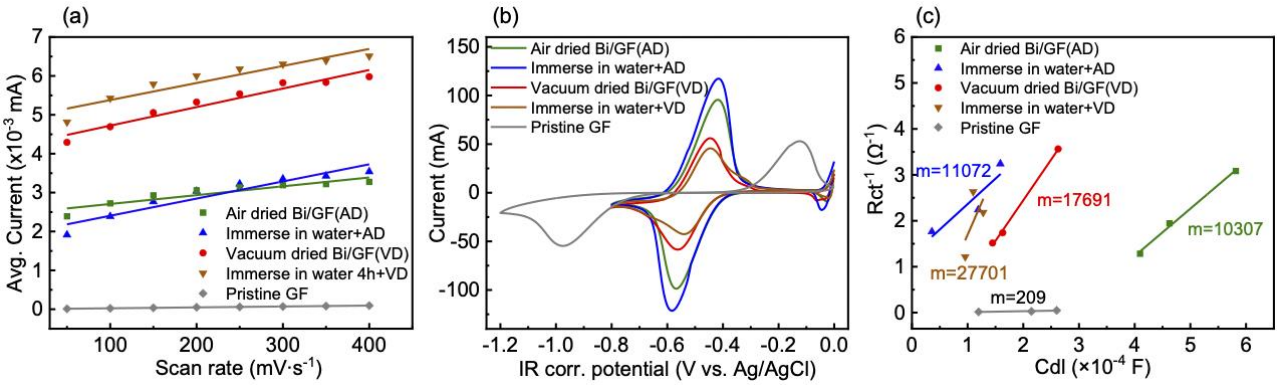

Abbildung 17. Elektrochemische Charakterisierung von unbehandeltem GF, luftgetrocknetem Bi/GF, Eintauchen in Wasser gefolgt von luftgetrocknetem Bi/GF, vakuumgetrocknetem GF und Eintauchen in Wasser gefolgt von vakuumgetrocknetem Bi/GF in einer 3-Elektroden-Anordnung (a) Doppelschicht-Kapazität aus CV-Messungen im nicht-faradayischen Bereich als Funktion der Scanrate. (b) CV-Kurven bei einer Scanrate von 4 mV· s^{-1}. (b) Umgekehrter Ladungsübergangswiderstand gegen Doppelschichtkapazität durch Normierung der EIS.

Die Performance von Bi/GFs unter verschiedenen Nachbehandlungsbedingungen wurde in einem Einzelzellenaufbau, d.h. realistischem Batterietest, bewertet. Die Polarisationskurve und die Leistungsdichtekurve sind in Abbildung 18 (a) dargestellt. Verglichen mit dem System ohne Bi (unbehandeltes GF) zeigen alle Systeme mit Bi eine Verbesserung, wenn auch unterschiedlichen Ausmaßes. Das Bi/GF-System, das unter Lufttrocknung hergestellt wurde, zeigte die geringste Überspannung und die größte Leistungsdichte. Dies kann auf die gleichmäßigste Bi-Verteilung auf den Graphitfasern des GF zurückgeführt werden. Die Redox-Flow-Batterie, die das luftgetrocknete Bi/GF verwendet, ist in der Lage, eine hohe Leistungsdichte von 416,6 mW· cm^{-2} bei einer Stromdichte von 480 mA· cm^{-2} zu liefern.

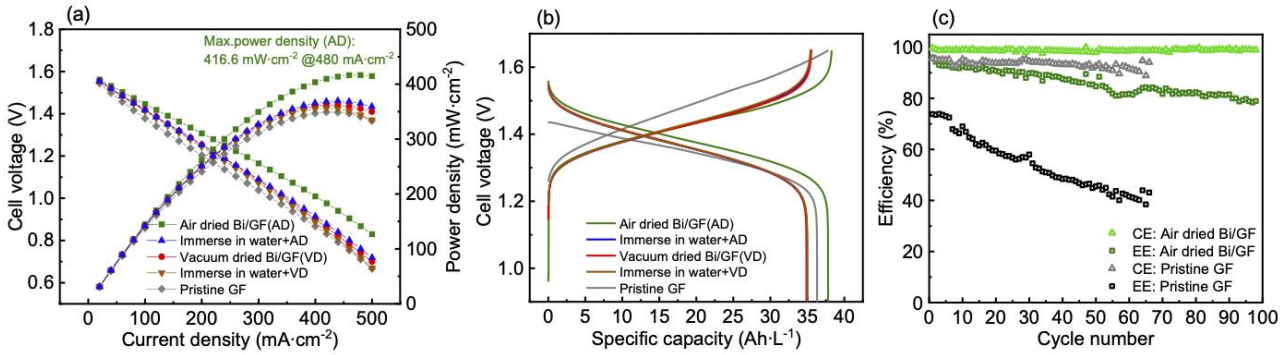

Abbildung 18. Vollzellmessungen von Bi/GFs unter verschiedenen Nachbehandlungs- und Trocknungsbedingungen. (a) Polarisations- und Leistungsdichtekurven (b) Lade-Entlade-Kurven bei einer Stromdichte von 25 mA· cm^{-2}. (c) Die coulombischen und energetischen Wirkungsgrade von unbehandeltem GF und luftgetrocknetem DHBT-Bi auf GF.

Abbildung 18 (b) zeigt die Lade- und Entladekurve von Bi/GFs unter verschiedenen Nachbehandlungsbedingungen bei einer Stromdichte von 25 mA· cm^{-2}. Die Überspannungen für die Systeme mit Bi nehmen bei den entsprechenden Lade- und Entladevorgängen im Vergleich zu den Systemen ohne Bi deutlich ab, was auf eine höhere elektrokatalytische Aktivität der mit Bi modifizierten GFs schließen lässt. Außerdem zeigt das Bi/GF unter Lufttrocknungsbedingungen eine recht hohe spezifische Kapazität und Elektrolytausnutzung. Daher wurde ein Langzeittest mit unbehandeltem GF und luftgetrocknetem Bi/GF als negative Elektrode im Vollzellensystem durchgeführt, dessen Ergebnis in Abbildung 18 (c) gezeigt ist. Der Spannungswirkungsgrad (VE) und der Energiewirkungsgrad (EE) nehmen im System mit unbehandeltem GF aufgrund der großen Überspannung drastisch ab, während Bi/GF einen stabilen VE und EE beibehält, wenn die Zyklenzahl steigt. Was den Kapazitätsverlust pro Zyklus anbelangt, so weist das System mit Bi/GF eine Verlustrate von nur 0,17 % Zyklus^{-1} auf.

Insgesamt konnte im Teilprojekt der UBT gezeigt werden, dass Bi zwar nicht die parasitäre HER unterdrückt, aber dennoch die beobachtete Redoxaktivität auf der negativen Seite steigert. Präzise kinetische Messungen an Bi-Modellelektroden unter verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen belegen, dass HER und V^{3+}-Reduktion parallel ablaufen und unterschiedlich stark durch die Anwesenheit von Bi im Elektrolyten oder auf der Elektrode beeinflusst werden. Die schnelle und kostengünstige DHBT-Methode erwies sich als geeignet, um dünne nanopartikuläre Bi-Schichten auf kommerzielle Graphitfilze aufzubringen. Untersuchungen im Batterietester zeigten eine signifikante Leistungssteigerung durch die Bi-Nanopartikel. Dabei spielen auch die individuellen Herstellungsparameter, wie beispielsweise die Trocknungsprozedur, eine signifikante Rolle für die spätere Filmmorphologie.

Konferenzteilnahmen & Workshops:

1. E3C-Kolloquium über elektrochemische Zellkonzepte (14. Mai 2020)
2. Nächste Generation - Flow-Batteriekonferenz und Netzwerkveranstaltung (11. März 2021)
3. Virtueller Workshop des YCES zu elektrochemischen Messungen (16.-20. August 2021)
4. 240th ECS-Treffen (online, 10. bis 14. Oktober 2021):

Ein **Poster** zum Thema: Dynamische Wasserstoffblasentemplatierung mit elektrolytisch abgeschiedenem Bi auf Graphitfilz als vielversprechendes negatives Elektrodenmaterial für Vanadium-RFB

5. 241. ECS-Frühjahrstagung in Vancouver (29. Mai bis 2. Juni 2022):

Ein **Vortrag** zum Thema: Der Einfluss der Nachbehandlung auf dynamische Wasserstoffblasen in Vanadium-Redox-Durchflussbatterien mit modifiziertem Graphitfilz

Eine **Keynote-Präsentation** zum Thema: Vor- und Nachteile von Bi-dekorierten Kohlenstofffilzen in Vanadium-Redox-Flussbatterien (von Prof. Roth)

Publikationen:

1. A mini-review on decorating, templating of commercial and electrospinning of new porous carbon electrodes for vanadium redox flow batteries, Maike Schnucklake, Ming Cheng, Mahboubeh Maleki, Christina Roth, J. Phys. Mater. 4 (2021) 032007, DOI: 10.1088/2515-7639/abfla9.
2. Dynamic Hydrogen Bubble Template Electrodeposited Bi on Graphite Felt and the Effect of its Post-processing in Vanadium Redox Flow Batteries, Ming Cheng, Tintula Kottakkat, Christina Roth, J. Mater. Chem. A (eingereicht 12/2022)

Betreute Qualifizierungsarbeiten:

1. Eisenbasierte Redoxchemie, untersucht mit zyklischer Voltammetrie für Durchflussbatterien, Masterarbeit, Irina Heitmann
2. Direkte Verstromung von Weizenstroh mit einer Biomasse-Durchfluss-Brennstoffzelle mit zwei Redox-Ionenpaaren - Kathodentank, Team Projektarbeit, Julian Ptach
3. Vorversuche mit Fe-Durchflussbatterien, studentisches Projekt, Jonas Liewald
4. Bi-DHBT Elektroden für die CO_2RR, studentisches Projekt, Carola Brandmeir

Referenzen

[1] M. Skyllas-Kazacos, C. Menictas, and T. Lim, "Redox flow batteries for medium- to large-scale energy storage," in *Electricity Transmission, Distribution and Storage Systems*, Elsevier, 2013, pp. 398-441. doi: 10.1533/9780857097378.3.398.

[2] G. Kear, A. A. Shah und F. C. Walsh, "Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects: All-Vanadium-Redox-Flow-Batterie für die Energiespeicherung", *Int. J. Energy Res.* , vol. 36, no. 11, pp. 1105-1120, Sep. 2012, doi: 10.1002/er.1863.

[3] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer, and S. Tasnim, "Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review," *J. Energy Storage*, vol. 25, p. 100844, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.est.2019.100844.

[4] M. Guarnieri, P. Mattavelli, G. Petrone, und G. Spagnuolo, "Vanadium Redox Flow Batteries: Potentials and Challenges of an Emerging Storage Technology", *IEEE Ind. Electron. Mag.* , vol. 10, no. 4, pp. 20-31, 2016, doi: 10.1109/MIE.2016.2611760.

[5] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas, and M. Skyllas-Kazacos, "Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications," *Electrochimica Acta*, vol. 101, pp. 27-40, Jul. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.09.067.

[6] C.-N. Sun, F. M. Delnick, D. S. Aaron, A. B. Papandrew, M. M. Mench, and T. A. Zawodzinski, "Probing Electrode Losses in All-Vanadium Redox Flow Batteries with Impedance Spectroscopy," *ECS Electrochem. Lett.* , vol. 2, no. 5, pp. A43-A45, Feb. 2013, doi: 10.1149/2.001305eel.

[7] T. Greese und G. Reichenauer, "Anode kinetics degradation in vanadium redox flow batteries - Reversible inhibition of the V2+/V3+-reaction due to V(II)-adsorption," *J. Power Sources*, vol. 500, p. 229958, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229958.

[8] C.-N. Sun, F. M. Delnick, D. S. Aaron, A. B. Papandrew, M. M. Mench, and T. A. Zawodzinski, "Resolving Losses at the Negative Electrode in All-Vanadium Redox Flow Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 161, no. 6, pp. A981-A988, 2014, doi: 10.1149/2.045406jes.

[9] B. Srnv, "MODIFICATION OF GRAPHITE ELECTRODE MATERIALS FOR VANADIUM REDOX FLOW BATTERY APPLICATION-I. THERMAL TREATMfiNT," p. 8.

[10] B. Sun und M. Skyllas-Kazacos, "Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application-part II. Acid treatments," *Electrochimica Acta*, vol. 37, no. 13, pp. 2459-2465, Oct. 1992, doi: 10.1016/0013-4686(92)87084-D.

[11] X. L. Zhou, Y. K. Zeng, X. B. Zhu, L. Wei, and T. S. Zhao, "A high-performance dual-

scale porous electrode for vanadium redox flow batteries," *J. Power Sources*, vol. 325, pp. 329-336, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.048.

[12] B. Li *et al.*, "Bismuth Nanoparticle Decorating Graphite Felt as a High-Performance Electrode for an All-Vanadium Redox Flow Battery", *Nano Lett.* , vol. 13, no. 3, pp. 1330-1335, Mar. 2013, doi: 10.1021/nl400223v.

[13] H. R. Jiang, Y. K. Zeng, M. C. Wu, W. Shyy, and T. S. Zhao, "A uniformly distributed bismuth nanoparticle-modified carbon cloth electrode for vanadium redox flow batteries," *Appl. Energy*, vol. 240, pp. 226-235, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apenergy.2019.02.051.

[14] J. Schneider *et al.* , "Degradation Phenomena of Bismuth-Modified Felt Electrodes in VRFB Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Batteries*, vol. 5, no. 1, p. 16, Jan. 2019, doi: 10.3390/batteries5010016.

[15] Z. Yang, Y. Wei, Y. Zeng, and Y. Yuan, "Effects of in-situ bismuth catalyst electrodeposition on performance of vanadium redox flow batteries," *J. Power Sources*, vol. 506, p. 230238, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.230238.

[16] H. R. Jiang, J. Sun, L. Wei, M. C. Wu, W. Shyy, and T. S. Zhao, "A high power density and long cycle life vanadium redox flow battery," *Energy Storage Mater.* , vol. 24, pp. 529-540, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.07.005.

[17] S. Moon, B. W. Kwon, Y. Chung, and Y. Kwon, "Effect of Bismuth Sulfate Coated on Acidified CNT on Performance of Vanadium Redox Flow Battery," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 166, no. 12, pp. A2602-A2609, 2019, doi: 10.1149/2.1181912jes.

[18] A. Fetyan, G. A. El-Nagar, I. Derr, P. Kubella, H. Dau, and C. Roth, "A neodymium oxide nanoparticle-doped carbon felt as promising electrode for vanadium redox flow batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 268, pp. 59-65, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.02.104.

[19] W. H. Wang und X. D. Wang, "Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery", *Electrochimica Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6755-6762, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.121.

[20] L. Wei, T. S. Zhao, L. Zeng, Y. K. Zeng, and H. R. Jiang, "Highly catalytic and stabilized titanium nitride nanowire array-decorated graphite felt electrodes for all vanadium redox flow batteries," *J. Power Sources*, vol. 341, pp. 318-326, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.016.

[21] D. Cheng, G. Cheng, Z. He, L. Dai, and L. Wang, "Electrocatalytic performance of TiO_2 with different phase state towards V^{2+} /V^{3+} reaction for vanadium redox flow battery," *Int. J. Energy Res.* , vol. 43, no. 9, pp. 4473-4482, Jul. 2019, doi: 10.1002/er.4575.

[22] P. C. Ghimire *et al.* "Titanium carbide-decorated graphite felt as high performance negative electrode in vanadium redox flow batteries", *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 15, pp.

6625-6632, 2018, doi: 10.1039/C8TA00464A.

[23] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, "Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition", *Chem. Commun.* , vol. 51, no. 21, pp. 4331-4346, 2015, doi: 10.1039/C4CC06638C.

[24] J. Kumberg *et al.*, "Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation," *Energy Technol.* , vol. 7, no. 11, p. 1900722, Nov. 2019, doi: 10.1002/ente.201900722.

Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Im Rahmen des Projektes wurden an der UBT Ausgaben in Höhe von 161.772,51 Euro getätigt.

Davon entfielen folgende Aufwendungen für:

0812 Beschäftigte E12-E15	132.865 €
0822 Beschäftigte (sonst. Beschäf.-Entgelte	2.564 €
0843 Sonst. Allg. Verw.-Ausg.	17.580 €
0846 Dienstreisen	6.384 €
0850 Gegenstände über 410 €	2.380 €
Summe	161.773 €

Notwendigkeit und Angemessenheit der Arbeit

Das FLOW3DKAT-Verbundvorhaben adressiert die Ziele zur "Erhöhung der Wettbewerbsfähigkeit von elektrischen Energiespeichern der Bundesregierung". Ein erklärtes Ziel hierbei ist es, die Wettbewerbsfähigkeit von Redox-Flow Batterien durch eine signifikante Kostensenkung zu steigern. Technologisch wird dies durch neue Materialien, neue Designs/Konzepte und kostengünstigere Fertigungsmethoden umgesetzt.

Das gemeinschaftlich von UBT, KIT, HAL und Freudenberg bearbeitete Projekt widmete sich verschiedenen, in der Ausschreibung adressierten Themen aus dem Bereich der elektrischen Energiespeicherung:

- Herstellung von neuartigen Elektrodenmaterialien für die positive und negative Seite in VRFB
- Untersuchung der Aktivität und Degradation neuartiger Elektrodenmaterialien als Komponente und im System
- Aufklärung von Alterungsmechanismen für langzeitstabilen und dynamischen Speicherbetrieb

Der UBT ist es gelungen, die Performance und Langzeitstabilität der negativen Elektrode in VRFB durch deren Modifikation mit Bi signifikant gegenüber dem State-of-the-art zu verbessern. In jedem der Arbeitspakete wurden im UBT-Teilvorhaben die jeweiligen Ziele und Meilensteine erreicht. Dabei waren die getätigten Investitionen notwendig und der Arbeit angemessen.

Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die im Projekt erarbeiteten Erkenntnisse und Verfahren zur Dekoration von Vlieselektroden mit katalytisch aktivem Material zum Einsatz an der negativen Elektrodenseite von Vanadium-Redox-Flow-Batterien wurden hinsichtlich ihrer Eignung für eine Schutzrechtsanmeldung geprüft. Es wurde jedoch festgestellt, dass diese sich nicht für eine Anmeldung eignen, sodass letztlich keine Patentanmeldung erfolgte.

Die im Projekt erzielten Verbesserungen durch die Bi-Dekoration, insbesondere für DHBT-Bi nach entsprechender Nachbehandlung, stellen einen wesentlichen Fortschritt gegenüber dem gegenwärtigen Stand der Technik dar. Die entwickelten Verfahren stehen bereits den am Projekt beteiligten Partnern zur Verfügung und können darüber hinaus nach Veröffentlichung der Ergebnisse (s.u., aktuell eingereicht) auch von weiteren Vliesherstellern sowie Systemanbietern genutzt werden. Der wissenschaftlichen Öffentlichkeit wurden sie bereits im Mai 2022 beim ECS Spring Meeting in Vancouver vorgestellt. Die erzielten Ergebnisse haben das Potential einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der Leistungsdichte und damit der Kosteneffizienz von VRFB-Systemen zu leisten.

Die im Projekt erarbeiteten Ergebnisse werden in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht. Eine Publikation wurde gerade eingereicht, eine weitere ist aktuell in Vorbereitung.

Zudem erfolgten zahlreiche Präsentationen bei Konferenzen und Workshops (s.o.). Im Rahmen der Ausbildung des wissenschaftlichen Nachwuchses wurden Doktoranden, Masteranden und Studierende gezielt mit in das Projekt eingebunden, die so wichtige Erfahrungen für ihren späteren Berufseinstieg sammeln konnten.

Durch das Projekt konnten an der UBT wichtige neue Erkenntnisse und methodische Verbesserungen im Bereich kinetische Analyse generiert werden. Durch die neu hinzugewonnene Expertise ergeben sich zahlreiche Anknüpfungspunkte für Folgeprojekte. Aktuell sind wir national mit Partnern in Halle und international mit schwedischen Kollegen im Gespräch. Ein kleines Industrieprojekt mit einer schwedischen Firma ist basierend auf den veröffentlichten Ergebnissen bereits zustande gekommen. Ein mehr grundlagenorientierter DFG-Antrag mit weiterführenden Fragestellungen wurde gemeinsam mit Prof. Fridolin Röder (UBT) eingereicht (12/2022).

Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Der UBT sind während der Durchführung des Vorhabens keine wesentlichen Fortschritte bei anderen Stellen bekannt geworden, die hier berücksichtigt hätten werden müssen. Die UBT-PI und Mitarbeiter haben die aktuelle Diskussion im Arbeitsgebiet durch intensive Netzwerkaktivitäten auf Konferenzen und im RFB-Netzwerk (Koordinatorin: Dr. Claudia Weidlich, Dechema) gesucht und aktuelle Entwicklungen jeweils zeitnah in den APs berücksichtigt.

Erfolgte oder geplante Veröffentlichung des Ergebnisses nach Nr. 11

In Rücksprache mit dem Projektträger wurde für den Abschlussbericht eine Sperrfrist von 12 Monaten vereinbart, um noch ausstehende Schutzrechtprüfungen durchzuführen. Publikationen der wissenschaftlichen Ergebnisse in Fachzeitschriften befinden sich aktuell in Vorbereitung.