

Strukturelle und elektrochemische
Charakterisierung von funktionalisierten
Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenmaterial in
Vanadium-Redox-Flow-Batterien

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von
Herrn Stefan Rümmler
geb. am 02.08.1988 in Sangerhausen

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Bron

Prof. Dr. Olaf Klepel

Verteidigungsdatum: 15. Mai 2019

Halle(Saale), den 18. Dezember 2018

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Prof. Dr. Michael Bron bedanken, da er mir zum einen die Promotion auf dem interessanten Themenfeld ermöglichte und zum anderen stets hilfreiche Diskussionen angeregt hat. Zudem möchte ich Ihm für das in mich gesetzte Vertrauen als Verantwortlicher für die XP-Spektroskopie mit der Etablierung als Standardcharakterisierungsmethode im Arbeitskreis danken.

Großer Dank gebührt Dr. Matthias Steimecke, der mir sowohl bei fachlichen Fragen als auch anderen Alltagsthemen stets eine große Aufmerksamkeit entgegenbrachte, was zu anregenden sowie motivierenden Diskussionen und auf fachlicher Ebene nicht selten zu einem tiefgreifenderen Verständnis der Ergebnisse führte.

Bei Stefan Ackermann möchte ich mich ebenfalls bedanken, da er die Präparation der Membran-Elektroden-Einheiten für den Batterieteststand überhaupt ermöglicht hat und mich bei der Umsetzung dieses Vorhabens stets unterstützte.

Dr. Sabine Schimpf gilt ein besonderer Dank für ihre unersetzliche Bearbeitung der administrativen Aufgaben während des FLOW3D-Projekts sowie der Praktika, was mir mehr Zeit für die praktische wissenschaftliche Tätigkeit ermöglichte.

Ebenfalls möchte ich Mark Hartmann sowohl für die Batteriemessungen als auch die zahlreichen, anregenden Diskussionen zum Thema Redox-Flow-Batterie danken. Dennis Przygodda danke ich für die Reproduzierung meiner Synthesen sowie die zahlreichen ZV-Messungen, die er im Zuge seiner Masterarbeit angefertigt hat. Bedanken möchte ich mich auch bei Eik Koslowski für die Raman- und XP-Spektren sowie bei Annett Quetschke für die vielen TGA-Messungen und TEM-Aufnahmen, die sie für mich aufgenommen bzw. durchgeführt haben. Jenny Bienias danke ich für die Adsorptionsmessungen. Bedanken möchte ich mich zudem bei Anke Hassi für schnelle und stets korrekte Hilfestellungen bei administrativen Fragestellungen bezüglich des gesamten Universitätsbetriebs.

Weiterhin danke ich dem gesamten Arbeitskreis und den ehemaligen Mitgliedern für die unglaublich herzliche und freundliche Atmosphäre, welche das Arbeiten und viele Feierabende zu einer Freude gemacht haben.

Bei dem Physik-Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolf Widdra und hierbei speziell Dr. Stefan Förster möchte ich mich ebenfalls für die freundliche und kompetente Einführung in die XP-Spektroskopie sowie die hilfreichen Diskussionen zur Auswertetechnik der Spektren bedanken.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie, meiner Freundin Martha und unserer Tochter Tabea herzlich bedanken für die immerwährende Förderung und Unterstützung, die mir das Anfertigen dieser Arbeit überhaupt ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Symbolverzeichnis	IV
1 Motivation	1
2 Stand der Technik	5
2.1 Redox-Flow-Batterien	5
2.1.1 Allgemeiner Aufbau und Funktionsprinzip	5
2.1.2 Redox-Flow-Batterie-Typen	7
2.1.3 Vanadium-Redox-Flow-Batterie	11
2.2 Kohlenstoffnanoröhren	16
2.2.1 Struktur und Eigenschaften	16
2.2.2 Synthese	17
2.2.3 Funktionalisierung	22
2.2.4 Anwendungsmöglichkeiten	24
2.3 Elektrochemische Reaktionskinetik	27
2.3.1 Allgemeine elektrochemische Kinetik und Aktivitätsbestimmung	27
2.3.2 Einfluss von porösen Elektroden auf die ZV-Methode und die resultierende Aktivität	33
2.3.3 Charakterisierung von Elektroden in einem RFB-Teststand mittels Polarisationskurven	35
3 Zielstellung	38
4 Experimenteller Teil	40
4.1 Chemikalienliste	40
4.2 Geräteliste	41
4.3 Synthesen zur Funktionalisierung und Modifizierung von CNTs	43
4.3.1 Thermische Vorbehandlung der CNTs ^[1]	43
4.3.2 Nasschemische mikrowellenunterstützte Funktionalisierung der CNTs	43
4.3.3 Thermische Funktionalisierung von CNTs mittels Melamin	45
4.4 Präparation der Membran-Elektroden-Einheiten ^[2,3]	47
4.5 Charakterisierung	49
4.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von funktionalisierten CNTs	49
4.5.2 Raman-Spektroskopie-Untersuchungen an funktionalisierten CNTs	49
4.5.3 Thermogravimetrische Analyse der CNT-Proben	49

Inhaltsverzeichnis

4.5.4	Oberflächenbestimmung der CNT-Proben mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption	50
4.5.5	Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung der CNT-Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie	50
4.5.6	Elektrochemische Halbzellencharakterisierung der CNT-Proben	51
4.5.7	Aufnahme von Polarisationskurven in einer RFB mit CNTs als Elektrodenmaterial	55
5	Ergebnisse und Diskussion	59
5.1	Strukturaufklärung	59
5.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie	59
5.1.2	Raman-Spektroskopie	62
5.1.3	Thermogravimetrische Analyse	69
5.1.4	Oberflächenbestimmung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller	73
5.1.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	75
5.2	Elektrochemische Halbzellencharakterisierung	96
5.2.1	ZV- und SECM-Parameter zur Charakterisierung von elektrochemischen Katalysatormaterialien in der VRFB	96
5.2.2	Elektrochemische Halbzellencharakterisierung in 0.1 M Vanadium(IV)-Elektrolytlösung	97
5.2.3	Elektrochemische Halbzellencharakterisierung in 0.01 M Vanadium(IV)-Elektrolytlösung	110
5.2.4	Elektrochemische Halbzellencharakterisierung in 0.1 M Vanadium(III)-Elektrolytlösung	113
5.3	<i>In situ</i> Halbzellenpolarisationskurven	122
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
7	Literaturverzeichnis	130
8	Lebenslauf	141
9	Publikationsliste	142
10	Selbständigkeitserklärung	144

Abkürzungsverzeichnis

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CE	Gegenelektrode (counter electrode)
CNT	Kohlenstoffnanoröhre (carbon nanotube)
CVD	chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie (electrochemical impedance spectroscopy)
GC	Glaskohlenstoff (glassy carbon)
ITO	Indiumzinnoxid (indium tin oxide)
LSV	Linear Sweep Voltammetry
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
MWCNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhre (multi-wall carbon nanotube)
RDE	rotierende Scheibenelektrode (rotating disk electrode)
RE	Referenzelektrode (reference electrode)
(V)RFB	(Vanadium)-Redox-Flow-Batterie
SECM	elektrochemisches Rastermikroskop (scanning electrochemical microscopy)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (standard hydrogen electrode)
SWCNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhre (single-wall carbon nanotube)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	thermogravimetrische Analyse
UME	Ultramikroelektrode
WE	Arbeitselektrode (working electrode)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
ZV	zyklische Voltammetrie bzw. Zyklovoltammogramm

Symbolverzeichnis

K^Y / K^{Y-Z}	Ionen im Katholyten
A^X / A^{X+Z}	Ionen im Anolyten
E	Elektrodenpotential
E_A	Elektrodenpotential der Anode
E_K	Elektrodenpotential der Kathode
U	Zellspannung
α_1, α_2	Gittervektoren σ
σ^i	Ladungsdichte der inneren Helmholtz-Schicht
σ^d	Ladungsdichte der diffusen Doppelschicht
σ^S	Ladungsüberschuss
C_{DS}	Doppelschichtkapazität
A	Oberfläche
R_{ET}	Elektronentransferwiderstand
R_{CR}	Widerstand aus chemischen sowie Ad- und Desorptionsprozessen
R_{MT}	Massetransportwiderstand
v_{kin}	Reaktionsgeschwindigkeit
k_{Red} / k_{Ox}	Geschwindigkeitskonstante für Reduktion bzw. Oxidation
c_{Red} / c_{Ox}	Konzentration der reduzierten bzw. oxidierten Spezies
F	Faraday-Konstante
z	Anzahl der übertragenden Elektronen
I	elektrischer Strom
E_A	Aktivierungsenergie
α	Durchtrittsfaktor
E_{el}	elektrische Energie
k^0	Standard-Geschwindigkeitskonstante

Symbolverzeichnis

R	universelle Gaskonstante
$\Delta\varphi$	abweichende Potentialänderung vom Gleichgewichtspotential
I_0	Austauschstrom
η	Überpotential
J	Stoffstrom
x	Ortskoordinate
t	Zeit
D	Diffusionskoeffizient
v_{MT}	Geschwindigkeit des Massetransports
v_{Vor}	Vorschubgeschwindigkeit
Γ	Oberflächenbeladung
I_D	absolute Intensität der D-Bande
I_G	absolute Intensität der G-Bande

1 Motivation

Im Zuge des Klimawandels durch anthropogene Treibhausgasemissionen, die speziell aus Verbrennungen fossiler Energieträger wie Kohle oder Erdöl entstehen^[4], wurde im Jahr 1990 das Stromeinspeisungsgesetz und im Jahr 2000 das Erneuerbare-Energien-Gesetz vom Bundestag verabschiedet. Diese beinhalteten eine Förderung der erneuerbaren Energien aufgrund von Einspeisegarantien in die Stromnetze sowie fester Einspeisevergütungen.^[5] Die erneuerbaren Energien verursachen im Gegensatz zur konventionellen Stromproduktion deutlich weniger Treibhausgasemissionen und sind daher von entscheidender Bedeutung, um die Ziele des Übereinkommens von Paris zu erreichen. Hiernach sollen die Treibhausgasemissionen reduziert werden, um den Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur unter 2 °C zu halten und somit die Folgen des Klimawandels abzuschwächen.^[6] Außerdem wurde 2011 in Deutschland der Ausstieg aus der Atomenergie beschlossen, die in Bezug auf Treibhausgase fast emissionsfrei arbeitet.^[7] Anlass hierfür war die Katastrophe im Kernkraftwerk von Fukushima, die mit den auftretenden Kernschmelzen die Sicherheit dieser Technologie nach den Zwischenfällen in Harrisburg sowie der Katastrophe in Tschernobyl erneut in Frage stellte. Schlussendlich wurde der Betrieb solcher Anlagen als Risiko für die Menschen in Deutschland eingeschätzt und daher ein sukzessiver Ausstieg aus dieser Technologie beschlossen. Außerdem existieren derzeit für die radioaktiven Brennrückstände keine Endlagerstätten in Deutschland, die den Schutz und die Sicherheit der Bevölkerung vor der Strahleneinwirkung gewährleisten können. Aus diesen Gründen wurde der Fokus auf die Förderung und Weiterentwicklung erneuerbarer Energien gelegt und resultierte in dem Ziel, 2050 80 % des Bruttostromverbrauchs mit der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien abzudecken.^[8]

Die Stromerzeugung mit Hilfe erneuerbarer Energien kann einerseits über Bioenergie sowie andererseits ohne Verbrennungsprozesse über Windkraft, Photovoltaik und Solarthermie erfolgen.^[9] Der Anteil der Bioenergie an der Stromerzeugung der erneuerbaren Energien beträgt nur 23.5 %, bietet aber die Vorteile, dass bei der Stromerzeugung mit beispielsweise Biogas sowohl die vorhandene Transportinfrastruktur als auch die Kraftwerkstechnologie für Erdgas-Prozesse übernommen werden können und damit die Netzstabilität garantiert wird.^[9,10] Wind- und Wasserkraft sowie Photovoltaik generieren somit über 75 % des erneuerbaren Stroms, wie aus Abb. 1 zu entnehmen ist.

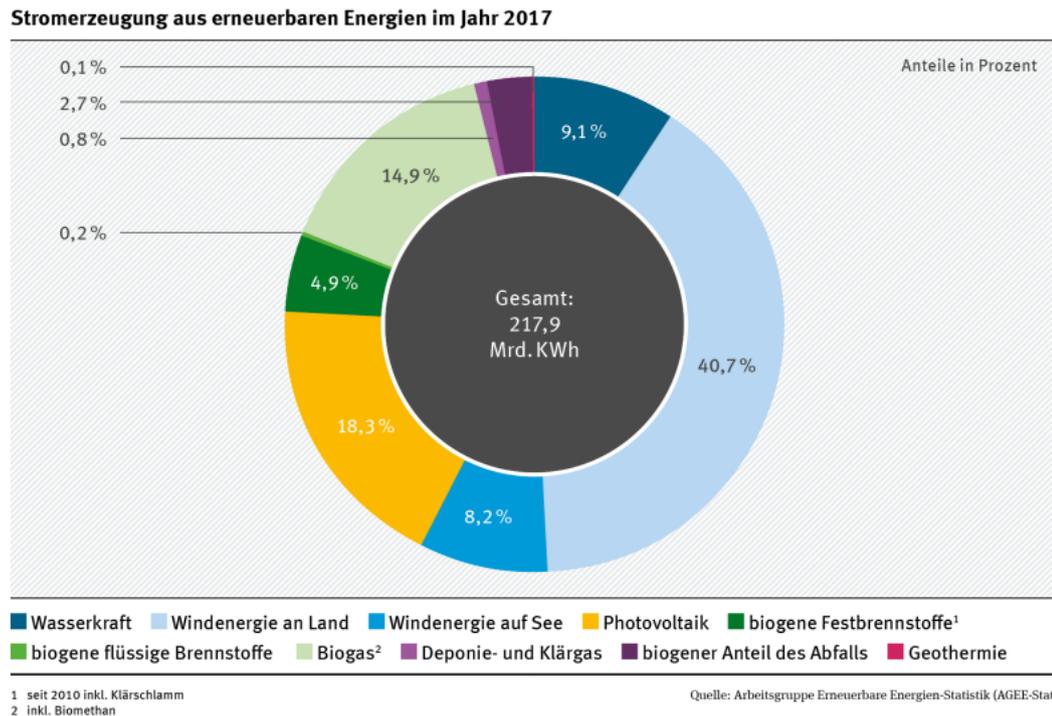


Abb. 1: Anteile der verschiedenen Technologien an der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energien für das Jahr 2017.^[10]

Für diese direkt erzeugten Energiemengen ergeben sich neue Herausforderungen, da die beschriebenen Technologien nur fluktuierend, ungleichmäßig und mit ungleichen Leistungsspitzen den Strom in die bestehenden Netze einspeisen können. Photovoltaikanlagen oder auch Solarthermie hängen von der Strahlung der Sonne ab und sind durch Tages- sowie Jahreszeitenzyklen limitiert. Hinzu kommen, ähnlich wie bei der Windkraft, Wetterabhängigkeiten, die zu schwer kontrollierbaren Leistungsspitzen sowie -flauten führen, siehe Abb. 2.

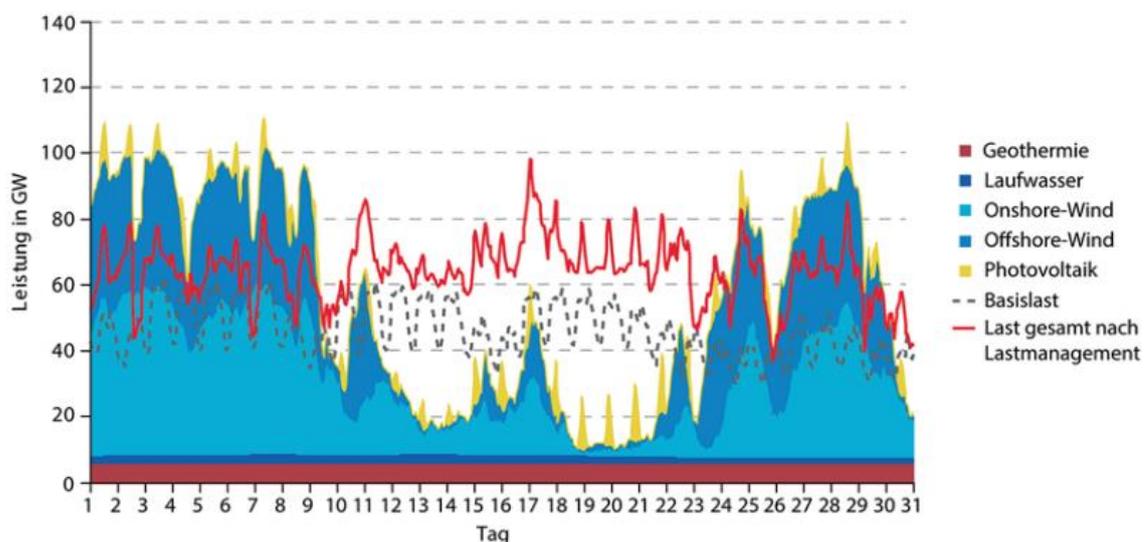


Abb. 2: Simulierte, fluktuierende Einspeisung erneuerbarer Energien und geforderte Last für den Dezember 2050 mit den Wetterdaten für Dezember 2007.^[11]

Diese Fluktuationen müssen von Netzbetreibern durch eine Einspeisesteuerung aufgefangen werden, um die Last- und Frequenzstabilität zu gewährleisten. Zudem unterscheiden sich die Zeiten der Energieerzeugung und des Hauptbedarfs, wodurch konventionelle Kraftwerke aus dem Bereitschaftsbetrieb hochgefahren werden, wenn die zur Verfügung stehende Last nicht ausreicht. Bei einer zu hohen Stromproduktion können zum einen Photovoltaikmodule oder Windräder gezielt abgeschaltet werden und zum anderen Kapazitäten an den Strombörsen gehandelt sowie über eine gute Netzinfrastruktur zu Verbrauchern geleitet werden. Diese Maßnahmen werden jedoch nicht mehr ausreichen, wenn die Bruttostromerzeugung mit über 80 % aus erneuerbaren Energien erfolgt. Hier ist der Ausbau von Energiespeichersystemen die zentrale Aufgabe, um mindestens die gleiche Grundlast, die mit konventionellen Kraftwerken derzeit erzielt wird, sowie die Netzstabilität zu gewährleisten.^[11] Pumpspeicherkraftwerke stellen eine ausgereifte und bereits mit relevanter Speicherkapazität von 40 GWh installierte Technologie dar, die aber an geologische Voraussetzungen gekoppelt ist.^[11] In Deutschland kann ohne größere Einschnitte in die Natur oder Umsiedlungen von Menschen eine Erweiterung der Kapazität mit Hilfe dieser Technologie nur auf bis zu 55 GWh erfolgen und liegt damit deutlich unter den benötigten Kapazitäten von 0.8 bis 40 TWh für das Jahr 2050.^[11,12]

Aus diesem Grund werden andere Speichertechnologien benötigt, die sowohl für den mobilen Anwendungsbereich oder für kleine Heimspeichersysteme als auch für stationäre Großspeicher geeignet sind. Eine Möglichkeit bietet die Power-to-Gas Technologie, die über Elektrolysezellen und erneuerbaren Strom eine Wasserspaltung zu Wasserstoff sowie Sauerstoff ermöglicht. Wasserstoff kann im Anschluss über die bestehende Erdgasinfrastruktur transportiert und auf unterschiedliche Weise genutzt werden. So können beispielsweise Brennstoffzellen die chemische Energie wieder in elektrischen Strom umwandeln, aber auch die direkte Verbrennung des Wasserstoffs zur Wärmeerzeugung genutzt werden oder über Fischer-Tropsch-Synthese Kohlenwasserstoffe für die chemische Industrie hergestellt werden.^[9]

Für die elektrochemische Speicherung der Energie in festen oder flüssigen Systemen bieten sich Li-Ionen-Akkumulatoren, Natrium-basierte Speichersysteme, Bleiakumulatoren oder Redox-Flow-Batterien (RFB) an.^[11] Diese Technologien bergen ein enormes Potential, tragen jedoch im Jahr 2016 nur 229 MWh zur Gesamtkapazität in Deutschland bei.^[13]

Aufgrund der guten Leistungsdichten werden vor allem die Li-Energiespeicher intensiv erforscht und bereits in Handys, Laptops sowie im Automobilbereich flächendeckend eingesetzt.^[14] RFB-Systeme zeichnen sich hingegen durch eine sehr gut skalierbare Kapazität sowie der Entkopplung von Energie- und Leistungsdichte aus, besitzen aber noch geringe Leistungsdichten. Sie gelten daher perspektivisch als stationäre Großspeicher.^[11] Der be-

kannteste Typ ist die Vanadium Redox-Flow-Batterie (VRFB), deren Leistungs- und Effizienzsteigerung durch Elektrodenmodifizierung in dieser Arbeit diskutiert wird. Zunächst soll aber die Technologie genauer vorgestellt werden.

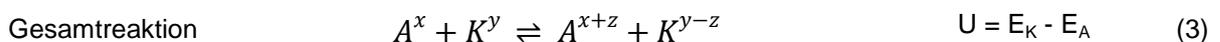
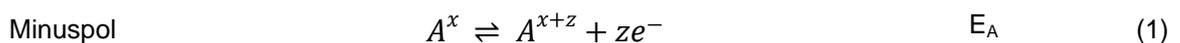
2 Stand der Technik

2.1 Redox-Flow-Batterien

2.1.1 Allgemeiner Aufbau und Funktionsprinzip

Die RFB-Technologie wurde erstmals intensiv in den 1970er von Thaller *et al.* im Zusammenhang mit dem NASA Weltraumprogramm erforscht.^[15-17] Bestrebungen, die Energiespeicherung mit Hilfe von Flusszellen zu realisieren, gab es aber bereits in den 1930er und 1950er.^[17,18] Im gleichen Zeitraum, in dem das NASA Projekt 1984 abgeschlossen wurde, stieg in Japan das Interesse an elektrochemischen Energiespeichern. Hieraus wurden erste kommerzielle Konzepte mit Fe- und Cr-Spezies entwickelt.^[19,20] Die erste technisch ausgereifte RFB, einzig mit Vanadium als redox-aktive Spezies, wurde im Arbeitskreis von Skyllas-Kazacos an der University of New South Wales konzipiert und diente als Ausgangspunkt für das stetig wachsende Interesse an dieser Technologie.^[21,22]

Prinzipiell besteht eine RFB, ebenso wie andere Batterietypen, aus einer elektrochemischen Zelle mit Elektroden und einer ionenselektiven, separierenden Membran. In dieser Zelle reagieren die redox-aktiven Substanzen des Katholyten (K^y) und des Anolyten (A^x) reversibel sowie räumlich voneinander getrennt an der Kathode (Reduktion) und der Anode (Oxidation). An der Anode freigesetzte Elektronen (e^-) werden über den äußeren Stromkreis zur Kathode geleitet, wohingegen der Ladungsausgleich über die Membran erfolgt. Die ablaufenden Halbzellenreaktionen und die Gesamtreaktion werden durch die folgenden Gleichungen (1) bis (3) beschrieben.^[23]



Außerdem sind die Elektrodenpotentiale E_A und E_K aufgeführt, deren Differenz die maximale Zellspannung U ergibt und die von den eingesetzten Spezies, den Konzentrationen, der Temperatur und der Elektrolytlösung abhängig sind. Da die elektrische Spannung direkt proportional zur Leistung ist, werden Redox-Paare gewählt, die eine möglichst große Potentialdifferenz aufweisen. Im Vergleich zu konventionellen Batterietypen verbleiben die redox-aktiven Spezies nicht in den Elektroden, sondern sind in Gasen oder in Flüssigkeiten gelöst bzw. suspendiert Teil eines Kreislaufprozesses. Hierzu sind Elektrolyttanks sowie Pumpen notwendig. Diese Konstruktion ermöglicht die getrennte Skalierung von Energie- und Leistungsdichte und unterscheidet sich deutlich von anderen Batterietypen wie Blei-Säure- oder

potentiale selbst zu Wasserstoff und Sauerstoff reagieren kann, was zu hohen Leistungs- und Wirkungsgradverlusten führt.^[26]

Kohlenstoffmodifikationen scheinen aufgrund der beschriebenen Anforderungen die beste Materialoption zu sein. So ermöglichen graphitische Vliese mit einer hohen spezifischen Oberfläche zum einen gute Umsetzungsraten der redox-aktiven Spezies und zum anderen weisen diese Materialien große Überpotentiale gegenüber der Sauerstoff- sowie Wasserstoffentwicklung auf.^[16] Neben Vliesmaterialien werden aber auch Kohlenstoffpapier, Graphen bzw. Graphenoxid und Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) untersucht.^[16,27] Außerdem sind Komposite Gegenstand der Forschung, um die Oberflächeneigenschaften, im Besonderen die spezifische Oberfläche der Vliese, zu verbessern bzw. zu vergrößern.^[28] Eine weitere Möglichkeit zur besseren Ausnutzung der Elektrodenfläche ist die Anordnung des Materials zum Elektrolytfluss. Hier können Durchflussanordnungen (flow-through), parallele Anordnungen (flow-by) und Hybridsysteme Anwendung finden.^[28]

Elektrodenmaterialien aus Kohlenstoff sind billig und stabil zugleich. Dennoch gibt es auch Untersuchungen mit Metall bzw. Metalloxid überzogenen Titanelektroden, die eine verbesserte elektrokatalytische Aktivität zeigen, aber in den jeweiligen Elektrolytlösungen nicht stabil sind.^[29] Ebenso werden poröse Ni-Elektroden für das S/S²⁻-Redox-Paar entwickelt, da die Reaktionen dieser Spezies an Kohlenstoff gehemmt ablaufen.^[19,23]

2.1.2 Redox-Flow-Batterie-Typen

Die Wahl der geeigneten redox-aktiven Spezies und der dazugehörigen Elektrolytlösung richtet sich nicht nur nach einer möglichst hohen Zellspannung, sondern auch nach günstigen sowie chemisch stabilen Verbindungen. Ebenso sind die Löslichkeit der Spezies sowie die Potential- und pH-Abhängigkeit zu berücksichtigen. Hohe Zellspannungen können zusätzlich mehr Nebenreaktionen begünstigen und in wässrigen Lösungen zur Wasserspaltung führen. Daher wurde bereits eine Vielzahl unterschiedlicher, anorganischer redox-aktiver Spezies untersucht. Eine Auswahl geeigneter Redox-Paare für die negative sowie positive Seite mit zugehörigen Elektrodenpotentialen ist in Abb. 4 dargestellt.^[23] Hier kann auch der Entwicklungsfortschritt unterschiedlicher RFB-Typen abgelesen werden, bei denen vier RFB-Systeme durch ihre Anwendungsreife hervorstechen. Diese sind das Fe-Cr-, das Zn-Br- und das S-Br-System sowie die rein auf Vanadium basierte Technologie, welche im folgenden Kapitel näher erläutert wird.^[23] Aufgrund der geringen Kosten, einem annehmbaren Spannungsbereich und den Ein-Elektronenübergängen, die auf geringe Überpotentiale schließen lassen, wurden Fe-Cr-Redox-Paare als erste redox-aktiven Spezies, welche auch mit Bezug auf rein fluide RFB-Technologien eingesetzt wurden, untersucht.^[15,28] Hier wurden auf der negativen Seite Cr³⁺/Cr²⁺- und auf der positiven Seite Fe²⁺/Fe³⁺-Salz-Mischungen in Salzsäu-

re-Lösung eingesetzt, die eine Leerlaufspannung zwischen 0.9 und 1.2 V bereitstellen können.^[19] Komplexe wie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ wurden bewusst nicht eingesetzt, um höhere Energiedichten zu erzielen.^[23] Während der ersten Tests zeigte speziell die negative Seite deutliche Überpotentiale, da Cr-Ionen verschieden komplexiert wurden und diese Prozesse langsam abliefen.^[19] Daher mussten auf den Elektroden auf der negativen Seite Metallpartikeln abgeschieden werden, um die $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ Reaktionen zu katalysieren.^[19]

	E ⁰ [V]	+														
		MnO ₂ /Mn ₂ O ₃	Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Cu ⁺ /Cu	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	VO ₂ ⁺ /VO ²⁺	ClBr ₂ /Br ⁻	Br ₂ /Br ⁻ [a]	NpO ₂ ⁺ /NpO ₂ ²⁺	IO ₃ ⁻ /I ₂	O ₂ /O ²⁻	HCrO ₄ ⁻ /Cr ³⁺	Cl ₂ /Cl ⁻	PbO ₂ /Pb ²⁺	Mn ³⁺ /Mn ²⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺
-		0.15	0.36	0.52	0.77	0.99	1.04	1.09	1.14	1.2	1.23	1.35	1.36	1.46	1.54	1.72
Zn(OH) ₄ ²⁻ /Zn	-1.22	B	B													
Zn ²⁺ /Zn	-0.76					B	B	C					B			B
Fe ²⁺ /Fe	-0.45				A											
S/S ₂ ²⁻	-0.43							C								
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0.41				C			A				B				
Cd ²⁺ /Cd	-0.40				B											
V ³⁺ /V ²⁺	-0.26				B	C	B				B				B	B
Pb ²⁺ /Pb	-0.13														B	
H ⁺ /H ₂	0				B	B		B					B			
TiO ₂ ⁺ /Ti ³⁺	0.04				A		A						A			
Cu ²⁺ /Cu ⁺	0.15			B												
Np ⁴⁺ /Np ³⁺	0.15								B							
Cu ²⁺ /Cu	0.34													B		
I ₂ /I ⁻	0.54									A						

Abb. 4: Anorganische Redox-Paare mit zugehörigen Elektrodenpotentialen, die für RFBs geeignet sind: blaue, rote und orangene Kennzeichnung für basische, saure und neutrale Elektrolytlösung sowie Kennzeichnung des Entwicklungsfortschritts: A – Halbzellen-Untersuchungen, B – Prototyp-Untersuchungen und C – kommerzialisiertes System.^[23]

Das Zn-Br- bzw. Zn-Cl-System ist seit 1885 eine bekannte RFB-Hybridtechnologie, bei der metallisches Zink auf die Elektroden abgeschieden wird.^[30] Gleichzeitig wird das giftige Br₂ in Form von Br₃⁻ oder anderen Polyhalogeniden durch Zugabe von KBr gebunden, was zusätzlich eine Steigerung der Energiedichte zur Folge hat.^[19,31] Polybromide diffundieren jedoch durch die Membranen und führen durch Reaktionen mit der Zn-Elektrode zu Entladeströmen.^[28] Dies kann durch Zugabe geeigneter organischer Komplexierungsagenzien, wie beispielsweise tertiäre Amine oder Polyethylenglycol, verhindert werden.^[25] Die Leerlaufspannung beträgt unter Normalbedingungen theoretisch 1.85 V und im Mittelwert 1.67 V, was bis zu 50 % höhere Spannungen im Vergleich zum Fe-Cr-System ermöglicht.^[19,25] Jedoch kann das angelagerte Zn an den Elektroden Dendrite ausbilden, was im schlimmsten Fall zum Kurzschluss und damit zum Totalausfall führt.^[30] Durch Abstandshalter in der Zelle und poröse Elektroden konnten auch diese Probleme verringert werden.^[23] Aufgrund der

stark sauren Bedingungen, inklusive HBr, müssen jedoch weiterhin korrosionsstabile, teure Materialien für dieses RFB-System verwendet werden.^[19,28]

Ein weiteres RFB-System, das 1984 von Remick entwickelt wurde und in den 1990er zur Anwendungsreife überführt wurde, beinhaltet die Redox-Paare S/S₂²⁻ auf der negativen und Br₂/Br₃⁻ auf der positiven Seite.^[28,32] Die resultierende Leerlaufspannung kann zwischen 1.3 und 1.5 V variieren.^[23] Außerdem sind die zugesetzten Bromide und Polysulfide günstig sowie sehr gut wasserlöslich, was in einer hohen Energiedichte resultiert.^[19] Der notwendige Ladungsausgleich kann über Na⁺ durch Kationenaustauschmembranen wie Nafion[®] erfolgen.^[23] Auf der positiven Seite genügen poröse Kohlenstoffelektroden, wohingegen die Sulfidreaktionen auf der negativen Seite gehemmt ablaufen, weshalb poröse Ni- bzw. Co-Elektroden für eine katalytische Umsetzung entwickelt wurden.^[19] Größere Schwierigkeiten bereiten zudem die Ablagerungen von Schwefelverbindungen in der Membran und die Bildung von H₂S sowie nicht gelöstes Br₂, welche irreversibel die Leistung und Effizienz der RFB verringern.^[19]

Neben anorganischen Redox-Paaren sind in den letzten Jahren auch organische redox-aktive Spezies entwickelt und untersucht worden. Eine Auswahl von niedermolekularen Verbindungen bis hin zu Polymeren mit den zugehörigen Elektrodenpotentialen ist in Abb. 5 dargestellt. Als Referenzen sind das reine Vanadium- und das Zn-Br-System angegeben.

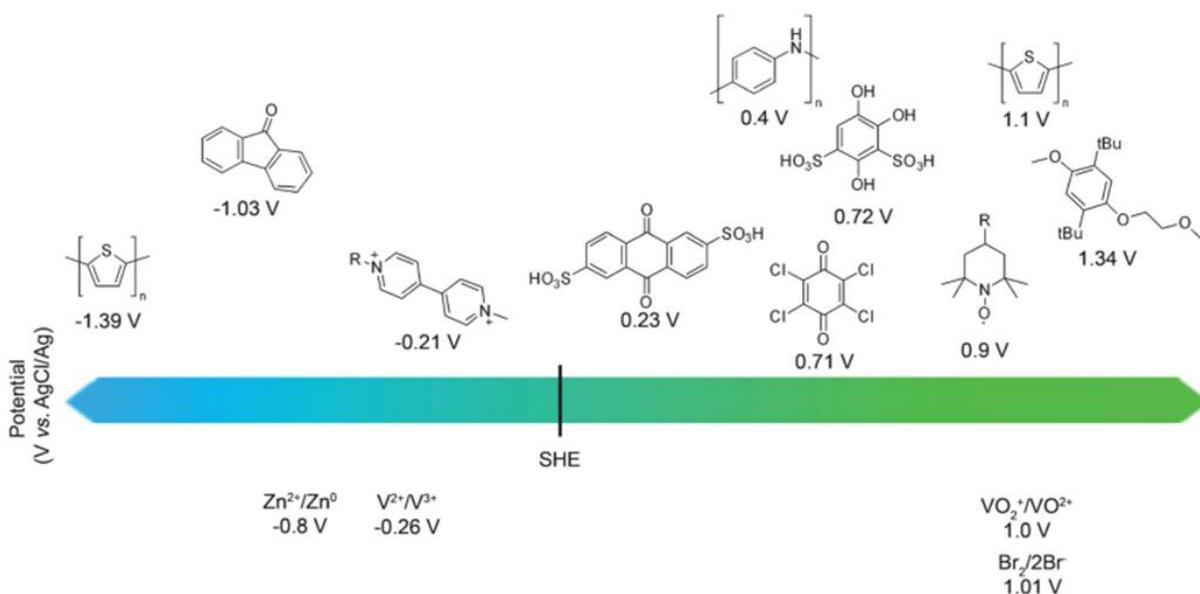


Abb. 5: Überblick über ausgewählte organische redox-aktive Spezies sowie anorganische Referenz-Redox-Paare für die RFB-Technologie mit Elektrodenpotentialen gegen die Standardwasserstoffelektrode (SHE) aufgetragen. „Jan Winsberg, Tino Hagemann, Tobias Janoschka, Dr. Martin D. Hager, Prof. Dr. Ulrich S. Schubert, [CC BY-NC-ND 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)“

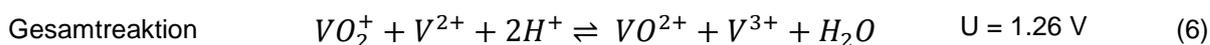
Erste Studien untersuchten Hybridsysteme, die organische und anorganische redox-aktive Spezies beinhalteten, mit Tetrachlor-*p*-benzochinon auf der positiven Seite und dem Cd/Cd²⁺ Redox-Paar auf der negativen Seite.^[33] Die resultierende Zellspannung betrug rund 1 V bei

einem Energiewirkungsgrad von 82 %.^[27] Sowohl die Chinon-Verbindungen als auch die anorganischen Spezies wurden für weiterführende Studien modifiziert bzw. ausgetauscht. So nutzten beispielsweise Xu *et al.* Tiron als organische und PbSO_4 als anorganische Komponente.^[33] Ein metallfreier RFB-Typ, der 9,10-Anthrachinon-2,7-disulfonsäure und das bekannte $\text{Br}_2/\text{Br}_3^-$ Redox-Paar enthält, wurde 2014 von Huskinson *et al.* entwickelt und beschrieben.^[34] Dieses System konnte weiterentwickelt werden, indem eine leicht modifizierte Chinon-Verbindung und vor allem ungefährliche $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$ Spezies zum Einsatz kamen, sodass toxisches Br_2 und HBr abgetrennt wurden.^[35] RFB-Systeme mit ausschließlich Chinon-Verbindungen sind ebenfalls bekannt und Gegenstand der Forschung.^[25,36] Neben den Chinon-Verbindungen wurden auch TEMPO-Derivate wegen ihrer guten Stabilität speziell in Kombination mit Li-Salzen in wasserfreien Systemen untersucht, deren Energiewirkungsgrade bei 86 % liegen.^[27] Erste polymerbasierte RFB-Systeme wurden 2013 von Zhao *et al.* beschrieben und beinhalteten Polyanilin-Salze auf der positiven sowie Zn-Elektroden auf der negativen Seite.^[37] Solche RFBs zeichnen sich durch hocheffektive und kostengünstige Membranen aus, was ein klarer Vorteil gegenüber metallbasierten Systemen darstellt.^[27] Jedoch sind die Polymere entweder in wässrigen Lösungen suspendiert oder in organischen Lösungsmitteln, wie zyklischen Kohlensäureestern oder Acetonitril, gelöst.^[27] Der nächste Schritt bestand in der Entwicklung von organischen redox-aktive Substanzen, die in Wasser gelöst werden können, um einerseits das Gefahrenpotential der Batterie zu verringern und andererseits eine bessere Umweltverträglichkeit zu erzielen.^[27] Für niedermolekulare redox-aktive Substanzen entwickelten Yang *et al.* 2014 die erste rein organische RFB mit wässrigem Elektrolyten, die eine Leerlaufspannung von 0.76 V erzielte.^[36] Ein rein polymerbasiertes RFB-System in wässriger Lösung konnte ebenfalls 2014 beschrieben werden.^[38] Solche Systeme weisen aber, bedingt durch große Überpotentiale, bereits bei niedrigen Stromdichten einen geringen Spannungswirkungsgrad auf und zeigen daher geringe Leistungsdichten.^[38,39]

Nicht nur bei der Auswahl der redox-aktiven Spezies oder dem Lösungsmittel sondern auch bei der Konstruktion von RFB-Zellen können unterschiedliche Techniken genutzt werden. Goulet und Kjeang zeigten mit Mikrofluidzellen, dass RFBs auch ohne separierende Membran verwendet werden können.^[40] Hierfür ist eine parallel verlaufende sowie rein laminare Strömung der Elektrolytlösungen notwendig, damit eine Kreuzkontamination der redox-aktiven Spezies verhindert wird. Hierauf aufbauend wurde ein weiterer Mikroreaktor entwickelt, in dessen Elektrolytlösungen suspendierte CNTs enthalten sind. Diese Kohlenstoffpartikel werden periodisch an einer Verengung verdichtet, wo die durchfließenden redox-aktiven Spezies reagieren können.^[41] Solche Mikroreaktoren sind Gegenstand grundlegender Forschung und von der Anwendungsreife in kommerziellen Systemen weit entfernt.

2.1.3 Vanadium-Redox-Flow-Batterie

Das technologisch ausgereifteste RFB-System stellt die VRFB dar. Erste Voruntersuchungen wurden hierzu bereits in den 1960er durchgeführt.^[42] Skyllas-Kazacos *et al.* entwickelten und beschrieben 1986 auf Grundlage dieser Vorarbeiten eine funktionsfähige sowie vielversprechende VRFB, die die Grundlage für intensive Bestrebungen nach kostengünstiger und effizienter Energiespeicherung mit Hilfe von Vanadium-Spezies in einem RFB-System bildete.^[43] In der VRFB sind auf der negativen Seite V^{3+}/V^{2+} sowie auf der positiven Seite VO_2^+/VO_2^+ in xM H_2SO_4 gelöst und durch eine für dieses System protonenselektive Kationenaustauschmembran voneinander getrennt.^[43] Die Konzentrationen der jeweiligen Ionen, auch von H_2SO_4 , bestimmen neben der Energiedichte auch maßgeblich die Elektrodenpotentiale sowie die Stromstärkewerte und damit die Leistungsdichte.^[19] Die ablaufenden Redoxreaktionen können durch die Gleichungen (4) bis (6) mit den zugehörigen Elektrodenpotentialen vs. SHE für 1 M Vanadium-Spezies sowie 2 M H_2SO_4 dargestellt werden.^[19,43]



Entscheidend für die Entwicklung dieses RFB-Typs waren auch die Studien von Sum *et al.*, die eine starke Abhängigkeit der Kinetik und der Reversibilität beider Halbzellenreaktionen vom Elektrodenmaterial aufzeigten.^[21,22] Zuvor durchgeführte Untersuchungen an Pt-Elektroden zeigten starke Limitierungen und wiesen diese Technologie als unrentabel aus.^[44] Außerdem verdeutlichten eine Vielzahl von Studien, dass auch die Membran und die Temperatur starken Einfluss auf Stromstärke- und Spannungswirkungsgrad ausüben.^[19] Die umfangreichen Entwicklungsmöglichkeiten verdeutlichen das Potential dieser Technologie. Zudem ist die Verwendung eines Elements in vier verschiedenen Oxidationszuständen ein klarer Vorteil, da aufgrund von Kreuzkontamination auftretende Leistungs- und Energieschwankungen verringert werden.^[26,45] Überdies sind sowohl Tiefenentladung als auch Überladung nicht problematisch.^[19] Die maximal erzielbaren Energiedichten liegen zwischen 19 und $38 \text{ Wh}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[23] bzw. 25 bis $35 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[19] und sind daher für mobile Anwendungen unzureichend. Diese Problematik resultiert aus der schlechten Löslichkeit und Stabilität von V^V -Spezies in wässrigen Lösungen, was durch Säurezugabe verbessert wird, jedoch ab Konzentrationen über 2 M H_2SO_4 zu Komplexbildungen führt.^[46,47] Weiter ist VO_2^+ thermisch nicht stabil und kondensiert ab $40 \text{ }^\circ\text{C}$ zu V_2O_5 sowie bei höheren Temperaturen zu Vanadaten. Dem kann mit höherer Säurekonzentration, Additiven zur Hemmung der Abscheidung und Säuremischungen entgegengewirkt werden.^[23] Für die stationäre Anwendung sind VRFB-

Systeme hingegen bestens geeignet, da die absolute Energiemenge, wie für alle RFB-Systeme, auch über größere Elektrolyttanks geregelt wird und eine Lebensdauer von über 10 Jahren ohne Probleme realisiert werden kann.^[24,45]

Die Leistungsdichte ist neben der Energiedichte die zweite entscheidende Größe zur Charakterisierung von Energiespeichern und beide werden in Ragone-Diagrammen gegeneinander aufgetragen.^[48] Im Fall von RFB-Systemen wird von Flächenleistungsdichten gesprochen, da zum einen Flusszellen vorliegen und zum anderen die Energie nicht in den Elektroden gespeichert wird, was nur eine geringe Beanspruchung des Elektrodenmaterials zur Folge hat. Das bedingt im Vergleich zu anderen Batterietypen die in 2.1.1 beschriebene gute Lade-Entlade-Zyklen Stabilität. Derzeit werden Leistungsdichten von 50 bis 100 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ für VRFBs beschrieben, da Stromdichten über 100 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ aufgrund langsamer Reaktionen an den Elektroden zu dramatischen Spannungsverlusten führen und somit die Leistungsdichte ebenfalls sinkt.^[25] Aaron *et al.* und Liu *et al.* konnten aber bereits zeigen, dass Leistungsdichten über 500 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ mit Hilfe geeigneter Elektroden sowie Membranen und einem überarbeiteten Zelldesign erzielt werden können.^[49,50] Diese Leistungsdichten würden die Kosten pro gespeicherter und freigegebener kWh auf ein Fünftel reduzieren.^[51]

In den ersten Jahren nach Veröffentlichung der VRFB-Technologie wurden Batterie-Untersuchungen hauptsächlich mit Kohlenstoffvlies-Elektroden oder Kohlenstoff-Polymer-Kompositen als Elektrodenmaterial durchgeführt, da diese eine große spezifische Oberfläche sowie gute Leitfähigkeitswerte aufweisen und chemisch wie elektrochemisch stabil sind.^[52,53] Speziell die Vliesmaterialien bieten durch die langen Verweilzeiten der redox-aktiven Spezies aufgrund turbulenter Strömungen in der Durchflussanordnung eine gute Voraussetzung für möglichst hohe Umsätze.^[52] Die Anzahl an unterschiedlichen Elektrodenmaterialien, die für VRFBs getestet wurden, stieg mit den Jahren intensiver Forschung stetig an.^[53] In der Folge wurden Graphit-Vliese^[54], basierend auf Polyanilin^[55], Kohlenstofftücher^[56] und Kohlenstoffpapier^[50] untersucht. Alle verwendeten Materialien sollten elektrochemisch aktiv, elektrisch leitend, chemisch stabil und kostengünstig sein sowie eine geeignete Porosität aufweisen.^[26] Ein Hauptproblem ist hierbei die schlechte elektrochemische Umsetzung und Reversibilität der Redoxreaktionen an den beschriebenen Elektrodenmaterialien.^[52] Daher wurden zunehmend auch Kohlenstoffpulver, wie Graphit^[57] bzw. Graphitoxid^[58], Graphen^[59] sowie Graphenoxid^[28], CNTs^[60–62] und mesoporöse Kohlenstoffe^[63], hinsichtlich der elektrokatalytischen Eigenschaften für die VRFB untersucht. Die Reversibilität der Reaktionen sowie die elektrochemische Aktivität und damit der Spannungswirkungsgrad sowie die Leistungsdichte sind für Pulvermaterialien deutlich verbessert. So zeigen CNTs beispielsweise eine zehnfache Aktivitätssteigerung gegenüber herkömmlichen Vliesmaterialien.^[52] Jedoch ist die Verarbeitung der Pulvermaterialien viel schwieriger, weshalb

der Versuch der Entwicklung von Kompositen aus Pulver- und Vliesmaterialien unternommen wird.^[64]

Eine weitere Möglichkeit die Leistungsdichte zu steigern, ist die Modifizierung von verschiedenen Elektrodenmaterialien, wie sie bereits von Sun *et al.* 1992 diskutiert wurde.^[65,66] Hieraus folgten eine Reihe von Untersuchungen mit unterschiedlichsten oxidativen nasschemischen Funktionalisierungsmethoden, die den positiven Einfluss der eingebrachten Sauerstoffspezies auf die elektrokatalytischen Eigenschaften sowie die Leistung der VRFB analysierten.^[63,67,68] Neben dem nasschemischen Verfahren wurden auch elektrochemische^[69,70] und thermische^[53,71] Funktionalisierungsmethoden durchgeführt und die resultierenden Elektroden strukturell und elektrochemisch charakterisiert. Aufgrund des Stickstoffeinbaus in das Kohlenstoffgitter von Elektrodenmaterialien werden strukturelle sowie elektronische Defekte erzeugt, die ebenfalls untersucht wurden und deutlich verbesserte elektrokatalytische Aktivitäten zeigen.^[72,73] Zudem wurde auch ein spezielles Verfahren entwickelt, um Vlieselektroden einer Ammonolyse zu unterziehen.^[74] Sun und Skyllas-Kazacos zeigten Anfang der 1990er, dass auch die Abscheidung von Metallpartikeln auf Vliese zu einer höheren Aktivität führen kann, jedoch Edelmetalle wie Pt und Pd die H₂-Entwicklung zu stark katalysieren.^[75] Hierauf aufbauend konnten Wang *et al.* Ir-dotierte Vliese synthetisieren und untersuchen.^[76] Diese zeigen einen 25 % geringen Zellwiderstand gegenüber den Vliesen ohne Metallpartikel. Da Ir für anwendungsrelevante VRFBs zu kostenintensiv ist, werden auch Metalle wie Ni untersucht.^[77] Auch Bipolarplatten können durch den Einsatz von sowohl metalloxidischer Verbindungen als auch Kohlenstoffpulvern selbst zu Elektrodenkompositen verarbeitet werden.^[78]

Die Auswahl von Elektrodenmaterialien erfolgt zumeist aus Erfahrungen und Daten anderer Studien, kann aber ohne Kenntnis der Mechanismen der Redoxreaktionen an der Oberfläche der Elektroden nicht zielgerichtet vorgenommen werden. Daher wird intensiv an der Aufklärung dieser Reaktionsmechanismen gearbeitet, um im Anschluss Elektroden mit den benötigten Eigenschaften für die VRFB zielgerichtet synthetisieren zu können. Diese Elektroden können dann zusätzlich platzsparend entwickelt werden, um die Zell- und Stackgröße zu verkleinern.^[53] Als erstes schlugen Sun und Skyllas-Kazacos einen Reaktionspfad für die positive und negative Seite vor, der jeweils eine Bindungsknüpfung zwischen Hydroxygruppen und den Vanadium-Ionen beinhaltet.^[65,66] Diese Mechanismenvorschläge sind auf Basis von Messungen mit Kohlenstoffvliesen getätigt worden und sind in Abb. 6 gezeigt.

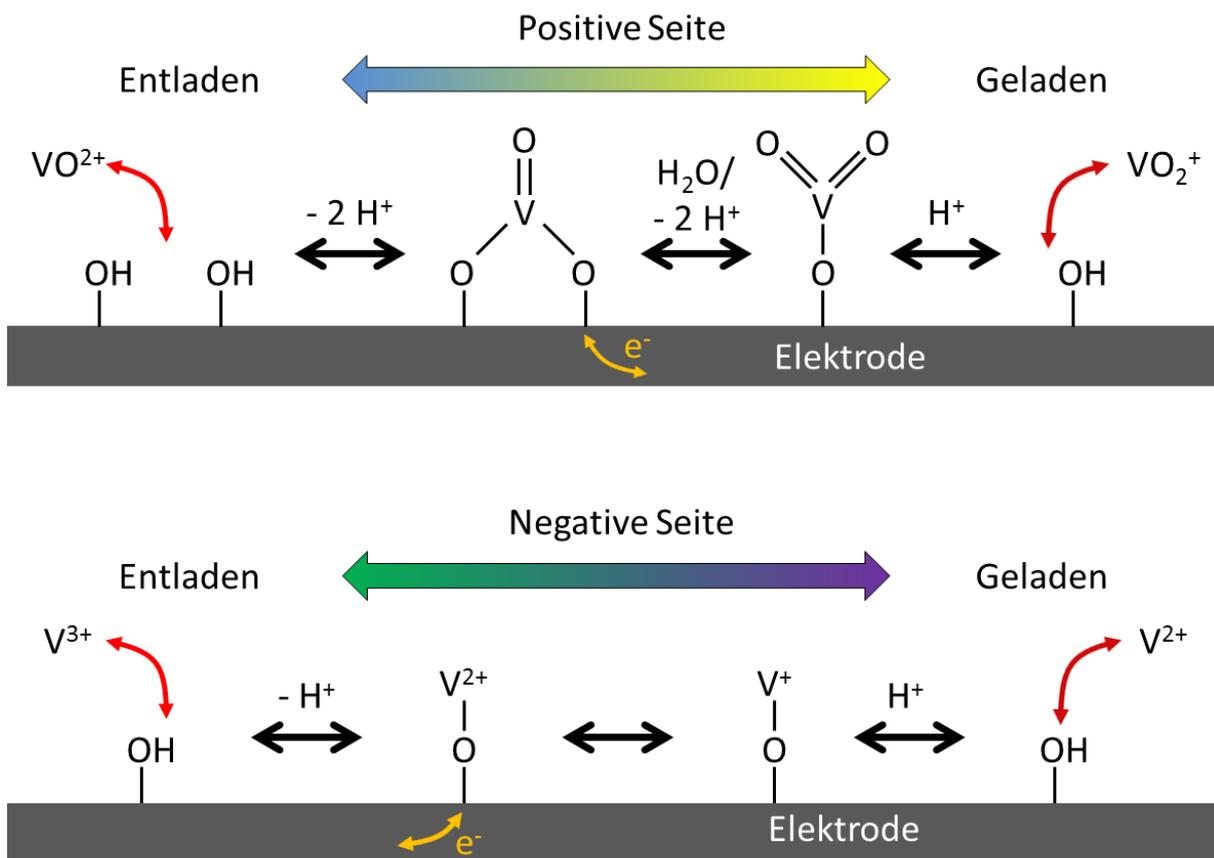


Abb. 6: Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen der Umsetzung der Vanadium-Spezies auf der positiven und negativen Seite nach Sun und Skyllas-Kazacos.^[65,66]

Aus der Darstellung geht hervor, dass während des Ladevorgangs auf der positiven Seite zunächst die Protonen der Hydroxygruppen gegen VO_2^+ ausgetauscht werden. Im Anschluss findet sowohl ein Elektronen-Transfer vom Vanadium zur Elektrode als auch ein Sauerstoffatom-Transfer von der Elektrode hin zum Vanadium statt. Für den Entladevorgang laufen die Reaktionen entsprechend umgekehrt ab. Auf der negativen Seite erfolgt während des Ladevorgangs zu Beginn ebenfalls der Austausch des Protons der Hydroxygruppe gegen V^{3+} . Im zweiten Schritt wird ein Elektron von der Elektrode auf das Vanadium übertragen. Zum Schluss erfolgt erneut der Ionenaustausch zwischen einem freien Proton und V^{2+} . Li *et al.* beschreiben nach ihren Untersuchungen mit Kohlenstoffpapier als Elektrodenmaterial den Reaktionsmechanismus auf der negativen Seite exakt wie zuvor Sun und Skyllas-Kazacos, schlagen jedoch für die positive Seite eine einfache Verbindung zwischen Hydroxygruppe und VO_2^+ vor.^[68] Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Wu *et al.* veröffentlicht, welcher zudem die Abhängigkeit des intramolekularen Elektronentransfers vom überbrückenden Komplex und damit von der Sauerstoff-Spezies an der Oberfläche beschreibt.^[79] In weiterführenden Studien konnten auch Carboxylgruppen als aktive Zentren zur Umsetzung der Vanadium-Spezies auf der positiven Seite identifiziert werden.^[70] Der daraus entwickelte

Mechanismus startet ebenfalls für den Ladevorgang mit einem Ionenaustausch zwischen Proton und VO^{2+} , gefolgt von einer Hydroxylierung des Vanadiums sowie dem Elektronentransfer zur Elektrode und schlussendlich dem Ionenaustausch zwischen Proton und VO_2^+ . Solche Reaktionsmechanismen sind aber nicht beschränkt auf sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, sondern wurden auch für stickstoffhaltige Kohlenstoffelektroden postuliert. Zhang *et al.* demonstrierten an mit Stickstoff dotiertem Graphenoxid höhere Aktivitäten, die auf den Stickstoffeintrag zurückzuführen waren und entwickelten daraus einen Mechanismus zur Umsetzung von VO^{2+} und VO_2^+ an den Stickstoffzentren.^[80] Die höhere Elektronendichte am Stickstoff verbessert die Adsorption der Vanadium-Ionen. Darauf folgt der Elektronenübergang sowie die Hydratisierung beim Ladevorgang oder die Dehydratisierung beim Entladevorgang und schließlich die Desorption der Ionen.^[80] Zusätzlich wurden auch Reaktionsmechanismen für Metall- und Metalloxid dotierte Elektroden veröffentlicht. Zum Beispiel zeigten Flox *et al.* mit Cu-Pt₃ Nanopartikeln deutlich erhöhte elektrokatalytische Aktivitäten und führen dies auf die erhöhte Anzahl von Hydroxygruppen auf den Metallnanopartikeln zurück. Der resultierende Mechanismus beinhaltet keine Metallkomponente außer Vanadium und ähnelt in den Reaktionsschritten der zuvor von Sun *et al.* und Li *et al.* postulierten Reaktionsfolge.^[81] Auch die gesteigerte Aktivität durch Dotierung mit CeO₂ wird über den mitaufgeführten Reaktionsmechanismus mittels Hydroxygruppen erklärt. Hierbei wird zunächst Ce(IV) zu Ce(III) reduziert und anschließend durch Hydratisierung zum aktiven Zentrum transformiert. Der resultierende Reaktionsmechanismus ist somit identisch zu jenem mit Cu-Pt₃ Nanopartikeln.^[82]

Die dargestellten Mechanismen sowie Übergangskomplexe sind Vorschläge und konnten bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht *in situ* spektroskopisch nachgewiesen werden.

2.2 Kohlenstoffnanoröhren

2.2.1 Struktur und Eigenschaften

CNTs wurden 1991 vom japanischen Physiker Sumio Iijima entdeckt^[83] und sind eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs. Diese Makromoleküle bestehen aus Graphenschichten, die zu Zylindern zusammengerollt sind und entweder einwandige (single-wall – SW) oder mehrwandige (multi-wall – MW) CNTs bilden.^[83,84] Ideale CNT-Strukturen weisen genau wie Graphit oder Graphen ausschließlich sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome auf.^[85] Diese können jedoch nur vereinzelt synthetisiert werden. Vielmehr entstehen gebogene und geknickte zylindrische Strukturen, die zusätzlich amorphen Kohlenstoff oder Metall-Verunreinigungen enthalten.^[86] Der Durchmesser der Zylinder hängt von der Synthesemethode sowie der Aufrollrichtung der Graphenschicht ab und variiert für SWCNTs zwischen 0.4 und > 3 nm, wohingegen MWCNTs einen Durchmesser von ca. 0.3 bis 100 nm aufweisen können.^[86,87,88,89] Die Struktur der CNTs kann vollständig durch den Chiralitätsvektor beschrieben werden, der über die Indizes (n,m) gekennzeichnet und mit den verschiedenen Strukturformen in Abb. 7 dargestellt ist.^[88]

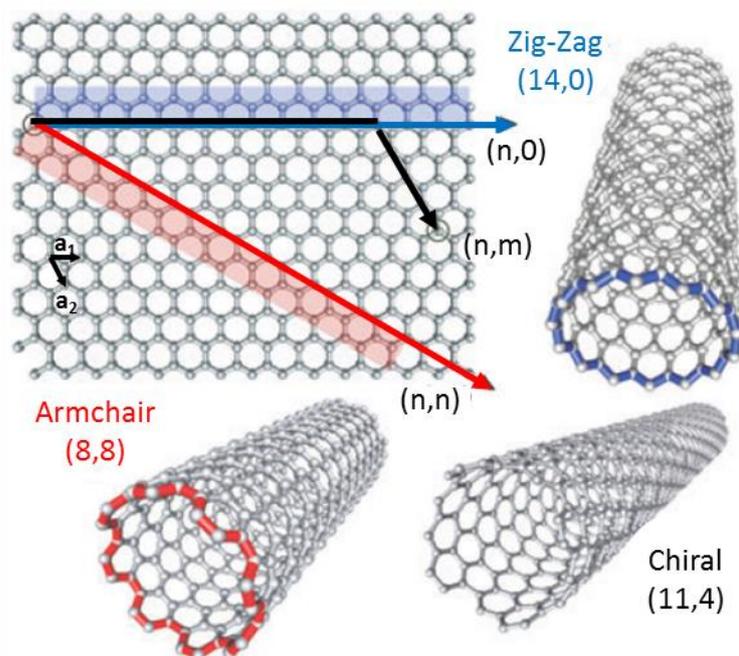


Abb. 7: Darstellung der drei unterschiedlichen CNT-Strukturen, Armchair, Zig-Zag und Chiral, mit den Indizes des Chiralitätsvektors, bearbeitet nach ^[86].

Die Indizes (n,m) beschreiben die Projektion des umlaufenden Vektors, wobei die Gittervektoren a_1 und a_2 über die Kohlenstoffbindungslänge mit der Gitterkonstanten verknüpft sind.^[86,90] Hieraus ergeben sich die drei unterschiedlichen Strukturformen aus Abb. 7, die mit

Hilfe der Indizes (n,m) charakterisiert werden können.^[86,90] Der erste Typ wird Armchair genannt und tritt auf, wenn n und m identisch sind.^[86] Demnach besitzen alle CNTs dieses Typs nach Gleichung (7), mit deren Hilfe die Einteilung nach metallischen Eigenschaften ($x = 0$), Halbleiter mit kleiner Bandlücke ($x = \text{ganzzahlig}$) oder Halbleiter mit einer Bandlücke umgekehrt proportional zum Durchmesser ($x = \text{reelle Zahl}$) vorgenommen wird, metallische Eigenschaften.^[91]

$$\frac{n - m}{3} = x \quad (7)$$

Die Zig-Zag CNT-Struktur ist durch n oder $m = 0$ gekennzeichnet, wohingegen die chirale Struktur jede andere Kombination von n und m aufweisen kann.^[90] MWCNTs und SWCNTs unterscheiden sich bezüglich der Leitfähigkeit nicht voneinander, da die Wechselwirkungen zwischen den Graphenschichten schwach sind.^[90] Aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome, wodurch sich die freien Elektronen in den p-Orbitalen des delokalisierten π -Systems entlang der Röhren bewegen können, ist der Transport großer Ladungsmengen ohne Wärmeverluste möglich.^[92] Bei Temperaturen < 5 K zeigen beispielsweise SWCNTs supraleitende Eigenschaften.^[93] Ebenso ist die thermische Leitfähigkeit von MWCNTs durch die Basalebenen mit 3000 bis $6000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ größer als für die meisten untersuchten Materialien.^[94] Auch für das Elastizitätsmodul wurden für SWCNTs mit ca. 0.64 TPa herausragende Werte sowohl simuliert^[95] als auch durch Messungen belegt.^[96] Die Zugfestigkeit betrug dabei 37 GPa bei einer relativen Dehnung von ca. 6% und ist damit fünfmal größer als bei Stahl.^[96,97] Diese Eigenschaften sind insbesondere beachtlich, da CNTs eine um mehr als 50% geringere Dichte als Stahl aufweisen.

Die nahezu idealen CNTs, die für die Untersuchungen der mechanischen und elektrischen Eigenschaften genutzt wurden, können jedoch nur im Labor synthetisiert werden.^[90] CNTs aus Herstellungsprozessen im Kilogramm- oder Tonnenmaßstab weisen demgegenüber höhere Defektdichten in Form von C_5 -Ringen, amorphen Kohlenstoff oder Heteroatomen auf, die die Eigenschaften der CNTs verändern.^[91,98] Hierdurch werden außerdem weniger geradlinige Röhren, sondern vielmehr geschwungene oder abgeknickte CNTs hergestellt, die somit eine größere Anzahl von Ecken- und Kantenstrukturen aufweisen.^[98]

2.2.2 Synthese

Nach der Entdeckung der CNTs wurden über die letzten 30 Jahre eine Reihe von Synthesemethoden für diese Kohlenstoffmodifikation entwickelt. Die von Iijima genutzte Lichtbogen-Methode wird in einer Inertgasatmosphäre bei einem Druck von ca. 130 mbar mit zwei Graphitelektroden durchgeführt.^[83,84] Auf der Anode wird zusätzlich eine Kohlenstoff-

quelle positioniert und je nach Produktwunsch ein Metallkatalysator zugesetzt.^[99] Die angelegte Spannung kann zwischen 15 und 30 V betragen und führt zu einem Lichtbogen zwischen den beiden Elektroden, die 1 bis 2 mm voneinander getrennt sind.^[99] Hierbei wird auf einen konstanten elektrischen Strom geachtet, damit der Lichtbogen nicht schwankt sowie das entstehende 4000 bis 6000 K heiße Plasma stabil bleibt und somit die Qualität der resultierenden CNTs nicht beeinflusst wird.^[99] Aufgrund des Plasmas verdampft der Kohlenstoff an der Anode, wird ionisiert und in Richtung der Kathode getrieben.^[99] Dort und an der Oberfläche des Reaktionsraumes kühlt der Kohlenstoffdampf ab und knüpft neue Bindungen hin zu CNTs.^[99] Um die Effizienz zu steigern und gezielte CNT-Strukturen zu synthetisieren, wurde versucht, diese Methode zu optimieren. Zum Beispiel wurde der Einfluss des Inertgases und dessen Druck auf die Ausbeute untersucht.^[100] In anderen Studien wurde gezeigt, dass die Synthese von CNTs auch in wässriger Lösung möglich ist.^[101] Außerdem wurden die Graphitelektroden durch Metalle ausgetauscht bzw. Metall-Partikel auf die Elektroden abgeschieden.^[102] Hier zeigten zum einen Ni- und Fe-Verbindungen die besten katalytischen Eigenschaften^[99] und zum anderen entstehen vorwiegend SWCNTs beim Einsatz von einphasigen Katalysatoren.^[99] Die Einflüsse der Spannung und des elektrischen Stroms sind ebenfalls von großem Interesse. So zeigten Ando *et al.*, dass kleinere Stromstärkewerte zu MWCNTs und höhere Stromstärkewerte zu SWCNTs führen.^[103] Vorteile dieser Methode sind die geringen Defektdichten, katalysatorfreie Synthesen und die relativ geringeren Kosten.^[104] Jedoch ist es nachteilig, dass die CNTs sehr kurz sind und gleichzeitig andere Kohlenstoffmodifikationen gebildet werden.^[104]

Eine weitere Methode, um CNTs zu synthetisieren, ist die Laserablation. Guo *et al.* konnten 1995 zeigen, dass unter ähnlich Bedingungen wie bei der Lichtbogen-Methode ein gut zu kontrollierendes CNT-Wachstum möglich ist.^[105] Als Kohlenstoffquelle dient Graphit, welches mit Metallpartikeln versetzt und in einem Quarzrohr eingebettet ist.^[105] In Inertgasatmosphäre bei einem Druck von ca. 670 mbar wird mit einem Laser der Kohlenstoff auf bis zu 1500 °C erhitzt und verdampft.^[106,107] Die Abkühlung des Kohlenstoffdampfes und das Wachstum der CNTs erfolgt an den Wänden des Reaktionsraumes. Hierbei entstehen ausschließlich SWCNTs.^[107] In Verbindung mit der hohen Ausbeute und der schmalen Verteilung der CNT-Durchmesser sind dies klare Vorteile dieser Methode.^[104] Allerdings ist die Laserablation aufgrund des hohen Energieaufwandes die teuerste Methode, um CNTs zu synthetisieren, die zusätzlich mit Metallpartikeln verunreinigt sein können.^[85]

Ein Jahr nach der erfolgreichen Synthese von CNTs mit der Laserablation konnten auch mit Hilfe einer Elektrolysemethode CNTs elektrochemisch hergestellt werden.^[108] In einer LiCl-Schmelze bei ca. 130 mbar und 600 °C wird für 2 min zwischen zwei Graphitelektroden eine Spannung von bis zu 20 V angelegt und somit die Ablösung und Reorganisation der Kohlen-

stoffatome forciert.^[108] Bis die geeigneten Reaktionsbedingungen gefunden wurden, konnten zunächst nur MWCNTs auf diese Weise synthetisiert werden.^[109] Neben der Spannung bzw. dem elektrischen Strom können durch Einsatz anderer Elektrolytsalze die Eigenschaften der CNTs verändert werden.^[110] Die Methode ist durch einen einfachen Aufbau und geringe Kosten gekennzeichnet, kann aber nur schwer kontrolliert werden und generiert zudem große Verunreinigungen.^[104]

Die hydrothermale Karbonisierung zur Herstellung von Energieträgern aus Biomasse ist schon seit 1913 bekannt und simuliert die Inkohlung.^[111] Jedoch wurde die Methode mit dem Ziel CNTs zu synthetisieren, erst in den 2000er erfolgreich angewendet.^[112,113] Hierfür können beispielsweise Polyethylen in Wasser mit Ni-Partikeln oder Ethylenglykol mit Li-Partikeln umgesetzt werden.^[112,114] Die Reaktionsbedingungen mit 0.6 bis 1.0 kbar und 700 bis 800 °C sind für beide Fälle ähnlich.^[112,114] Moreno *et al.* zeigten zudem, dass auch ohne Metallpartikel eine Umsetzung zu MWCNTs möglich ist.^[113] Daher können CNTs ohne giftige Zusätze einfach und bei relativ geringen Temperaturen hergestellt werden^[112], was jedoch gleichzeitig moderate Umsatzraten, schwierige Reaktionskontrolle und ausschließlich MWCNTs bedingt.^[104]

Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung von CNTs ist die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition – CVD). Diese wird im Folgenden etwas genauer erläutert, da die in der Arbeit untersuchten Baytubes[®] über dieses Verfahren hergestellt wurden.^[115] Die Grundlagen zur Herstellung von Kohlenstofffasern mit Hilfe der CVD-Methode wurden bereits 1890 gelegt^[116] und führten in der Mitte des 20. Jahrhunderts zu einer Reihe von Studien zu dieser Technik.^[117] Li *et al.* propagierten 1996 als erste, dass die CVD-Methode eine potentielle Technik zur großtechnischen Herstellung von CNTs ist.^[118]

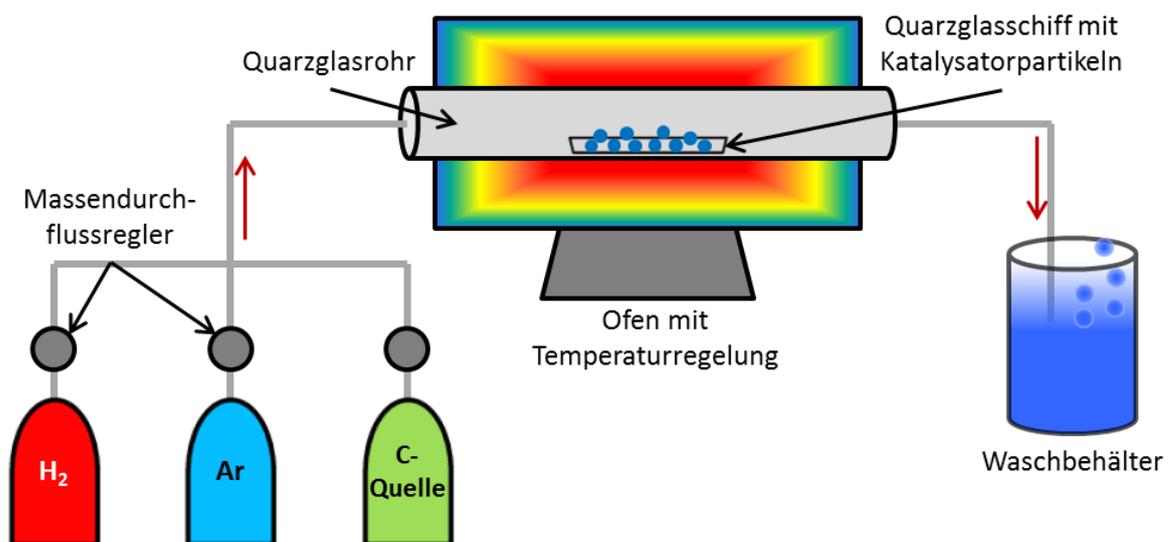


Abb. 8: Schematische Darstellung eines CVD-Setups zur Herstellung von CNTs mit Gaszufuhr, Ofen sowie Reaktorraum mit Katalysator, eigene Darstellung adaptiert nach ^[119].

Hierbei werden Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Acetylen, Methan oder Ethylen, aber auch CO, über einen variablen Zeitraum durch ein Rohr geleitet, in dem ein Katalysator vorgelegt ist, und bei Temperaturen über 300 °C zersetzt.^[85] Eine schematische Darstellung eines CVD-Aufbaus für gasförmige Kohlenwasserstoffe ist in Abb. 8 dargestellt.

Flüssige Kohlenstoffquellen können über ein vorgeheiztes Rohrsystem oder über Trägergassättigung in den Reaktionsraum eingeführt werden.^[116] Ebenso ist es möglich, feste Kohlenwasserstoffe wie Naphthalen für die Synthese zu nutzen. Hierfür wird der Feststoff vor Beginn der Synthese direkt in den Reaktionsraum eingeführt.^[116] In allen diesen Fällen zersetzen sich die Kohlenwasserstoffe an den Metallpartikeln zu Kohlenstoff und H₂, welcher mit dem Gasstrom aus dem Reaktionsraum entfernt wird.^[116] Nachdem die Löslichkeitsgrenze des Kohlenstoffs im Metall erreicht ist, scheiden sich Kohlenstoffatome ab und verbinden sich zu zylindrischen Netzwerkstrukturen.^[116] Der Wachstumsprozess der CNTs kann über zwei unterschiedliche Mechanismen erfolgen, die von den Substrat-Metall-Wechselwirkungen abhängig sind und in Abb. 9 dargestellt sind.

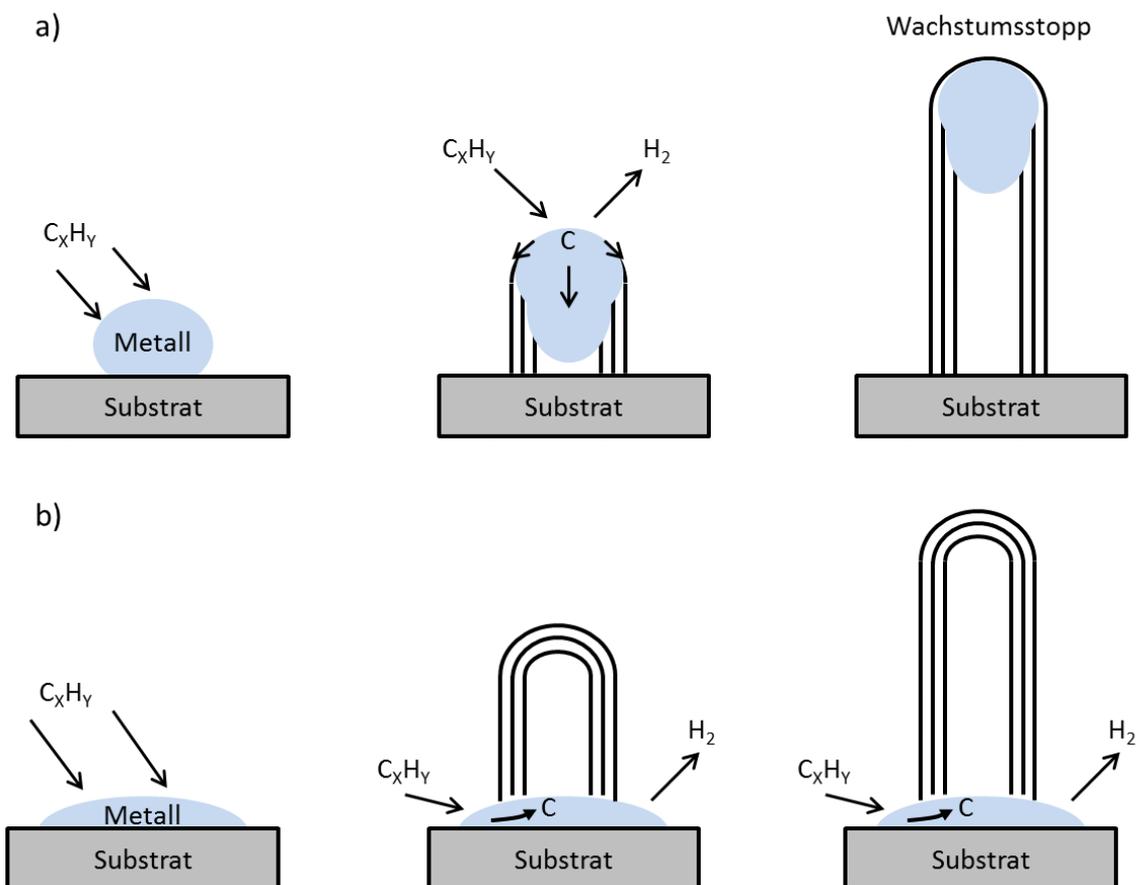


Abb. 9: Schematische Darstellung der Wachstumsmechanismen von CNTs an Metallpartikeln im CVD-Prozess (a) „tip-growth“ und (b) „bottom-up“.

Im Fall (a), wenn nur geringe, attraktive Wechselwirkungen zwischen Substrat und Metallpartikel existieren, werden die Kohlenwasserstoffe am Metall zersetzt, die Kohlenstoffatome

bzw. -ionen diffundieren zur Grenzfläche zwischen Substrat und Metallpartikel und bilden die zylindrischen CNT-Strukturen. Diese drücken gleichzeitig das Metallpartikel nach oben. Die CNTs wachsen bis zu dem Zeitpunkt, wo die Oberfläche des Metallpartikels mit Kohlenstoff zugesetzt ist und keine Kohlenwasserstoffe mehr angelagert sowie zersetzt werden können. Dieser Mechanismus wird „tip-growth“ Modell genannt und beschreibt das Wachstum der CNTs an deren Spitze.^[116] Im Gegensatz dazu steht das „bottom-up“ oder „base-growth“ Modell, welches das Wachstum am unteren Ende der CNTs beschreibt und in Abb. 9 (b) schematisch dargestellt ist.^[116,120] Hier wirken starke Anziehungskräfte zwischen Substrat und Metallpartikel, was an dem großen Kontaktwinkel zwischen den beiden Komponenten zu erkennen ist. Dies führt zu einer starren Anordnung, weshalb nach der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe die Kohlenstoffatome bzw. -ionen nicht an die Grenzschicht der Katalysatorkomponenten gelangen, sondern an der Spitze des Metallpartikels Bindungen knüpfen und somit das CNT-Wachstum ermöglichen. Die fortschreitende Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erfolgt an der seitlichen, freien Oberfläche der Metallpartikel.

Aus den beiden Mechanismen geht hervor, dass die Größe der Metallpartikel sowohl den Durchmesser der CNTs als auch den Typ der CNTs (SW oder MW) bestimmt. Kleine Partikel führen vermehrt zu SWCNTs, wohingegen MWCNTs als Produkt großer Partikel resultieren.^[121] Neben der Partikelgröße ist auch die Wahl des Metalls und des dazugehörigen Substrats von entscheidender Bedeutung für die Synthese von CNTs. Als Metall bieten Ni, Fe und Co die besten Eigenschaften, da sie bei den vorherrschenden Temperaturen eine hohe Aufnahmefähigkeit von Kohlenstoff besitzen, eine schnelle Diffusion von Kohlenstoff ermöglichen und temperaturstabil sind.^[116] Die Möglichkeit, CNTs zu synthetisieren, ist aber nicht auf diese Metalle beschränkt, sondern wird auch für Metalloxide, bis hin zu Polyoxometallaten diskutiert.^[122] Ebenso können eine Reihe von unterschiedlichen Materialien, wie Quarz, Graphit oder Alumosilikate als Substrat verwendet werden^[116], um die Eigenschaften der resultierenden CNTs zu verändern und gegebenenfalls selbst an der Reaktion direkt beteiligt zu sein.^[123] Zudem kann durch Temperatur, Druck, Durchflussrate, Kohlenstoffquelle und andere Parameter die CNT-Synthese mittels CVD auf unterschiedlichste Weise variiert sowie optimiert werden.

Die industrielle Herstellung von CNTs über den CVD-Prozess ist trotz umfangreicher Forschung nicht einfach umzusetzen, da einerseits hohe Kosten die wirtschaftliche Effizienz vermissen lassen und andererseits die synthetisierten CNTs hohe Defektdichten aufweisen.^[90] Fließbettreaktoren, bei denen die Metall-Trägerkatalysatoren entgegen dem Gasstrom zugegeben werden und Agglomerate bilden, konnten durch Steigerung der Ausbeuten und gleichbleibender Qualität der CNTs die Wirtschaftlichkeit der CNT-Herstellung weiter verbessern.^[115] Das Scale-up und die Verbesserung von direkter,

kontinuierlicher Katalysator- sowie Kohlenstoffquellen-Injektion in den Reaktorraum wird ebenfalls intensiv untersucht.^[124]

2.2.3 Funktionalisierung

Aufgrund der verschiedenen Herstellungsmethoden werden CNTs mit unterschiedlichen Eigenschaften, Verunreinigungen und variierender Qualität bzw. Defektdichte synthetisiert. Eine weitere Herausforderung stellt die Bündelung der CNTs wegen starker Van-der-Waals-Wechselwirkungen dar.^[85,86] Dies führt trotz der herausragenden Eigenschaften der CNTs zu Problemen bezüglich der Anwendungsmöglichkeiten, siehe Kapitel 2.2.4. Daher wurden Behandlungsmethoden entwickelt, mit deren Hilfe die CNTs gezielt gereinigt sowie funktionalisiert werden, um sowohl eine Homogenisierung der CNTs als auch eine Separation der einzelnen Röhren zu erzielen. Für weiterführende Funktionalisierungen, wie Aminierungen, Protein- oder Polymeranbindungen werden spezifische Reaktionszentren in das Kohlenstoffgitter eingeführt.^[125,126] Die Funktionalisierung der Oberfläche der CNTs kann einerseits direkt mit geeigneten Reagenzien, wie F_2 , $NaNH_2$, $Li/R-I$ sowie Diazoniumsalzen^[86], oder andererseits über eine vorgelagerte Oxidation der CNT-Oberfläche mit HNO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2 , Mischungen oder anderen Oxidationsmitteln erfolgen.^[1,127] Die oxidative Funktionalisierung stellt in diesem Zusammenhang die bekannteste Art der Modifizierung von CNTs dar und wird genutzt, um eine bessere Suspendierbarkeit in wässrigen Lösungen durch Einbringung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen zu erzeugen.^[128,129]

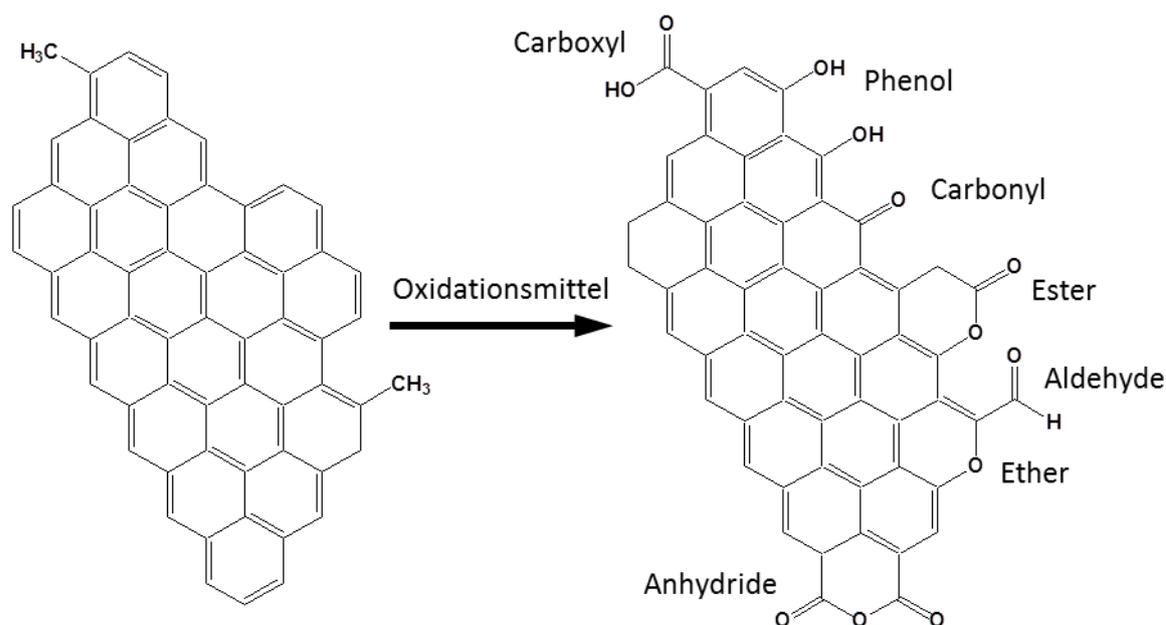


Abb. 10: Schema der durch oxidative Funktionalisierung eingeführten sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an einer CNT- bzw. Graphit-Schicht mittels Oxidationsmittel.

Mögliche funktionelle Gruppen, die nach der Oxidation an der Oberfläche der CNTs entstehen können, sind zum Beispiel Carbonyl-, Carboxyl- oder Hydroxy- bzw. Phenolgruppen^[1,130], die zusammen mit weiteren in Abb. 10 dargestellt sind. In Abhängigkeit von der CNT-Größe, des Durchmessers, der Defektdichte sowie des Oxidationsmittels kann die Anzahl und die Art an funktionellen Gruppen sowie Strukturveränderungen stark variieren.^[127] Der Einbau der funktionellen Gruppen kann auch auf spezifische Regionen der CNTs, wie Ecken bzw. Kanten oder Basalebenen, beschränkt sein.^[127]

Drastische Oxidationsbedingungen können die CNTs auch zerkleinern, öffnen oder zerstören, was zu Fulleren-Röhren, amorphem Kohlenstoff sowie exfoliierten Graphitschichten führen kann.^[131,132] Die Wahl des Oxidationsmittels bestimmt zusätzlich sowohl die resultierenden funktionellen Gruppen als auch die Art des Reaktionszentrums sowie den Mechanismus des Oxidationsprozesses, wie Aitchison *et al.* am Beispiel KMnO_4 aufzeigen.^[133] Außerdem können sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen helfen, Metalle und Metalloxide an der Oberfläche der CNTs zu stabilisieren.^[134] Ausgehend von diesen Gruppen können im Anschluss verschiedene kovalente Bindungsknüpfungen über nukleophile Substitution, zum Beispiel Aminierung oder Veresterung, erfolgen. Hierfür wird zunächst die Carboxylgruppe durch SOCl_2 zum Säurechlorid umgewandelt und anschließend mit einem Amin, Alkohol oder anderem Nukleophil umgesetzt.^[132] Liu *et al.* demonstrierten auf diese Weise die Anbindung von Thiolgruppen mit nachfolgender Immobilisierung einer CNT-Monolage auf einer Au(111)-Oberfläche durch Au-S-Bindungsknüpfung.^[135] Mit Diaminen und Säurechloridgruppen können zudem CNT-CNT-Verknüpfungen realisiert werden.^[136] Mit Hilfe von Veresterungen können hingegen Fettsäuren^[137] und Fluoreszenzmarker^[138] an CNTs gebunden werden sowie lösliche Polymer-CNT-Komposite^[139] durch Anbindung stark polarer Polymere synthetisiert werden. Eine spezielle Methode zur kovalenten Anbindung von Molekülen an die CNT-Oberfläche ist die elektrochemische Funktionalisierung. Hier zeigten Bahr *et al.*, dass Diazoniumsalze an einer Buckypapier-Elektrode unter reduktiven Bedingungen zunächst Aryl-Radikale bilden und diese anschließend an die CNT-Oberfläche gebunden werden.^[140]

Neben der kovalenten Anbindung von Heteromolekülen und der damit verbundenen Funktionalisierung der CNTs existiert auch die nicht kovalente Funktionalisierung. Hierbei werden amphiphile Moleküle, wie zum Beispiel polare Polyethylenglycol-Ketten mit aromatischem Kopfteil, über π - π -Wechselwirkungen an die CNTs gebunden und ermöglichen somit die Separation einzelner CNTs und eine bessere Suspendier- bzw. Löslichkeit in wässrigen Lösungen, ohne die Struktur der CNTs zu zerstören sowie die Eigenschaften zu verändern.^[85,127] Die einfachste Möglichkeit besteht in der Verwendung von Tensiden, wie zum Beispiel Natriumdodecylsulfat, welches oberhalb der kritischen Mizellenbildungskon-

zentration neben Monolagen auch supramolekulare Strukturen auf den CNTs bildet.^[141] DNA-Moleküle weisen ebenfalls attraktive, unspezifische Wechselwirkungen mit CNTs auf und adsorbieren auf deren Oberfläche.^[142] Eine weitere Möglichkeit ist die Ausnutzung von π - π -Wechselwirkungen der graphitischen Schichten und kondensierten Sechsringaromaten sowie deren Derivaten.^[127] Mit Hilfe eines Pyren-Derivates mit Ammoniumfunktionalität konnten Nakashima *et al.* zeigen, dass CNTs über nicht kovalente Funktionalisierung in Wasser gelöst werden können.^[143] Aufgrund der starken Wechselwirkungen solcher konjugierten Systeme und der Möglichkeit, verschiedene funktionelle Gruppen an die organischen Aromaten zu binden, kann nach der Anbindung an die CNTs eine Reihe von weiterführenden Reaktionen durchgeführt werden. Aminogruppen von Proteinen können beispielsweise mit Succinimidester reagieren und somit starr an die CNTs gebunden werden.^[144] Auch Metallnanopartikel können durch Thiolgruppen an die CNT-Oberfläche gebunden werden.^[145] Eine Ummantelung der CNTs ist ebenfalls möglich und erfolgt zunächst über Anlagerung von Initiatoren auf Basis von Pyren und anschließend über eine Polymerisation mittels Ringöffnungsmetathese.^[146] Prakash *et al.* zeigten zudem, dass CNTs über nicht kovalente Verknüpfungen mit Fluoreszenzmarkern in der Fluoreszenzbildgebung eindeutig detektiert werden können.^[147] Der Vorteil der beschriebenen Methoden gegenüber der kovalenten Anbindung besteht in der Unversehrtheit der CNT-Struktur und den damit verbundenen, gleichbleibenden Eigenschaften der CNTs. Neben der exohedralen (äußeren) Funktionalisierung existiert auch die endohedrale Funktionalisierung. Diese beschreibt die Einbringung von Gastmolekülen in das Innere der CNTs.^[127] Hierfür eignen sich z.B. C_{60} ^[148] oder $Sm@C_{82}$ ^[149] Fullerene, Au- oder Pt-Einkristallfäden^[150] und kleine Proteine.^[142]

2.2.4 Anwendungsmöglichkeiten

Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften sowie die Vielzahl an Funktionalisierungsmöglichkeiten von CNTs ergeben automatisch ein breites Anwendungsspektrum, worauf im Folgenden näher eingegangen wird. Die Verbindung mit anderen Materialien zu Kompositen war der erste, anwendungsorientierte Einsatz von CNTs.^[151] Hierbei sind unterschiedliche Eigenschaften der CNTs von Bedeutung. Im Fall der Vermischung mit Polymeren können CNTs einerseits als Leitfähigkeitszusatz dienen^[152] und andererseits die Steifigkeit sowie Härte des Komposits erhöhen^[153], um die Limitierung durch das Polymer zu umgehen und stabilere Materialien bei gleichem Gewicht, beispielsweise für die Automobilindustrie, herstellen zu können. Zusätzlich kann die Dämpfung verbessert werden^[154], was in Sportgeräten, wie Tennisschlägern und Fahrradrahmen, ausgenutzt wird.^[151] Bei Zugabe von CNTs zum Herstellungsprozess von Kohlenstofffasern und Vliesmaterialien erzielen diese ebenfalls eine höhere Steifigkeit und Widerstandskraft.^[155] Weitere Anwendungsbereiche sind die

Beimengung zu Fasermaterialien für Windräder oder Bootsrümpfe, die Verknotung zu Garn als elektrische Kabelmaterialien und die Entwicklung von Papierlagen als elektromagnetische Schilde.^[151] Zudem ermöglicht der Einsatz in Al-CNT-Kompositen die Erhöhung der Zugfestigkeit auf das Niveau von Stahl, wobei die geringere Dichte des Komposits einen klaren Vorteil darstellt.^[156] Im medizinischen Bereich weisen Katheter, denen CNTs beigefügt wurden, antithrombotische Eigenschaften auf.^[157]

Die Oberflächenbeschichtung mit CNTs wird ebenfalls diskutiert. Im Schiffbau werden die CNT-Schichten am Rumpf genutzt, um Algen und Krebstiere an der Anlagerung zu hindern, ohne umweltschädliche Substanzen einsetzen zu müssen.^[158] Beschichtungen von medizinischen Elektroden zur neuronalen Stimulation verbessern die Aufnahmequalität der Gehirnimpulse.^[159] Im Elektronikbereich werden dünne, transparente Schichten von CNTs speziell als Ersatz für Indiumzinnoxid (ITO) diskutiert.^[160] Für die Mikroelektronik sind außerdem SWCNTs geeignet, die als Feldeffekttransistoren größere Stromdichten erzielen als Si-Äquivalente.^[161] Die Ansteuerung von OLEDs (organic light emitting diod – organische Leuchtdiode) mit Hilfe von transparenten CNT-Strukturen scheint hierbei eine besonders vielversprechende Anwendung zu sein.^[162] Aktuelle Forschungsarbeiten sind zudem intensiv mit dem Austausch von Cu durch CNTs in Zwischenträgerbrücken beschäftigt sowie dem Einsatz als elektrische Anschlüsse und Wärmeableiter in Sendeverstärkern.^[151] Außerdem existieren Konzepte für Speichermedien auf Basis hochreiner CNT-Suspensionen.^[151] Als Sonden und Sensoren sind CNTs ebenfalls geeignet und werden beispielsweise für die Rastersondenmikroskopie^[163] und zur Detektion von Biomolekülen genutzt.^[164] Durch spezielle Funktionalisierung der CNTs können so beispielsweise Hormone, Proteine und DNA nachgewiesen werden^[165], aber auch Gase und Toxine können mit Hilfe der modifizierten CNTs detektiert werden.^[166] Die Anbindung bzw. Einkapselung von spezifischen Molekülen an CNTs ermöglicht zudem den Transport von Arzneimitteln, welche einen signifikant größeren Gewichtsanteil als bei Liposomenträgersystemen aufweisen.^[167]

In elektrochemischen Anwendungen, wie Energiespeichersystemen, werden CNTs in unterschiedlicher Funktion eingesetzt. Li-Ionen-Akkumulatoren in Smartphones und Laptops beinhalten sowohl auf der Anoden- wie auf der Kathoden-Seite kleine Mengen CNTs, die die Leitfähigkeit und Langzeitstabilität der Zellen erhöhen.^[163,168] In RFBs werden CNTs als aktive Katalysatorkomponente diskutiert.^[62,169] Hingegen werden CNTs in Brennstoffzellen vorwiegend als Trägermaterial für Pt-Partikel untersucht, wobei gezeigt werden konnte, dass eine Reduktion der Pt-Menge um 60 % möglich ist.^[170] Funktionalisierte CNTs können aber auch eine Möglichkeit darstellen ganz auf Edelmetalle zu verzichten.^[73,171] Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und der elektrischen Eigenschaften zeigen CNTs auch sehr gute Leistungs- sowie Energiedichten als Superkondensatoren.^[151] Außerdem werden CNTs

sowohl in organischen Solarzellen zur Vermeidung von Photooxidationsprozessen^[172] als auch in herkömmlichen Si-Solarzellen zur verbesserten Elektronen-Loch-Paar Erzeugung^[173] untersucht. Ein globales und wichtiges Anwendungsfeld könnte in Zukunft die Wasseraufbereitung sein. Hier zeigen zum einen funktionalisierte CNTs eine gute Adsorptionsrate für Schwermetalle^[174] und zum anderen weisen eng verwobene CNT-Netzwerke hervorragende Eigenschaften bei der elektrochemischen Oxidation von organischen, bakteriellen und viralen Rückständen auf.^[175]

2.3 Elektrochemische Reaktionskinetik

2.3.1 Allgemeine elektrochemische Kinetik und Aktivitätsbestimmung

Elektrochemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen ($\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons \text{Red}$) gleichen klassischen heterogenen Reaktionen, sind jedoch zusätzlich abhängig vom Verlauf des elektrischen Potentials entlang der Phasengrenzschicht.^[176] Dieses hängt wiederum von der sich ausbildenden elektrochemischen Doppelschicht ab, die zunächst von Helmholtz als Äquivalent zu einem Plattenkondensator beschrieben wurde.^[177] Gouy und Chapman entwickelten mit einer diffusen Raumladungsschicht, die das Wechselspiel zwischen elektrostatischer Anziehung und der thermischen Dissipation in der Phasengrenze beschreibt, eine andere Theorie.^[176] Beide Modelle konnten durch experimentelle Arbeiten nicht belegt werden. Daher kombinierte Stern die Theorien und schuf die Grundlage für das heutige Modell, das über die Jahre immer weiter modifiziert wurde und in Abb. 11 dargestellt ist.^[176,178]

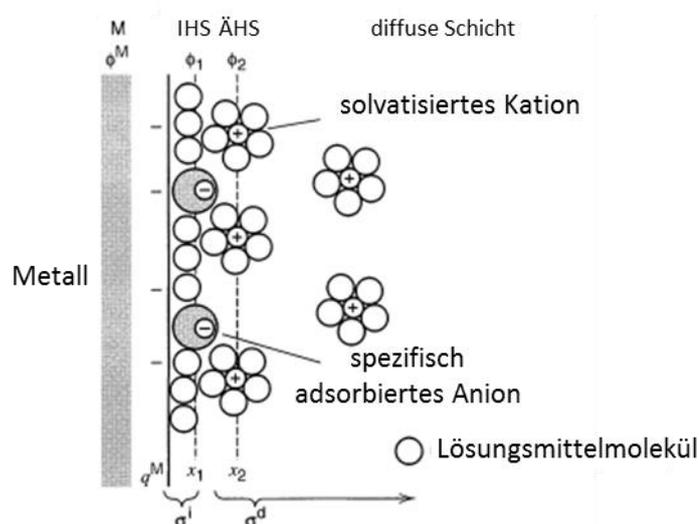


Abb. 11: Modell der elektrochemischen Doppelschicht an Metallelektroden mit innerer (IHS) und äußerer Helmholtz-Schicht (ÄHS) sowie der diffusen Schicht, deutsche Beschriftung angepasst nach ^[178].

Die Metall-Elektrolyt-Grenzschicht beinhaltet neben der Metalloberfläche eine innere (IHS) und eine äußere (ÄHS) Helmholtz-Schicht, wobei in der inneren Schicht vorzugsweise spezifisch gebundene Anionen auftreten und in der äußeren Schicht solvatisierte Kationen.^[176,178] Solvatisierte Ionen besitzen hierbei nur schwache elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Metall und können sich über die thermischen Bewegungen in der Lösung auf die diffuse Doppelschicht verteilen.^[178] Aus den Ladungsdichten der inneren Schicht (σ^i) sowie der diffusen Doppelschicht (σ^d) wird der Gesamtladungsüberschuss σ^S in $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ bestimmt und kann mit Gleichung (8) beschrieben werden.^[178]

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d \quad (8)$$

Die Ladungsdichten hängen von der Konzentration der Ionen sowie der Polarisierung des Metalls ab und beeinflussen ihrerseits sowohl die Dicke der Doppelschicht als auch die Geschwindigkeit von Reaktionen an der Elektrodenoberfläche.^[176,178] Ebenso kann die Ionenart des Elektrolyten die Doppelschicht und damit den heterogenen Ladungsübergang beeinflussen.^[178] Aus der Ladungsdichte σ^S kann, analog zu einem Kondensator, nach Gleichung (9) die Doppelschichtkapazität C_{DS} über die Oberfläche A sowie die Potentialänderung bestimmt werden.

$$C_{DS} = A \cdot \frac{\partial \sigma^S}{\partial E} \quad (9)$$

Neben der elektrochemischen Doppelschicht beeinflussen auch der Massentransport, der Elektronenübergang von der Elektrode auf die oxidierte Spezies (Ox), Folgereaktionen (Dimerisierung, Hydratisierung, Zersetzung) und Oberflächenprozesse (Ad- bzw. Desorption, Kristallisation) die Reaktionsgeschwindigkeit einer Elektrodenreaktion.^[178] Diese Prozesse können bei einer Elektrodenreaktion, deren Ablauf mit den Einzelschritten in Abb. 12 dargestellt ist, an unterschiedlichen Stellen auftreten.

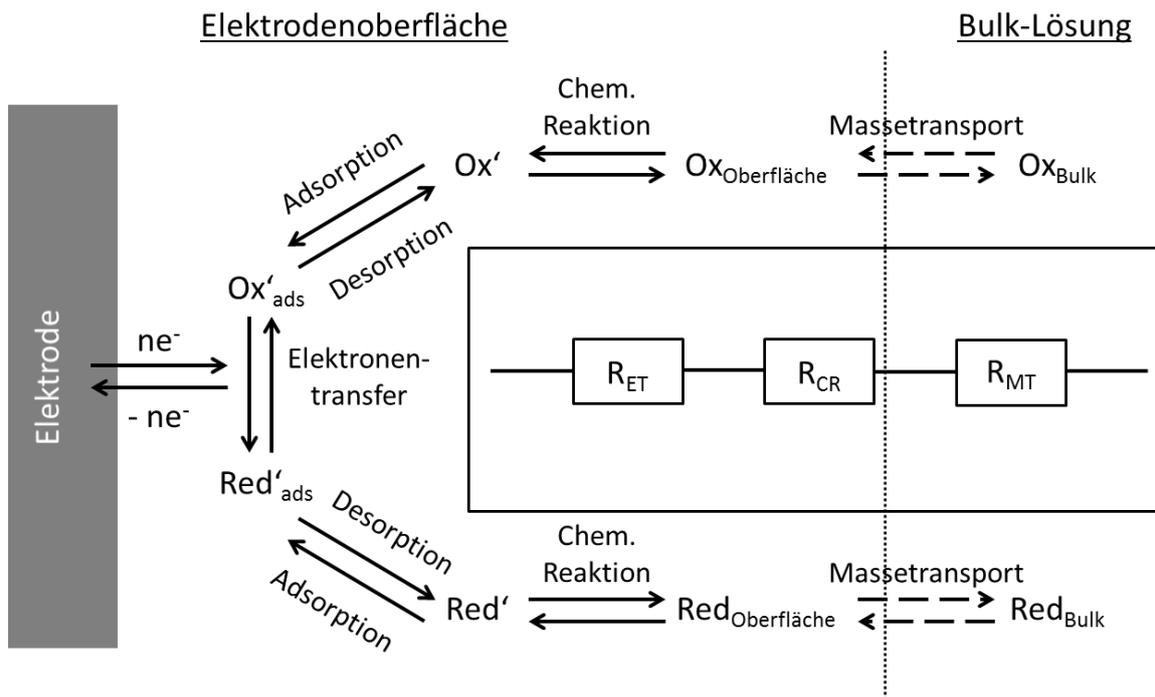


Abb. 12: Reaktionsweg einer Elektrodenreaktion mit allen Schritten der redox-aktiven Spezies von Massentransport über Ad- bzw. Desorption hin zum Elektronenübergang in beide Richtungen, als Einschub sind die auftretenden Widerstände für den Elektronentransfer R_{ET} , chemische Reaktionen sowie Ad- und Desorptionsprozesse R_{CR} und den Massentransport R_{MT} in einer Reihenschaltung dargestellt, deutsche Beschriftung und Bildzusammenführung angepasst nach^[178].

Die Verluste, die bei jedem einzelnen Schritt anfallen, werden als Widerstände R bzw. Überpotentiale η bezeichnet und können über eine Reihenschaltung dargestellt werden (Abb. 12

Einschub), wobei die Prozesse mit gleicher Ursache jeweils zu einem Widerstand zusammengefasst werden.^[178] Im Folgenden werden der Elektronendurchtritt und der Massetransport etwas genauer betrachtet, da sie den Hauptanteil am Gesamtwiderstand ausmachen.

Zunächst wird bei einem Elektronenübergang zwischen dem inner sphere analog dem intramolekularen und dem outer sphere analog dem intermolekularen Mechanismus unterschieden. Die intramolekulare Elektrodenreaktion erfolgt über Bindungsknüpfung des Akzeptors und des Donors miteinander, wodurch eine überbrückende Struktur zwischen Elektrode und Ion bzw. Molekül entsteht, die den Elektronenübergang ermöglicht.^[178] Hingegen existiert bei der intermolekularen Elektrodenreaktion keine starke Bindung zwischen Elektrode und Reaktanten, vielmehr sind sie durch eine Schicht aus Lösungsmittelmolekülen voneinander getrennt und der Elektronenübergang erfolgt über Tunneleffekte.^[178] Hier wird bereits der Einfluss der Doppelschicht auf die Reaktionskinetik, speziell auf den intramolekularen Elektronenübergang, deutlich. Für die allgemeine Reaktionskinetik bzw. Reaktionsgeschwindigkeit v_{kin} kann ein Zusammenhang zu den Geschwindigkeitskonstanten der Reduktion k_{Red} sowie der Oxidation k_{Ox} und der Konzentrationen der oxidierten Spezies c_{Ox} sowie der reduzierten Spezies c_{Red} hergestellt werden, wie es auch für homogene Reaktionen erfolgt.^[178] In Anbetracht der Tatsache, dass elektrochemische Reaktionen an der Elektrodenoberfläche stattfinden, kann ebenso die Verbindung zum resultierenden Strom I_{kin} hergestellt werden, wie in Gleichung (10) gezeigt wird.^[178]

$$\frac{I_{kin}}{zFA} = \frac{I_{Red}}{zFA} - \frac{I_{Ox}}{zFA} = k_{Red} \cdot c_{Ox} - k_{Ox} \cdot c_{Red} = v_{kin} \quad (10)$$

Für die Geschwindigkeitskonstante kann im Folgenden die Arrhenius-Gleichung eingesetzt werden. Die chemische Wechselwirkungsenergie bzw. Aktivierungsenergie E_A wird um den Durchtrittsfaktor α bzw. $(1 - \alpha)$ reduziert, der einen Anteil der elektrischen Energie E_{el} , resultierend aus der Wirkung des elektrischen Feldes, darstellt.^[176] Der Durchtrittsfaktor kann demnach Werte zwischen null und eins annehmen. Nach Verwendung der erweiterten Aktivierungsenergien in die Arrhenius-Gleichung und dessen Einsetzen in Gleichung (10) sowie der Einführung von k^0 als Standard-Geschwindigkeitskonstante im chemischen Gleichgewicht resultiert Gleichung (11).^[176]

$$\frac{I_{kin}}{zFA} = k^0 \left[e^{-\frac{\alpha \Delta E_{el}}{RT}} \cdot c_{Ox} - e^{-\frac{(1-\alpha) \Delta E_{el}}{RT}} \cdot c_{Red} \right] \quad (11)$$

Somit werden die Standard-Aktivierungsenergien zusammengefasst und einzig die elektrische Energie verbleibt. Diese kann wiederum durch die Potentialänderung $\Delta\phi$, die die Abweichung vom Gleichgewichtspotential darstellt, ersetzt werden, woraus Gleichung (12) und der Strom-Spannungszusammenhang hervorgeht.^[176,178]

$$\frac{I_{kin}}{zFA} = k^0 \left[e^{-\frac{\alpha z F \Delta \varphi}{RT}} \cdot c_{Ox} - e^{\frac{(1-\alpha) z F \Delta \varphi}{RT}} \cdot c_{Red} \right] \quad (12)$$

Oft wird der Zusammenhang ohne k^0 sondern mit dem Austauschstrom I_0 dargestellt, da dieser direkt proportional zu k^0 ist.^[178] Die Reaktionsgeschwindigkeit im Gleichgewichtszustand ist messbar, wodurch dem Austauschstrom zusätzlich eine entscheidende Bedeutung zur Erklärung des Elektronenübergangs zukommt.^[176] Nach Annahme eines Ein-Elektronenübergangs, der Verwendung der Überpotential-Nomenklatur $\eta = \Delta \varphi$ sowie dem Ausschluss von Massetransport-Limitierung resultiert die verkürzte Form der Butler-Volmer-Gleichung (13), die die rein kinetische Hemmung charakterisiert.^[178]

$$I_{kin} = I^0 \left[e^{-\frac{\alpha F \eta}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) F \eta}{RT}} \right] \quad (13)$$

Beim Massetransport können drei verschiedene Arten unterschieden werden, die Migration, die Konvektion und die Diffusion. In einem stationären elektrochemischen System ohne Migration kann von reiner Diffusion ausgegangen werden und damit sowohl das erste Fick'sche Gesetz (Gl. (14)) als auch das zweite Fick'sche Gesetz (Gl. (15)) genutzt werden. Sie beschreiben die Proportionalität des Stoffstroms J zum Konzentrationsgradienten und den Zusammenhang der Konzentrationsunterschiede abhängig von der Ortskoordinate x und der Zeit t .^[178]

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (14)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15)$$

Unter der Annahme, dass nur eine Reaktion an der Elektrodenoberfläche abläuft, kann nach Gleichung (16) ein maximaler Strom bestimmt werden, der unter den gegebenen Bedingungen proportional der Geschwindigkeit des Massetransports ist.^[179]

$$\frac{I_{MT}}{zFA} = D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = v_{MT} \quad (16)$$

Der reale Strom, der bei einem Ladungsübergang bei einem definierten Potential gemessen werden kann, wird somit entweder durch die Überpotentiale nach Butler-Volmer oder durch den Massetransport limitiert. Die getrennte Untersuchung beider Ströme ist Gegenstand der elektrochemischen Kinetik und entscheidend sowohl für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen als auch für die Entwicklung von Katalysatorsystemen zur Beschleunigung der Elektrodenreaktionen. Die gemessene elektrische Stromstärke beschreibt eine Ladungsbewegung pro Zeit. Dies entspricht einem Umsatz pro Zeit und kann demnach als ein Maß für die katalytische Aktivität der Elektrode für die elektrochemisch ablaufende Reaktion gedeutet

werden. Somit beeinflusst die Elektrode als Katalysatoroberfläche die Kinetik und den resultierenden Strom.

Aufgrund des einfachen Aufbaus sowie geringen Material- und Geräteaufwands ist die Zyklovoltammetrie (ZV) die am häufigsten genutzte Methode, um schnell Informationen über Adsorptionsprozesse, Aufladungseffekte und elektrochemische Reaktionen an einer Elektrode zu erhalten.^[179,180] Hierzu wird mit Hilfe eines Potentiostaten von einem Startpotential E_1 ausgehend das Potential einer Elektrode mit einer bestimmten Vorschubgeschwindigkeit $v_{\text{Vor}} = dE \cdot dt^{-1}$ in $V \cdot s^{-1}$ bis zu einem Umkehrpotential E_2 erhöht. Anschließend wird das Potential mit gleicher Vorschubgeschwindigkeit, aber entgegengesetztem Vorzeichen, bis zu einem Endpotential verringert (Abb. 13 Bild I). Dabei wird der elektrische Strom I_{Ges} , der sich aus faradayschem I_F und kapazitivem Strom I_{DS} zusammensetzt, als Antwort auf die Potentialänderung aufgezeichnet.^[178] Ein Beispiel-ZV sowie die Konzentrationsprofile bei verschiedenen, relativen Potentialen und der beschriebene Potential-Zeit-Zyklus sind in Abb. 13 dargestellt. Bild H ist zu entnehmen, dass der Strom zunächst konstant ist, dann ab einem bestimmten Potential ansteigt, bis ein Maximumpeak $I_{\text{p,ox}}$ erreicht ist. In der Folge sinkt der Strom wieder ab, bis das Umkehrpotential erreicht ist. Anschließend sinkt der Strom weiter und ändert das Vorzeichen, in dessen Folge ein Minimumpeak $I_{\text{p,red}}$ entsteht. Bis zum Startpotential E_1 steigt der Strom wieder an.

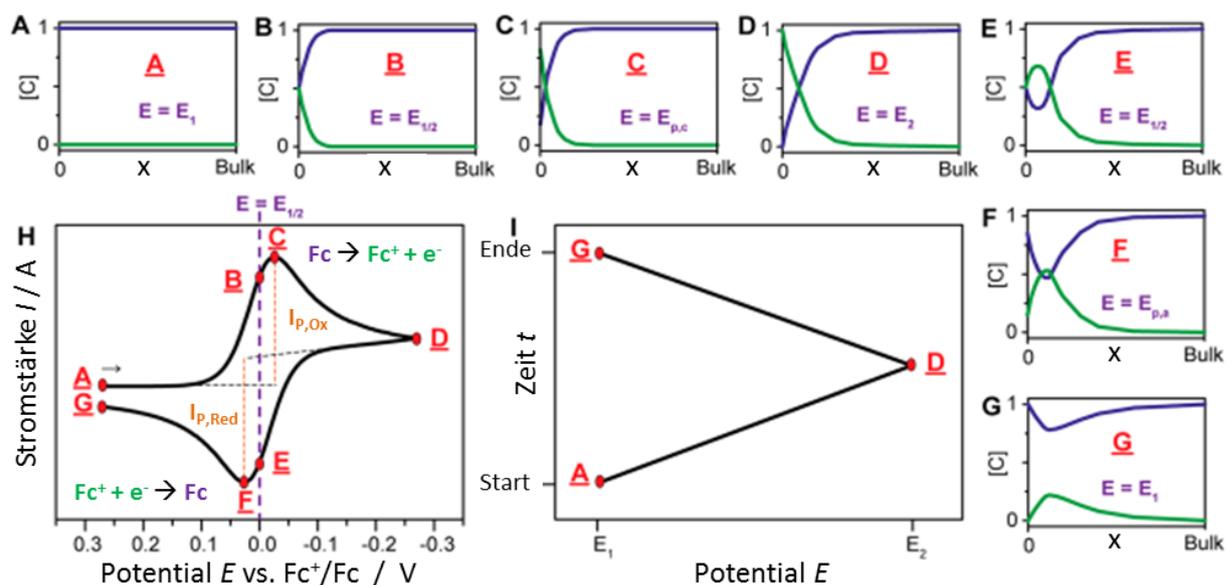


Abb. 13: Konzentrationsprofile (Bilder A - G) eines Redox-Paares als Funktion des Abstandes x zur Elektrode bei unterschiedlichen Potentialen im Verlaufe eines Beispiel-ZVs (Bild H) mit Dreiecksverlauf des Potentials E (Bild I), angepasst nach^[181].

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361>, das Einverständnis zur weiterführenden Nutzung muss von der American Chemical Society eingeholt werden.

Bei gekoppelten Reaktionen, irreversiblen Reaktionen oder vor- bzw. nachgelagerten Adsorptionsprozessen können die ZVs auch andere Formen annehmen, die beispielsweise nur

einen Oxidationspeak ohne Reduktion oder mehrere Oxidationspeaks beinhalten.^[179] Der faradaysche Strom setzt sich aus ad- bzw. desorptiven Prozessen und heterogenen Ladungsübergängen zusammen und ist entgegen der kapazitiven Ströme vom eingestellten Potential abhängig. Der Verlauf des elektrischen Stroms in Abhängigkeit vom Potential bei der Umsetzung einer aktiven Spezies mit den charakteristischen Oxidations- und Reduktionspeaks resultiert aus der Verarmung der reagierenden Spezies an der Oberfläche der Elektrode bis hin zu $c_{Red}[Fc] = 0$ (Abb. 13) und der größer werdenden Diffusionsschicht δ .^[179] Die Limitierung des faradayschen Stroms ist im Fall einer reversiblen Redoxreaktion an der Elektrodenoberfläche zunächst nur auf die Ladungsübergänge zurückzuführen und folgt demnach Gleichung (13). Wenn der Punkt C aus Abb. 13 H erreicht ist, bestimmt der Massetransport nach Gleichung (16) den faradayschen Strom. Mit Hilfe des Nernstschen Verhaltens, welches durch Gleichung (17) beschrieben wird, und des zweiten Fick'schen Gesetzes (Gl. (15)) kann die Randles-Sevcik-Gleichung (Gl. (18)) erhalten werden, die den durch Massetransport limitierten, faradayschen Strom in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit am Punkt C beschreibt.^[179]

$$E_N = E_1 + v_{Vor}t = E_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}^{Elek}}{c_{Red}^{Elek}} \quad (17)$$

$$\frac{I_{P,Red}}{zFA} = 0.4463 c_{Ox} \cdot \left(\frac{zF v_{Vor} D}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (18)$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur für den ungehemmten Ladungsübergang. Die Randbedingungen, dass der Peakstrom I_P immer $28.5 \cdot z^{-1}$ mV versetzt vom Nernstpotential E_N auftritt sowie proportional zu $v_{Vor}^{1/2}$ ist, ermöglichen Aussagen zu Messergebnissen und die Einordnung des vorliegenden Reaktionssystems.^[178] Elektrodenreaktionen die kinetisch gehemmt und damit Überpotentiale zur Folge haben, weisen einen maximalen Peakstrom I_P bei Potentialen größer als $E_N + 28.5$ mV auf, die zusätzlich noch abhängig von v_{Vor} sind.^[178] Die Randles-Sevcik-Gleichung gilt ebenso nur für frei diffundierende Redoxspezies. Bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit verringert sich die Diffusionsschicht und führt zu höheren Peakströmen nach $I_P \sim v_{Vor}^{1/2}$. Wenn die Redoxspezies adsorbieren, gilt nach Gleichung (19) der Zusammenhang $I_P \sim v_{Vor}$ mit Γ in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ als Oberflächenbeladung der Redoxspezies.^[181]

$$\frac{I_{P,Red}}{zFA} = \frac{zF}{4RT} v_{Vor} \Gamma \quad (19)$$

Die Reversibilität einer elektrochemischen Reaktion an einer Elektrode kann demnach aus der Peakverschiebung, was im kinetisch gehemmt Bereich den Überpotentialen nach

Butler-Volmer entspricht, ebenso wie die elektrokatalytische Aktivität der Elektrode über den maximalen Peakstrom I_p mittels ZV quantifiziert werden.

Bei der Untersuchung einer Elektrodenreaktion mit unterschiedlichen Elektroden gleicher geometrischer Fläche können die unterschiedlichen Ad- bzw. Desorptionsprozesse den Peakstrom und das Potential E_p ebenfalls beeinflussen.^[182] Zudem muss die geometrische Fläche nicht zwingend der elektrochemisch aktiven Fläche entsprechen, wie das Beispiel der differierenden Adsorption von O_2 an unterschiedliche Facetten einer Platinelektrode belegt.^[183] Außerdem kann eine Beschichtung der Elektrode oder eine Modifizierung durch Sputter-Experimente eine katalytische Wirkung erzielen, wie Chen *et al.* auch für das Redox-Paar V^{3+}/V^{2+} zeigen.^[182,184]

Neben diesen faradayschen Strömen I_F können auch kapazitive Ströme I_{DS} während eines ZV aufgezeichnet werden. Sie werden durch Gleichung (20) beschrieben und sind von der Vorschubgeschwindigkeit, der Doppelschichtkapazität C_{DS} und dem intrinsischen Widerstand R der Elektrodenfläche abhängig.^[178] Die Aufladung während eines ZV kann durch den Anstieg des Stroms I_{DS} beobachtet werden, der aus den angelagerten Elektrolytmolekülen bzw. Ionen an der Elektrode resultiert. Der Vorgang startet erst, wenn durch Anlegen eines Potentials die Elektrode polarisiert wird. Nach maximal möglicher Aufladung, bleibt der Strom I_{DS} bis zum Umkehrpotential konstant. Anschließend wird die Oberfläche der Elektrode entladen, wodurch ein negativer Strom mit analogem Verlauf zum Ladevorgang aufgezeichnet wird. Diese Stromanteile müssen bei der Betrachtung von faradayschen Strömen aus ZVs beachtet werden.^[178]

$$I_{DS} = v_{Vor} C_{DS} \left[1 - e^{-\frac{t}{RC_{DS}}} \right] \quad (20)$$

2.3.2 Einfluss von porösen Elektroden auf die ZV-Methode und die resultierende Aktivität

Die im Kapitel zuvor beschriebenen Grundlagen helfen bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen sowie bei der Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten an planaren Elektroden. Resultierende Aktivitätsbestimmungen solcher Elektroden können problemlos durchgeführt werden. Die elektrochemische Aktivität einer Elektrode ist über den Betrag an übertragenden Elektronen und damit den faradayschen Strom definiert und kann durch die Art der redox-aktiven Spezies, deren Konzentrationen, die daraus resultierende Diffusion im gewählten Elektrolyten und die Oberfläche der Elektrode beeinflusst werden (Gl. (13), (16)).^[178] Die Auswahl der redox-aktiven Spezies definiert die maximale Konzentration der Ionen, über deren Löslichkeit, im jeweiligen Elektrolyten. Hingegen definiert die Elektro-

denform die Elektrodenoberfläche^[185] und die unterschiedlichen Diffusionsbereiche.^[186] Für praxisrelevante Anwendungen sind die faradayschen Ströme an planaren Elektroden jedoch zu gering, weshalb die Elektrode als Katalysator mit möglichst großer intrinsischer Oberfläche genutzt werden soll.^[23,187] Hierzu werden verschiedene Elektrodenmaterialien sowie Herstellungsverfahren und unterschiedliche Funktionalisierungsmethoden genutzt, um eine Vielzahl von elektrochemischen Reaktionen zu katalysieren.^[23,188] Poröse Materialien stellen hierbei einen Großteil der untersuchten Systeme dar. Die große intrinsische Oberfläche ermöglicht eine größere Anzahl von Elektronenübergängen im Vergleich zu einer geometrisch identischen, planaren Elektrode in gleicher Elektrolytlösung. Der Unterschied im ZV kann beispielhaft Abb. 14 entnommen werden. Hierbei ist die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche bzw. der Anzahl von Reaktionszentren schwierig und kann nur näherungsweise erfolgen, da sowohl die *in situ* Methoden als auch *ex situ* Methoden vorrangig Sondenmoleküle, wie O₂, H₂, N₂ oder Metalle, verwenden.^[189] Diese geben nur die Oberfläche wieder, die mit ihren Molekül- und Atomabmaßen zu bedecken ist. Weiter muss die Gesamtoberfläche nicht der elektrochemisch aktiven Oberfläche entsprechen, wie das einfache Beispiel der unterschiedlichen elektrochemischen Aktivität von Kanten und Basalschichten im Graphit zeigt.^[190] Daher wird an der Bestimmung der Oberfläche *in situ* und ohne Sondenmolekül im jeweiligen elektrochemischen System gearbeitet.^[191,192]

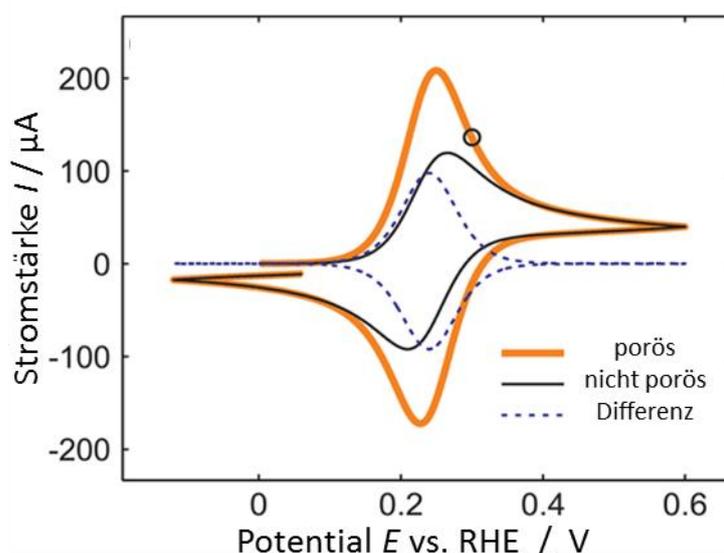


Abb. 14: Simulierte ZVs für eine flache, planare Elektrode und eine poröse Elektrode sowie die ermittelte Differenz. Adapted with permission from C. Punckt, M. A. Pope, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16076. Copyright 2018 American Chemical Society.

Außerdem zeigt das ZV der porösen Schicht in Abb. 14 eine Verschiebung der Peakpotentiale hin zu $E_P < E_N + 28.5$ mV aufgrund des gänzlich anderen Konzentrationsprofils, welches in der porösen Struktur aufgebaut wird.^[191,193,194] Diese Katalysewirkung

aufgrund struktureller Eigenschaften muss aber vom elektrokatalytischen Einfluss durch Herabsetzen von Energiebarrieren des Elektronenübergangs strikt getrennt werden.^[191] Daher können nur effektive Aktivitäten von porösen Materialien mittels ZV bestimmt werden, die sowohl Struktur- als auch kinetische Effekte miteinbeziehen. Ebenso verschiebt eine schnell einsetzende Massetransportlimitierung, beispielsweise aufgrund von fest angebundenen Adsorbaten, die Peakpotentiale hin zu $E_p \gg E_N + 28.5 \text{ mV}$.^[182]

Die Bestimmung des Stofftransports sowie der elektrochemisch aktiven Elektrodenoberfläche ist speziell für poröse Strukturen schwierig, da in diesen Multiparametersystem viele Variablen unbekannt sind.^[185,191,194] Daher ist ein Aktivitätsvergleich zwischen Elektrodenmaterialien derzeit nur über die validen messbaren Größen Stromstärke und Beladung bzw. Masse sinnvoll und damit analog zur Umsatzhäufigkeit (TOF – turnover frequency) aus der klassischen heterogenen Katalyse.^[195] Dieses Verfahren findet in der Literatur jedoch noch keine Anwendung, weshalb ein Vergleich eigener Messdaten, wie beispielsweise Peakströme oder -potentiale, mit Literaturdaten nur schwer möglich ist.

2.3.3 Charakterisierung von Elektroden in einem RFB-Teststand mittels Polarisationskurven

Die Halbzellenexperimente unter Verwendung von Glaskohlenstoffelektroden, auf denen Katalysatormaterial abgeschieden wird, unterscheiden sich in vielen Punkten von realen Zellkonstruktionen in elektrochemischen Apparaturen. Zunächst fehlen in den Halbzellenexperimenten jegliche Peripherie-Bauteile. Das bedeutet, dass die Elektrode freistehend in einem statischen Elektrolyten hängt. Hingegen sind Elektroden in elektrochemischen Apparaturen starr in eine Einheit mit Dichtungen, Bipolarplatten sowie Membranen verbaut und werden von einem dynamischen Elektrolyt- bzw. Eduktstrom durchflossen. Außerdem werden die Elektroden auf unterschiedliche Weise präpariert, was ebenfalls Probleme bei der Übertragung von Ergebnissen der Halbzellenexperimente bedingt. Ein weiterer Unterschied zu potentiodynamischen Halbzellenexperimenten wie ZV oder der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) ist die Anwendung des galvanostatischen bzw. -dynamischen Messverfahrens. Hierbei werden elektrische Ströme angelegt und die eingestellten Potentiale aufgezeichnet, wie es insbesondere für Lade-Entlade-Kurven bei Batterien^[196] sowie Polarisationskurven bei Brennstoffzellen und Batterien erfolgt.^[187,197] Aus diesen Gründen ist die Charakterisierung eines Elektrodenmaterials auch unter anwendungsnahen Bedingungen notwendig, um die realen Einsatzmöglichkeiten, beispielsweise als Aktivkomponente, Trägermaterial oder Leitfähigkeitsadditiv, einschätzen zu können.

Im Folgenden werden die Charakteristika einer Polarisationskurve anhand eines theoretischen und allgemeinen Beispiels, welches in Abb. 15 dargestellt ist, näher erläutert.

Diese Kurve gilt für Brennstoffzellen und den Entladevorgang von Batterien, da die abnehmbare Zellspannung mit steigender Stromstärke sinkt. Zunächst wird deutlich, dass sich der gesamte Spannungsverlust aus verschiedenen Überpotentialen, die jeweils abhängig von der Stromstärke sind, zusammensetzt. Zu Beginn der Polarisationskurve, bei der Messung der Leerlaufspannung am Abszissenwert $I = 0$, können bereits die ersten Überspannungen η_N detektiert werden. Sie resultieren aus der Katalysatoraktivierung, den Nebenreaktionen von Verunreinigungen oder der Kreuzkontamination von Edukten.^[187,197,198] Bei geringer Stromabnahme sinkt die Zellspannung exponentiell, was auf die kinetischen Überpotentiale η_{kin} nach Butler-Volmer zurückzuführen ist.^[178] Die Überpotentiale und somit der Verlauf der Polarisationskurve ergeben sich aus der Addition der Überpotentiale der negativen und positiven Halbzellenreaktion. Im weiteren Verlauf der Messung, wenn die Stromstärke weiter erhöht wird, treten zusätzlich ohmsche Verluste η_{Ohm} auf. Diese resultieren nicht nur aus den Widerständen im elektrischen Stromkreis, sondern auch aus dem Ionentransport.^[198] Zu hohe elektrische Ströme können am Ende zu einer Massetransportlimitierung η_{MT} führen, die ihrerseits die Zellspannung exponentiell bis auf null absinken lässt.^[199] Aus den Daten der Polarisationskurve kann anschließend eine Leistungskurve aufgetragen werden, die ein Maximum besitzt, welches eine essentielle Kenngröße zur Bewertung von Batterie- und Brennstoffzellensystemen darstellt.^[49,199]

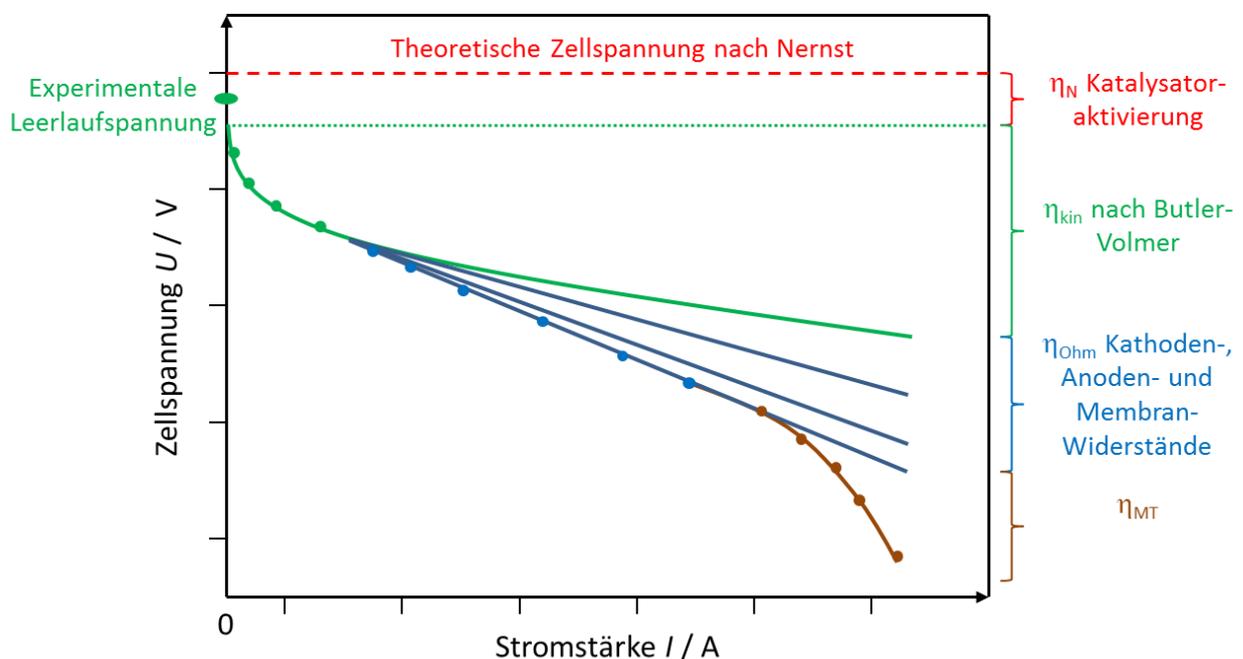


Abb. 15: Theoretischer Verlauf einer Polarisationskurve mit der Aufschlüsselung der auftretenden Überpotentiale η .

Polarisationskurven haben im Gegensatz zu Lade-Entlade-Kurven den Vorteil, dass die Stromstärke variiert wird und somit die auftretenden Überspannungen aufgeschlüsselt wer-

den. Dies wird auch bei RFBs ausgenutzt und findet in vielen Studien zur Charakterisierung des jeweiligen Systems Anwendung.^[34,35,200,201] Speziell für VRFBs zeigen diverse Studien, dass die Methode einen erheblichen Vorteil bei der Charakterisierung von Elektroden sowie Zellkonstruktionen bietet und die differenzierte Betrachtung von Lade- und Entladevorgang ermöglicht.^[197,200,202] Jedoch wird auch hier die Stromdichte aus der geometrischen Fläche der Elektrode berechnet, was einen Vergleich zwischen den Studien erschwert. Es können dennoch qualitative Aussagen zu anderen Mess- und Geräteparametern entnommen werden. Yang *et al.* zeigen beispielsweise den Einfluss des Ladegrades bzw. der Konzentrationsverhältnisse mittels der Überpotentiale aus Polarisationskurven.^[36] Der positive Einfluss erhöhter Durchflussraten des Elektrolyten aufgrund des weniger gehemmten Massetransports kann ebenfalls infolge von Polarisationskurven und resultierenden Leistungsdichten nachgewiesen werden.^[49,50,197] Auch ein Vergleich von neuen Membranmaterialien in VRFBs konnte mit Hilfe von Polarisationskurven durchgeführt werden.^[203] In einer weiteren Studie zeigen Xu *et al.* mit Hilfe dieses Messverfahrens, wie hoch die Leistungsdichten, der Druckabfall und der Leistungswirkungsgrad einer RFB mit und ohne Fließkanäle sind.^[202] Außerdem können Mikrofluidreaktoren und deren Elektrodenkonstruktion ohne Membran über Polarisationskurven charakterisiert werden.^[204] Die vielfältigen Messparameter unabhängig vom Elektrodenmaterial zeigen, wie wichtig die umfassende elektrochemische Charakterisierung eines ausgewählten Elektrodenmaterials ist, um die gesamtheitlichen Auswirkungen in einer RFB zu verstehen.

3 Zielstellung

Kohlenstoffbasierte Elektrodenmaterialien für die Anwendung in Redox-Flow-Batterien (RFBs) stehen insbesondere im Fokus der Forschung, da sie katalytisch aktiv, leitfähig, kostengünstig und funktionalisierbar sind. Hierbei gibt es kontroverse Aussagen und Veröffentlichungen über die Zweckmäßigkeit und Auswirkungen von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien. Daher soll in dieser Dissertation der Einfluss von oxidativer Funktionalisierung und thermischem Stickstoffeintrag auf die elektrokatalytischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) in dem All-Vanadium-Redox-Flow-Batteriesystem untersucht werden. Dabei sollen die Oxidationsprozesse nasschemisch in einem Mikrowellenreaktor mittels unterschiedlicher Oxidationsmittel (Salpetersäure, Kaliumpermanganat) durchgeführt werden. Der Stickstoffeintrag soll anschließend mit Hilfe von Melamin in einem Hochtemperaturprozess erfolgen. Insbesondere die Zusammenhänge zwischen der veränderten Morphologie, den eingefügten funktionellen Gruppen und der elektrokatalytischen Aktivität nach der Funktionalisierung sind von Interesse. Die morphologische Charakterisierung der verwendeten CNTs und der funktionalisierten Proben soll mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Thermogravimetrie (TGA), Oberflächenbestimmung (BET-Methode), Raman-Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgen. Die morphologischen Eigenschaften des Materials sollen dann mit der elektrochemischen Charakterisierung, die mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (ZV) vorgenommen wird, korreliert werden und auftretende Abhängigkeiten aufgezeigt werden. Da Elektrodenmaterialien auch eine hohe Langzeitstabilität aufweisen müssen, sind elektrochemische Stabilitätstests ebenfalls Bestandteil dieser Arbeit.

Im Allgemeinen wird die elektrochemische Charakterisierung von Elektrodenmaterialien für Energiewandlungssysteme wie Brennstoffzellen, Elektrolyseure und Batterien zunächst im Labormaßstab mit Hilfe von ZV, rotierender Scheibenelektrode (RDE) oder Impedanzspektroskopie (EIS) durchgeführt. Anschließend werden die Materialien in praxisnahen Testständen untersucht und die Ergebnisse abgeglichen. Im Fall der Redox-Flow-Batterie-Technologie sind Batteriemessungen an reinen Pulvermaterialien nicht beschrieben, da sowohl die Leistungsdichten zu gering als auch die Überpotentiale für bestehende Zellkonstruktionen zu groß sind. Vliesmaterialien oder Kohlenstofffolien ermöglichen effizientere Zellanordnungen und damit höhere Leistungsdichten, wohingegen Pulverproben bessere Ergebnisse in ZV- oder EIS-Untersuchungen erzielen. Daher werden Kompositmaterialien in RFBs eingesetzt, deren ZV- bzw. EIS-Ergebnisse jedoch schwer zu bewerten sind. Um einen besseren Abgleich von Labormessungen und Teststanduntersuchungen zu ermöglichen, müssen daher auch Kohlenstoffpulver ohne Trägersystem in Batterien

charakterisiert werden. Aus diesen Gründen zielt die Arbeit darauf ab, Unterschiede zwischen Laboruntersuchungen und Messungen in einem anwendungsnahen Vanadium-Redox-Flow-Batterieteststand bezüglich der elektrochemischen Charakterisierung von reinen CNTs aufzuzeigen und die jeweiligen Ergebnisse einzuordnen. Hierbei sollen Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) auf ähnliche Weise entwickelt und angefertigt werden, wie sie bereits für Protonenaustauschmembran-Brennstoffzellen hergestellt werden. Die anschließend aufzunehmenden Polarisationskurven sollen eine Einordnung der ZV-Ergebnisse hinsichtlich praktischer Relevanz ermöglichen und können ein tieferes Verständnis für diesen Batterietyp schaffen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalienliste

Tab. 1: Auflistung der verwendeten Chemikalien und deren Reinheitsgrad.

Chemikalie	Hersteller	Reinheitsgrad
Baytubes [®] C 150 P	Bayer MaterialScience	> 95 %
Vulcan [®] XC72	Cabot	k.A.
Salpetersäure	Roth	≥ 65 %, p.a.
Kaliumpermanganat	Roth	≥ 99 %, p.a.
Schwefelsäure	Roth	98 %, p.a.
Salzsäure	Roth	37 %, reinst
Melamin	Roth	> 99 %, für die Biochemie
Ethanol	Th. Geyer	99 %
2-Propanol	Roth	≥ 99.95 %, LC-MS-Grade
Aceton	Roth	99.5 %, zur Synthese
Glaskohlenstoff (Sigradur G)	HTW Hochtemperaturwerkstoffe	k.A.
Indiumzinnoxid auf Quarzglas	pgo	k.A.
Nafion [®] 117-Lösung	Chemours	5 % in niederen aliphatischen Alkoholen und Wasser
Nafion [®] 115-Membran	Chemours	k.A.
Polytetrafluorethylen (PTFE)-Folie 100 µm	Nowofol Kunststoffprodukte	k.A.
Vanadium(III)-chlorid	Alfa Aesar	99 %
Vanadium(IV)-oxidsulfat-Hydrat	Sigma Aldrich	≥ 99.99 %
Kaliumsulfat	VEB Jenapharm	Entspricht 2. AB - DDR
Kaliumhydrogensulfat	Roth	99 %, reinst
Sauerstoff	Air Liquide	99.995 %
Stickstoff	Linde	k.A.
Argon	Air Liquide	99.999 %
Aluminiumoxid-Suspension	ATM	k.A.
Vanadium-Elektrolytlösung	GfE	Chemisch rein, 1.6 M

4.2 Geräteliste

Tab. 2: Auflistung der genutzten Geräte und verwendeten Materialien.

Gerät	Modell/ Typ	Hersteller
Präzisionswaage	Excellence XS	Mettler Toledo
Ultraschallbad	Sonorex RK 255 H	Bandelin
Thermostat	F3	Haake
Reinstwassersystem	Ultra Clear UV	SG Water
Rohröfen	SR-A 70-500	Gero
Rohröfen	MTF 12/38/250	Carbolite Gero
Mikrowellenreaktor	START 1500	MLS
Zentrifuge	Centrifuge 5804	Eppendorf
Zentrifugenröhrchen	Rotilabo [®] 50 mL	Roth
Poliervliese	Kappa	ATM
Potentiostat	PGI4	Gamry
Potentiostat	Reference 3000	Gamry
Bipotentiostat	PGSTAT 128N	Metrohm
Spannungsmessgerät	RedLab 1208LS	Meilhaus Electronics
Elektrochemisches Raster- mikroskop (SECM)	Base	Sensolytics
Optisches Mikroskop	DM 2500	Leica
Mikroskop-Bühne	-	Prior
Platin-Mikroelektrode	25 µm	Sensolytics
Silber-Silberchlorid-Elektrode	EQCM.REF.EL	Metrohm
Silber-Silberchlorid-Elektrode	656	Metrohm
Laborpumpe	323Du	Watson-Marlow
Monopolarplatten	PPG 86	Eisenhuth
Transmissionselektronen- mikroskop	EFTEM 912	LEO
Raman-Spektrometer	inVia	Renishaw
Thermowaage	STA 449 F1	Netzsch
BET-Oberflächenmessgerät	Sorptomatic 1990	ThermoFinnigan
Röntgenröhre/ -quelle	DAR 400	Omicron
Halbkugelanalysator	EA 125X	Omicron
Plattenpresse	P 300 P/M	Collin
Dual asymmetrische Zentri- fuge	Speedmixer DAC 150 ST	Hausschild

Experimenteller Teil

8-Schichtrakel	25.4 – 203.2 µm	BYK Additives & Instruments
Redox-Flow- Batterieteststand	-	Eigenanfertigung AK Bron

4.3 Synthesen zur Funktionalisierung und Modifizierung von CNTs

4.3.1 Thermische Vorbehandlung der CNTs^[1]

Alle verwendeten CNT-Proben wurden zu Beginn einer Temperaturbehandlung unterzogen, um organische Reste bzw. sauerstoffhaltige Gruppen an der Oberfläche zu entfernen. Hierzu wurden ca. 1.2 g Baytubes[®] C 150 P abgewogen und auf ein Quarzglasschiffchen verteilt. Das Glasschiffchen wurde in den Rohofen SR-A 70-500 der Firma Gero platziert und der Heizraum wurde 15 min bei Raumtemperatur mit Inertgas (Argon) gespült. Der Volumenstrom betrug $10 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ und wurde während der gesamten Temperaturbehandlung konstant gehalten. Anschließend wurde mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $50 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und 15 min bei dieser Temperatur verweilt. Es folgte ein weiteres Aufheizen mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $800 \text{ }^\circ\text{C}$ mit 15 min Haltezeit bei konstanter Temperatur. Nach dem Abkühlen der CNTs wurde der Masseverlust notiert, welcher im Durchschnitt ca. 2.5 % betrug. Die erhaltenen CNTs waren das Ausgangsmaterial für alle weiteren Synthesen und erhielten die Bezeichnung CNT-800.

4.3.2 Nasschemische mikrowellenunterstützte Funktionalisierung der CNTs

Salpetersäurebehandlung der CNT-800 Probe^[1]

Zur oxidativen Säurebehandlung mit HNO_3 wurden zunächst 100 mL einer 10 M Lösung durch Auffüllen von 30 mL deionisiertem Wasser ($0.055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) mit 65 %iger HNO_3 hergestellt. Es wurden ca. 500 mg CNT-800 mit den 100 mL der Säurelösung in einen Kolben zusammengegeben und 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Danach wurde der Kolben im Mikrowellenreaktor platziert (siehe Abb. 16). Der Wärmeeintrag erfolgte in einem zweistufigen Prozess. Zuerst wurde durch Mikrowellenpulse die Temperatur innerhalb von 5 min soweit erhöht bis die Lösung zu Sieden begann. Anschließend wurde die Leistung (800 W) für 1 h konstant gehalten, sodass von einem definierten Energieeintrag von 800 Wh ausgegangen werden kann. Während der Reaktion kommt es zu starkem Siedeverzug und zu Entladungen an den trockenen und an der Glaswand abgeschiedenen CNTs. Nach Beendigung des Energieeintrags und anschließender Abkühlung der Suspension wurde diese auf vier Zentrifugenröhrchen verteilt, mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und anschließend mit $5000 \text{ U}\cdot\text{min}^{-1}$ zentrifugiert. Danach wurde die Lösung abdekantiert. Dieser Waschvorgang wurde solange wiederholt, bis die Waschlösung ungefähr pH 7 erreicht hatte. Die oxidierten CNTs wurden über Nacht (16 h) im Trockenschrank bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Im Anschluss wurden die CNTs gemörsert und ein Gewichtsverlust von ca. 5 % ermittelt. Die

mit Salpetersäure oxidierten Proben wurden mit CNT-NA gekennzeichnet, wobei NA für Salpetersäure (engl. **n**itric **a**cid) steht.

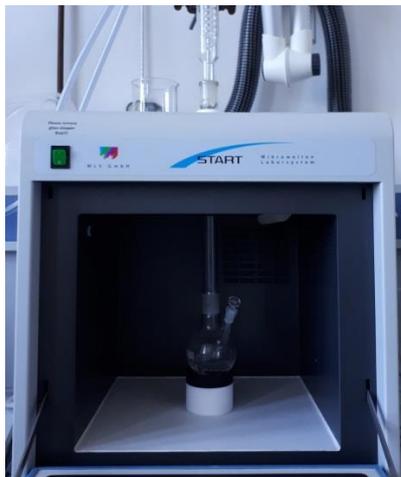


Abb. 16. Verwendeter Mikrowellenreaktor mit repräsentativem Aufbau der Glasgeräte zur oxidativen Funktionalisierung der CNTs.

Kaliumpermanganatbehandlung der CNT-800 Probe^[133]

Zunächst wurden 3.2 g KMnO_4 in 100 mL deionisiertem Wasser gelöst und ca. 500 mg CNT-800 zugegeben. Anschließend wurde die Suspension 30 min im Ultraschallbad behandelt und danach in den Mikrowellenreaktor gegeben. Hier wurde die Suspension innerhalb von 5 min mittels gepulster Mikrowellen bei einer Leistung von 600 W zum Sieden gebracht. Die Temperatur wurde 1 h konstant gehalten, was einem Energieeintrag von 600 Wh entspricht. Die Violettfärbung der Lösung ging nach ca. 40 min in ein dunkles Braun über. Nach Beendigung der Behandlung und Abkühlen der Suspension wurde diese auf vier Zentrifugenröhrchen verteilt. Zum Auffüllen wurde deionisiertes Wasser genutzt, gefolgt vom Zentrifugieren bei $5000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ und Abdekantieren der überstehenden Lösung. Der Vorgang wurde dreimal wiederholt, um unvollständig umgesetztes Kaliumpermanganat zu entfernen. Im Folgenden wurden die CNTs in eine 7 M Salzsäure-Lösung gegeben. Dort sollte der entstandene Braunstein zu wasserlöslichen Mangan(II)-Ionen und die Chlorid-Ionen zu Cl_2 reagieren. Nach etwa 1 h wurde die Suspension mit $5000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ zentrifugiert, die Lösung abdekantiert, die CNTs mit 5 M Salzsäure-Lösung versetzt und erneut zentrifugiert. Dieser Reinigungsschritt wurde viermal durchgeführt. Im Folgenden wurde mit deionisiertem Wasser aufgefüllt, anschließend zentrifugiert und die Lösung abdekantiert bis der pH-Wert der Lösung ca. 7 betrug. Im Anschluss wurden die CNTs über Nacht (16 h) im Trockenschrank bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Der ermittelte Masseverlust nach dem Mörsern betrug ca. 40 %. Die Proben wurden mit CNT-PP gekennzeichnet, wobei PP für Kaliumpermanganat (engl. **p**otassium **p**ermanganate) steht.

Behandlung der CNT-800 Probe mit einer Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung^[205,206]

Die verwendete Salpetersäure-Schwefelsäure-Lösung, welche aufgrund ihrer stark oxidierenden Wirkung genutzt wurde, konnte durch Mischen von 25 mL deionisiertem Wasser mit 50 mL konzentrierter Schwefelsäure (98 %ig) und 25 mL konzentrierter Salpetersäure (65 %ig) hergestellt werden. Diese Lösung wurde mit ca. 500 mg CNT-800 zusammen in einen Kolben gegeben und 30 min im Ultraschallbad suspendiert. Das weitere Vorgehen war analog zur Synthese mit der reinen Salpetersäurelösung. Während der Reaktion im Mikrowellenreaktor war eine sehr starke Gasentwicklung von Stickoxiden zu beobachten. Die mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung oxidierten Proben wurden mit CNT-NASA gekennzeichnet, wobei NASA für Salpetersäure und Schwefelsäure (engl. nitric acid sulfuric acid) steht.

Die Masseverluste aller nasschemisch funktionalisierten Proben nach dem Trocknen bezogen auf die eingesetzte Menge CNT-800 sind in Tab. 3 dargestellt.

Tab. 3: Probenkennzeichnung nach nasschemischer Funktionalisierung in der Mikrowelle und der resultierende Masseverlust.

Nasschemisch funktionalisierte Proben	Masseverlust bezogen auf die Einwaage von CNT-800 [%]
CNT-NA	5
CNT-PP	40
CNT-NASA	8

4.3.3 Thermische Funktionalisierung von CNTs mittels Melamin

Zur weiteren Funktionalisierung wurden alle CNT-Proben einer Hochtemperaturbehandlung unterzogen. Hierbei wurden zunächst 100 mg CNTs zusammen mit ca. 950 mg Melamin in 15 mL deionisiertem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde 2 h ins Ultraschallbad gegeben und anschließend in einem Ölbad auf 95 °C erwärmt. Zu Beginn ging das Melamin in Lösung, um im Folgenden während des Verdampfens des Wassers langsam auszufallen. Kurz vor dem Austrocknen wurde die Mischung in den Trockenschrank bei 100 °C gestellt und über Nacht (16 h) getrocknet. Das CNT-Melamin-Gemisch wurde dann in ein Quarzschiffchen gegeben, welches wiederum in den Rohrofen MTF 12/38/250 von Carbolite Gero platziert wurde. Der Heizraum wurde mit Argon bei einem konstanten Volumenstrom von 5 L·h⁻¹ gespült. Anschließend erfolgte das Heizen mit 10 K·min⁻¹ auf 60 °C bei einer Haltezeit

von 15 min. Die zweite Heizstufe auf 800 °C wurde ebenfalls mit 10 K·min⁻¹ durchgeführt, wobei diese Temperatur im Anschluss 2 h konstant gehalten wurde. Nach dem Abkühlen unter Argon und dem Mörsern wurde der Gewichtsverlust bestimmt. Die temperaturbehandelten Proben wurden mit einem M für melamine gekennzeichnet und sind mit dem notierten Masseverlust in Tab. 4 dargestellt.

Tab. 4: Probenkennzeichnung nach der Temperaturbehandlung mit Melamin und der resultierende Masseverlust.

Temperaturbehandelte Proben	Masseverlust bezogen auf die CNT-Einwaage [%]
CNT-800-M	6
CNT-NA-M	5
CNT-PP-M	18
CNT-NASA-M	11

4.4 Präparation der Membran-Elektroden-Einheiten^[2,3]

Für die Herstellung der MEE, die schematisch in Abb. 17 gezeigt ist, wurden die Proben CNT-800 und CNT-NASA ausgewählt.

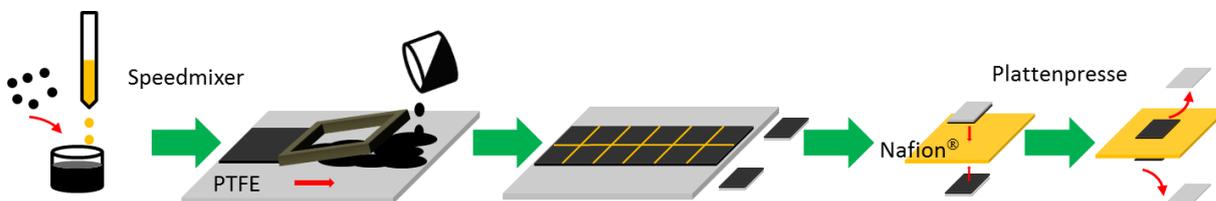


Abb. 17: Schematischer Herstellungsprozess einer MEE mit Suspensionsherstellung, Rakelprozedur, Aufteilung der Katalysatorfilme und Pressung auf die Nafion[®]-Folie.

Es wurde jeweils eine hochkonzentrierte Suspension hergestellt, die aus 150 mg CNTs, 1.14 mL Nafion[®] 117-Lösung und mindestens 4 mL 2-Propanol bestand. Alle Komponenten wurden zusammen in ein Vial gegeben und in einem Speedmixer 5 min bei 3500 U·min⁻¹ homogenisiert. Die zähflüssige Suspension wurde auf eine PTFE-Folie aufgebracht und mit einem 8-Schichttrakel verteilt, wobei die Spalthöhe 4 mils (101.6 µm) betrug. Nach Trocknung der CNT-Schichten wurden 1 cm² große Quadrate ausgeschnitten. Da zur Reproduzierbarkeit jede MEE dreimal hergestellt und auch asymmetrische MEEs, also unterschiedliche Kathoden- und Anodenseite, angefertigt wurden, waren für jede der beiden Proben 18 Quadrate notwendig. Anschließend wurden die Quadrate mittig mit der CNT-Schicht auf Nafion[®] 115-Folienquadrate mit 5.5 cm Seitenlänge platziert. Danach wurden die Schichten 90 s mit Hilfe einer Plattenpresse bei 2 bar Hydraulikdruck und 130 °C zusammengepresst. Aus Voruntersuchungen kann geschlossen werden, dass die CNT-Schichtdicke um ca. 75 % reduziert wurde. Als Letztes wurden die PTFE-Folien auf beiden Seiten entfernt und die fertigen MEEs, siehe Abb. 18, erhalten. Insgesamt wurden somit 24 MEEs hergestellt, die in ihrer Gesamtheit sowie mit den unterschiedlichen Elektrodenanordnungen in Tab. 5 dargestellt sind.



Abb. 18: Exemplarisch hergestellte MEE nach dem Pressvorgang bestehend aus einem Nafion[®] 115-Folienquadrat mit 5.5 cm Seitenlänge und der 1 cm² CNT-Beschichtung.

Experimenteller Teil

Tab. 5: Hergestellte MEEs mit Unterscheidung der unterschiedlichen Elektrodenanordnung; alle hergestellten Kombinationen (✓) wurden dreimal angefertigt.

		Positive Elektroden­seite		
		Leer	CNT-800	CNT-NASA
Negative Elektroden­seite	Leer	-	✓	✓
	CNT-800	✓	✓	✓
	CNT-NASA	✓	✓	✓

4.5 Charakterisierung

4.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von funktionalisierten CNTs

Die Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen wurden mit Hilfe des EFTEM 912 der Firma LEO am Institut für Allgemeine Werkstoffwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg aufgenommen. Für die Messungen mussten zunächst geringe Mengen der CNT-Proben (ca. 0.2 mg) 2 h in 1 mL Ethanol suspendiert werden. Anschließend wurden wenige Mikroliter auf einen Glasträger gegeben und mit einem TEM-Grid festgedrückt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Grid in die Messkammer überführt und geeignete Stellen für Aufnahmen ausgewählt.

4.5.2 Raman-Spektroskopie-Untersuchungen an funktionalisierten CNTs

Die Raman-Spektren wurden mit einem Renishaw InVia Raman-Spektrometer aufgenommen. Hierzu wurde weniger als 1 mg der zu untersuchenden CNT-Probe auf ein Deckglas aufgebracht und mit Hilfe eines Objektivs für 100-fache Vergrößerung fokussiert. Die Belichtung der Probe erfolgte mit einem Cobolt CW DPSS Laser der Wellenlänge 532 nm und einem Laserpunkt von 1 μm Durchmesser für Einzelmessungen. Für die orts aufgelösten Raman-Untersuchungen wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt. Als Erstes wurden 300 Einzelspektren hintereinander aufgenommen. Hierzu wurde ein rechteckiger Bereich der Probe ausgewählt und in 300 Einzelspektren mit einer Schrittweite von $x = 0.5 \mu\text{m}$ und $y = 0.5 \mu\text{m}$ gerastert. Die Spektren wurden im Bereich von 1180 bis 1720 cm^{-1} aufgenommen, da nur die C-C-Schwingungen erster Ordnung von Interesse waren. Bei der zweiten Methode wurde das StreamLineTM Verfahren genutzt. Hier wurde mit einer vertikalen Lichtlinie belichtet, die ebenso die Oberfläche der CNT-Proben mit einer Schrittweite von $x = 0.2 \mu\text{m}$ rasterte, sodass mit einem Mapping ca. 3000 Spektren aufgenommen wurden.

4.5.3 Thermogravimetrische Analyse der CNT-Proben

Zur thermogravimetrischen Analyse wurde die Thermowaage STA 449 F1 der Firma Netzsch verwendet. Zunächst wurden rund 10 mg der jeweiligen CNT-Probe in einen Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen. Jede Probe wurde auf zwei verschiedene Arten untersucht. Bei der ersten Methode wurde der Heizraum evakuiert und Argon mit einem konstanten Volumenstrom von $1.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ zugeschaltet. Danach wurde mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, was in ähnlicher Weise beim Prozess der Carbonisierung bzw. Graphitisierung geschieht. Die

zweite Methode simulierte eine kontrollierte Totaloxidation der CNTs in Sauerstoffatmosphäre. Hierzu wurde der Heizraum evakuiert und anschließend ein Argon-Sauerstoff-Gemisch im Verhältnis 9:1 mit einem konstanten Volumenstrom von $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ zugeschaltet. Im Folgenden wurde mit $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt. In beiden Fällen wurde der Masseverlust während des Heizprozesses in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet.

4.5.4 Oberflächenbestimmung der CNT-Proben mittels Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorption

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der CNT-Proben wurde die BET-Methode (Brunauer-Emmet-Teller)^[207] angewandt. Dafür wurde ein Sorptomatic 1990 von ThermoFinnigan verwendet. Vor jeder Analyse wurden die CNTs nach Anlegen eines Vakuums ($5 - 10 \text{ mbar}$) bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h ausgeheizt. Die Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionsisothermen erfolgte bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ und mit Stickstoff als Adsorbat. Die Messungen wurden bei relativen Drücken P/P_0 von 0.05 zu 0.30 durchgeführt und anschließend nach Brunauer-Emmett-Teller ausgewertet.

4.5.5 Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung der CNT-Proben mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) wurde zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche der CNTs genutzt. Dazu wurde eine Omicron DAR 400 Röntgenstrahlungsquelle mit Al K α Linie (1486 eV , 250 W) sowie ein EA 125X Halbkugelanalysator (Omicron) verwendet. Die Probenpräparation erfolgte durch die Auftragung einer Schicht der zu untersuchenden CNTs auf ein leitfähiges Klebeband, welches auf einem Metallträger mit Öse angebracht war. Im Folgenden wurde dieses Trägersystem in die Messkammer eingeschleust und die Probe in einem Ultrahochvakuum (10^{-9} mbar) untersucht. Alle Übersichtsspektren wurden mit 100 eV Passenergie, die Detailspektren von Kohlenstoff (C $1s$), Sauerstoff (O $1s$) und Stickstoff (N $1s$) mit 30 eV Passenergie aufgenommen. Mit Hilfe der CasaXPS Software wurden die erhaltenen Spektren analysiert und gefittet. Dabei wurde anhand des Übersichtsspektrums die Oberflächenzusammensetzung der CNTs bestimmt. Weiter wurde bei allen Detailspektren ein Shirley-Untergrund abgezogen und anschließend der Anteil unterschiedlicher Spezies mittels Fit-Routine ermittelt. Hierbei wurden zunächst die Energiegrenzen der jeweiligen Spezies aus Literaturwerten festgeschrieben und ein Voigt-Profil ohne Vorgaben für den Gauß- und Lorentz-Anteil angewendet.

4.5.6 Elektrochemische Halbzellencharakterisierung der CNT-Proben

Apparativer Aufbau

Die elektrochemische ZV-Charakterisierung der synthetisierten CNT-Proben wurde in einer Ein-Kompartiment-Messzelle, die in Abb. 19 dargestellt ist, durchgeführt. Die Apparatur bestand aus einem Glaskörper mit vier Öffnungen, in die die Elektroden und eine Gaseinleitungskapillare eingeführt wurden. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung verwendet, die eine stromunabhängige Spannungsmessung zwischen Arbeitselektrode (working electrode – WE) und Referenzelektrode (reference electrode – RE) bei gleichzeitiger Stromstärkemessung zwischen WE und Gegenelektrode (counter electrode – CE) ermöglicht. Die verwendete Glaszelle besaß ein Volumen von ca. 150 mL und wurde mit 100 mL der jeweiligen Elektrolytlösung gefüllt. Über die zentrale Öffnung wurde die WE eingeführt, welche aus einem Teflon ummantelten Glaskohlenstoffstab (glassy carbon – GC) bestand und mittels eines Gewindes an einen Probenhalter befestigt wurde. Der Durchmesser des GC-Stabes betrug 4 mm und der des Mantels 12 mm.



Abb. 19: Messstand zur elektrochemischen ZV-Charakterisierung mit Messzelle inklusive Vanadium(IV)-Elektrolytlösung, Arbeitselektrode WE, Gegenelektrode CE, Referenzelektrode RE und Gaseinleitungskapillare GK.

Mittels Gaseinleitungskapillare, welche über eine der Seitenöffnungen mit der Glaszelle verbunden wurde, konnte Stickstoff in die Zelle geleitet werden. Weiter wurden die anderen beiden seitlichen Öffnungen mit der CE und der RE versehen. Als CE diente ein ca. 2 cm

breites Kohlenstoffvlies und als RE wurde eine Silber-Silberchlorid-Elektrode $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges}}$ mit +0.22 V vs. reversibler Wasserstoffelektrode (reversible hydrogen electrode – RHE) verwendet. Die Elektroden wurden anschließend mit dem Potentiostaten verbunden. Vor jeder Messung wurde die Elektrolytlösung 30 min mit Stickstoff gespült. Anschließend war die Aufnahme von ZVs möglich.

Für die SECM-Experimente^[61,62] wurde ein elektrochemisches Rastermikroskop, welches mit einem Autolab Bipotentiostaten verbunden war, auf ein optisches Mikroskop montiert. Mit einer motorisierten Bühne konnte die in der Arbeitsgruppe entwickelte Messzelle^[208] in x-y-Richtung verschoben werden, um die zentral von oben eintauchende Pt-Ultramikroelektrode (25 μm , UME = WE1) über der Probe zu positionieren. Weiter wurde eine $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges}}$ Miniaturreferenzelektrode über einen Zellanschluss von der Seite eingeführt und ein aufgerollter Platindraht als CE über einen kleinen externen Halter schräg in die Lösung getaucht. Als Träger für die Katalysator-Dünnschicht-Filme (WE2) diente eine ITO-Platte, wobei die Referenzmessung mit Hilfe einer blanken GC-Platte vorgenommen wurde. Die Experimente wurden in einer Sulfat-Hydrogensulfat-Pufferlösung durchgeführt, die 0.01 M Vanadium(IV) enthielt.

Herstellung der Vanadium(III)- und -(IV)-Elektrolytlösungen

Für die elektrochemische Charakterisierung wurden drei verschiedene Elektrolytlösungen verwendet. Hierbei handelte es sich um eine Vanadium(III)-Lösung in Schwefelsäure, eine Vanadium(IV)-Lösung in Schwefelsäure und eine Vanadium(IV)-Lösung in einer Sulfat-Hydrogensulfat-Pufferlösung. Zur Herstellung von 100 mL der 0.1 M Vanadium(III)- und 3.0 M Schwefelsäure-Lösung wurde zunächst 1.570 g Vanadium(III)-chlorid in ca. 50 mL deionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurden 16.3 mL konzentrierte Schwefelsäure hinzugegeben. Nach Abkühlen der Lösung erfolgte das Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 100 mL. Die Lösung wurde lichtgeschützt und unter Schutzgas (N_2) gelagert und nach vierwöchigem Gebrauch neu angesetzt. Die 0.1 M Vanadium(IV)- und 3.0 M Schwefelsäure-Lösung wurde mit Hilfe von Vanadium(IV)-oxidsulfat (VO_2SO_4) Hydrat hergestellt. Dazu wurden zunächst 1.810 g dieses Feststoffs in ca. 50 mL deionisiertem Wasser gelöst und im Folgenden 16.3 mL konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde mit deionisiertem Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Als dritte Elektrolytlösung wurde eine 0.01 M Vanadium(IV)- und 0.50 M Sulfat-Hydrogensulfat-Pufferlösung hergestellt. Zu Beginn wurden 0.181 g Vanadium(IV)-oxidsulfat Hydrat, 4.356 g Kaliumsulfat und 3.404 g Kaliumhydrogensulfat abgewogen und in ca. 50 mL deionisiertem Wasser gelöst. Anschließend wurde mit deionisiertem Wasser bis 100 mL aufgefüllt.

Herstellung der Katalysator-Dünnschicht-Filme auf GC- bzw. ITO-Elektroden

Die ZV-Analysen ebenso wie die SECM-Experimente wurden an CNT-Dünnschicht-Filmen durchgeführt. Hierzu wurden zunächst Suspensionen hergestellt, die aus 10 mg der CNT-Probe, 1 mL Aceton und 2.5 μL Nafion[®] 117-Lösung bestanden. Diese Suspensionen wurden 4 h in einem Ultraschallbad behandelt. Zwischenzeitlich wurde die GC-Elektrode mit Hilfe von Aluminiumoxid-Suspensionen mit Korngrößen von 1.0 μm und 0.3 μm jeweils 5 min auf Vliesmaterial poliert und im Folgenden mit Wasser blank gerieben. Anschließend wurden 5 μL der homogenisierten CNT-Suspension auf die GC-Elektrode getropft und diese nach Verdunsten des Lösungsmittels auf den Probenhalter geschraubt und charakterisiert. Für die SECM-Experimente wurde die ITO-Elektrode in ein Ethanol-Aceton-Gemisch getaucht, 15 min im Ultraschallbad behandelt und danach an der Luft getrocknet. Anschließend wurde ein Klebestreifen aufgeklebt, der ein Loch mit einem Durchmesser von 500 μm besaß. Auf diese freie Stelle wurden 0.4 μL der CNT-Suspension mit Hilfe einer HPLC Injektionsspritze getropft. Nach dem Trocknen der Suspension wurde der Klebestreifen entfernt und die Probe untersucht.

Charakterisierung der positiven Halbzelle mittels ZV und elektrochemischer Rastermikroskopie (SECM)

Für die ZV-Untersuchungen der Reaktionen auf der positiven Seite einer VRFB an CNT-Dünnschicht-Filmen wurden zwei verschiedene Elektrolytlösungen verwendet. Die ZV-Messungen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung, deren Ergebnisse zur Anfertigung der Statistik genutzt wurden, erfolgten zwischen 0.4 V und 1.2 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Vorschubgeschwindigkeit und mit jeweils drei Zyklen. Aus dem letzten Zyklus wurden der maximale Oxidationsstrom I_{max} und die Peakseparation ΔE zwischen Oxidationspeakmaximum und Reduktionspeakminimum bestimmt. Es wurden zu jeder Probe mindestens zwei Suspensionen angesetzt, die jeweils sechsmal als Elektrode präpariert und anschließend charakterisiert wurden. Daraus ergaben sich mindestens 12 Datensätze für jede CNT-Probe, die in konzentrierter Elektrolytlösung auf eben beschriebene Weise untersucht wurde. Weiter wurden auf gleiche Weise mindestens drei Messungen zu jeder Probe bei $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durchgeführt und I_{max} sowie ΔE ermittelt. Außerdem wurden zwei verschiedene Stabilitätstests durchgeführt. Der erste Test bestand in der stufenweisen Erhöhung (+0.1 V) des Umkehrpotentials von 1.2 V auf 1.6 V. Dabei wurde für jedes neue Umkehrpotential ein neuer Katalysator-Film von CNT-800 sowie CNT-PP angefertigt, der jeweils 600 Zyklen bei $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ durchlief. Der zweite Stabilitätstest war durch die Aufnahme von ZV-Kurven über

72 h bei $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ gekennzeichnet. Insgesamt wurden 12000 Zyklen in den Potentialgrenzen zwischen 0.3 V und 1.2 V aufgenommen. Hierbei wurden 500 Zyklen innerhalb von 2.5 h mit anschließender Pause von 30 min aufgezeichnet und dieser Vorgang 23-mal wiederholt. Hierzu wurden die Proben CNT-800, CNT-PP, CNT-800-M und CNT-PP-M verwendet.

Mit Hilfe der verdünnten 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung konnten ZV- und SECM-Messungen verglichen werden, da höher konzentrierte Elektrolytlösungen für die SECM-Experimente ungeeignet waren. Grund dafür ist die Instabilität des ITO in 0.1 M Schwefelsäure. Die ZV-Messungen in der verdünnten Elektrolytlösung wurden zwischen 0.3 V und 1.0 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen. Analog zu den Messungen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung wurden drei Zyklen aufgezeichnet, wobei aus dem dritten Zyklus ebenfalls der maximale Oxidationsstrom i_{max} und die Peakseparation ΔE entnommen wurden.

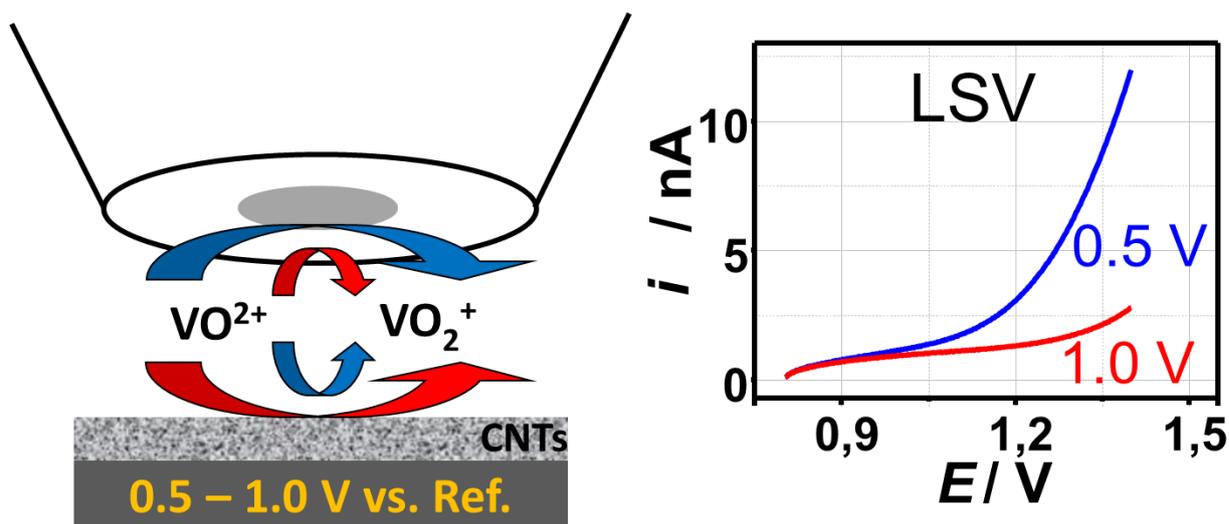


Abb. 20: Schematische Darstellung des Messprinzips der SECM-Untersuchungen bei 0.5 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ und geringer Umsetzungsrate der Vanadyl-Ionen an den CNTs (blau) sowie bei 1.0 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ und hoher Umsetzungsrate der Vanadyl-Ionen an den CNTs (rot) mit resultierenden LSV-Messungen der UME, geändert nach ^[61].

Für die SECM-Untersuchungen, deren Messprinzip schematisch in Abb. 20 dargestellt ist, wurde die UME zunächst auf die CNT-Schicht abgesenkt und anschließend $20 \mu\text{m}$ angehoben. Die Positionierung über der Katalysatorschicht erfolgte mittels eines inversen Lichtmikroskops. Anschließend wurden Linear Sweep Voltammetry (LSV) Experimente an der UME durchgeführt. Dabei wurde mit $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zwischen 0.8 und 1.4 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ gemessen. Dieser Vorgang wurde jedes Mal wiederholt, nachdem an der WE2 ein diskreter Potentialwert eingestellt und 5 s gewartet wurde. Die Erhöhung des Potentials verlief in 10 mV Schritten. Zur Auswertung wurde der diskrete Potentialwert der WE2

und die Stromstärke der zugehörigen LSV-Messung bei 1.4 V genutzt. Um reproduzierbare Ergebnisse an der UME zu erhalten, wurden 75 bis 100 LSV-Messungen durchgeführt, vor denen jeweils 5 s gewartet wurde.^[61]

Charakterisierung der negativen Halbzelle mittels ZV

Die ZV-Untersuchungen der Reaktionen auf der negativen Seite der VRFB an CNT-Dünnschicht-Filmen wurden in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung durchgeführt. Hierbei wurden drei Zyklen zwischen -0.1 V und -0.7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} mit 50 mV·s⁻¹ aufgenommen. Für die Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV·s⁻¹ wurden die ZVs in den Potentialgrenzen 0.2 V und -0.7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} aufgenommen. Aus dem letzten Zyklus wurden der maximale Reduktionsstrom I_{\max} und die Peakseparation ΔE zwischen dem Oxidationspeakmaximum und dem Reduktionspeakminimum bestimmt. Die Anzahl der Proben und Messungen sowohl bei höherer als auch bei niedrigerer Vorschubgeschwindigkeit (5 mV·s⁻¹) ist identisch zu jener bei der Untersuchung der positiven Halbzellenreaktionen. In Vanadium(III)-Elektrolytlösung wurde einzig der Langzeittest über 72 h durchgeführt. Dazu wurden ebenfalls die Proben CNT-800 und CNT-PP verwendet und 12000 Zyklen zwischen 0.2 V und -0.7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} aufgezeichnet. Zudem wurden die Proben CNT-800-M und CNT-NASA-M dem gleichen Langzeittest in den Potentialgrenzen zwischen 0.3 V und -0.7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} unterzogen. Die Probe CNT-NASA-M wurde aufgrund der zu heftigen Gasentwicklung bei der Probe CNT-PP-M ausgewählt.

4.5.7 Aufnahme von Polarisationskurven in einer RFB mit CNTs als Elektrodenmaterial

Apparativer Aufbau

Der verwendete VRFB-Teststand wurde von Mark Hartmann [Dissertation in Vorbereitung] entworfen und installiert. Der schematische Aufbau der Zelle ist in Abb. 21 dargestellt. Eine Modifizierung fand dahingehend stand, dass anstelle von Vliesmaterialien die MEEs (siehe Kapitel 4.4) eingebaut und untersucht werden konnten.

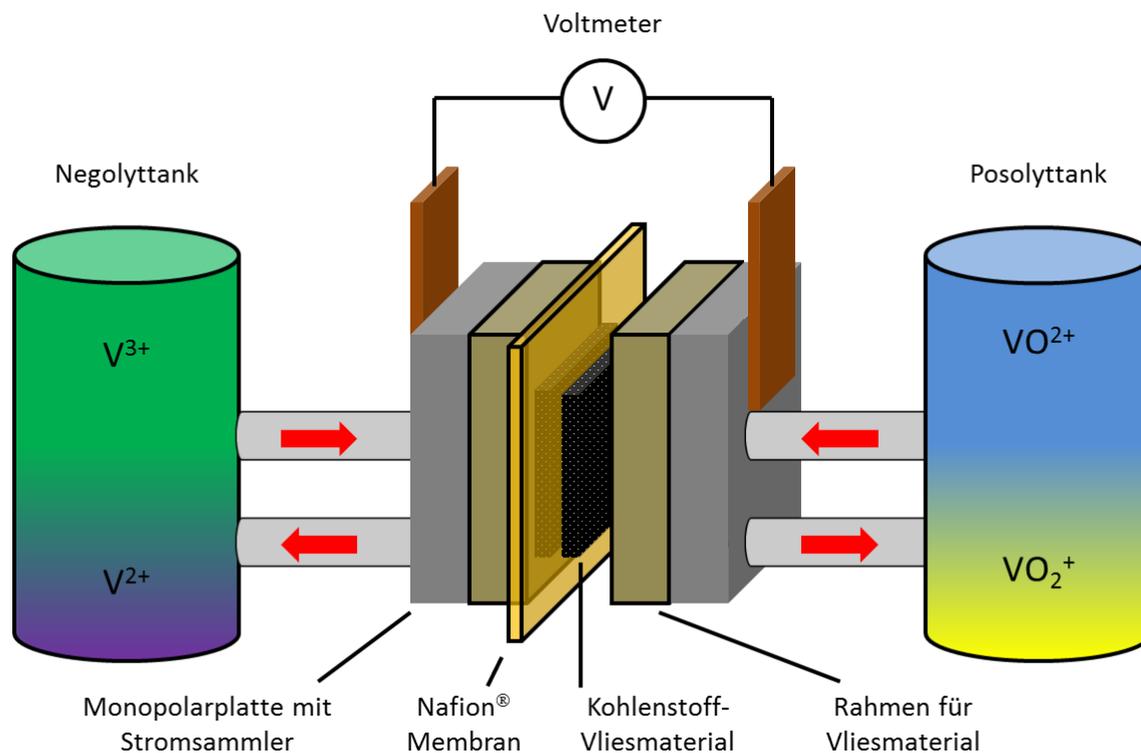


Abb. 21: Schematischer Aufbau einer Vanadium-Redox-Flow-Batterie mit Vliesmaterialien als Elektrodenmaterial.

Hierzu wurden vier Fließkanäle in Monopolarplatten gefräst, die Eingänge und Ausgänge für den durchfließenden GfE-Elektrolyten besaßen. Zwei Kanäle hatten die Maße 1.50 mm mal 10 mm und die anderen beiden Kanäle maßen 1.25 mm mal 10 mm. Anschließend wurden die MEEs zwischen die Platten gelegt und diese miteinander verschraubt. Die fertige Einheit, deren Schema in Abb. 22 dargestellt ist, wurde an die Batterieperipherie angeschlossen und mit GfE-Elektrolytlösung durchflossen. Diese bestand zu Beginn aus einer Mischung aus Vanadium(III) und (IV) im Verhältnis eins zu eins und wurde deshalb im ersten Schritt auf der negativen Seite reduziert und auf der positiven Seite oxidiert bis der Anolyt nur noch Vanadium(III) und der Katholyt nur noch Vanadium(IV) enthielt. Dieser Zustand entsprach einer vollständig entladenen Batterie mit einem Ladezustand von 0 %. Daher wurde in einem zweiten Schritt eine Ladeprozedur gestartet, bei der an der Anode Vanadium(III) zu Vanadium(II) reduziert und an der Kathode Vanadium(IV) zu Vanadium(V) oxidiert wurde. Dieser Ladevorgang erfolgte bis zu einem Ladezustand von 50 %. Der Ladezustand wurde über die Messung der Leerlaufspannung und die Anwendung der Nernst-Gleichung bestimmt. Die Volumenströme der positiven sowie der negativen Elektrolytlösung, die mit Hilfe der Laborpumpen erzeugt wurden, betragen $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Auf jeder Seite wurde als RE eine schraubbare $Ag|AgCl|KCl_{\text{ges.}}$ von Metrohm eingesetzt, damit die Elektrodenpotentialen der negativen sowie der positiven Halbzellenseite separat bestimmt werden konnten.

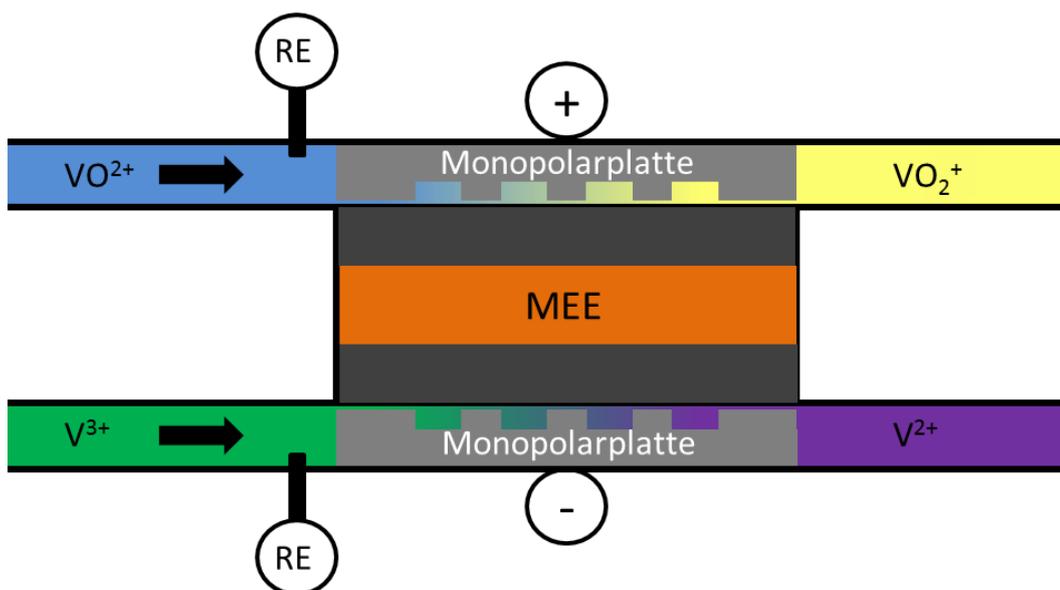


Abb. 22: Schema des modifizierten Reaktionsraums für MEEs der verwendeten VRFB.

Messroutine für die Aufnahme von Polarisationskurven

Die Polarisationskurven wurden mit alternierender Stromrichtung aufgenommen. Das bedeutet, dass zunächst über einen Zeitraum von 30 s ein Entladestrom von $-2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$, dann 30 s kein Strom und anschließend über den gleichen Zeitraum ein Ladestrom von $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ eingestellt wurde. Im Folgenden wurde die Stromdichte um $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ erhöht (Ladevorgang) bzw. verringert (Entladevorgang). Diese Prozedur wurde wiederholt, bis die Grenzwertspannung von 1.65 V beim Ladevorgang erreicht wurde. Ein Messschema ist in Abb. 23 gezeigt. Die Zellspannung und die Elektrodenpotentiale gegen $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ wurden simultan aufgezeichnet.

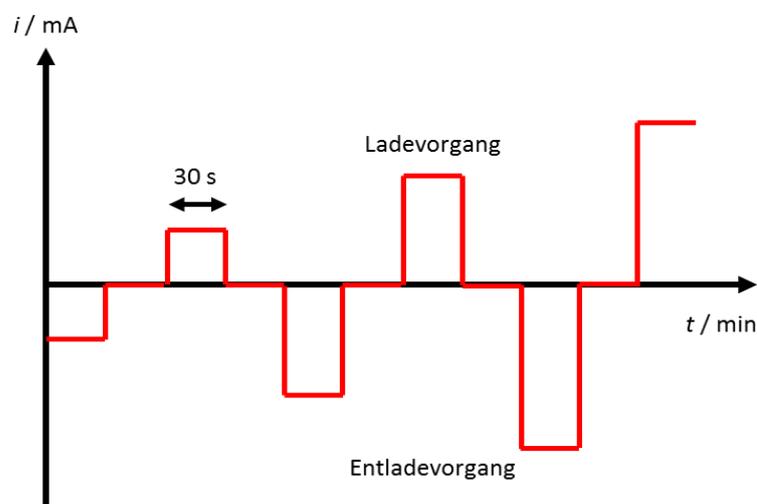


Abb. 23: Messroutine zur Aufnahme der Polarisationskurven in der VRFB.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Strukturaufklärung

5.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen der CNT-Proben dienen der Strukturaufklärung und sollen Aussagen über die Art der CNT-Struktur ermöglichen sowie die Veränderung dieser Struktur nach den verschiedenen Funktionalisierungsprozessen aufzeigen. Zunächst sind in Abb. 24 die TEM-Aufnahmen vom Ausgangsmaterial CNT-800 (a) und den oxidierten Proben (b - d) dargestellt. Abb. 24a ist zu entnehmen, dass die vorliegenden Baytubes[®] mehrwandig und aus einer Bambusstruktur heraus aufgebaut sind. Der äußere Röhrendurchmesser, welcher mit einer violetten Markierung gekennzeichnet ist, wurde mindestens fünfmal ausgemessen und variiert zwischen 5 und 25 nm. Hingegen ist der innere Durchmesser, welcher durch eine gelbe Markierung kenntlich gemacht ist, mit 4 bis 6 nm relativ konstant. Daher variiert auch die Anzahl der Graphitschichten, welche mit Hilfe der Durchmesser und der folgenden Gleichung näherungsweise bestimmt werden kann:

$$\frac{\text{Außendurchmesser} - \text{Innendurchmesser}}{2 \cdot \text{Schichtabstand}} = \text{Anzahl der Schichten} \quad (21)$$

Bei Mittelwerten von 12 nm für den Außendurchmesser und 5 nm für den Innendurchmesser, welche mit Literaturwerten übereinstimmen^[209], ergibt sich unter Zuhilfenahme des Graphitschichtabstandes von 0.335 nm^[98] eine mittlere Schichtanzahl von zehn. Überdies weisen die CNTs in Abb. 24 keine reine Zylinderstruktur auf, sondern besitzen Krümmungen und damit Defektstrukturen. Aufgrund der Defekte und der unzureichenden Ausheilung durch die Vorbehandlung lässt sich schlussfolgern, dass schon die Synthese der CNTs nicht auf die Idealstruktur ausgelegt war. Vielmehr sind CNTs mit vielen Kantenstrukturen (edge planes) bessere elektrokatalytische Aktivmaterialien als ideal aufgebaute, zylindrische Röhren.^[190,210,211] Nach den Funktionalisierungsprozessen mit Oxidationsmitteln zeigen diese CNTs (Abb. 24b - d) abgelöste Kohlenstoffschichten, die beispielhaft mit roten Pfeilen gekennzeichnet sind. Hierbei scheint die Behandlung mit Salpetersäure (NA und NASA) zu punktuellen Ablösungen der Kohlenstoffschichten zu führen, die bei CNT-NASA (Abb. 24d) deutlich stärker ausgeprägt sind als bei CNT-NA (Abb. 24b). In Abb. 24c ist zu erkennen, dass KMnO_4 zu einer gleichmäßigeren Ablösung der ersten Kohlenstoffschichten und in Folge dessen auch zu einer Art Netzwerkstruktur führt. Zudem sind in der Probe CNT-PP wenige nm große Partikel zu erkennen, die beispielhaft mit orangefarbenen Kreisen markiert

sind. Hierbei handelt es sich vermutlich um Manganoxid, da die Partikel einzig bei dieser Probe zu finden sind.

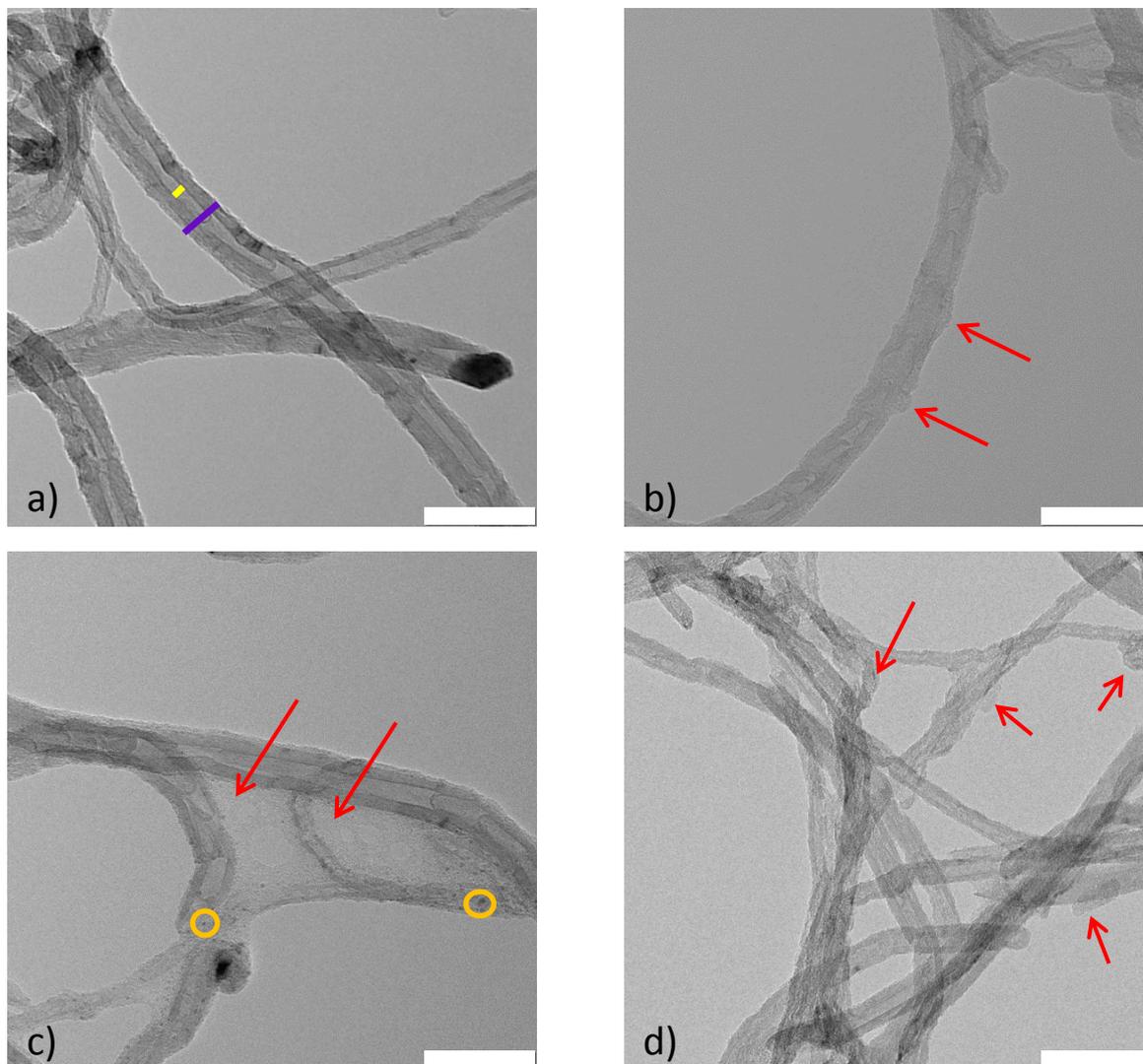


Abb. 24: TEM-Aufnahmen von a) CNT-800 mit Kennzeichnung für Innen- und Außendurchmesser (gelbe und violette Markierung), b) CNT-NA, c) CNT-PP und d) CNT-NASA mit zum Teil abgelösten Graphitschichten bzw. amorphen Kohlenstoffablagerungen beispielhaft gekennzeichnet mit roten Pfeilen und im Fall der CNT-PP Probe die Manganoxidpartikel beispielhaft gekennzeichnet mit orangefarbenen Kreisen, die Maßstabsleiste entspricht 50 nm.

Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass die röhrenartige Struktur erhalten bleibt und nur die oberen Graphitschichten abgelöst oder funktionalisiert wurden. Dies scheint konträr zu anderen Studien, die zeigen, dass sowohl mit KMnO_4 ^[133,205] als auch mit einer Mischung aus HNO_3 und H_2SO_4 ^[128,210] die röhrenartigen Strukturen zerstört bzw. CNTs zerkleinert werden. Die Reaktionsbedingungen sind aber aufgrund von höheren Konzentrationen der Oxidationsmittel in allen diesen Fällen extremer. Untersuchungen hinsichtlich tiefgreifender struktureller Veränderungen im CNT-Gerüst sind nicht das Ziel dieser

Arbeit, sondern die Untersuchung des Einflusses von Oberflächenfunktionalitäten auf die elektrochemischen Eigenschaften. Diese scheinen vor allem durch Ecken- und Kanten-Funktionalisierung positiv beeinflusst zu werden und nicht durch Aufbrechen graphitischer Basalebene, wie es unter starken Oxidationsbedingungen geschieht.^[210–212]

In Abb. 25 sind die TEM-Aufnahmen der mit Melamin behandelten Proben dargestellt. Hierbei scheinen die Nanoröhren der CNT-800-M Probe (Abb. 25a) ähnlich zu jenen der CNT-800 Probe zu sein. Abb. 25b - d ist zu entnehmen, dass die exfoliierten Kohlenstoffablagerungen, die durch die oxidative Funktionalisierung entstanden sind, entfernt wurden. Bei der Probe CNT-NA-M (Abb. 25b) sind keine Ablagerungen mehr zu erkennen, womit sich die Proben CNT-800, CNT-800-M und CNT-NA-M gleichen.

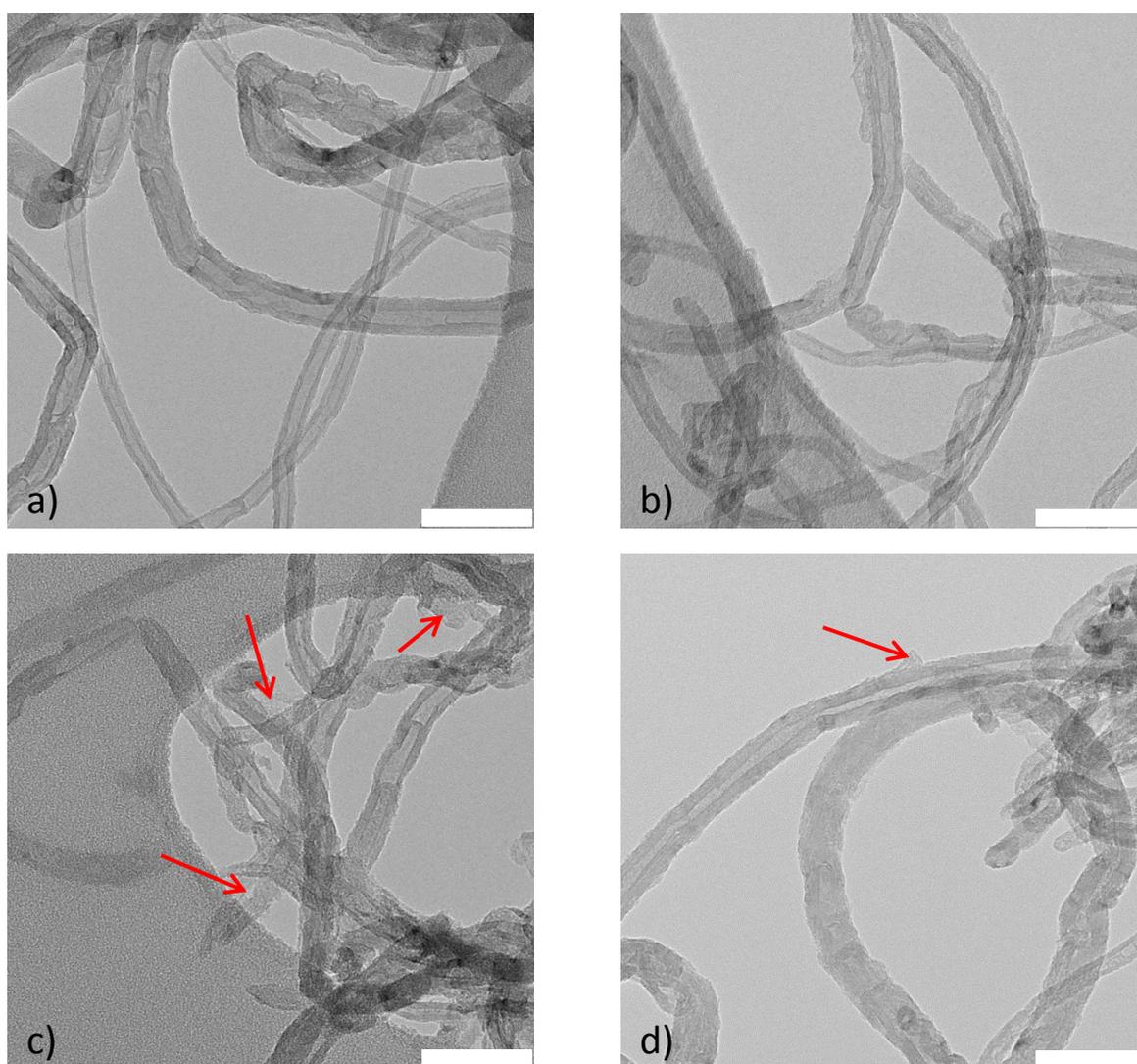


Abb. 25: TEM-Aufnahmen von a) CNT-800-M, b) CNT-NA-M, c) CNT-PP-M und d) CNT-NASA-M mit zum Teil abgelösten Graphitschichten bzw. amorphen Kohlenstoffablagerungen beispielhaft gekennzeichnet mit roten Pfeilen, die Maßstabsleiste entspricht 50 nm.

In Abb. 25c (CNT-PP-M) ist das Kohlenstoffnetzwerk von abgelösten Graphitschichten bzw. amorphen Kohlenstoff (siehe Abb. 24c) nicht mehr zu erkennen. Außerdem zeigen die CNTs lokale Zerstörungen der Bambusstruktur, die durch die roten Pfeile gekennzeichnet sind. Die TEM-Aufnahme der CNT-NASA-M Probe (Abb. 25d) zeigt nur noch vereinzelte exfoliierte Kohlenstoffablagerungen (roter Pfeil) und eine vollständig erhaltene Bambusstruktur der CNTs. Diesen Beobachtungen ist zu entnehmen, dass die Temperaturbehandlung zu einer Ausheilung der CNTs bezüglich exfolierter Kohlenstoffstrukturen führt.^[213] Eine weitere Möglichkeit besteht in der Reaktion der exfoliierten Schichten mit den Zersetzungsprodukten des Melamins zu flüchtigen Komponenten. Durch den Einsatz verschiedener Oxidationsmittel wirkt sich auch die Temperaturbehandlung unterschiedlich auf die Struktur der CNTs aus. Der Gebrauch von KMnO_4 scheint nicht nur eine größere Exfoliation zu bewirken, sondern auch eine tiefgreifendere Strukturveränderung und damit eine größere Reaktivität der CNTs für die Temperaturbehandlung mit Melamin. Aufgrund der strukturellen Veränderung in der Probe CNT-PP-M kann auch von einem Einfluss auf mechanische und elektrische Eigenschaften ausgegangen werden. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die elektrokatalytischen Eigenschaften von Interesse, da die Defektstrukturen an den Basalebenen auftreten und somit eher ungünstig für die Leitfähigkeit und Stabilität sind.^[210,212]

5.1.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Untersuchungen dienen der Charakterisierung der C-C-Bindungsstruktur. Hierbei dient ein idealer Graphitkristallit, wie in HOPG (highly ordered pyrolytic graphite – hoch geordnetes, pyrolytisch hergestelltes Graphit), als Referenz, da dessen Raman-Spektrum eine stark ausgeprägte G-Bande bei ca. 1580 cm^{-1} und keine für Defektstrukturen charakteristische D-Bande um 1350 cm^{-1} aufweist.^[214,215] Die Defektstrukturen sind hierbei Kanten und Ecken, die durch sp^3 -hybridisierte oder unregelmäßig angeordnete Kohlenstoffatome sowie Heteroatome entstehen und die geordneten Ringstrukturen aus sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen stören. Aufgrund der Eindringtiefe von ca. 50 nm bei Verwendung eines 532 nm Lasers ist die Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie eine Volumenanalysenmethode und nicht oberflächensensitiv.^[216] CNTs, speziell die der untersuchten Baytubes[®], besitzen keine ideale Graphitstruktur, was mit Hilfe der TEM-Aufnahmen Bestätigung findet. Vielmehr zeigen diese CNTs Defekte und damit auch eine D-Bande im Raman-Spektrum, wie in Abb. 26 gezeigt wird. Zudem kann in diesem Spektrum eine weitere Bande bei ca. 1620 cm^{-1} identifiziert werden, die als D'-Bande definiert und charakteristisch für die Ränder von graphitischen Domänen in MWCNTs ist.^[217]

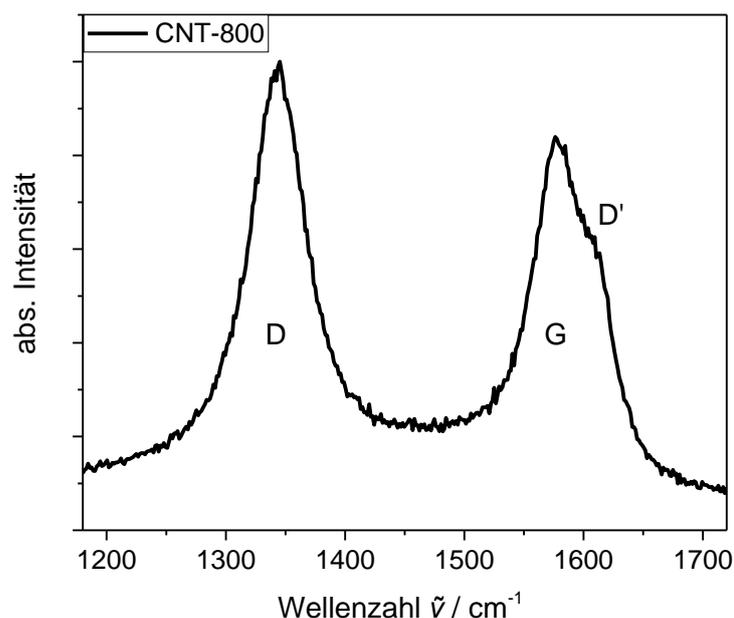


Abb. 26: Ausschnitt des Raman-Spektrums des Ausgangsmaterials CNT-800 in den Grenzen 1180 bis 1720 cm^{-1} mit Kennzeichnung der D-, D'- und G-Bande, aufgenommen mit einem 532 nm Laser.

Eine Methode, um den Graphitisierungszustand beschreiben zu können, ist die Verhältnisbildung der Intensitäten der D- und G-Bande.^[218,219] Die in dieser Arbeit ermittelten I_D/I_G -Werte wurden aus den absoluten Maxima der D- und G-Banden unter Vernachlässigung der Beiträge anderer Banden bestimmt.^[217] Für eine ideale Graphitstruktur wäre das Verhältnis $I_D/I_G = 0$ und je defektreicher die Struktur des Kohlenstoffmaterials ist desto größer wäre dieser Wert. Bei Funktionalisierung der CNTs werden nicht nur funktionelle Gruppen auf der Oberfläche erzeugt, sondern auch Defekte eingebracht, wie in den TEM-Aufnahmen (siehe 5.1.1) gezeigt ist. Da solche Defekte punktuell auftreten, ist eine orts aufgelöste Untersuchung der CNT-Struktur notwendig, damit ein möglichst großer Ausschnitt der Struktur untersucht wird. Diese untersuchten Ausschnitte der CNT-Proben sind in Abb. 27 und Abb. 28 mit dem Verhältnis I_D/I_G als z-Koordinate dargestellt. Zur besseren Veranschaulichung zeigt Abb. 27a eine Lichtmikroskopie-Aufnahme der Probe CNT-800 mit dem gewählten Ausschnitt, in dessen Grenzen das Raman-Mapping aufgenommen wurde.

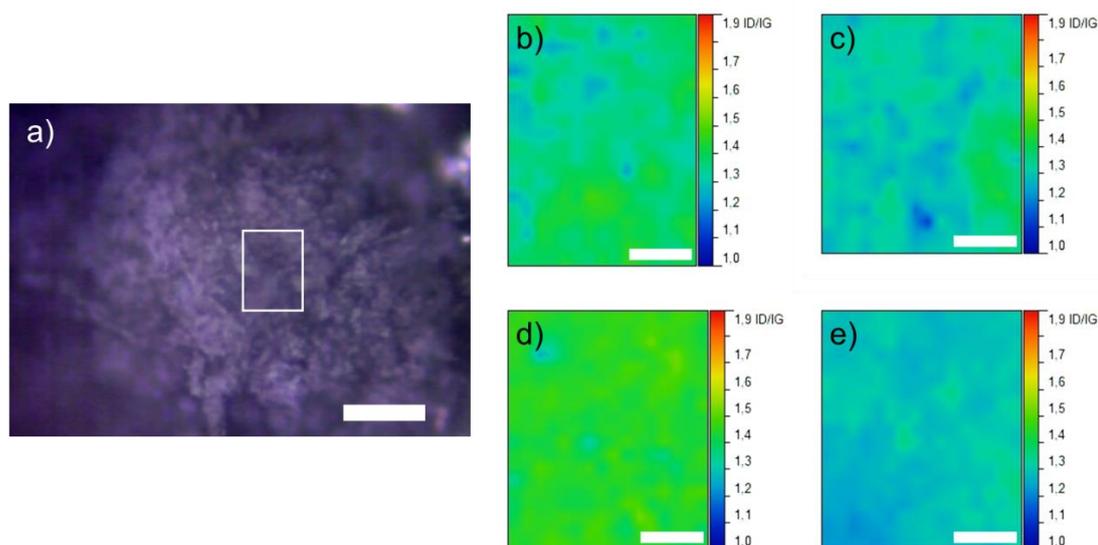


Abb. 27: a) Lichtmikroskopie-Aufnahme der CNT-800 Probe mit Auswahlbereich des Raman-Mappings und Maßstabsleiste von 10 μm , zudem farbcodierte Darstellung der mit Raman-Spektroskopie untersuchten Bereiche mit jeweils ca. 300 Einzelmessungen von b) CNT-800, c) CNT-NA, d) CNT-PP und e) CNT-NASA, aufgenommen mit einem 532 nm Laser, Maßstabsleiste entspricht 2.5 μm .

Die farbcodierte Darstellung in Abb. 27b zeigt, dass bereits für das Ausgangsmaterial CNT-800 über den gesamten Ausschnitt ein Verhältnis I_D/I_G von über 1.0 bestimmt wurde. Aufgrund der Schwankungen des Intensitätsverhältnisses zwischen 1.1 und 1.5 stellt sich der untersuchte Bereich als nicht homogen dar. Alle oxidierten Proben (Abb. 27c - e) weisen ebenfalls keine Messung mit einem Verhältnis I_D/I_G kleiner als 1.0 auf. Jedoch deutet sowohl der Ausschnitt der Probe CNT-NA (Abb. 27c) als auch der Ausschnitt der Probe CNT-NASA (Abb. 27e) auf eine leichte Absenkung des Verhältnis I_D/I_G im Mittelwert hin. Hier sind Werte über 1.5 nur noch punktuell vorzufinden. Die Inhomogenität hingegen bleibt bei beiden Proben erhalten. Im Fall der CNT-PP Probe (Abb. 27d) scheint der Ausschnitt eine homogenere Verteilung anzudeuten sowie eine leichte Zunahme des Intensitätsverhältnisses im Mittelwert und somit ein entgegengesetztes Bild. Hier können zum Teil Werte bis 1.6 ermittelt werden.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass bereits die Ausgangsstruktur der Baytubes[®] defektreich ist, was mit Hilfe der TEM-Aufnahmen (5.1.1) bestätigt wird. Eine oxidative Funktionalisierung kann sowohl zu einer leichten Ausheilung als auch zu einer Steigerung der Defektdichte führen und hängt vom gewählten Oxidationsmittel ab. Es kann davon ausgegangen werden, dass einerseits KMnO_4 die Basalebenen mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen angreift^[133] und andererseits HNO_3 die Ecken- bzw. Kantendefekte als Angriffsstellen nutzt.^[220] Somit werden bei CNT-PP neue Defekte eingefügt, hingegen bei CNT-NA bzw. -NASA vorhandene Defektstrukturen verändert, was auch die unterschiedliche Verteilung von exfoliierten Schichten in den TEM-Aufnahmen (5.1.1) erklärt. Außerdem

können die Oxidationsmittel auch mit nicht-graphitischen Bestandteilen reagieren, diese somit entfernen und dadurch die Defektdichte verringern. Aufgrund der geringen Änderungen der Intensitätsverhältnisse nach den Funktionalisierungsprozessen mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln ist nicht von einer tiefgreifenden Strukturveränderung des Kohlenstoffgitters der CNTs auszugehen. Demnach beeinflusst die oxidative Funktionalisierung hauptsächlich die Oberfläche der CNTs und führt zu funktionellen Gruppen, die mit der Raman-Spektroskopie nicht direkt zu bestimmen sind. Hierauf wird in den Kapiteln 5.1.3 und 5.1.5 näher eingegangen.

Die orts aufgelösten Raman-Untersuchungen der mit Melamin temperaturbehandelten Proben (Abb. 28) zeigen, dass das mittlere Verhältnis I_D/I_G und damit die Defektdichte für die Probe CNT-800-M (Abb. 28a) etwas geringer als für das Ausgangsmaterial CNT-800 ist. Des Weiteren sind die Intensitätsverhältnisse in den Ausschnitten Abb. 28b für CNT-NA-M und Abb. 28d für CNT-NASA-M annähernd identisch zu den Werten der korrespondierenden vorbehandelten Proben aus Abb. 28c und e. Die Inhomogenität dieser drei Proben bleibt ebenfalls erhalten. Deutlich größere I_D/I_G -Werte als alle anderen Proben weist die Probe CNT-PP-M in Abb. 28c auf. Hier werden Maximalwerte von bis zu 1.9 bestimmt, aber auch Intensitätsverhältnisse von 1.4 treten auf. Somit weist diese Probe die größte Streuung und damit die größte Inhomogenität auf.

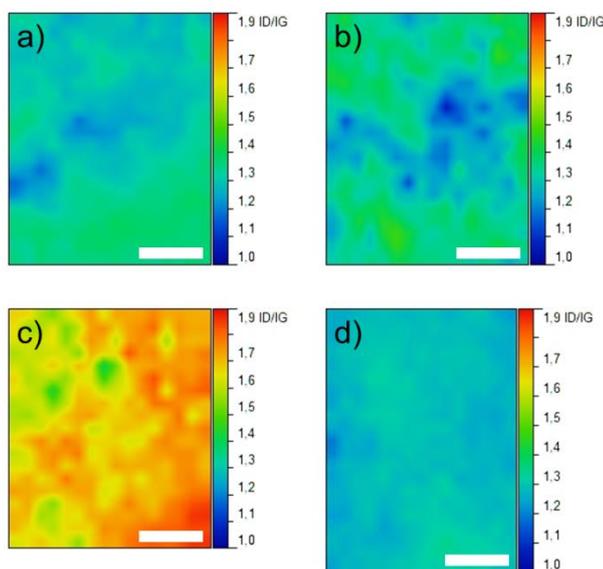


Abb. 28: Farbcodierte Darstellung der mit Raman-Spektroskopie mit jeweils ca. 300 Einzelmessungen untersuchten Bereiche von a) CNT-800-M, b) CNT-NA-M, c) CNT-PP-M und d) CNT-NASA-M, aufgenommen mit einem 532 nm Laser, Maßstabsleiste entspricht 2.5 µm.

Aufgrund der beschriebenen Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Stickstofffunktionalisierung mittels Hochtemperaturprozess einerseits einen ausheilenden Effekt hat, wie in Abb. 28a, b und d zu beobachten ist, und andererseits zu einem Anstieg

der Defekte führt, wie in Abb. 28c für die Probe CNT-PP-M gezeigt wird. Jedoch wird in der Literatur aufgeführt, dass Hochtemperaturbehandlungen von CNTs ab 900 °C unter Inertgasatmosphäre zu einer Ausheilung bis hin zu einer idealen Struktur führen.^[210,213] Für die Proben CNT-800-M, CNT-NA-M und CNT-NASA-M trifft das auch zu und belegt, dass die Zugabe von Melamin, wie im vorliegenden Fall geschehen, keinen Einfluss auf Strukturveränderungen hat. Hingegen wird die CNT-Struktur der CNT-PP Probe dahingehend beeinflusst, dass eine folgende Temperaturbehandlung zu tiefgreifenden Änderungen im Kohlenstoffgitter führt. Die unterschiedlichen Resultate bei gleicher Temperaturbehandlung lassen darauf schließen, dass die Vorbehandlung das Verhalten der CNTs im Hochtemperaturprozess bestimmt. Die mit KMnO_4 erzeugten funktionellen Gruppen bzw. neuen Defekte auf den Basalebene scheinen somit mehr Einfluss auf die Struktur und damit nachfolgende Behandlungen zu haben als die funktionellen Gruppen, welche mittels HNO_3 an den Ecken und Kanten der CNTs eingebracht werden. Jedoch können die Unterschiede sowohl mit den TEM-Aufnahmen als auch mit den Raman-Messungen nur statistisch aufgezeigt, aber nicht detailliert charakterisiert werden.

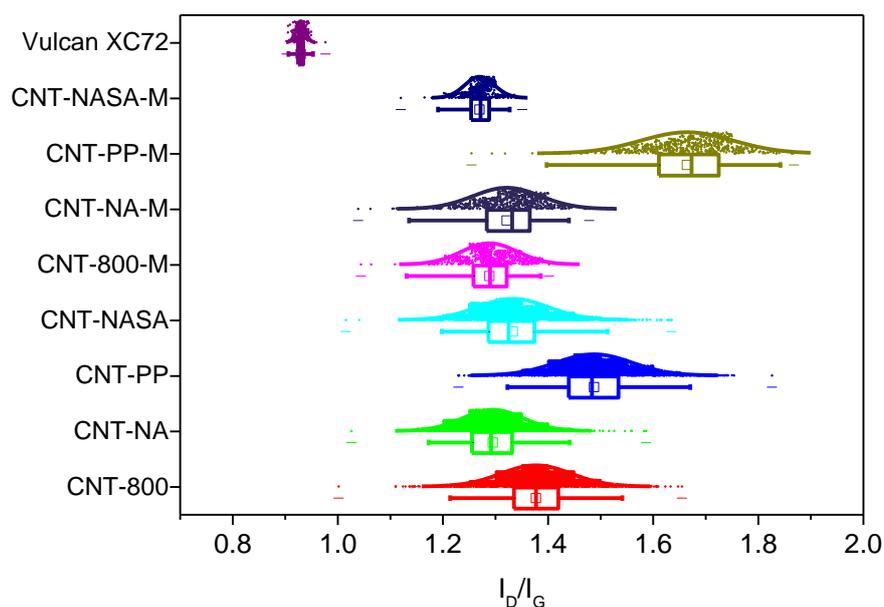


Abb. 29: Box-Whisker-Plot mit jedem ermittelten Intensitätsverhältnisses der D- und G-Bande (I_D/I_G) aller CNT-Proben und der Referenz Vulcan[®] XC72 entnommen aus aufgenommenen Raman-Spektren.

Alle orts aufgelösten Raman-Untersuchungen mit ca. 300 Einzelmessungen wurden an mindestens zwei unterschiedlichen Stellen durchgeführt, um auch hier zufällige Messfehler zu verringern. Für das Ausgangsmaterial und die oxidierten Proben aus Abb. 27 wurde zusätzlich das StreamLine[™] Verfahren mit ca. 4000 Messpunkten angewendet. Hier zeigte

sich eine Übereinstimmung mit den zuvor aufgenommenen Daten, weshalb die ermittelten Intensitätsverhältnisse in der Statistik genutzt wurden, aber das Verfahren für die temperaturbehandelten Proben nicht zum Einsatz kam. Die gesamte statistische Auswertung ist in Abb. 29 in einem Box-Plot dargestellt. Als Vergleich sind Messergebnisse des Industrierußes Vulcan[®] XC72 aufgeführt, welcher als Katalysatorträgermaterial für Elektroden in der Brennstoffzellentechnologie Anwendung findet.

Im vorliegenden Box-Plot sind alle ermittelten Intensitätsverhältnisse in ihrer Verteilung dargestellt und definierte Kenngrößen direkt sichtbar gemacht, um konkrete Zahlenwerte aller Proben miteinander vergleichen zu können. So sind der Median (senkrechter Strich), der Mittelwert (kleines Quadrat), unteres und oberes Quartil (rechteckige Box), sowie der Datenbereich zwischen 1 und 99 % (Whiskergrenzen) und Ausreißer (waagerechte Striche) gekennzeichnet. Hierbei sind sowohl der Mittelwert als auch der Median Indikatoren für die Defektdichten der CNTs und des Vulcan[®] XC72. Die Box- bzw. Whiskergrenzen geben hingegen Hinweise auf die Homogenität der Proben.

Der Mittelwert und der Median sind für die einzelnen Proben vergleichbar, weshalb in der Folge nur der Mittelwert für die Diskussion genutzt wird. Zunächst fällt auf, dass die CNT-Proben, ausgenommen CNT-PP und CNT-PP-M, im Mittel ein Verhältnis I_D/I_G zwischen 1.27 (CNT-NASA-M) und 1.38 (CNT-800) aufweisen, was aus den farbcodierten Darstellungen in Abb. 27 und Abb. 28 nicht in dieser Genauigkeit zu entnehmen ist. Die mit $KMnO_4$ behandelten Proben weisen mit 1.49 (CNT-PP) und 1.66 (CNT-PP-M) größere Intensitätsverhältnisse auf, was ebenfalls nur qualitativ den topografischen Darstellungen entnommen werden kann. Zum Vergleich ist zusätzlich der Kohlenstoffruß Vulcan[®] XC72 in Abb. 29 aufgeführt, dessen mittleres Intensitätsverhältnis bei 0.93 liegt. Dieser Wert ist um 0.34 kleiner als der kleinste Mittelwert der CNT-Proben, obwohl Vulcan[®] XC72 ein amorphes, defektreiches Kohlenstoffmaterial ist. Dies kann aufgrund der Verbreiterung der D- und G-Bande, der geringen Intensität der 2. Ordnung und einem zusätzlichen Beitrag des amorphen Kohlenstoffs bei ca. 1500 cm^{-1} im Raman-Spektrum (nicht dargestellt) geschlossen werden.^[214,218,219] Die geringeren I_D/I_G -Werte im Vergleich zu den CNTs deuten auf Strukturunterschiede speziell der graphitischen Domänen hin, da diese die Intensität der D- und G-Bande beeinflussen. Im Vulcan[®] XC72 beträgt der Durchmesser der graphitischen Kristallite ca. 2 nm und die graphitischen Domänen sind in geringerem Anteil als bei den CNTs vorhanden.^[218] Daraus folgt, dass die Intensität der D-Bande aufgrund weniger geordneter Ringstrukturen abnimmt und somit das Intensitätsverhältnis I_D/I_G kleiner wird.^[221] Die für eine gute Leitfähigkeit ausreichende Ordnung in 2 nm großen Kristalliten belegen aber auch, dass Vulcan[®] XC72 nicht als rein amorphes Kohlenstoffmaterial eingestuft werden kann.^[218] Entsprechend können die

Baytubes[®] mit den größeren graphitischen Kristalliten aufgrund der hohen Defektdichten nicht als rein graphitisches Material bezeichnet werden.

Die breite Verteilung der Intensitätsverhältnisse bei allen CNT-Proben wird in Abb. 29 noch einmal deutlicher und zeigt, dass die Streuung innerhalb einer Probe größer ist als die Unterschiede zwischen den Proben mit Ausnahme der CNT-PP-M Probe. Diese weist den größten Mittelwert (1.66) der Intensitätsverhältnisse auf, welcher 0.30 bis 0.40 über denen der anderen Proben liegt. Um diese Differenzbeträge streuen die Intensitätsverhältnisse im Interwhiskerbereich der anderen Proben, weshalb CNT-PP-M sich deutlich von diesen unterscheidet. Bei Vulcan[®] XC72 kann hingegen von einer monomodalen Verteilung mit einem Interquartilbereich von 0.01 gesprochen werden, was erneut ein Unterschied zu den CNT-Proben darstellt. Diese weisen einen minimalen Interquartilbereich von 0.03 bei CNT-NASA-M und einen maximalen Interquartilbereich von 0.11 bei CNT-PP-M auf, was das Drei- bis Zehnfache darstellt. Gleiches gilt für den Interwhiskerbereich, wo die Rußpartikel mit 0.04 einen Betrag aufweisen, der dem Interquartilbereich der CNTs entspricht. Dies lässt den Schluss zu, dass die CNTs variable Durchmesser und eine unregelmäßige Defektverteilung besitzen, was mit den TEM-Aufnahmen bestätigt wird. Die Rußpartikel scheinen dagegen einen definierten Durchmesser und eine regelmäßige Defektverteilung zu besitzen. Demnach ist ein einzelnes Raman-Spektrum ausreichend, um Vulcan[®] XC72 zu charakterisieren, jedoch nicht, um Baytubes[®] sowie andere inhomogene Kohlenstoffmodifikationen und Veränderungen in deren Struktur vollständig zu analysieren. Hierfür ist ein Mapping bestehend aus mehreren Einzelspektren notwendig. Die genaue Anzahl ist abhängig von der gewünschten Genauigkeit der Statistik und von der Qualität der Einzelspektren.

Aus den erhaltenen Daten kann geschlossen werden, dass sowohl milde oxidative Funktionalisierungen als auch milde Temperaturbehandlungen in unterschiedlicher Kombination zu verschiedenen Strukturveränderungen führen. Eine Vorbehandlung mit KMnO_4 kann die CNT-Struktur dahingehend verändern, dass bei der anschließenden Temperaturbehandlung Defekte eingebaut werden (CNT-PP-M). Dem gegenüber steht die Behandlung mit der HNO_3 - und H_2SO_4 -Mischung und der anschließenden Temperaturbehandlung, die eine Ausheilung der CNT-Struktur bzw. die Abtragung nicht-graphitischer Bestandteile zur Folge hat. Außerdem führen extreme Oxidationsbedingungen wie konzentrierte Lösungen, hohe O_2 -Konzentrationen in Temperaturprozessen oder lange Reaktionszeiten in jedem Fall zu einem Aufbrechen der CNT-Struktur und damit zu größeren I_D/I_G -Werten, zum Teil auch über 2.50 bei einer Anregungswellenlänge von 633 nm.^[217] Daher verändern oxidative Funktionalisierungsprozesse auf unterschiedliche Weise zunächst die Oberfläche der CNTs und reagieren danach mit fortschreitender Oxidation mit den tieferliegenden Schichten, womit Strukturänderungen an den CNTs vorgenommen werden.^[222] Zudem ist die Wahl des

Kohlenstoffmaterials für die Defektanzahl und Homogenität der Proben entscheidend. Dies gilt nicht nur für unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien, wie im vorliegenden Fall mit Vulcan[®] XC72 und Baytubes[®], sondern auch für unterschiedliche CNT-Modifikationen. So besitzen die von Holloway *et al.* genutzten CNTs ein I_D/I_G -Intensitätsverhältnis von ca. 0.40^[210], was auf relativ defektarme CNTs hindeutet. Hingegen gibt es auch Untersuchungen an unbehandelten CNTs mit I_D/I_G -Werten von 1.80, was wiederum auf defektreiche Röhren hinweist.^[217] Mit der Wahl von Baytubes[®] C 150 P wurden demnach defektreiche, inhomogene CNTs ausgewählt, die erfolgreich, mit Ausnahme der CNT-PP-M Probe, ausschließlich an der Oberfläche funktionalisiert wurden. Hierbei finden keine grundlegenden Strukturveränderungen, wie Aufbrechen der CNTs, statt, was das ausgewiesene Ziel der oxidativen Funktionalisierungsprozesse und der Temperaturbehandlungen war.

5.1.3 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen der CNT-Proben sollen auf der einen Seite intrinsische Degradationsprozesse in Inertgasatmosphäre aufzeigen und auf der anderen Seite die thermische Stabilität der CNTs in oxidierender Atmosphäre überprüfen. Um die Degradation in Inertgasatmosphäre zu analysieren, werden die Proben im Argonstrom auf 1000 °C aufgeheizt und die Masseverluste, welche aus den Zersetzungsprozessen der funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CNTs resultieren, detektiert. Außerdem können sich die funktionellen Gruppen durch die erhöhte Temperatur, ebenso wie das Kohlenstoffgitter, verändern. Die funktionellen Gruppen entstehen, wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, durch Oxidation des Kohlenstoffgitters bzw. die Hochtemperaturbehandlungen mit Melamin. Beispielreaktionen für die Zersetzungs- bzw. Umwandlungsprozesse von sauerstoffhaltigen Gruppen während des Hochheizens sind im Folgenden gezeigt:



Der Masseverlust korreliert somit mit der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen, die an die CNTs gebunden sind. Die Degradationskurven, die in Inertgasatmosphäre aufgenommen wurden, sind in Abb. 30 dargestellt. Hierbei veranschaulicht Abb. 30 links die Zersetzungsprozesse der oxidierten Proben und des Ausgangsmaterials. Abb. 30 rechts zeigt hingegen die Degradation der mit Melamin temperaturbehandelten Proben. Den Degradationskurven ist zu entnehmen, dass nach einer oxidativen Behandlung der Masseverlust zunimmt. Die

Ausgangssprobe CNT-800 hat einen Masseverlust von ca. 1 %, wohingegen die oxidierten Proben mindestens 6 % Masseverlust nach dem Aufheizen auf 1000 °C aufweisen. Hierbei unterscheiden sich die oxidierten Proben noch einmal voneinander. Die Probe CNT-NASA weist mit ca. 11 % den größten Masseverlust auf, gefolgt von CNT-PP mit 9 % und CNT-NA mit 6 % Masseverlust.

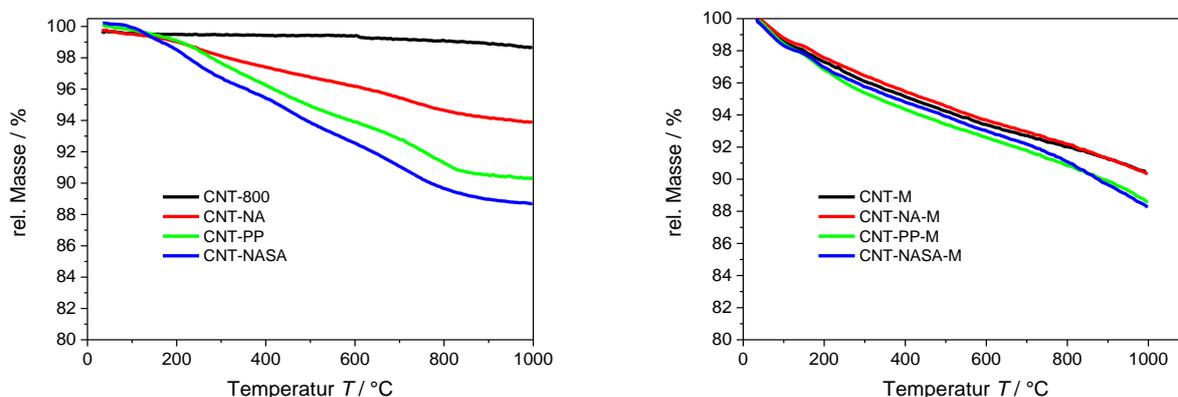


Abb. 30: Degradationskurven vom Ausgangsmaterial CNT-800 sowie den oxidierten Proben (links) und von den mit Melamin temperaturbehandelten Proben (rechts), aufgenommen in Argonatmosphäre bei $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ bis 1000 °C.

Weiter sind verschiedene Degradationsstufen erkennbar. Die erste Stufe beginnt bei ca. 250 °C und endet bei 400 °C. Im Anschluss kommt es zu einem zweiten Degradationsprozess, der bis 600 °C anhält. Die dritte Stufe startet bei 700 °C und endet bei 800 °C, was im Fall der CNT-PP Probe am besten zu erkennen ist. Diese Degradationsstufen können konkreten Zersetzungsprozessen zugeordnet werden. Für Masseverluste bis ungefähr 250 °C ist die Desorption von eingeschlossenem bzw. adsorbiertem Wasser verantwortlich.^[1] Anschließend kommt es bei höheren Temperaturen einerseits zur Decarboxylierung, wie sie in Gleichung (22) dargestellt ist^[223] und andererseits zur Dehydratisierung aus Diolgruppen, wodurch sich stabile Ethergruppen ausbilden, wie es in Gleichung (23) gezeigt ist.^[224] Der dritten Degradationsstufe kann eine Eliminierung der Hydroxygruppen^[223] oder eine Reduktion des Kohlenstoffgitters durch Kohlenstoffmonoxid-Ausbau, der in Gleichung (24) beschrieben ist, zugrunde liegen. Diese Beobachtungen zeigen, dass mit stärkerem Oxidationsprozess (NA < PP < NASA) auch ein größerer Masseverlust einhergeht und damit mehr funktionelle Gruppen an der Oberfläche der stärker oxidierten Proben vorhanden sind.^[1] Die Art und die relative Verteilung der funktionellen Gruppen scheinen zwischen säurebehandelten Proben und CNT-PP geringfügig zu variieren.

Abb. 30 rechts ist zu entnehmen, dass alle mit Melamin funktionalisierten Proben einer vergleichbaren Degradation beim Aufheizen bis 1000 °C im Argonstrom unterliegen. Bis ca. 800 °C verzeichnen alle Proben einen gleichmäßigen Masseverlust. Bei höheren Temperatu-

ren ist die Degradation der CNT-PP-M und CNT-NASA-M Proben stärker als bei den anderen beiden Proben. Der Gesamtmasseverlust der stärker oxidierten Proben beläuft sich auf 12 %, wohingegen CNT-800-M und CNT-NA-M einen Verlust von 10 % aufweisen. Aus diesen Beobachtungen kann geschlussfolgert werden, dass zunächst adsorbiertes Wasser entweicht, anschließend ein gleichmäßiger Abbau bzw. eine Umwandlung der Stickstofffunktionalitäten an der Oberfläche stattfindet und über 800 °C bei den zuvor stärker oxidierten Proben eine zusätzliche funktionelle Gruppe zersetzt wird, die bei den Proben CNT-800-M und CNT-NA-M nicht vorhanden ist. Eine Zersetzung von reinen sauerstoffhaltigen Gruppen ist unwahrscheinlich, kann aber nicht ausgeschlossen werden, da nach der Melamin-Behandlung im Argonstrom alle Proben an Luft gelagert wurden und somit oxidierenden Bedingungen ausgesetzt waren. Die sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gruppen werden ebenso wie die Kondensationsprodukte und Zersetzungsprodukte des Melamins, die aufgrund des großen Überschusses von Melamin gegenüber den CNTs noch auf deren Oberfläche vorhanden sein können, über mehrstufige Prozesse zersetzt und umgewandelt.^[225,226] Für eine vollständige Umsetzung aller funktionellen Gruppen reichen 2 h bei 800 °C nicht aus. Daher können Masseverluste für alle Proben über den gesamten Temperaturbereich detektiert werden. Dies führt außerdem zu der Annahme, dass die Einbringung von Stickstoff in die CNT-Struktur über eine Reaktion mit Melamin für alle Proben erfolgreich war. Elektrodenmaterialien sind während des Betriebs der VRFB stark oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Um die Stabilität der CNT-Proben gegenüber solchen Bedingungen zu simulieren, wurden Degradationskurven in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre aufgenommen. Hierbei ist von Interesse wie schnell die Proben vollständig zu CO₂ umgewandelt werden. Das Verhalten oxidierten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist in Abb. 31 links dargestellt, wohingegen das Verhalten aller mit Melamin temperaturbehandelten Proben und CNT-800 als Vergleich in Abb. 31 rechts gezeigt ist.

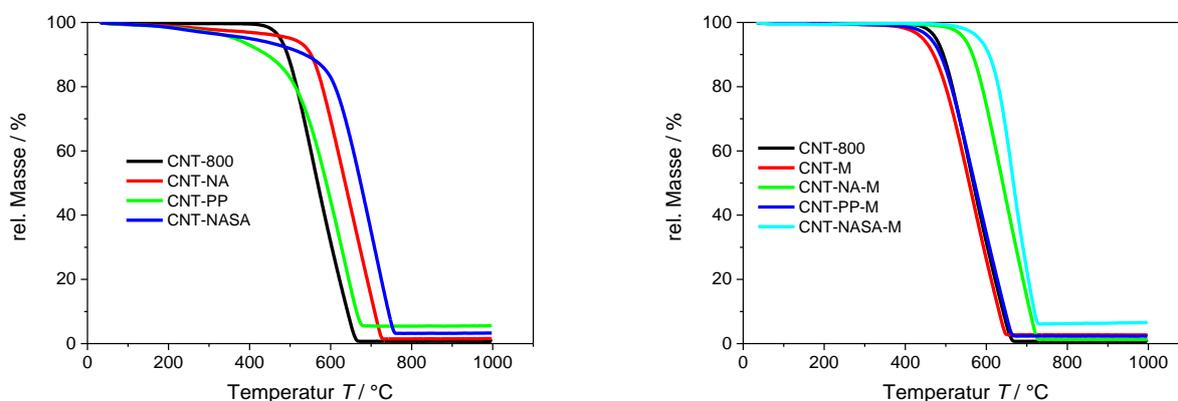


Abb. 31: Degradationskurven von dem Ausgangsmaterial CNT-800 sowie den oxidierten Proben (links) und von dem Ausgangsmaterial CNT-800 und den mit Melamin temperaturbehandelten Proben (rechts), aufgenommen in Argon- Sauerstoff-Atmosphäre bei 10 K·min⁻¹ bis 1000 °C.

Oxidiertere CNTs zeigen einen früheren Degradationsstart, welcher bei ungefähr 200 °C liegt. Stärker oxidierte Proben wie CNT-PP und CNT-NASA zersetzen sich zudem bis 500 °C schneller als das Ausgangsmaterial oder die CNT-NA Probe. Ab 500 °C beginnt die CNT-800 Probe zu degradieren und ist am schnellsten vollständig oxidiert. Die CNT-PP Probe zersetzt sich von den oxidierten Proben am schnellsten. Es findet aber keine Totaloxidation statt, da mit ca. 8 % eine relevante Restmasse überbleibt, die vermutlich auf nicht ausgewaschene Manganoxide zurückzuführen ist. Bis 600 °C ist CNT-NA die stabilste Probe und verzeichnet nur 4 % Masseverlust. Anschließend wird auch diese Probe schnell und vollständig oxidiert. Die am stärksten funktionalisierte Probe (CNT-NASA) degradiert bis zu einer Temperatur von 500 °C relativ schnell, zeigt im Folgenden aber die größte Stabilität und wird erst ab 650 °C vollständig zersetzt. Diese Daten belegen, dass die oxidierten CNTs sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial unterschiedlich in oxidativer Atmosphäre zersetzen. Im Niedrigtemperaturbereich bis 500 °C kommt es zur intrinsischen Degradation der funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CNTs und damit zu höheren Masseverlusten als bei CNT-800. Diese intrinsischen Zersetzungsprozesse sind langsam und führen zu ca. 18 % Masseverlust bei 500 °C für CNT-PP, obwohl weniger funktionelle Gruppen an der Oberfläche vorhanden sind als bei CNT-NASA. Hierfür könnte das großflächige exfoliierte Kohlenstoffnetzwerk (Abb. 24c) verantwortlich sein, welches sich leichter unter diesen oxidativen Bedingungen zersetzt als die CNTs selber. Zudem ist die Defektdichte höher und bietet daher mehr Angriffspunkte. Bei Erhöhung der Temperatur über 500 °C wird das CNT-Gerüst vom Sauerstoff aus der künstlichen Atmosphäre oxidiert. Hierbei verläuft die Totaloxidation bei den zuvor oxidierten Proben langsamer ab als bei CNT-800. Somit scheint die intrinsische Zersetzung der sauerstoffhaltigen Gruppen an der Oberfläche zu CO₂ oder Wasser einen oxidativen Angriff von externem Sauerstoff zu erschweren. Folglich kann keine pauschale Aussage zur Stabilität der Proben getroffen werden, da die Reaktionsbedingungen die Stabilität und damit die Auswahl des Elektrodenmaterials beeinflussen.

Die mit Melamin temperaturbehandelten Proben sind im niedrigeren Temperaturbereich unterhalb von 450 °C stabil gegenüber den oxidativen Bedingungen, siehe hierzu Abb. 31 rechts. Oberhalb von 450 °C zeigen die Degradationskurven, dass eine Vorbehandlung mit Salpetersäure zu einer verbesserten Stabilität führt. So ist CNT-NA-M bis 550 °C und CNT-NASA-M bis 600 °C stabil, wohingegen sich die anderen beiden Proben ab 450 °C zersetzen. Beide NA-Proben degradieren im Anschluss ebenfalls, jedoch verbleibt bei CNT-NASA-M eine Restmasse von ca. 9 %, die vermutlich auf oxidische Rückstände aus den Behandlungsprozessen zurückzuführen ist. Ursache könnten Quarzpartikel sein, die sich von den Reaktionsschiffchen abgelöst haben, da diese mit der Zeit spröde wurden und ausgetauscht worden sind. Der unterschiedliche Einfluss der Oxidationsmittel wird erneut sichtbar, da eine

Vorbehandlung mit KMnO_4 und anschließender Temperaturbehandlung zu strukturellen Veränderungen führt, wie es auch in den Kapiteln 5.1.1 und 5.1.2 diskutiert wird. Somit wird die Temperaturstabilität in Sauerstoffatmosphäre verringert, was konträr zu den TGA-Messungen von hochtemperaturbehandelten CNTs in der Literatur ist.^[213] Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass bei oxidativen Funktionalisierungsprozessen sowohl die Art der einzubringenden funktionellen Gruppe als auch die Auswirkungen auf die strukturellen Änderungen speziell im Zusammenhang mit anschließenden Behandlungen zu berücksichtigen ist. Beide Aspekte können die thermische Stabilität positiv oder negativ beeinflussen.

5.1.4 Oberflächenbestimmung mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption nach Brunauer, Emmett und Teller

Die spezifische Oberfläche der CNTs wurde mittels der BET-Methode über Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption und der Auswertung der dabei aufgenommenen Isothermen bestimmt. Zunächst wurden die spezifischen Oberflächen der Ausgangsprobe CNT-800 sowie der oxidierten CNTs bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 aufgelistet. Dabei muss zwischen der spezifischen und der elektrochemisch aktiven Oberfläche, die für die elektrokatalytische Aktivität relevant ist, unterschieden werden.^[189] Die spezifische Oberfläche ist die Gesamtfläche und deren Betrag entspricht der maximal möglichen aktiven Oberfläche. Bei reinen Kohlenstoffmaterialien ist die Bestimmung der elektrokatalytisch aktiven Oberfläche schwierig, da keine genauen Messverfahren wie CO - oder H_2 -Adsorption, die bei Edelmetallnanopartikeln auf Kohlenstoffträgern angewendet werden^[227], existieren. Voruntersuchungen zur Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität von der spezifischen Oberfläche zeigten keine Korrelation bei der Betrachtung der oxidierten Proben. Dies deutet bereits auf einen Unterschied zwischen spezifischer Oberfläche und elektrochemisch aktiver Oberfläche hin. Aus diesem Grund lag der Schwerpunkt der Strukturaufklärung auf anderen Eigenschaften der CNTs und die Bestimmung der spezifischen Oberfläche für die mit Melamin temperaturbehandelten Proben entfiel.

Die ermittelten spezifischen Oberflächen von CNT-800 sowie der oxidierten Proben sind in Tab. 6 aufgeführt. Der Wert der spezifischen Oberfläche des Ausgangsmaterials von $169 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und die aus den TEM-Aufnahmen (Abb. 24a) ermittelten CNT-Durchmesser stimmen mit Berechnungen für CNT-Strukturen in der Literatur überein.^[228] Nach oxidativer Behandlung steigt die spezifische Oberfläche auf bis zu $229 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ an. Hierbei ist ein Unterschied zwischen KMnO_4 und HNO_3 behandelten Proben zu beobachten. Die CNT-NA Probe besitzt mit $207 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine um 22 % und die CNT-NASA Probe mit $229 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine um 35 % größere, spezifische Oberfläche als CNT-800. Hingegen zeigt die strukturell stärker angegriffene Probe CNT-PP mit $194 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ eine geringere Oberflächenzunahme von 15 %.

Die allgemeine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche durch oxidative Funktionalisierung kann auch bei anderen Kohlenstoffmaterialien wie beispielsweise Nanofasern beobachtet werden.^[229] Die Zunahme der Oberfläche kann aus der Exfoliation der Graphitschichten der CNTs resultieren, wie sie in den TEM-Aufnahmen (Abb. 24b – d) zu beobachten ist. Die verhältnismäßig geringe Zunahme der spezifischen Oberfläche bei der Probe CNT-PP kann auf die Bildung des Kohlenstoffnetzwerks zurückzuführen sein. Aufgrund der Umschließung ganzer CNTs durch die exfoliierten Kohlenstoffschichten kommt es nicht zu einer uneingeschränkten Oberflächenzunahme, sondern teilweise zu einer Versiegelung zuvor freier Oberfläche. Zudem können Metalloxid-Partikel in der Probe CNT-PP zu einer Zunahme der Dichte führen und damit zu einer geringeren spezifischen Oberfläche. Die ermittelten Daten lassen somit den Schluss zu, dass der oberflächige Defekteinbau und die Einführung funktioneller Gruppen die spezifische Oberfläche unterschiedlich beeinflusst. Hierbei sei erwähnt, dass die Wahl des Kohlenstoffmaterials auch die Größenordnung der spezifischen Oberfläche vorgibt und die oxidative Funktionalisierung einen geringeren Einfluss hat. So besitzt Graphit auf der einen Seite Oberflächen um $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, die durch Mahlprozesse auf $480 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ erhöht werden können^[230], und auf der anderen Seite können Aktivkohlenstoffe spezifische Oberflächen von bis zu $3600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ besitzen.^[102] CNT-Strukturen können ebenfalls vielfältig sein (siehe Kapitel 2.2.1) und variieren daher auch bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche, die für mehr als 20 Graphitschichten unter $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und für SWCNTs bis zu $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ betragen kann.^[228,231] Aus diesen Gründen ist die spezifische Oberfläche nur ein Strukturmerkmal und es müssen andere Untersuchungsmethoden ergänzend durchgeführt werden, um eine möglichst vollständige Strukturaufklärung zu erhalten.

Tab. 6: Auflistung der spezifischen Oberfläche der Ausgangsprobe CNT-800 und den oxidierten CNT Proben ermittelt mit Hilfe der BET-Methode.

Probenbezeichnung	Spezifische Oberfläche [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
CNT-800	169
CNT-NA	207
CNT-PP	194
CNT-NASA	229

5.1.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die XPS-Untersuchungen dienen einerseits der Aufklärung der Oberflächenzusammensetzung der CNT-Proben und andererseits der Identifizierung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche. Die notwendige Oberflächensensitivität ergibt sich aus der geringen Informationstiefe von wenigen nm, die sich aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen im zu untersuchenden Substrat ergibt. Hinzu kommt, dass die Austrittswahrscheinlichkeit eines Elektrons mit der Eindringtiefe exponentiell abnimmt. Für die Bestimmung der Zusammensetzung und zur Detektion von Verunreinigungen wurden Übersichtsspektren aufgenommen. Hierbei wurde der kinetische Energiebereich der Elektronen von 0 bis 1100 eV untersucht. Die Detailspektren liefern hingegen Daten zur Bestimmung der chemischen Umgebung bzw. des Oxidationszustandes eines Elements. Der genaue Messbereich wurde individuell angepasst, da der Gesamtpeak bis zu 20 eV breit sein kann und sich von Probe zu Probe unterscheidet. Das Ausgangsmaterial und die oxidativ funktionalisierten Proben wurden mindestens dreimal charakterisiert sowie die mit Melamin temperaturbehandelten Proben jeweils zweimal.

Die Übersichtsspektren des Ausgangsmaterials und der oxidierten CNT-Proben sind, zum besseren Vergleich, zusammen in Abb. 32 dargestellt.

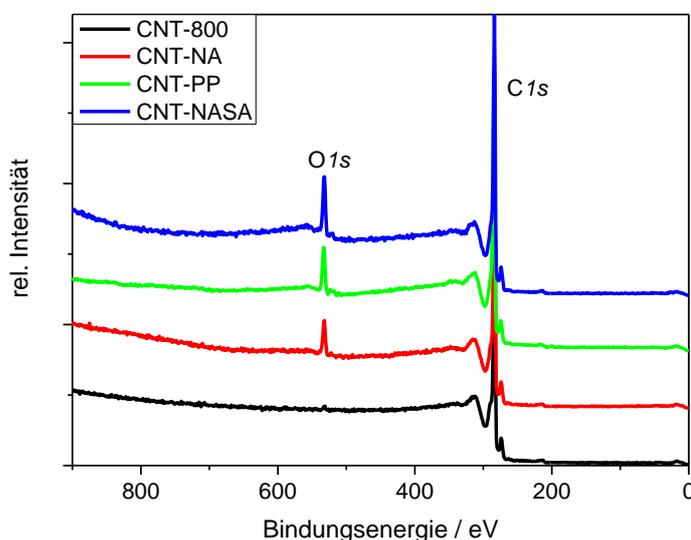


Abb. 32: Übersichtsspektren der XPS-Analyse von CNT-800 und den oxidierten Proben im Energiebereich 0 bis 900 eV, aufgenommen im Ultrahochvakuum mit 100 eV Passenergie, die Spektren der oxidierten Proben sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben.

Alle Proben zeigen ausschließlich Sauerstoff- und Kohlenstoffpeaks und damit keine anderen Elemente. Speziell die Probe CNT-PP, die vermutlich Manganoxidpartikeln im Kohlenstoffnetzwerk enthält (Abb. 24c), weist kein Manganoxid an der Oberfläche im XP-

Spektrum bei 642 eV auf.^[232] Die charakteristischen Peaks für Kohlenstoff C 1s bei ca. 284 eV und Sauerstoff O 1s bei ca. 532 eV^[232] sind gekennzeichnet und wurden zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung genutzt. In Abb. 32 ist die Intensität normiert dargestellt, wodurch die Intensitätssteigerung des O 1s Peaks von CNT-800 hin zu CNT-NASA als Indiz für die Zunahme des Sauerstoffanteils an der Oberfläche der CNTs gedeutet werden kann. Jedoch kann mit der Peakintensität keine quantitative Aussage über die Zusammensetzung getroffen werden. Hierzu muss für jedes Element ein charakteristischer Peak ausgewählt, die Fläche unter diesem Peak ermittelt und durch den jeweiligen Sensitivitätsfaktor für das Element und den Peak geteilt werden.^[232] Das Ergebnis wird dann ins Verhältnis zur Summe der auf gleiche Weise ermittelten Flächen aller auftretenden Elemente gesetzt. Die Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung über die Peakfläche wurde mit Hilfe des Auswerteprogramms CasaXPS durchgeführt und die Ergebnisse der Analyse in Tab. 7 aufgelistet.

Tab. 7: Sauerstoffanteil an der Oberfläche der CNTs vom Ausgangsmaterial CNT-800 sowie der oxidierten Proben.

Proben	Sauerstoffanteil [at%]
CNT-800	0.5 ± 0.3
CNT-NA	4.8 ± 0.4
CNT-PP	7.1 ± 0.9
CNT-NASA	9.3 ± 0.9

Die Quantifizierung bestätigt den angedeuteten Trend aus Abb. 32, wonach die oxidative Funktionalisierung zu einer Zunahme des Sauerstoffanteils führt. Der Sauerstoffanteil steigt von 0.5 ± 0.3 at% beim Ausgangsmaterial auf bis zu 9.3 ± 0.9 at% bei CNT-NASA. Wird der relative Masseverlust der oxidierten CNT-Proben und CNT-800 aus den TGAs gegen den Sauerstoffanteil aus den XP-Spektren aufgetragen, wie in Abb. 33 dargestellt, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Sauerstoff an der Oberfläche bzw. die sauerstoffhaltigen Gruppen direkt für den Masseverlust während der TGA in Inertgasatmosphäre verantwortlich sind. Die Art der funktionellen Gruppen lässt sich aus den Daten jedoch noch nicht ableiten. Die gezeigten Ergebnisse lassen außerdem den Schluss zu, dass mit stärkeren Oxidationsmitteln auch ein erhöhter Sauerstoffanteil auf der CNT-Oberfläche eingebracht wird. Zudem wird deutlich, dass zum einen das Ausgangsmaterial an der Oberfläche nicht durch Metalle bzw. Metalloxide aus dem Herstellungsprozess verunreinigt ist und zum anderen die Funktionalisierungsprozesse keine anderen

Verunreinigungen auf der Oberfläche erzeugen, da ausschließlich Kohlenstoff und Sauerstoff vorhanden sind.

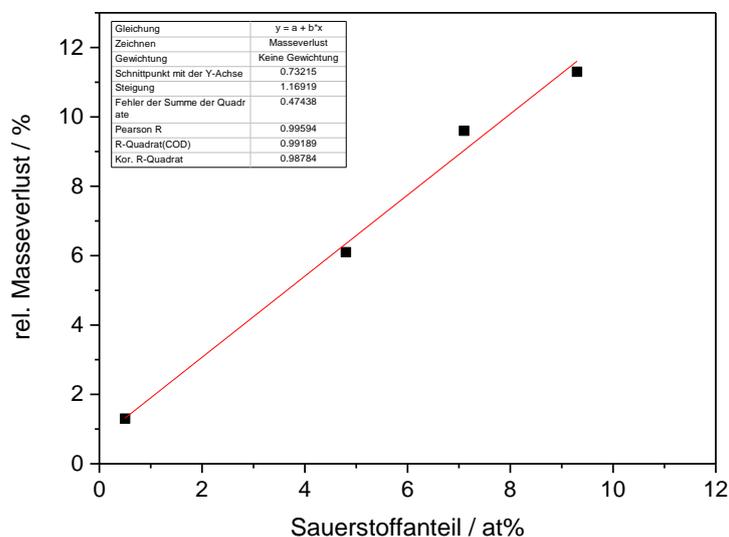


Abb. 33: Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen Sauerstoffanteil an der Oberfläche der CNTs ermittelt mit XPS und dem relativen Masseverlust bestimmt aus den Degradationskurven in Inertgasatmosphäre der TGA.

Für die genaue Charakterisierung der Sauerstoffspezies dienen die O1s Detailspektren der CNT-Proben. Bei dem Sauerstoffpeak O1s werden unterschiedliche Anpassungsmethoden bezüglich der auftretenden Sauerstoffspezies angewendet.^[233–235] Die am häufigsten genutzte Methode ist die Unterscheidung in C=O und C–O sowie adsorbiertes Wasser bzw. Atmosphärensauerstoff, welche auch hier Anwendung findet.^[130,236] Die Bindungsenergiebereiche sind für C=O auf 531.1 eV bis 532.1 eV und für C–O auf 532.8 eV bis 533.8 eV sowie für adsorbiertes Wasser auf > 535.0 eV festgelegt worden.^[237] Hierbei besitzen Carbonylstrukturen wie in Ketonen, Aldehyden, aber auch in Carbonsäuren und Esterverbindungen eine C=O-Charakteristik (siehe Kapitel 2.2.3), wohingegen Hydroxygruppen und Etherverbindungen durch reine C–O-Bindungen gekennzeichnet sind. Carbonsäuren und Esterverbindungen enthalten aber ebenfalls eine C–O-Charakteristik in ihren Strukturen, womit diese Strukturelemente zu beiden Bindungscharakteristiken einen Beitrag leisten.^[130]

In Abb. 34 ist die Messung der CNT-800 Probe zusammen mit der zugehörigen Peakpassung für C=O, C–O und adsorbiertes Wasser dargestellt. Aufgrund des geringen Sauerstoffanteils auf der Oberfläche dieser Probe ist das Signal-Rausch-Verhältnis gering, wodurch eine Peakpassung erschwert wird. Daher sind diese gefitteten Kurven mit einem größeren Fehler behaftet als bei größeren Sauerstoffanteilen und damit bei besserer Signalqualität. Der Anteil von C–O-Strukturen ist nach Bestimmung der Flächeninhalte mit 65.5 %

mehr als doppelt so groß wie der Anteil von C=O-Strukturen mit 27.8 %. Adsorbiertes Wasser hat mit 6.7 % den geringsten Anteil, der als Wert in at% unterhalb der Detektionsgrenze liegt und damit einen theoretischen Wert darstellt. Da die Probe CNT-800 zuvor temperaturbehandelt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich stabile Sauerstoffgruppen an der Oberfläche verblieben sind. Außerdem wird der Kohlenstoff während der Vorbehandlung bei 800 °C durch den Sauerstoff- und Kohlenstoffdioxidaustrag reduziert, was eher zu C–O-Strukturen wie Ethergruppen führt. Diese sind sehr stabil und nur durch extreme Reduktionsbedingungen, wie Hochtemperaturprozesse über 2000 °C, aus dem Kohlenstoffgitter zu entfernen, um reine Graphitstrukturen zu erhalten.^[213,238] Der kleinere Anteil von C=O-Strukturen kann auf einen geringeren Anteil von reduzierten Kohlenstoffatomen hindeuten, die hauptsächlich in Ketonstrukturen enthalten sind und weniger Lactonen oder Carbonsäuren zuzuordnen sind.

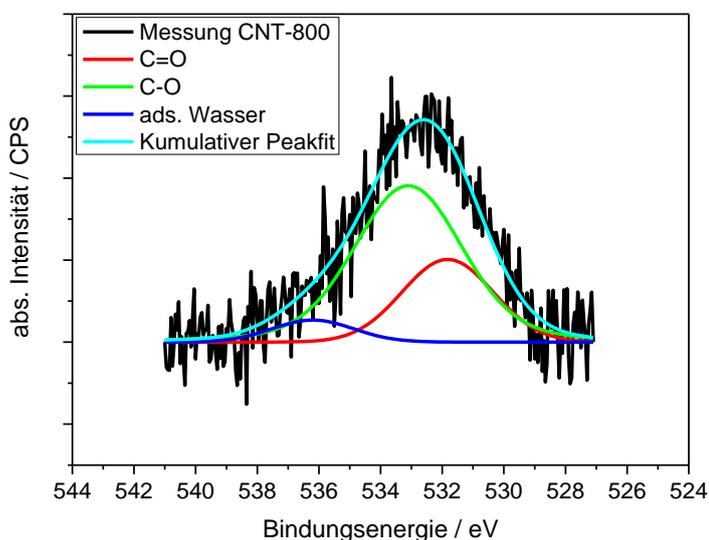


Abb. 34: Detailspektrum der O 1s Region des Ausgangsmaterials CNT-800 mit der Peakanpassung für C=O, C–O und adsorbiertes Wasser, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Das O 1s Detailspektrum von CNT-NA ist in Abb. 35 gezeigt und enthält die Peakanpassung für C=O, C–O und adsorbiertes Wasser. Zunächst wird das bessere Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu Abb. 34 deutlich, da ein höherer Anteil Sauerstoff auf der Oberfläche der CNTs eingebracht wurde. Die Verteilung der Sauerstoffspezies ähnelt der aus Abb. 34, wobei der Anteil adsorbierten Wassers leicht gestiegen ist und 12.6 % beträgt. Die C=O-Komponente hat mit 28.2 % einen geringeren Anteil als die C–O-Komponente mit 59.2 %. Für beide Spezies kann nach der oxidativen Funktionalisierung nicht mehr von rein stabilen Sauerstoffgruppen ausgegangen werden. Der gleichmäßige Anstieg beider Komponenten deutet auf den Einbau von Carbonsäure- und Estergruppen an der Oberfläche der

CNTs hin, da diese einen Beitrag sowohl für die C=O-Komponente als auch für die C–O-Komponente liefern. Für Funktionalisierungen von Kohlenstoffmodifikationen mit Hilfe von HNO₃ wurde in der Literatur genau ein solches Verhalten beschrieben.^[130,220,235] Nichtsdestoweniger ist der Einbau von Hydroxygruppen ebenfalls wahrscheinlich, da die C–O-Komponente weiterhin doppelt so häufig auftritt. Die verbesserte Hydrophilie an der Oberfläche führt auch zu einer stärkeren Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre, was im Spektrum zu erkennen ist. Diese Eigenschaft wird auch für eine bessere Suspendierbarkeit in Wasser genutzt, wie es in diversen Arbeiten publiziert ist.^[128,223,239]

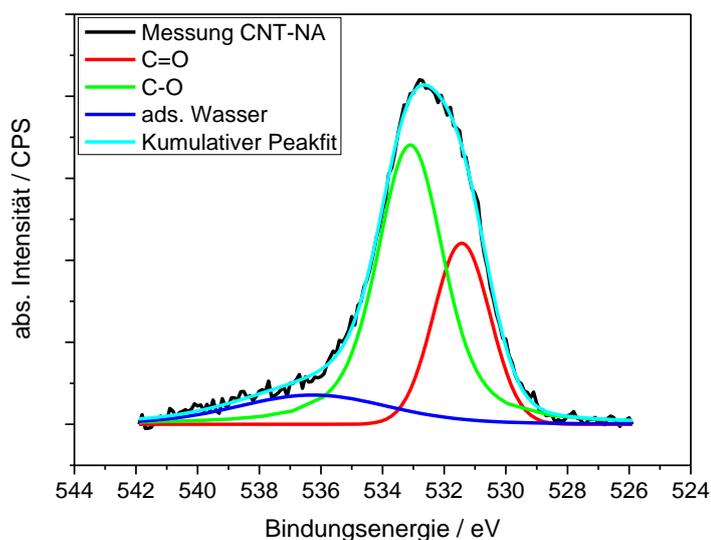


Abb. 35: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-NA mit der Peakanpassung für C=O, C–O und adsorbiertes Wasser, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

In Abb. 36 ist das O 1s Detailspektrum von CNT-PP mit der Peakanpassung für die Sauerstoffspezies dargestellt. Hier wird deutlich, dass die C–O-Komponente mit 78.5 % den Hauptanteil der Sauerstoffspezies einnimmt und die C=O-Strukturen mit 17.7 % nur einen geringen Anteil besitzen. Adsorbiertes Wasser hat auch bei dieser Probe mit 3.8 % den geringsten Anteil. Die Funktionalisierung mit KMnO₄ scheint eine größere Anzahl von C–O-Strukturen, wie beispielsweise Hydroxygruppen, statt C=O-Strukturen auf der CNT-Oberfläche zu erzeugen. Dies entspricht den Untersuchungen von Hiura *et al.* und Aitchison *et al.*, die den Oxidationsprozess durch KMnO₄ an den Basalebene mit resultierenden Hydroxygruppen beschreiben.^[133,205] Diese Ergebnisse belegen erneut, dass sich die Funktionalisierungsprozesse mit KMnO₄ und mit HNO₃ voneinander unterscheiden. Neben den eingebrachten strukturellen Unterschieden der CNTs (siehe 5.1.1 und 5.1.2) wird auch die Oberfläche auf verschiedene Art und Weise funktionalisiert. Somit kann trotz des größeren Sauerstoffanteils an der Oberfläche der CNTs nicht von einer stärkeren Oxidation

des Kohlenstoffs durch KMnO_4 im Vergleich zu HNO_3 gesprochen werden, da sich der mittlere Oxidationszustand der Kohlenstoffatome bei den Proben CNT-NA und CNT-PP unterscheidet. Im Fall von CNT-PP besitzt ein Kohlenstoffatom in der Mehrzahl nur ein Sauerstoffatom als Nachbarn und ist mit diesem über eine C–O-Bindung verknüpft, da vorrangig Hydroxygruppen gebildet werden^[133]. Hingegen existieren bei CNT-NA zu einem größeren Teil C=O-Bindungen, die sowohl Ketongruppen als auch Carbonsäure- sowie Estergruppen zugeordnet werden können.

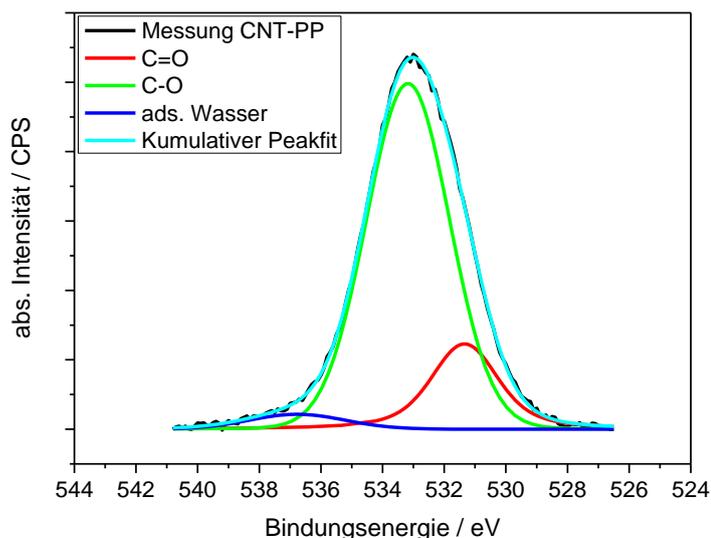


Abb. 36: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-PP mit der Peak-Anpassung für C=O, C–O und adsorbiertes Wasser, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Die Carbonsäure- und Estergruppen sind durch Kohlenstoffatome charakterisiert, die zwei Sauerstoffatome als Nachbarn besitzen. Hieraus folgt, dass in der Probe CNT-PP mehr sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in die Oberfläche eingeführt wurden als bei CNT-NA, jedoch die Diversität der funktionellen Gruppen bei CNT-NA größer ist. Somit kann von einer höheren mittleren Dichte der funktionellen Gruppen auf der gesamten Oberfläche der Probe CNT-PP ausgegangen werden. Hingegen ist zu vermuten, dass die funktionellen Gruppen in der Probe CNT-NA an den bereits vorhandenen Defektstrukturen (Ecken, Kanten) auftreten^[220], da Defekte umgewandelt und nicht neu gebildet werden, was mit Hilfe der Raman-Untersuchungen und der TEM-Aufnahmen bestätigt wird.

Abb. 37 zeigt das O 1s Detailspektrum von CNT-NASA mit der Peak-Anpassung für die Sauerstoffspezies. Die C=O-Komponente hat den größten Anteil mit 52.4 %, gefolgt von der C–O-Komponente mit 33.9 % und dem adsorbierten Wasseranteil von 13.7 %. Im Vergleich zu den anderen Proben treten hier zum ersten Mal die Carbonylstrukturen häufiger als die C–O-Strukturen auf. Dies kann am oxidativen Funktionalisierungsprozess des Kohlenstoffs

durch die Mischung aus HNO_3 und H_2SO_4 liegen, welcher nicht nur zu der größten Anzahl von Sauerstoffatomen an der Oberfläche führt, sondern auch zu einer stärkeren mittleren Oxidation der Kohlenstoffatome. Eine höhere Oxidationszahl der Kohlenstoffatome wird über die Bildung von Ketonen, Carbonsäuren und Esterverbindungen erzeugt und der erhöhte Anteil der C=O-Komponente deutet diese Bildung an.^[240] Jedoch entstehen diese Gruppen bei Beachtung der Strukturanalyse und den daraus resultierenden Angriffsstellen der Oxidationsmittel ebenso lokal an den Ecken und Kanten der CNT-Struktur. Die hohen Defektdichten, welche mit Hilfe der Raman-Untersuchungen bestimmt wurden, deuten trotzdem eine räumliche Verteilung der funktionellen Gruppen über die gesamte Oberfläche der CNTs an. Dies ist aufgrund der stark oxidativen Bedingungen durch die Säuremischung und die damit verbundene Anzahl der eingebrachten Sauerstoffatome von 9.3 at% erklärbar.^[220] Bei CNT-NASA kann demnach von stärker oxidierten CNTs als bei den anderen Proben ausgegangen werden.

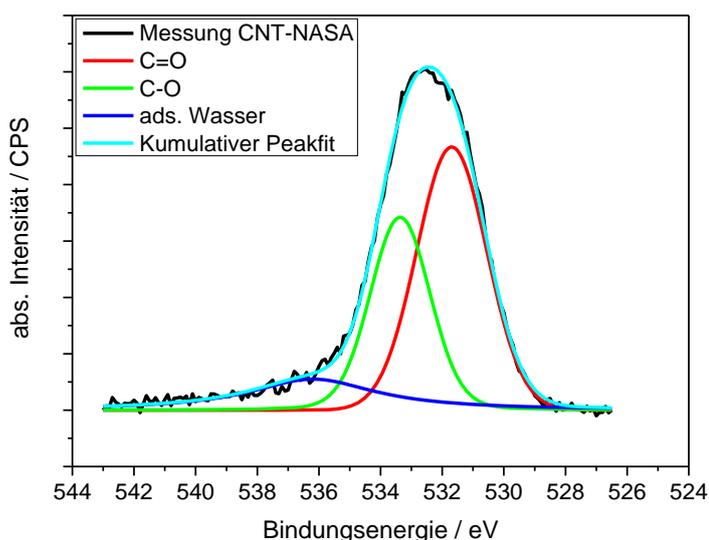


Abb. 37: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-NASA mit der Peakanpassung für C=O, C-O und adsorbiertes Wasser, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Im Folgenden sind die Übersichtsspektren der mit Melamin temperaturbehandelten Proben in Abb. 38 dargestellt. Diese sind normiert und zeigen für alle Proben den Kohlenstoff C 1s Peak bei ca. 284 eV, den Sauerstoff O 1s Peak bei ca. 532 eV und den Stickstoff N 1s Peak bei ca. 400 eV, welche alle in der Darstellung gekennzeichnet sind. Weiter sind keine Peaks von anderen Elementen zu erkennen. Die Temperaturbehandlung führt einerseits bei Betrachtung des O 1s Peaks zu einer Verringerung des Sauerstoffanteils bei den zuvor oxidierten Proben und andererseits zu einer Stickstoffeinbringung aufgrund des Melamins als Stickstoffquelle.

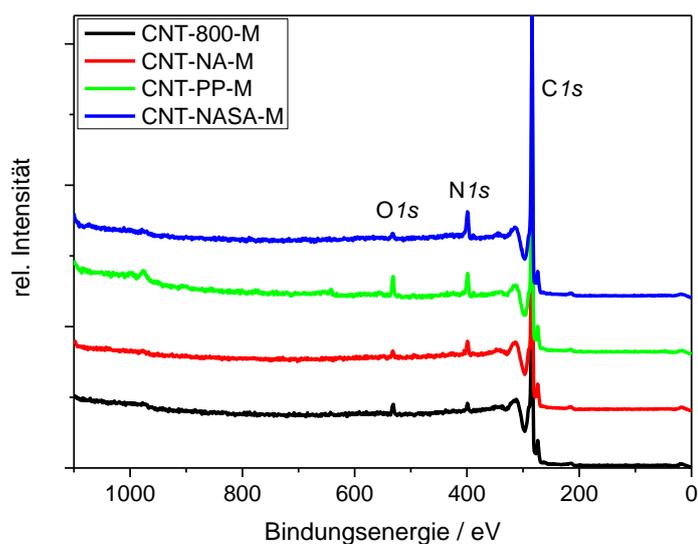


Abb. 38: Übersichtsspektren der XPS-Analyse von den mit Melamin temperaturbehandelten Proben im Energiebereich 0 bis 1100 eV, aufgenommen im Ultrahochvakuum mit 100 eV Passenergie, die Spektren der Proben CNT-NA-M, CNT-PP-M und CNT-NASA-M sind zur besseren Darstellung entlang der y-Achse verschoben.

Die genauen Anteile von Sauerstoff und Stickstoff an der Oberfläche der CNTs wurden in gleicher Weise wie bei den oxidierten Proben mit Hilfe von CasaXPS ermittelt und sind in Tab. 8 aufgelistet.

Tab. 8: Sauerstoff- und Stickstoffanteil an der Oberfläche der mit Melamin temperaturbehandelten CNTs.

Proben	Sauerstoffanteil	Stickstoffanteil
	[at%]	[at%]
CNT-800-M	1.9	2.0
CNT-NA-M	1.0	2.7
CNT-PP-M	3.5	5.2
CNT-NASA-M	1.9	6.5

Die Daten zeigen, dass der Sauerstoffanteil bei der Probe CNT-PP-M mit 3.5 at% am größten ist, aber im Vergleich zu den oxidierten Proben kleiner ist (Tab. 7). Für die anderen mit Melamin temperaturbehandelten Proben kann von geringen Mengen Sauerstoff an der Oberfläche ausgegangen werden, analog zum Ausgangsmaterial CNT-800, das ebenfalls eine Temperaturbehandlung durchlaufen hat und danach ähnlich viel Sauerstoff enthält. Der leicht gestiegene Sauerstoffanteil bei CNT-800-M könnte auf die Lagerung an Luft und die

damit verbundenen oxidierenden Bedingungen zurückzuführen sein. Der Stickstoffanteil steigt hingegen in der Reihenfolge der Proben CNT-800-M < CNT-NA-M < CNT-PP-M < CNT-NASA-M von 2.0 at% auf 6.5 at% an. Aufgrund dieser Reihenfolge wurde der Stickstoffanteil der temperaturbehandelten Proben gegen den Sauerstoffanteil der korrespondierenden, oxidierten Ausgangsproben aufgetragen und ist in Abb. 39 dargestellt. Hier wird deutlich, dass je mehr Sauerstoff im Ausgangsmaterial für die Temperaturbehandlung enthalten ist, desto mehr Stickstoff wird auf die Oberfläche der CNTs eingebracht. Es ist jedoch keine notwendige Bedingung für den Einbau von Stickstoff, da bei der Probe CNT-800, die nur ein Zehntel des Sauerstoffanteils von CNT-NA besitzt, fast die gleiche Menge Stickstoff an die Oberfläche eingeführt wird wie bei CNT-NA.

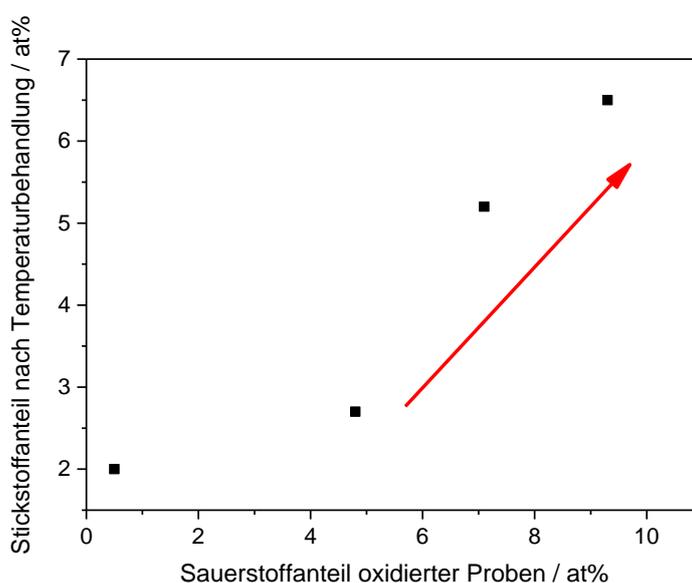


Abb. 39: Darstellung des Zusammenhangs zwischen Sauerstoffanteil an der Oberfläche der oxidierten CNTs und dem Stickstoffanteil an der Oberfläche der mit Melamin temperaturbehandelten CNTs, den Ergebnissen der XPS-Untersuchungen entnommen.

Der allgemeine Trend für den Gesamtsauerstoffanteil und die unterschiedlichen Sauerstoffspezies der Proben CNT-PP und CNT-NASA lassen außerdem den Schluss zu, dass nicht eine spezielle sauerstoffhaltige, funktionelle Gruppe den Stickstoffeintrag mit Hilfe von Melamin fördert. Vielmehr scheint eine stärker oxidierte Oberfläche nicht nur eine kovalente Anbindung von stickstoffhaltigen, funktionellen Gruppen mit Hilfe von nasschemischen Verfahren zu begünstigen^[241], sondern auch den Einbau über Hochtemperaturbehandlungen zu fördern.^[226] Im Folgenden wird mit Hilfe der Detailspektren von O1s und N1s diese Fragestellung genauer untersucht werden.

Die Charakterisierung der Sauerstoffspezies der mit Melamin temperaturbehandelten Proben wird mit Hilfe der O1s Detailspektren durchgeführt. Analog zu den oxidierten Proben wird die

Unterscheidung in C=O und C–O sowie adsorbiertes Wasser bzw. Atmosphärensauerstoff vorgenommen. Die Bindungsenergiebereiche sind auch in diesen Fällen für C=O auf 531.1 eV bis 532.1 eV und für C–O auf 532.8 eV bis 533.8 eV sowie für adsorbiertes Wasser auf > 535.0 eV festgelegt worden.

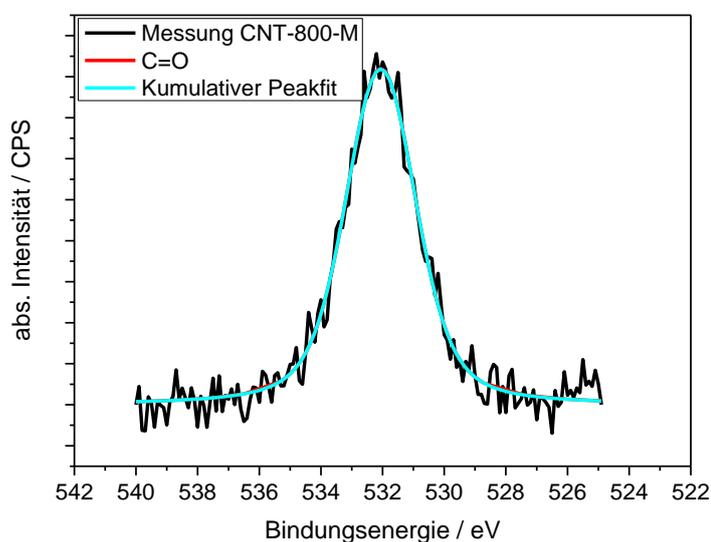


Abb. 40: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-800-M mit der Peakpassung für die C=O-Komponente, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Das O 1s Detailspektrum von CNT-800-M ist in Abb. 40 gezeigt und enthält die Peakpassung für die Sauerstoffspezies. Im vorliegenden Fall existiert nur die C=O-Komponente. Hierbei muss beachtet werden, dass bei der Temperaturbehandlung zum einen Melamin an der Reaktion teilnimmt und zum anderen die beschriebene Abhängigkeit des Stickstoffeintrags vom vorhandenen Sauerstoffanteil Einfluss auf die Art und Menge des resultierenden Sauerstoffanteils nimmt. Bei der Probe CNT-800-M scheint die Temperaturbehandlung mit Melamin zu einer Oxidation des Kohlenstoffs zu führen, da die C–O-Komponente vollständig verschwindet und sowohl der Anteil der C=O-Komponente als auch der Gesamtsauerstoffanteil zunimmt. Der Anstieg des Sauerstoffanteils kann auch durch eine nachträgliche Oxidation mit Sauerstoff aufgrund der Lagerung der Proben an Luft erklärt werden. Ein weiterer Grund könnte eine Oxidation durch eingeschlossenen Sauerstoff sowie adsorbiertes Wasser sein. Außerdem können die Zersetzungsprodukte des Melamins, wie Ammoniak oder andere Amine, mit Carbonsäure- bzw. Estergruppen zu Amidien reagieren und damit den Anteil der C–O-Komponente reduzieren. Diese Reaktionen werden häufig genutzt, um Sondenmoleküle^[242] oder Polymere^[89,243] kovalent an die Oberfläche von CNTs zu binden. In Abb. 41 ist das O 1s Detailspektrum von CNT-NA-M mit der Peakpassung für die Sauerstoffspezies dargestellt. Neben dem geringen Signal-Rausch-Verhältnis ist auch hier der

größere Anteil der C=O-Komponente mit 73.2 % zur C–O-Komponente mit 26.8 % zu erkennen. Außerdem können Sauerstoffspezies, die charakteristisch für adsorbiertes Wasser sind, nicht identifiziert werden. Aus den Daten kann geschlussfolgert werden, dass die Temperaturbehandlung zu einem Austrag von Sauerstoffgruppen führt, was speziell für die Synthese von ideal ausgeheilten CNT-Strukturen genutzt wird.^[213] Da der Anteil der C–O-Komponente in at% von CNT-NA-M im Vergleich zu CNT-NA auf ein Zehntel und der Anteil der C=O-Komponente nur um die Hälfte gesunken ist, zeichnet sich eine Tendenz ab, wonach Hydroxy- und Ethergruppen für die Einführung von Stickstoff in die Oberfläche von graphitischem Kohlenstoff besser als Ketongruppen geeignet sind.^[63] Melamin bzw. dessen Zersetzungsprodukte können bei einer Temperaturbehandlung über Amidgruppenbildung oder eine thermische Etherspaltung^[225,244,245] zu einer Verringerung des Anteils der C–O-Komponente beitragen. Gleichzeitig würden über diese Reaktionen neue Stickstoffgruppen in die Oberfläche der CNTs eingeführt. Die Daten aus Tab. 8 belegen die Einführung von Stickstoff in die Oberfläche der CNTs. Jedoch können der genaue Reaktionsweg und die Reaktanten mit Hilfe dieser XPS-Daten nicht ermittelt werden.

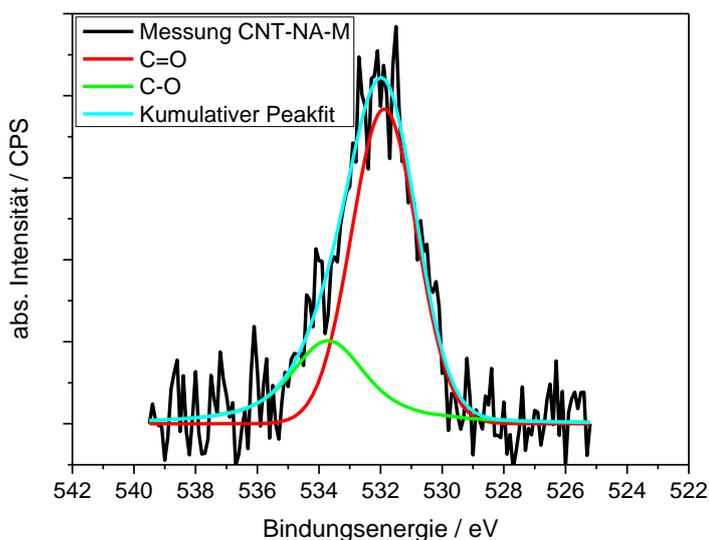


Abb. 41: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-NA-M mit der Peakanpassung für die C=O- und C–O-Komponente, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Zur Analyse der Sauerstoffspezies an der Oberfläche von CNT-PP-M ist das O 1s Detailspektrum dieser Probe mit der Peakanpassung für die Sauerstoffspezies in Abb. 42 dargestellt. Hier zeigt sich erneut, dass die C=O-Komponente mit 94.5 % fast den gesamten Anteil des Sauerstoffs ausmacht. Nur 4.5 % kann der C–O-Komponente zugerechnet werden. Anteile für adsorbiertes Wasser konnten bei dieser Probe ebenfalls nicht ermittelt werden. Die zuvor bei der Oxidation mit KMnO_4 eingebrachten Hydroxygruppen sind durch

die Temperaturbehandlung einerseits leicht zu eliminieren (siehe Kapitel 5.1.3) und andererseits bilden sie thermodynamisch stabile Carbonyl- bzw. Etherstrukturen.^[246] Die Etherstrukturen ihrerseits können durch Amine und die thermische Beanspruchung gespalten werden und somit einen Teil der verbleibenden C=O-Strukturelemente erklären, die auch über die angesprochenen Amidbindungen erhalten bleiben.^[244,245] Zudem wurde von Stöhr *et al.* gezeigt, dass Ammoniak, das ein Zersetzungsprodukt des Melamins darstellt, bei hohen Temperaturen vorhandene Ethergruppen in Xanthenderivaten durch Stickstoffanaloge ersetzt.^[225] Bei CNT-PP-M zeigt sich, dass die C–O-Komponente im Vergleich zu CNT-PP fast vollständig umgewandelt oder abgebaut wurde und gleichzeitig der Stickstoffeintrag in das Kohlenstoffgitter erfolgreich war (Tab. 8). Dies deutet an, dass die C–O-Komponente und damit die zugehörigen funktionellen Gruppen einen größeren Einfluss auf die Einführung von Stickstoffgruppen besitzen als die C=O-Komponente. Die Anteilssteigerung der C=O-Komponente in at% kann auf eine Oxidation einerseits durch die Lagerung der Probe an Luft und andererseits durch Sauerstoffabgabe möglicher Manganoxide während der Hochtemperaturbehandlung^[47] zurückzuführen sein, was auch den größeren Gesamtsauerstoffanteil von CNT-PP-M gegenüber den anderen mit Melamin temperaturbehandelten Proben erklärt.

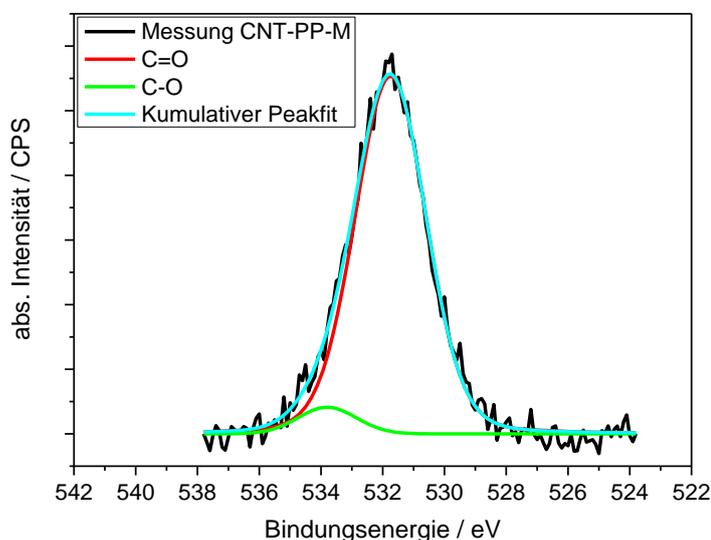


Abb. 42: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-PP-M mit der Peakpassung für die C=O- und C–O-Komponente, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Das O 1s Detailspektrum von CNT-NASA-M ist in Abb. 43 dargestellt und enthält die Peakpassung für die Sauerstoffspezies. Im Gegensatz zu den anderen temperaturbehandelten Proben besitzt die C–O-Komponente mit 42.5 % einen relevanten Anteil am Gesamtsauerstoff. Die C=O-Komponente hat dennoch den größeren Anteil mit 57.5 % und

adsorbiertes Wasser ist auch bei dieser Probe nicht zu ermitteln. Aus dem geringen Gesamtsauerstoffanteil und dem Auftreten sowohl der C=O- als auch der C–O-Komponente kann geschlussfolgert werden, dass die stark oxidierte CNT-Oberfläche durch die Temperaturbehandlung leichter reduziert wurde. Dies kann durch den schnellen Austrag von CO₂ aus den Carboxyl- und Estergruppen, wie es bei den Degradationskurven der TGA beschrieben wird, erfolgen. Die Carboxyl- und Estergruppen reagieren aber auch mit Melamin und dessen Zersetzungsprodukten, wie Ammoniak, zu Amiden. Die bereits vorhandenen und die aufgrund der Hochtemperaturbehandlung gebildeten Ethergruppen werden ebenfalls gespalten und umgewandelt. Diese Reaktionen verringern den Anteil der C–O-Komponente auf der Oberfläche der CNTs. Im Fall von CNT-NASA-M wird der Anteil von 3.1 at% um ca. 75 % auf 0.8 at% verringert, was vergleichbar mit den anderen Proben aus Tab. 8 ist.

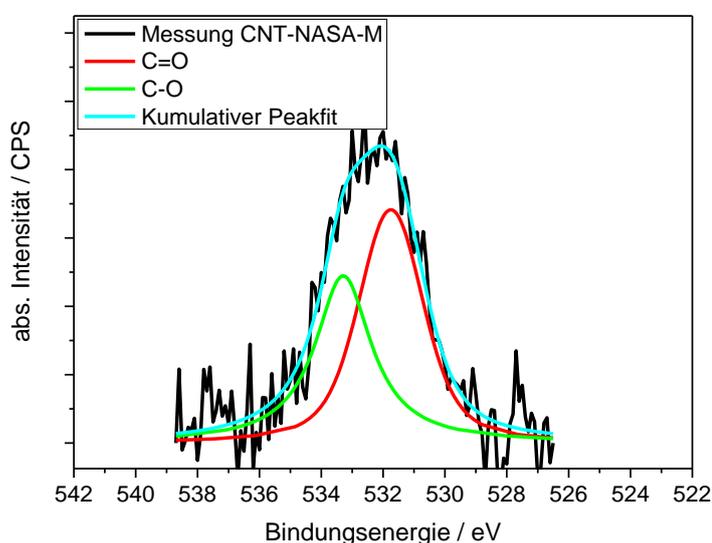


Abb. 43: Detailspektrum der O 1s Region der Probe CNT-NASA-M mit der Peakanpassung für die C=O- und C–O-Komponente, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Die C=O-Komponente aus Keton-, Carboxyl- und Estergruppen muss differenziert betrachtet werden. Bei den Proben CNT-800-M und CNT-PP-M ist der Anteil in at% höher als bei CNT-800 und CNT-PP. Hingegen ist der Anteil dieser Komponente bei CNT-NA-M um 50 % geringer als bei CNT-NA. Aufgrund des höchsten Stickstoffanteils der Probe CNT-NASA-M (Tab. 8) und der Tatsache, dass der Anteil der C=O-Komponente in at% nach der Hochtemperaturbehandlung um ca. 80 % geringer ist, kann zumindest bei dieser Probe nicht von einer Einführung von Stickstoff ausschließlich über die C–O-Strukturen ausgegangen werden. Eine Möglichkeit könnte der Einbau von Melaminstrukturen über vorhandene oder neue, durch den Austrag von CO₂ aus Carboxyl- und Estergruppen entstehende Defekte sein. Diese funktionellen Gruppen, die jeweils eine C=O- sowie eine C–O-Bindung besitzen

und häufiger bei stärker oxidierten Kohlenstoffoberflächen auftreten^[126,217], können auch über die Reaktion mit Melamin und dessen Zersetzungsprodukten eliminiert werden. So können gebildete Amide, die noch Sauerstoff (C=O) enthalten, über Dehydratisierung oder Decarboxylierung zu Pyrrol-, Pyridin- oder Nitrilstrukturen umgewandelt werden und somit weiteren Sauerstoffaustrag befördern.^[225,226] Diese möglichen Prozesse werden im Zusammenhang mit dem N1s Detailspektrum noch ausführlicher erörtert.

Neben den Sauerstoffspezies wurden durch die Temperaturbehandlung mit Melamin auch unterschiedliche Stickstoffspezies auf der Oberfläche der CNTs eingebracht. In Abb. 44 sind die möglichen Stickstoffspezies schematisch dargestellt. Die genaue Charakterisierung dieser Spezies erfolgt mit Hilfe der aufgenommenen N1s Detailspektren.

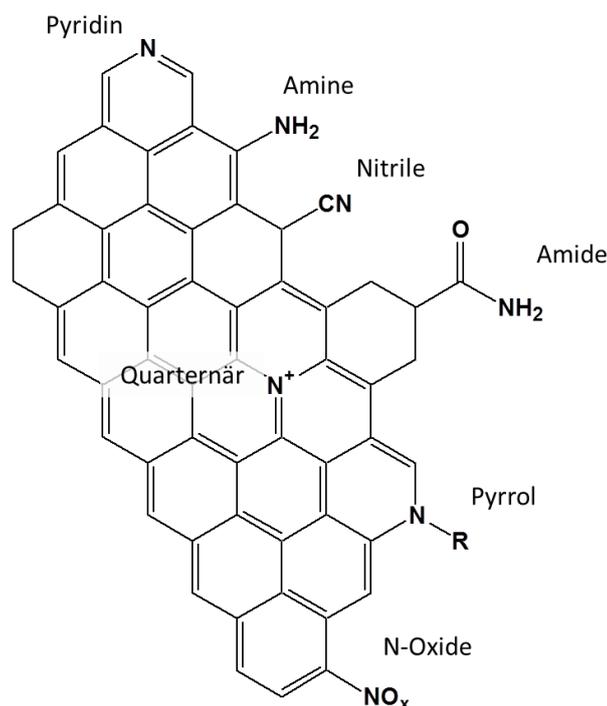


Abb. 44: Schematische Darstellung der möglichen Stickstoffspezies im Kohlenstoffgitter nach einer Hochtemperaturbehandlung mit Melamin.

Für den Stickstoffpeak N1s werden definierte C-N-Strukturen, wie sie nach Stickstoffdotierung an der Oberfläche der Kohlenstoffmodifikationen vorhanden sind, diskutiert. Jede dieser Strukturen leistet einen Beitrag zum Gesamtpeak, welcher sich insgesamt über einen Energiebereich von 15 eV erstrecken kann. So treten Pyridinstrukturen im Bereich 398.5 ± 0.5 eV auf^[234,247] und sind speziell in Kohlenstofffasern, die durch Carbonisierung von Polyacrylnitril hergestellt werden, vorzufinden.^[248] Endständige Stickstoffgruppen wie Nitrile aus dem Polyacrylnitril, Amine im Melamin oder Amide können im Bereich 399.5 ± 0.5 eV detektiert werden.^[232,247,249] Hierbei sind Amine und Nitrile thermisch nicht stabil und zersetzen bzw. wandeln sich bei einer Temperaturbehandlung in Inertgasatmosphäre um.^[249,250] Eine weitere Stickstoffgruppe, die bei Temperaturbehandlung und vorhandener

Stickstoffquelle ausgebildet wird, ist die Pyrrolstruktur, die bei 400.3 ± 0.3 eV detektiert werden kann.^[234,247] Ebenso können quaternäre Stickstoffatome gebildet werden, die ebenfalls einen Anteil zum N1s Peak beitragen und bei 401.4 ± 0.4 eV identifiziert werden können.^[234,249,250] Bei noch höheren Bindungsenergien treten im Bereich von 403.0 ± 0.5 eV einfach oxidierte Pyridinstrukturen auf^[249,250] und über 404.0 eV können sogar mehrfach oxidierte Strukturen detektiert werden.^[234] Für die Peakpassung der N1s Detailspektren wurden die oxidierten Spezies als eine Komponente zusammengefasst, da der absolute Anteil dieser Spezies sehr gering ist.

Zunächst ist das N1s Detailspektrum von CNT-800-M in Abb. 45 dargestellt. Hier wird deutlich, dass alle zuvor beschriebenen Stickstoffspezies auf der Oberfläche dieser CNT-Probe auftreten. Den größten Anteil am Gesamtpeak hat die Pyridinkomponente mit 34.6 %, gefolgt von Pyrrolstrukturen mit 24.8 % und endständigen Gruppen wie Aminen, Amiden oder Nitrilen mit 18.8 %. Hingegen sind quaternäre Stickstoffatome mit 8.2 % nur in geringer Anzahl in der CNT-Struktur vorhanden. Die Gesamtheit der oxidierten Stickstoffspezies weist mit 13.6 % am Gesamtstickstoffanteil ebenfalls nur eine geringe Anzahl von Gruppen auf der Oberfläche der CNTs auf. Diesen Daten kann entnommen werden, dass die Temperaturbehandlung mit Melamin zu einem Eintrag unterschiedlicher Stickstoffspezies geführt hat. Hierbei werden nicht nur Pyridinstrukturen und Amine, wie sie im Melamin enthalten sind^[251], detektiert, sondern auch Stickstoffgruppen, die über die thermische Beanspruchung entstehen. So kondensiert Melamin bei Temperaturen über 330 °C zu Melam, Melem sowie weiteren polyzyklischen Derivaten und gibt dabei NH₃ frei.^[252] Bei Temperaturen über 500 °C können auch polymere Kohlenstoffnitride mit der Grundform C₃N₄ entstehen.^[253] Einerseits resultieren aus der Verknüpfung von Melaminmolekülen neue C-N-Netzwerkstrukturen auf der Oberfläche der CNTs und andererseits dient NH₃ bei einer Temperaturbehandlung als Reagenz zur Funktionalisierung von Kohlenstoffoberflächen für verschiedene Anwendungen.^[254–256] In diesem Fall führt die Reaktionstemperatur von 800 °C hauptsächlich zu Pyridin- bzw. Pyrrolstrukturen und in geringem Maße zu quaternären Stickstoffatomen, aber weniger zu endständigen Aminen oder oxidierten Spezies, was mit anderen Studien in der Literatur vergleichbar ist.^[225,257–259] Aufgrund der geringen Sauerstoffmengen an der Oberfläche des Ausgangsmaterials CNT-800 fehlen reaktive Zentren zur Bildung von Zwischenstufen, die sich unter Gasaustrag zu Pyridin- bzw. Pyrrolstrukturen umwandeln.^[225,226,260] Daher ist eher von einer Anlagerung der polyzyklischen Zersetzungsprodukte des Melamins auszugehen. Freigesetztes NH₃ kann dennoch auf der CNT-Oberfläche direkt eine Aminierung forcieren, wobei die vorherrschenden Temperaturbedingungen eine Umwandlung dieser Aminogruppen zu Pyridinstrukturen begünstigen.^[255,257,259,261] Genauso lässt die hohe Defektdichte der CNTs (siehe 5.1.1 und 5.1.2) auf C₅-Ringe schließen, die im

Vergleich zu idealen CNTs Spannungen erzeugen und somit Angriffspunkte für NH_3 bzw. die bei 800 °C entstehenden Radikale sind.^[225,257] Die entstehenden Aminogruppen können auch durch die thermische Beanspruchung zu Pyrrolstrukturen umgewandelt werden. Aufgrund des geringen Sauerstoffgehalts der Probe CNT-800 und den Temperaturbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass der Nitril- bzw. Amin-Anteil des $\text{N}1s$ Peaks zu großen Teilen aus den Aminogruppen der Melaminzersetzungsprodukte resultiert und nicht durch die Reaktion von NH_3 mit Hydroxyl- oder Carboxylgruppen zu Aminen oder Amiden generiert wird. Grundsätzlich ist zu sagen, dass die Vielzahl der Stickstoffspezies aus den Reaktionsbedingungen resultiert, da durch den Einsatz von Melamin und dessen Zersetzungsprodukten verschiedene Stickstoffquellen mit der Oberfläche der CNTs reagieren können. Hierbei war ein möglichst großer Stickstoffanteil auf der CNT-Oberfläche das primäre Ziel und der Einbau definierter Stickstoffstrukturen sekundär.

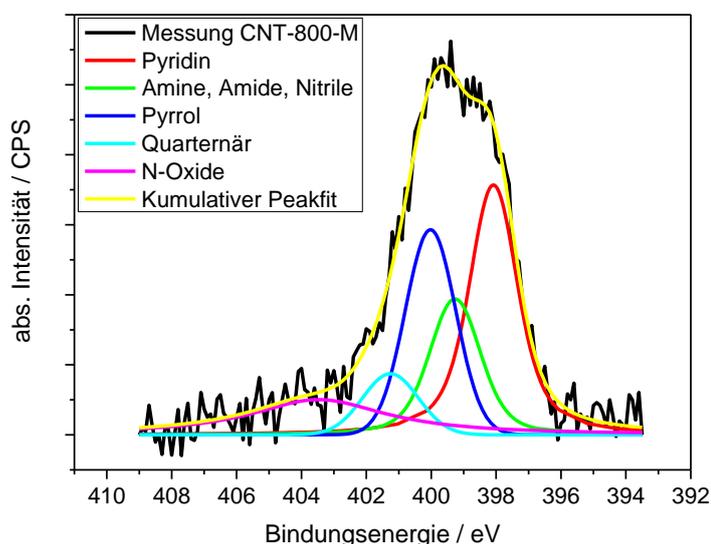


Abb. 45: Detailspektrum der $\text{N}1s$ Region der Probe CNT-800-M mit der Peakanpassung für die Stickstoffspezies, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Das $\text{N}1s$ Detailspektrum von CNT-NA-M, welches in Abb. 46 dargestellt ist, zeigt eine ähnliche Peakanpassung wie für die Probe CNT-800-M. Die Pyridinkomponente hat mit 38.7 % erneut den größten Anteil am Gesamtpeak. Den zweitgrößten Anteil hat die Pyrrolkomponente mit 23.7 % gefolgt von den endständigen Stickstoffgruppen mit 15.6 % und den oxidierten Spezies mit 11.2 %. Quaternäre Stickstoffatome haben den geringsten Anteil am Gesamtstickstoff mit 10.8 %. Aus der Peakform kann bereits eine Tendenz hin zu geringeren Bindungsenergien abgelesen werden. Dies wird durch den Anstieg des Pyridinanteils um 4.1 % im Vergleich zur Probe CNT-800-M auch quantitativ bestätigt. Außerdem sinkt der Anteil von endständigen Gruppen um 3.3 %, was auf Reaktionen der in den Zersetzungspro-

dukten des Melamins enthaltenen Amine mit den Sauerstoffgruppen an der Oberfläche der CNTs hindeutet.^[225,226,261] Zudem reagieren die resultierenden Amide und Amine durch den Temperatureinfluss zu Pyrrol- aber vorrangig zu Pyridinstrukturen, was den Anstieg der Pyridinkomponente erklärt.^[257,258] Aufgrund der geringen Veränderung der Anteilsverhältnisse zwischen den Proben CNT-800-M und CNT-NA-M kann geschlussfolgert werden, dass der Einbau von Melamin und dessen polyzyklischen Zersetzungsprodukten weiterhin den größten Anteil am Gesamtstickstoff haben. Dies wird bestätigt durch die geringe Gesamtstickstoffzunahme von 0.7 at%, die ausschließlich auf zuvor durchgeführte, oxidative Funktionalisierung mit HNO₃ zurückzuführen ist. Das entspricht einer Stickstoffzunahme von < 50 % und zeigt demnach, dass im Fall von CNT-NA-M die Sauerstoffgruppen an der Oberfläche der CNTs nur einen geringen Einfluss auf die Anzahl der resultierenden Stickstoffspezies haben. Vielmehr sind die Reaktionsbedingungen die bestimmenden Parameter. So zeigen Studien mit unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien und Reaktionsbedingungen beispielhaft, dass die Temperatur und das Ausgangsmaterial nicht nur die Art der Stickstoffspezies beeinflussen, sondern auch der Gesamtstickstoff sich um bis zu eine Zehnerpotenz zwischen zwei Proben unterscheidet.^[256,259,261]

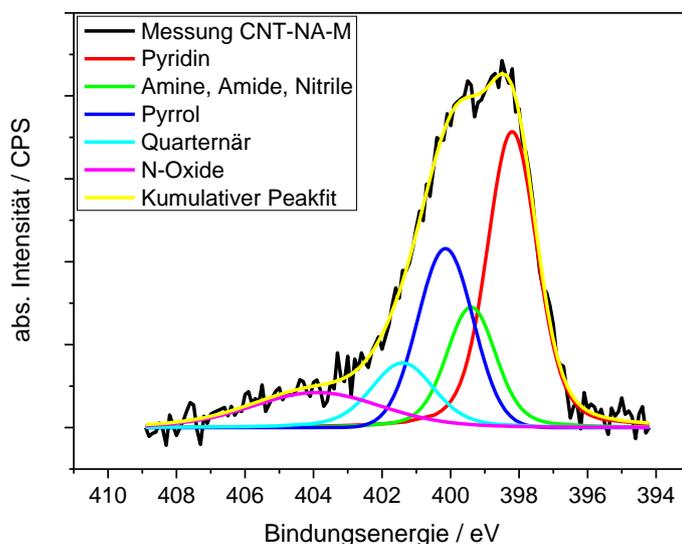


Abb. 46: Detailspektrum der N1s Region der Probe CNT-NA-M mit der Peakanpassung für die Stickstoffspezies, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Aus dem N1s Detailspektrum der Probe CNT-PP-M in Abb. 47 können vergleichbare Werte für die Flächenanteile der jeweiligen Stickstoffspezies wie für die Probe CNT-NA-M entnommen werden. Die Pyridinkomponente hat mit 40.6 % den größten Anteil, die Pyrrolkomponente folgt mit 25.3 %. Endständige Stickstoffgruppen haben den drittgrößten Anteil mit 13.2 %, gefolgt von quaternären Stickstoffatomen mit 11.1 % und den oxidierten Spezies mit

9.8 %. Aus diesen Daten kann geschlossen werden, dass die weitere prozentuale Zunahme der C–O-Komponente, somit der größere Anteil von Hydroxy- und Ethergruppen der Probe CNT-PP gegenüber CNT-NA, keinen Einfluss auf die Art der resultierenden Stickstoffgruppen bei CNT-PP-M hat. Hingegen führt die höhere Dichte an sauerstoffhaltigen Gruppen und damit der höhere Gesamtsauerstoffanteil an der Oberfläche der CNTs von CNT-PP im Vergleich zu CNT-NA zu einem höheren Gesamtstickstoffanteil bei der Probe CNT-PP-M. Mit 5.2 at% entspricht der Stickstoffanteil ca. dem Doppelten der Probe CNT-NA-M. Dies ist vergleichbar mit Arbeiten, die sowohl die Abhängigkeit des Stickstoffeintrags vom Sauerstoffgehalt^[260] als auch mildere Reaktionsbedingungen für den Stickstoffeintrag bei ausreichend Sauerstoffgruppen an der Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien beschreiben.^[262] Hieraus ergibt sich, dass eine milde oxidative Funktionalisierung der CNT-Oberfläche den Stickstoffeintrag fördert, aber die Stickstoffquelle bzw. die Reaktionsbedingungen die Art der resultierenden Stickstoffspezies vorgibt.

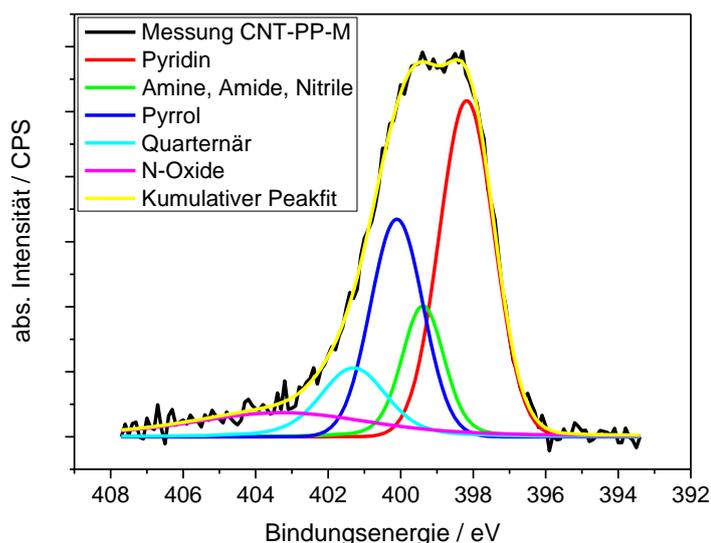


Abb. 47: Detailspektrum der N 1s Region der Probe CNT-PP-M mit der Peakanpassung für die Stickstoffspezies, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Bei Betrachtung des N 1s Detailspektrum der Probe CNT-NASA-M, welches in Abb. 48 dargestellt ist, wird deutlich, dass sich die Peakform und damit auch die Stickstoffspezies zu den anderen Proben unterscheiden. Der Peakabschnitt bei geringeren Bindungsenergien ist deutlicher als bei den anderen Proben. So haben die endständigen Stickstoffgruppen mit 36.7 % den größten Anteil am Gesamtstickstoff gefolgt von der Pyridinkomponente mit 29.6 %. Die Pyrrolstrukturen besitzen mit 12.6 % des Gesamtstickstoffs etwas mehr als quaternäre Stickstoffatome mit 11.6 % und die oxidierten Spezies mit 9.5 %. Diese Daten legen nahe, dass die stärker oxidierte CNT-NASA Oberfläche mit den Carboxyl- und

Estergruppen die Art des Stickstoffeintrags beeinflussen. Zusätzlich zu dem größeren Gesamtstickstoffanteil werden bei der CNT-NASA Probe auch andere Stickstoffspezies verstärkt eingebaut. Speziell die Amidstrukturen, die aus der Reaktion sowohl von Aminen als auch von Ammoniak mit den Carboxylgruppen entstehen, geben einen Beitrag zu der Komponente bei 399.5 ± 0.5 eV.^[247,254,259,261] Solche Amide können über Dehydratisierung oder Decarboxylierung zu Pyrrol- oder Pyridinstrukturen umgewandelt werden, wobei eine höhere Carboxylkonzentration eher zu Pyridinstrukturen führt.^[226] Die Amidstrukturen können bei den hohen Temperaturen auch über eine Dehydratisierung zu Nitrilstrukturen umgewandelt werden.^[225] Diese Nitrile haben ebenfalls Bindungsenergien im Bereich von 399.5 eV und haben damit Anteil an der namensgebenden Komponente. In einem weiteren Schritt würden die Nitrilstrukturen unter Dehydrierung zu Pyridinstrukturen umgewandelt.^[225] Aufgrund dieser Erkenntnisse kann geschlussfolgert werden, dass eine stärker oxidierte Oberfläche zunächst den Einbau endständiger Stickstoffgruppen forciert und mit fortschreitender Temperaturbehandlung ein C-N-Gitternetzwerk über Pyridinstrukturen erzeugt. Außerdem zeigen Temperaturbehandlungen bis 800 °C in NH₃ Atmosphäre, dass sowohl Stickstoff kontinuierlich eingebaut wird als auch die Pyridinkomponente zunimmt.^[225,259,261] Hingegen führen Temperaturbehandlungen in Inertgasatmosphäre zu Stickstoffausbau und relativer Zunahme der quaternären Stickstoffatome.^[225,250] Daher ist ein zielgerichteter Einbau spezifischer Stickstoffgruppen in die Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien möglich.

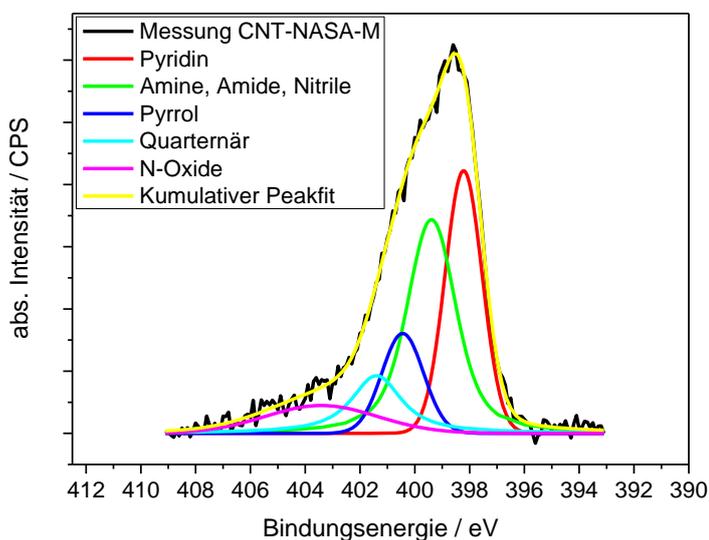


Abb. 48: Detailspektrum der N1s Region der Probe CNT-NASA-M mit der Peakanpassung für die Stickstoffspezies, aufgenommen mit 30 eV Passenergie.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Temperaturbehandlung war nicht auf den Einbau spezifischer Gruppen ausgerichtet, sondern sollte durch den Einsatz von Melamin und des-

sen strukturellen Eigenschaften einen möglichst großen Anteil von Stickstoffatomen an der CNT-Oberfläche erzeugen, wie es von Liu *et al.* für das CNT-Wachstum über einen CVD-Prozess genutzt wurde.^[263] Zudem kann anhand der Degradationskurven aus Abb. 30 rechts geschlussfolgert werden, dass die Umwandlungsprozesse der Stickstoffspezies nach der Hochtemperaturbehandlung noch nicht abgeschlossen sind. Für höhere Pyridin- und Pyrrolanteile müssen die CNTs demzufolge längere Zeit im Reaktionsraum bei 800 °C verweilen.

Die XPS-Ergebnisse der Proben CNT-NA, CNT-PP und CNT-NASA zeigen, dass die verschiedenen Oxidationsmittel die Oberfläche der CNTs auf unterschiedliche Weise beeinflussen. Die oxidierten Proben weisen in Abhängigkeit von der Stärke des Oxidationsmittels unterschiedliche Sauerstoffanteile auf (Tab. 7). Die Reihenfolge der Oxidationsstärke kann für die gewählten experimentellen Bedingungen wie folgt definiert werden, $\text{HNO}_3 < \text{KMnO}_4 < \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Außerdem variieren die Anteile der Sauerstoffspezies zwischen den Proben, was mit Hilfe des Verhältnisses der C=O- und C–O-Komponente deutlich gemacht wurde.

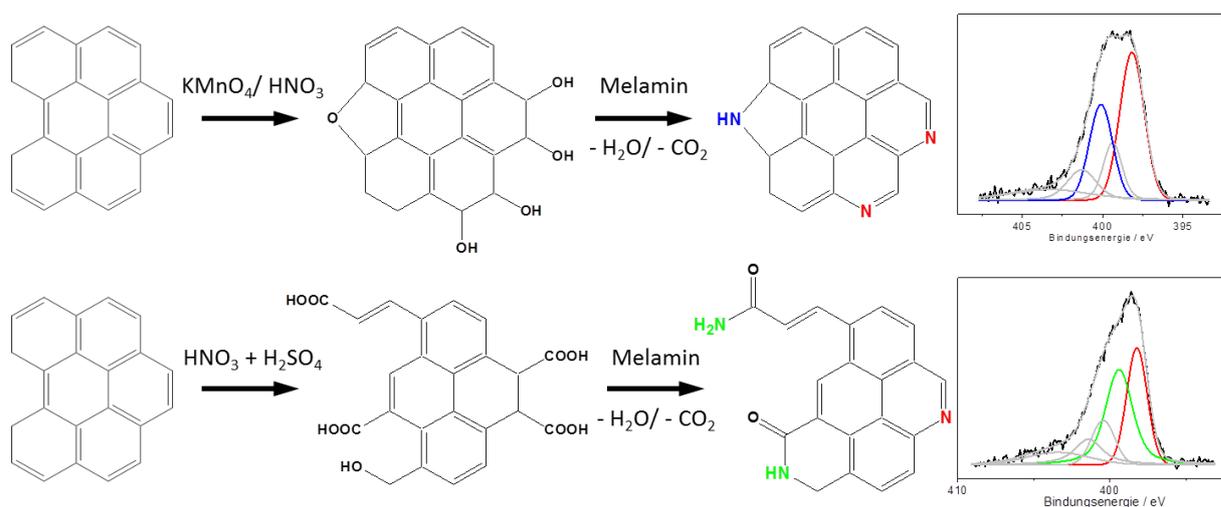


Abb. 49: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionswege der oxidativen Funktionalisierung von Kohlenstoffmaterialien sowie der anschließenden Hochtemperaturbehandlung mit Melamin mit farblicher Kennzeichnung der hauptsächlich resultierenden stickstoffhaltigen Gruppen im Kohlenstoffgitter sowie in den XP-Spektren der untersuchten CNTs.

KMnO_4 führt vorrangig zu C–O-Bindungen und demnach zu Hydroxy- und Ethergruppen (Abb. 49). Hingegen zeigen die Proben CNT-NA und CNT-NASA, die mit HNO_3 oxidiert wurden, ein ausgewogenes Verhältnis zwischen der C=O- und C–O-Komponente. Hierbei besitzt CNT-NA einen höheren Anteil der C–O-Komponente und CNT-NASA einen höheren Anteil der C=O-Komponente. Die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Oberflächen der CNTs können sowohl strukturelle als auch oberflächenchemische Auswirkungen auf nachfolgende Reaktionen ausüben. Die strukturelle Beeinflussung auf die Hochtemperaturbehandlung mit Melamin wurde mit Hilfe der Raman-Untersuchungen aufgezeigt. Die

Zusammensetzung der Oberfläche der CNTs nach der Hochtemperaturbehandlung und der Einfluss der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf diese Zusammensetzung wurden mit Hilfe der XP-Spektren genauer analysiert. Hierbei konnte zunächst festgestellt werden, dass Sauerstoff auf der Oberfläche der CNTs für den Einbau von Stickstoff in das Kohlenstoffgitter nicht notwendig ist, aber mit zunehmendem Anteil den Einbau fördert. Außerdem konnte ermittelt werden, dass bei vorrangig Hydroxy- bzw. Ethergruppen auf der Oberfläche (CNT-PP, CNT-NA) der Stickstoffeinbau über C–O-Bindungen erfolgt und zu Pyrrol- und Pyridinstrukturen führt. Bei stärker oxidierten Oberflächen der CNTs (CNT-NASA) und mehr Carboxyl- und Estergruppen kann von einer Zunahme von Amid-Strukturen ausgegangen werden. Die unterschiedlichen Reaktionswege sind schematisch in Abb. 49 dargestellt. Hieraus ergibt sich, dass CNT-NA-M und CNT-PP-M in der chemischen Zusammensetzung an der Oberfläche der CNTs ähnlich sind, wohingegen CNT-NA-M und CNT-NASA-M strukturelle Gemeinsamkeiten aufweisen. Die strukturellen und chemischen Zusammenhänge der mit Melamin temperaturbehandelten Proben resultieren somit aus der Funktionalisierung mit unterschiedlichen Oxidationsmitteln.

5.2 Elektrochemische Halbzellencharakterisierung

5.2.1 ZV- und SECM-Parameter zur Charakterisierung von elektrochemischen Katalysatormaterialien in der VRFB

ZV-Untersuchungen zur Charakterisierung von katalytisch aktiven Materialien werden in der Elektrochemie häufig durchgeführt, da die Methode einfach und schnell zu realisieren ist.^[179,180] Hierbei können aus den erhaltenen Daten Aussagen über (Pseudo)-Kapazitäten, Oberflächengruppen und Redox-Reaktionen an der Oberfläche der Elektrode getroffen werden.^[264] Für die Vanadium-Redoxsysteme in der VRFB werden neben Batterietests ebenso ZV-Ergebnisse diverser Elektrodenmaterialien diskutiert, um speziell die Kinetik der Reaktionen zu analysieren.^[211,212,265,266] Hierfür wird zumeist die Peakseparation ΔE zwischen Oxidations- und Reduktionsmaximum herangezogen und unter den verschiedenen Materialien mit Verweis auf mögliche Massentransporteffekte verglichen.^[265,267] Friedl *et al.* konnten daraufhin zeigen, dass ΔE nur unzureichend die Reversibilität wiedergibt und damit Geschwindigkeitskonstanten über diese Methode nicht zu bestimmen sind.^[185,192,268] Aus diesem Grund und sowohl wegen Poreneffekten der CNTs, wie sie in Kapitel 2.3.2 diskutiert wurden, als auch auftretenden Widerständen an der GC-CNT-Grenzschicht wird in dieser Arbeit bezüglich ΔE nicht von einem ausschließlich kinetischen Parameter gesprochen. Zudem wird für die Charakterisierung der CNTs neben ΔE auch der maximale Oxidationsstrom, der bei der Umsetzung von Vanadium(IV) zu Vanadium(V) fließt, und der maximale Reduktionsstrom für die negativen Halbzellenreaktionen ausgelesen und statistisch erfasst. Dies führt im Zusammenhang mit den Batterietests und dem dort relevanteren Begriff der Leistungsdichte zu einer besseren Vergleichbarkeit und anwendungsorientierteren Analyse.

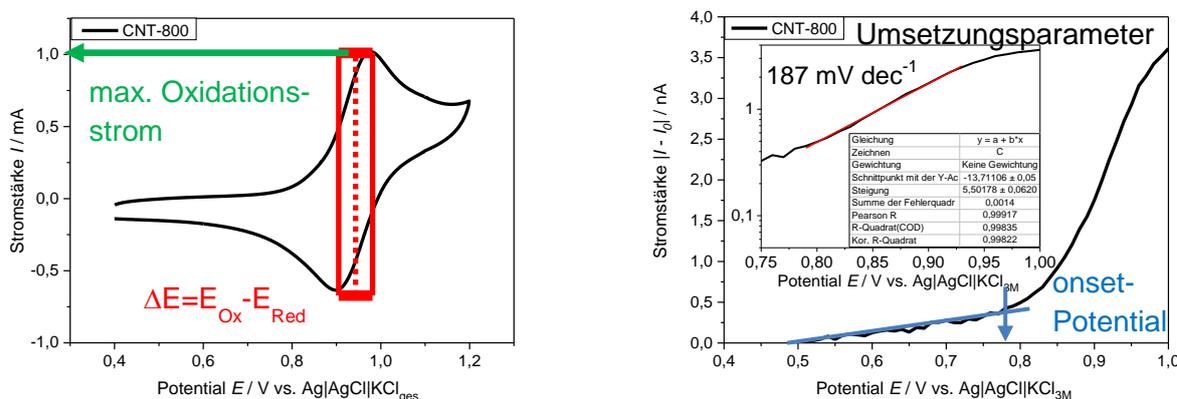


Abb. 50: Repräsentatives ZV aufgenommen mit $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit den in dieser Arbeit ermittelten Parametern ΔE und dem maximalen Oxidations- bzw. Reduktionsstrom (links) sowie die Stromstärke $|i - i_0|$ der UME bei 1.4 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{3\text{M}}$ in Abhängigkeit vom Potential E des Substrates CNT-800 in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung mit der Bestimmung des onset-Potentials und der Ermittlung des Umsetzungsparameters im Einschub (rechts).

In Abb. 50 links ist die Bestimmung dieser Parameter am Beispiel eines repräsentativen ZV von CNT-800 gezeigt. Für die kinetischen Analysen der beiden Halbzellen ist auch die RDE-Methode nicht geeignet. So zeigen verschiedene Studien, dass ein kinetisch limitierter Bereich nur für die positive Halbzellenreaktion und hierbei erst bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten über 2400 min^{-1} sowie konzentrierten Vanadium-Lösungen zu beobachten ist.^[269–271] Daher werden die LSV-Messungen der SECM-Untersuchungen genutzt, da hieraus ein onset-Potential und ein Umsetzungsparameter ähnlich der Tafelneigung bestimmt werden können, wie es beispielhaft in Abb. 50 rechts für CNT-800 dargestellt ist.^[61,62]

5.2.2 Elektrochemische Halbzellencharakterisierung in 0.1 M Vanadium(IV)-Elektrolytlösung

Die Charakterisierung der CNT-Proben hinsichtlich der elektrokatalytischen Eigenschaften auf der positiven Halbzellenseite in 0.1 M Vanadium(IV)-Elektrolytlösung wurde mit Hilfe von ZVs bei unterschiedlicher Vorschubgeschwindigkeit durchgeführt. Hierbei war es wichtig eine statistisch valide Aussage tätigen zu können. Daher wurde die Messung für eine CNT-Probe mindestens zwölfmal wiederholt, woraus im Folgenden stets ein Mittelwert-ZV sowie die zugehörige Standardabweichung dargestellt werden.

In Abb. 51 links sind die Mittelwert-ZVs, aufgenommen bei $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, und die Standardabweichungen von CNT-800 und den oxidierten Proben dargestellt. Im Bereich zwischen 0.4 und 0.7 V zeigen die ZVs der oxidierten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial kapazitive Ströme, die auf eine Doppelschichtkapazität hindeuten. Weiter sind bei allen ZVs positive, faradaysche Ströme ab 0.8 V zu erkennen, die auf einen Oxidationsprozess, in diesem Fall Vanadium(IV) zu Vanadium(V), hindeuten. Im Rücklauf zeigen sich ab 1.0 V negative Ströme, die der reduktiven Rückreaktion zuzuordnen sind. Den Daten kann außerdem entnommen werden, dass die Messschwankungen größer sind als die Unterschiede zwischen den Proben. So kann bei Betrachtung der Mittelwert-ZVs ein leichter Anstieg des maximalen Oxidationsstroms bei ca. 0.95 V mit zunehmender Oxidation der CNTs abgelesen werden. Die ZVs von CNT-PP und CNT-NASA zeigen die größten und zugleich fast identischen maximalen Stromwerte von ca. 1.4 mA. Jedoch überlagern sich die Werte der Standardabweichungen aller Proben und lassen nur einen Trend vermuten. Bei Betrachtung von ΔE weist das ZV von CNT-800 mit 82 mV den geringsten Wert auf, gefolgt von CNT-NA mit 86 mV. Die ZVs der stärker oxidierten Proben zeigen um 10 bis 20 mV größere ΔE -Werte. Da bei allen Proben im Durchschnitt eine Abweichung von $\pm 20 \text{ mV}$ ermittelt wurde, ist auch hier der Messfehler größer als die Unterschiede zwischen den Proben.

Geringere Vorschubgeschwindigkeiten führen zu einer größeren Diffusionsschicht und damit zu geringeren Strömen.^[178] Dieser Umstand wird im Folgenden genutzt, um geringere Stromdichten an der WE zu erhalten und einen zweiten, kongruenten Messbereich der Polarisationskurven zu simulieren. Die resultierenden Mittelwert-ZVs und Standardabweichungen aus den Messungen mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sind in Abb. 51 rechts dargestellt. Der Kurvenverlauf ähnelt den ZVs, die mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen wurden. Jedoch werden zum einen nur geringe kapazitive Ströme bei den oxidierten Proben aufgrund der geringen Vorschubgeschwindigkeit detektiert und zum anderen sind die Messabweichungen deutlich geringer. Identisch zu den Aufnahmen aus Abb. 51 links ist der Trend, wonach bei stärker oxidierten Proben ein geringfügig höherer Strom und ein etwas größerer ΔE -Wert detektiert werden.

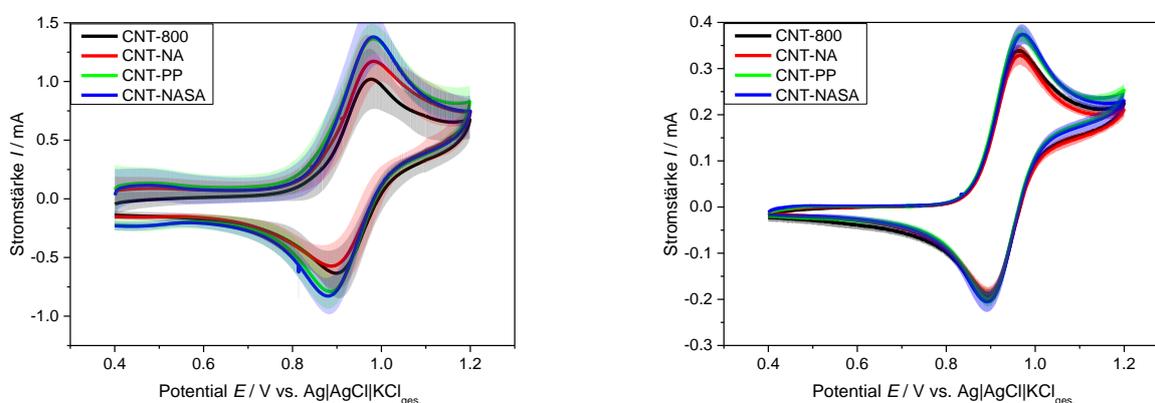


Abb. 51: Mittelwert-ZVs und Standardabweichungen von CNT-800 und den oxidierten Proben aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (links) und $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (rechts) in den Potentialgrenzen 0.4 bis 1.2 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges}}$.

Die vorliegenden Daten zeigen, dass sowohl CNT-800 als auch die oxidierten Proben Vanadium(IV)- und Vanadium(V)-Spezies umsetzen können. Obwohl durch die oxidative Funktionalisierung strukturelle Veränderungen der CNTs stattgefunden haben, sind die elektrochemischen Untersuchungsergebnisse der Proben vergleichbar. Eine Ausnahme, vor allem im weiteren Verlauf der Diskussion, scheint der Sauerstoffanteil auf der Oberfläche der CNTs zu sein. Daher sind in Abb. 52 links die Peakseparationen mit Standardabweichungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt, der mit Hilfe der XPS-Messungen bestimmt wurde, und rechts die maximalen Oxidationsströme mit Standardabweichungen gegen den Sauerstoffgehalt aufgetragen. Es sind sowohl die Ergebnisse für die Messungen mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ als auch mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgeführt. Der Trend aus den ZVs, wonach eine stärkere Oxidation und damit ein größerer Sauerstoffanteil zu größeren ΔE -Werten und Oxidationsströmen führt, wird hier bestätigt. Jedoch kann auch diesen Auftragungen keine signifikante Veränderung der ZV-Parameter entnommen werden, da ΔE um $\pm 20 \text{ mV}$ und die Stromstärke um $\pm 0.2 \text{ mA}$ schwanken. Dies bestätigt, dass die Messabweichungen bei einer Probe größer sind als die

Unterschiede zwischen den Proben. Die Daten, die mit geringerer Vorschubgeschwindigkeit aufgenommen wurden, zeigen durch die größere Diffusionsschicht bedingt geringere Stromstärkewerte. Außerdem ist zu beobachten, dass die Mittelwerte für ΔE um 15 bis 25 mV kleiner als bei hoher Vorschubgeschwindigkeit sind. Dies scheint im Vergleich zu anderen ΔE -Werten in der Literatur nicht relevant zu sein^[60,268]. Jedoch ist die Peakseparation ΔE ein Maß für die Reversibilität der Reaktion und sollte für reversible Reaktionen unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit sein. Bei Veränderungen von ΔE in Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit kann für planare Elektroden von einer (quasi)irreversiblen Reaktion ausgegangen werden. Für poröse Elektroden kann aber nicht zwischen reversibler und irreversibler Reaktion unterschieden werden, da der Massetransport in porösen Strukturen durch Porendiffusion verändert und somit ΔE beeinflusst wird.^[186,191,272]

Die symmetrische Verschiebung der Peakpotentiale E_{ox} und E_{Red} bei allen Proben aus Abb. 52 bei höherer Vorschubgeschwindigkeit und damit höheren Strömen deutet auch auf andere Widerstände hin. Grund hierfür ist, dass die Reaktion VO^{2+} zu VO_2^+ deutlich schneller abläuft als die Rückreaktion^[273] und damit bei ausschließlich reaktionskinetischer Hemmung eine asymmetrische Verschiebung der Peakpotentiale zu erwarten wäre. Dies ist auch ein Beleg dafür, dass die Einordnung der Reaktionen des Vanadium(IV)/(V)-Redoxsystems in reversibel oder (quasi)irreversibel an den charakterisierten CNTs nicht sinnvoll ist.

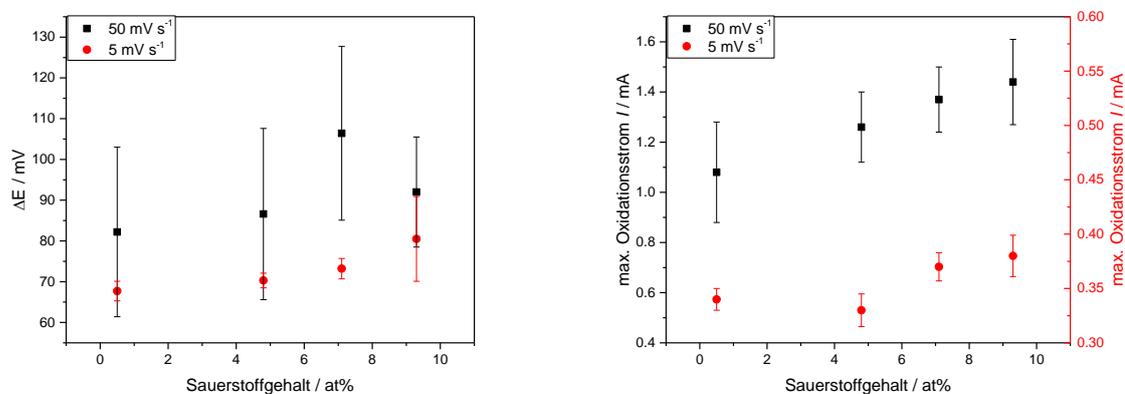


Abb. 52: Korrelationsdiagramme mit der Abhängigkeit der Peakseparation ΔE vom Sauerstoffgehalt (links) und der Abhängigkeit des maximalen Oxidationsstroms vom Sauerstoffgehalt (rechts) sowohl für $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ als auch $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und mit Standardabweichungen.

Bei realistischen Batterietests, inklusive der Aufnahme von Polarisationskurven, sind neben kinetischer Hemmung auch Ohm'sche Verluste und Massetransportlimitierungen von Interesse, da dort deutlich höhere Stromdichten als bei ZV-Experimenten erzielt werden.^[17,28] ZVs bieten aber eine schnelle Charakterisierung von Elektrodenmaterialien im Niedrigstrombereich und können auf einfache Weise die Eignung dieser Materialien für anwendungsnahe Teststände überprüfen. Die Vergleichbarkeit und die Unterschiede der Ergebnisse beider

Messverfahren trotz bzw. wegen der ungleichen Reaktionssysteme werden im Kapitel 5.3 ausführlicher diskutiert.

In vielen Arbeiten und Studien wird unter Verwendung von ΔE eine verbesserte Reversibilität durch sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen an der Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien speziell auf der positiven Halbzellenseite beschrieben.^[211,212,266,267,274,275–277] Jedoch muss zunächst zwischen den unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wie Elektrolytkonzentration, Vorschubgeschwindigkeit und Elektrodenmaterialien unterschieden werden. Die mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisierten Kohlenstoffelektroden sind zudem oft porös, weshalb ΔE aufgrund der Porendiffusion und der unterschiedlichen Konzentrationsprofile beeinflusst wird.^[191] Die oxidative Funktionalisierung von Kohlenstoffelektrodenmaterialien kann durch die resultierenden funktionellen Gruppen nicht nur die Reaktionskinetik beeinflussen, sondern auch strukturelle Eigenschaften des Materials verändern. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit mit der Charakterisierung der CNTs mittels TEM, Raman-Spektroskopie und XPS nachgewiesen. Die beschriebenen Oberflächen- und Strukturveränderungen können zu unterschiedlich schnell einsetzender Massetransportlimitierung führen. Bei der Probe CNT-PP deuten die gebildete Netzwerkstruktur zwischen den einzelnen CNTs (Abb. 24c) und die geringere BET-Oberfläche (Tab. 6) auf andere Porenstrukturen und damit einen anderen Massetransport hin. Die Summe aus kinetischen Verlusten und den Massetransportverlusten, die eine Verschiebung der Peakpotentiale zur Folge hat, verhindert die Einteilung in reversible oder irreversible Redox-Reaktionen auch für poröse Elektrodenmaterialien, die mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiert sind.

Die Daten aus Abb. 52 links deuten eine geringe Erhöhung der Peakseparation mit steigendem Sauerstoffgehalt an. Dies kann sowohl auf die beschriebenen Poreneffekte sowie Strukturveränderungen der CNTs und die damit verbundene Massetransportlimitierung, als auch auf eine schlechtere Reaktionskinetik zurückzuführen sein.^[186,210] Die Verschiebung der Peakpotentiale kann auch durch eine schlechte Desorption bzw. Schichtbildung von Vanadiumoxiden begründet sein.^[185,273] Hierbei muss erwähnt werden, dass die Abweichungen der Messergebnisse einer Probe größer sind als die Unterschiede zwischen den Proben, was für beide Vorschubgeschwindigkeiten gilt. Daher ist die Analyse der Oxidationsströme eine Ergänzung zur Charakterisierung von Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften. Die Geschwindigkeitskonstanten sowie die daraus bestimmbaren Reaktionsgeschwindigkeiten sind zentraler Bestandteil der Kinetik und geben über die Umsatzhäufigkeit die Aktivität des Katalysators an. Die ermittelten und postulierten Geschwindigkeitskonstanten für das Vanadium(IV)/(V)-Redoxsystem an planaren^[22,79,278], aber auch porösen Elektroden^[279], gehen vom outer sphere Elektronenübergang aus und vernachlässigen sowohl den möglichen inner sphere Elektronenübergang mit adsorptiven

Prozessen als auch die Unterscheidung zwischen geometrischer und elektrochemisch aktiver Oberfläche.^[185,273] Daher sollte zukünftig eine effektive Katalysatoraktivität aus den messbaren Größen, wie der elektrischen Stromstärke und der Masse des Katalysators, bestimmt werden. Bei gleicher Beladung und größeren Stromstärkewerten, die gleichbedeutend mit einer Steigerung der Umsatzhäufigkeit bzw. der effektiven Katalysatoraktivität sind, kann von einer Zunahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche ausgegangen werden, die sich speziell bei anwendungsorientierten Batteriemessungen in größeren Leistungsdichten widerspiegelt.^[191,268]

Neben sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen werden auch stickstoffhaltige Gruppen als katalytisch wirksam für die positiven Halbzellenreaktionen beschrieben und diskutiert.^[276,277,280] Die in dieser Arbeit beschriebenen stickstoffhaltigen CNTs wurden in gleicher Weise wie die oxidierten Proben mittels ZV charakterisiert und die Ergebnisse sind in Abb. 53 gezeigt. Auf der linken Seite sind die mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen Mittelwert-ZVs und Standardabweichungen dargestellt und auf der rechten Seite sind jene Daten gezeigt, die mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen wurden.

Bei schnellerem Vorschub zeigen die ZVs einen ähnlichen Verlauf wie bei den oxidierten Proben. Die Schwankungen in den Messergebnissen sind erneut größer als die Unterschiede zwischen den Proben, Oxidation und Reduktion der Vanadium-Spezies erfolgen ab 0.8 V bzw. 1.0 V und die Stromstärkewerte der zuvor oxidierten Proben sind um 0.2 mA höher als bei CNT-800-M. Jedoch sind bei allen temperaturbehandelten Proben nur geringe kapazitive Ströme zu beobachten und die ΔE -Werte sind bei den voroxidierten Proben um 5 bis 10 mV kleiner als bei CNT-800-M. Im Vergleich zu den Daten der oxidierten Proben aus Abb. 51 sind die maximalen Oxidationsströme etwas größer und die ΔE -Werte etwas kleiner. So steigt die maximale Stromstärke nach der Stickstofffunktionalisierung mit Melamin im Mittel um 0.2 mA im Vergleich zu den oxidierten Proben.

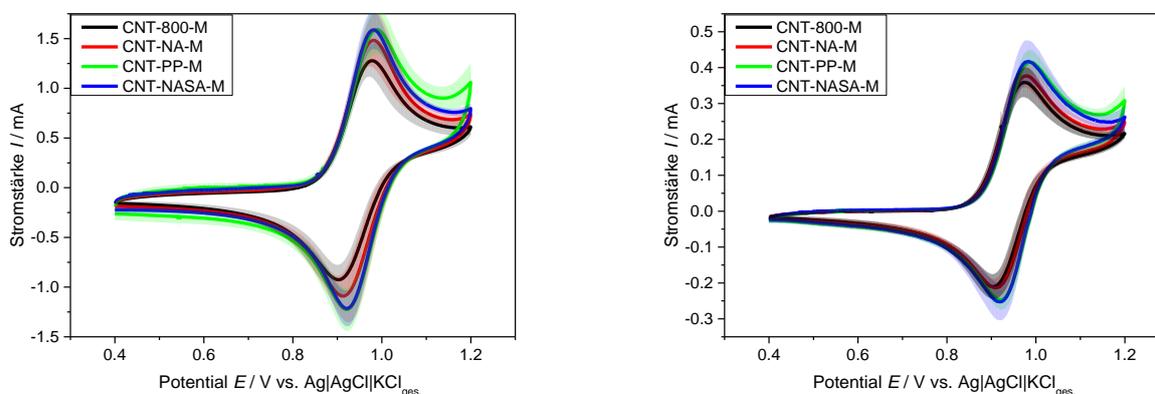


Abb. 53: Mittelwert-ZVs und Standardabweichungen von CNT-800-M, CNT-NA-M, CNT-PP-M und CNT-NASA-M aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (links) und $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (rechts) in den Potentialgrenzen 0.4 bis 1.2 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Für CNT-800 und CNT-800-M zeigt sich mit 10 mV kleinerer Peakseparation nur ein geringer Einfluss der Stickstofffunktionalisierung, wohingegen bei CNT-PP-M mit einem 40 mV geringeren ΔE gegenüber CNT-PP ein deutlicher Unterschied erkennbar ist. Die Mittelwert-ZVs aus Abb. 53 rechts zeigen einen vergleichbaren Verlauf, gleiche maximale Oxidationsströme und ΔE -Werte wie die ZVs der oxidierten Proben (Abb. 51 rechts). Die Ausnahme bildet hier die Standardabweichung der Peakseparationen, die mit ± 5 mV bei jeder Probe gleich groß ist und etwas über der der oxidierten Proben liegt.

Aus den vorliegenden Daten wird ersichtlich, dass die Temperaturbehandlung der CNT-Proben mit Melamin und der resultierende Stickstoffeintrag zu einer leicht verbesserten elektrokatalytischen Aktivität führen. Hierbei sollte aber zwischen vergrößerter elektrochemisch aktiver Oberfläche (I_{\max}) und Reduzierung von Überpotentialen (ΔE) differenziert werden. Dazu sind diese Parameter mit Standardabweichungen gegen den Stickstoffanteil auf der Oberfläche der CNTs aufgetragen und in Abb. 54 dargestellt.

Sowohl die Daten der Messungen mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ als auch mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sind aufgeführt. Die Peakseparationen betragen im Mittel ca. 67 mV und würden, gemessen am idealen ΔE von 59 mV, auf ein nahezu reversibles, ungehemmtes Redoxsystem hinweisen. Aus den zuvor erläuterten Problemstellungen, bezogen auf die Porendiffusion bei den CNTs, kann diese Zuordnung nicht erfolgen. Außerdem zeigen die Auftragungen, gleich den Ergebnisdarstellungen der oxidierten Proben, keine signifikante Veränderung von ΔE mit zunehmenden Stickstoffgehalt, obwohl die Abweichungen von ΔE mit ± 10 mV nur halb so groß sind wie bei den oxidierten Proben. Gleichzeitig sind die ΔE -Werte der $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Messungen ähnlich zu den Werten der $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ Messungen. Diese Unabhängigkeit der Peakseparation von der Vorschubgeschwindigkeit könnte ein Hinweis auf ein reversibles Redoxsystem sein. Hierbei kann jedoch nicht abschließend geklärt werden, welchen positiven Einfluss neue, durch die Hochtemperaturbehandlung mit Melamin entstandene Porenstrukturen auf die Peakseparation ausüben.^[191] Zusätzlich muss beachtet werden, dass die experimentellen Bedingungen, wie z.B. die Schwefelsäurekonzentration, enormen Einfluss auf ΔE sowie I_{\max} nehmen^[271] und daher sowohl diskrete ΔE -Werte über 150 mV^[277] als auch Verbesserungen durch Stickstoffeintrag von 100 mV gezeigt wurden.^[280] Eine Vergleichbarkeit der veröffentlichten Zahlenwerte mit den hier dargestellten Ergebnissen ist aus diesen Gründen schwierig. Es kann jedoch aufgezeigt werden, dass das Ausgangsmaterial CNT-800 unter diesen experimentellen Bedingungen im Vergleich zu anderen Kohlenstoffmaterialien keine Aktivierung durch Funktionalisierungsprozesse benötigt.^[65,66] Die geringen Abweichungen bezüglich ΔE zwischen oxidierten und mit Melamin temperaturbehandelten Proben sind umso erstaunlicher, da die Proben strukturell und in ihrer Oberflächenzusammensetzung deutlich verschieden sind. Entscheidender für die Peakseparation scheint die grundlegende

Struktur des Kohlenstoffmaterials zu sein.^[267] Der maximale Oxidationsstrom (1.26 – 1.58 mA) scheint sich ebenfalls durch eine steigende Anzahl von Stickstoffatomen bzw. funktionellen Gruppen weder bei $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ noch bei $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ signifikant zu verändern. Auch die höhere Defektdichte von CNT-PP-M scheint keinen Einfluss auf den Oxidationsstrom zu nehmen. Dies ist der fast vollständigen Überlagerung der Standardabweichungen von CNT-800-M und den anderen Proben zu entnehmen. Somit zeigt sich erneut, dass die Abweichungen der Messergebnisse einer Probe größer sind als die Unterschiede zwischen den Proben und im Fall der positiven Halbzellenreaktionen die Funktionalisierungsprozesse einen marginalen Einfluss auf die Elektrochemie und die katalytische Aktivität der Baytubes® haben.

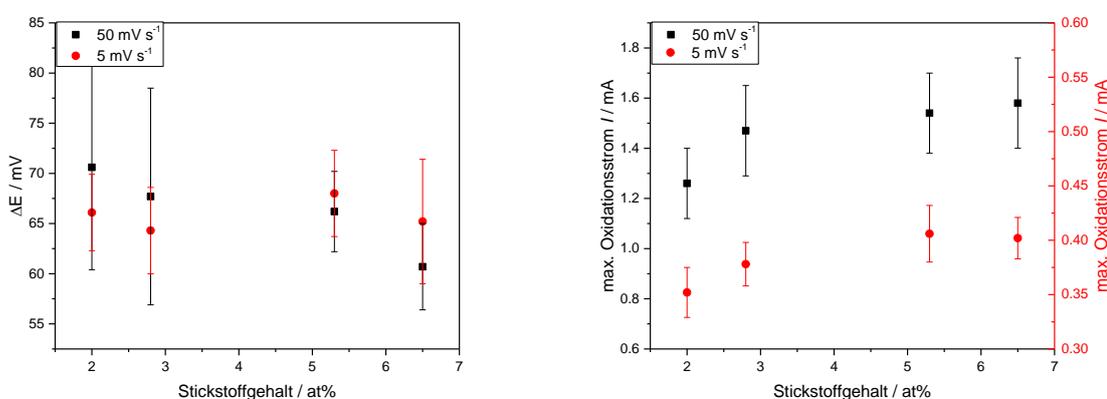


Abb. 54: Korrelationsdiagramme mit der Abhängigkeit der Peakseparation ΔE vom Stickstoffgehalt (links) und der Abhängigkeit des maximalen Oxidationsstroms vom Stickstoffgehalt (rechts) sowohl für $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ als auch $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und mit Standardabweichungen.

Aufgrund des oxidativen Potentials, welches während eines Ladevorgangs an der positiven Elektroden-seite anliegt, kann es zu Kohlenstoffkorrosion, der Bildung sowie Ablagerung von Oxiden oder zur Sauerstoffentwicklung kommen.^[281] Daher sind Stabilitätsuntersuchungen bei oxidativen Potentialen über 1.2 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ wichtig, um die Stabilität des Elektrodenmaterials zu testen. Den TGA-Ergebnissen folgend wurden CNT-800 und CNT-PP für den Vergleich von Ausgangsmaterial und oxidierte Probe ausgewählt, da die Stabilitätsunterschiede speziell im Temperaturbereich bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ am größten sind. Die mit Melamin temperaturbehandelten Proben zeigen ein identisches Verhalten innerhalb dieses Temperaturbereichs, weshalb nur CNT-800 als temperaturbehandelte und keine stickstoff-funktionalisierte Probe ausgewählt wurde. Abb. 55 zeigt die Veränderung des ZV-Verhaltens nach 600 Zyklen bei $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ mit einem maximalen Oxidationspotential von 1.3 V für CNT-800 links und CNT-PP rechts. Das ZV-Verhalten ist bei CNT-800 nach 600 Zyklen unverändert. Der maximale Oxidationsstrom und ΔE sind konstant geblieben. Für CNT-PP kann ebenfalls von einem unveränderten Verlauf der ZVs über die 600 Zyklen gesprochen

werden. Sowohl der maximale Oxidationsstrom, als auch ΔE weisen nur marginale Unterschiede zwischen Zyklus zwei, 100 und 600 auf. Jedoch steigen im Gegensatz zum Ausgangsmaterial die Stromstärkewerte bei CNT-PP am oxidativen Endpotential auf bis zu 1.52 mA. Demnach kann von einer Oxidation bei ca. 1.3 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} ausgegangen werden. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass bei Messungen mit höheren Endpotentialen verschiedene Störeffekte durch die möglichen Neben- und Konkurrenzreaktionen auftreten können. Die Stabilität und Reaktivität beider Proben wird im vorliegenden Potentialbereich aber nicht beeinflusst.

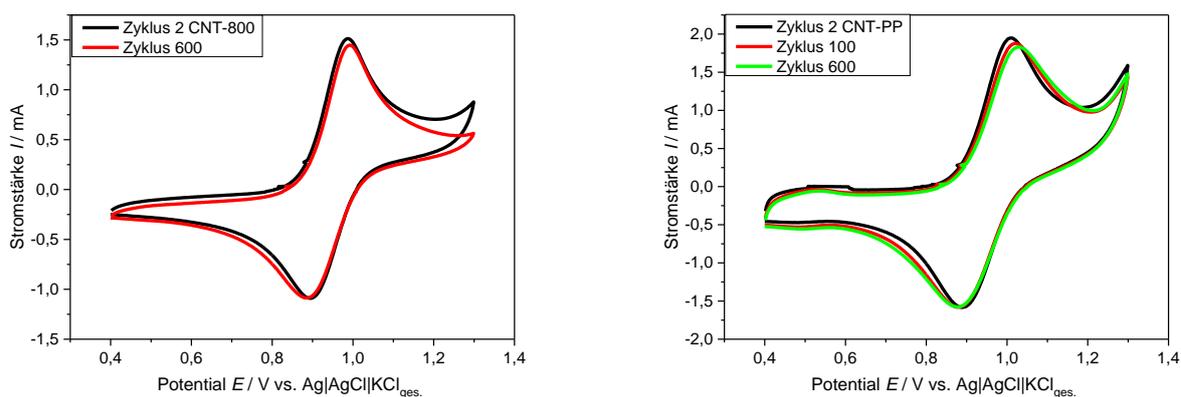


Abb. 55: ZV-Verläufe über 600 Zyklen von CNT-800 (links) und CNT-PP (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen 0.4 bis 1.3 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Ausgewählte ZVs des Stabilitätstests mit einem maximalen Oxidationspotentials von 1.4 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} sind in Abb. 56 für CNT-800 links und CNT-PP rechts dargestellt. Im Fall des Ausgangsmaterials verringert sich der maximale Oxidationsstrom nur geringfügig. Die Peakseparation ΔE vergrößert sich leicht, wie anhand der Zyklusfolge 100, 300 und 600 zu erkennen ist. Dennoch deutet das ZV-Verhalten über die 600 Zyklen auf keine Degradation des Katalysatorfilms hin. Im Gegensatz dazu steht das ZV-Verhalten der CNT-PP Probe über den gleichen Zeitraum, welches eine kontinuierliche Abnahme der Oxidations- und Reduktionsströme zeigt. Nach 600 Zyklen ist der maximale Oxidationsstrom auf die Hälfte abgesunken und damit geringer als beim Ausgangsmaterial. Gleichzeitig verschwindet die klare Oxidations- und Reduktionspeak-Charakteristik und eine Verbreiterung hin zu einem linearen Anstieg der Oxidationsströme ist zu beobachten. Zu Beginn ist auch ein zweiter Oxidationspeak bei 1.35 V zu erkennen, der jedoch innerhalb von 50 Zyklen zusammen mit dem Hauptpeak bei 1.0 V in einen gemeinsamen Oxidationsbereich von 1.0 bis 1.4 V übergeht. Im Potentialbereich zwischen 0.8 und 0.6 V bildet sich nach 600 Zyklen ebenfalls ein breiter Reduktionspeak aus, der zusätzlich eine Schulter bei 0.5 V besitzt. Wegen der Verbreiterung der Peaks sind keine ΔE -Werte bestimmbar. Diese Ergebnisse zeigen, dass einerseits CNT-800 einem oxidativen Potential von 1.4 V widerstehen kann und andererseits

CNT-PP nicht stabil gegenüber diesem Potential ist. Welche Prozesse die Deaktivierung der CNTs auslösen, könnte mit Hilfe von *in situ* spektroskopischen Analysen in zukünftigen Arbeiten untersucht werden. Der zweite Oxidationspeak bei 1.35 V und das Fehlen eines exponentiellen Stromanstiegs lassen auf einen definierten Redoxvorgang schließen und nicht auf ungehemmte Kohlenstoffoxidation oder Sauerstoffentwicklung. Dies wird in den Arbeiten von Cao *et al.* bestätigt, die verschiedene GC-Elektroden oxidativen Potentialen bis 2.1 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} ausgesetzt haben und eine Deaktivierung feststellen konnten.^[282] Hierbei konnte außerdem gezeigt werden, dass durch reduzierende Potentiale (-0.5 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}) eine Reaktivierung erfolgte, was auf eine Reversibilität der Oberflächeneffekte hindeutet.

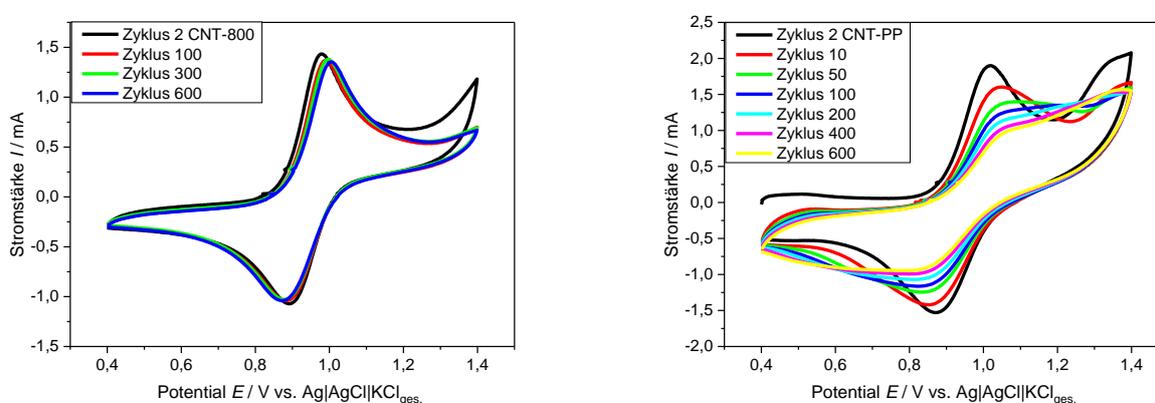


Abb. 56: ZV-Verläufe über 600 Zyklen von CNT-800 (links) und CNT-PP (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen 0.4 bis 1.4 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Die ZV-Verläufe, die nach einer weiteren Erhöhung des Endpotentials auf 1.5 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} erhalten wurden, sind in Abb. 57 für CNT-800 links und CNT-PP rechts dargestellt. Hierbei zeigen die ZVs von CNT-800 eine Verringerung der Oxidations- und Reduktionsströme mit fortschreitender Zyklenanzahl und damit ein ähnliches Verhalten wie zuvor die ZVs von CNT-PP in Abb. 56. Über die 600 Zyklen wird auch hier die maximale Oxidationsstromstärke kontinuierlich auf die Hälfte reduziert und ist nach dem Test im Potentialbereich von 1.1 bis 1.5 V fast konstant. Während der ersten Zyklen kann ab 1.4 V ein weiterer Oxidationsprozess vermutet werden, der aber nach wenigen Zyklen verschwindet. Die Peakseparation erhöht sich mit zunehmender Messdauer von 100 mV über 200 mV auf 300 mV nach 300 Zyklen. Die zu beobachtende Verbreiterung der Redoxpeaks verhindert jedoch die weitere Bestimmung von ΔE nach 300 Zyklen. Für CNT-PP kann eine vollständige Deaktivierung bereits nach 300 Zyklen beobachtet werden. Die Oxidations- und Reduktionsströme sinken aufgrund der Verschiebung und Verbreiterung der Peaks bei 1.0 V auf fast 0 mA. Weiter erfolgt die Halbierung der Ströme bereits nach 50 Zyklen und der

höchste Stromstärkewert kann dann am Endpotential abgelesen werden. Der zweite Oxidationspeak kann zu Beginn bei 1.4 V ermittelt werden, gefolgt von einem weiteren Anstieg des Oxidationsstroms. Diese Ströme sinken ebenso schnell mit fortschreitender Testdauer wie der Hauptpeak und fallen nach 50 Zyklen in einem breiten Peak von 1.2 bis 1.5 V bei Stromstärken unter 1 mA zusammen. Daher ist die Peakseparation nur für die ersten 50 Zyklen bestimmbar und verdoppelt sich während dieser Zeit von 100 auf 200 mV.

Die Daten belegen, dass die Probe CNT-800 während des Stabilitätstests bei einem Endpotential von 1.5 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} in gleicher Weise deaktiviert wird, wie die Probe CNT-PP bei einem Endpotential von 1.4 V. Hingegen wird CNT-PP im Fall des höheren, oxidierenden Potentials viermal schneller deaktiviert als zuvor. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass je positiver das Potential gewählt wird, desto schneller erfolgt die Deaktivierung. Weiter wird die bessere Stabilität der Probe CNT-800 deutlich und zeigt, dass die Stabilität vom Material und der Funktionalisierung abhängt. Dies ist vergleichbar mit den TGA-Ergebnissen, die im Fall der oxidativen Atmosphäre die zeitigere Degradation der oxidierten CNTs, vor allem der eingeführten, funktionellen Gruppen, zeigen. In einem Batteriesetup ist die Abschaltspannung für den Ladevorgang von zentraler Bedeutung, da ein unkontrolliertes Überschreiten dieser zu einer Deaktivierung der positiven Elektrode bis hin zu Degradation oder Sauerstoffentwicklung führt.^[282] Aus diesem Grund könnte mit CNT-800 als Elektrodenmaterial eine höhere Abschaltspannung eingestellt werden als bei CNT-PP und damit eine größere Kapazität bei gleichem Ladestrom erzielt werden.^[24]

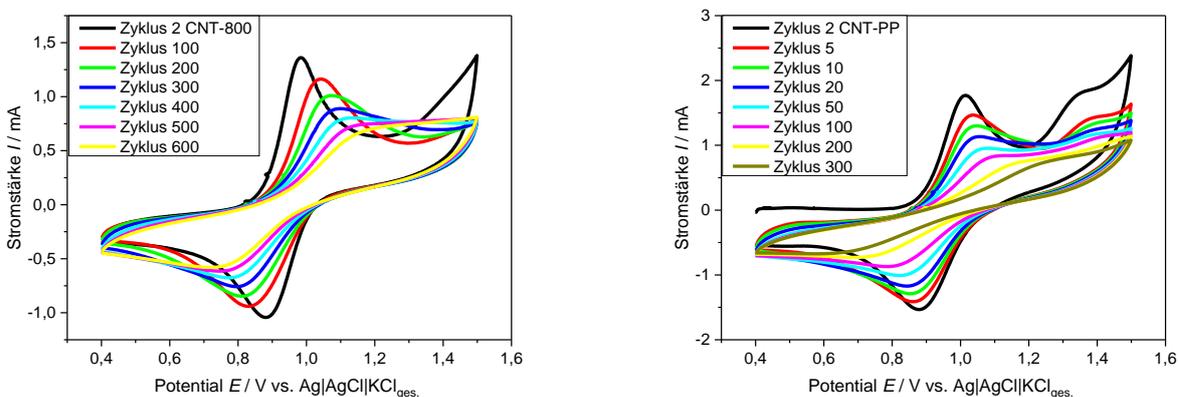


Abb. 57: ZV-Verläufe über 600 Zyklen von CNT-800 (links) und CNT-PP (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen 0.4 bis 1.5 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

CNT-800 und CNT-PP weisen bei den ZV-Stabilitätstests ein unterschiedliches Verhalten gegenüber Endpotentialen $> 1.3 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ auf. Die oxidierte Probe zeigt eine stärkere Degradation des Katalysatorfilms als die Probe CNT-800. Dies bestätigen die TGA-Ergebnisse, wonach CNT-PP eine geringere Stabilität in Sauerstoffatmosphäre bei Temperaturen bis $500 \text{ }^\circ\text{C}$ als CNT-800 aufweist. Diese Unterschiede in den Degradationskurven in

Sauerstoffatmosphäre (Abb. 31) sowie die Strukturunterschiede, die aus TEM-Aufnahmen (Abb. 24) und Raman-Mappings (Abb. 27) ermittelt wurden, dienten als Auswahlkriterien für die zwei Proben, die den Stabilitätstests unterzogen wurden. Die strukturellen Veränderungen nach der nasschemischen Oxidation scheinen demnach die CNTs gegenüber oxidierenden Bedingungen sowohl bei der TGA als auch im ZV zu destabilisieren. Ein zusätzliches Alleinstellungsmerkmal von CNT-PP sind die inkorporierten Manganoxid-Partikel, die elektrochemisch oxidiert und reduziert werden können.^[1] Diese können ebenfalls die Degradation der Katalysatorfilme beschleunigen. Daher sind für zukünftige Arbeiten weitere Stabilitätstests mit Endpotentialen $> 1.3 \text{ V vs. Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ von allen Proben notwendig, um die genaue Ursache der geringeren Stabilität gegenüber oxidierenden Bedingungen zu ermitteln. Aus den durchgeführten ZV-Messungen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung kann geschlussfolgert werden, dass die strukturellen Eigenschaften sowie die chemische Zusammensetzung der Oberfläche der CNTs nicht die elektrokatalytische Aktivität beeinflussen, jedoch die Stabilität. Hier wird noch einmal deutlich, wie entscheidend die experimentellen Bedingungen für die Beurteilung des Elektrodenmaterials als Katalysator sind, da nicht nur die Aktivität, sondern auch die Stabilität von Bedeutung ist.

Neben der Stabilität gegenüber oxidativen Potentialen ist auch die Langzeitstabilität des Elektrodenmaterials im unkritischen Potentialbereich, was den Arbeitsbereich einer Elektrode in einer VRFB charakterisiert, von Bedeutung. Aufgrund der höheren Vorschubgeschwindigkeit von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ kann sowohl ein schnelles Lastwechselverhalten als auch das Verhalten über viele Lade-Entlade-Zyklen simuliert werden. Für diese Stabilitätsuntersuchungen wurden CNT-800, CNT-PP, CNT-800-M und CNT-PP-M ausgewählt, da die strukturellen Unterschiede wie I_D/I_G aus Raman-spektroskopischen Untersuchungen, Masseverluste während der TGA oder Heteroatomanteil auf der Oberfläche, zwischen den Proben am größten sind. Abb. 58 zeigt zunächst den ZV-Verlauf nach 12000 Zyklen für CNT-800 links und CNT-PP rechts. In beiden Graphen sind der zweite, der 6000ste und der 12000ste Zyklus dargestellt. Für CNT-800 sind keine Unterschiede zwischen den drei Zyklen zu erkennen. Der maximale Oxidationsstrom bleibt ebenso mit 2 mA wie ΔE mit 100 mV unverändert. Dieser sehr hohe Oxidationsstrom verdeutlicht für die Probe CNT-800 wiederholt die Schwankungen der Messergebnisse verschiedener Katalysatorfilme. Die ZVs von CNT-PP aus Abb. 58 rechts zeigen im Vergleich zu den Messungen aus Abb. 51 geringere kapazitive Ströme. Im Verlauf des Langzeittests steigt der maximale Oxidationsstrom um 0.3 mA an und ΔE verringert sich um 30 mV. Diese Daten belegen zunächst, dass die experimentellen Bedingungen über die gesamte Messprozedur unbeeinflusst waren und die Umsetzung der Vanadium-Spezies über einen Zeitraum von 72 h ohne störende Einflüsse erfolgt. Die geringen Stromstärkewerte von CNT-PP können auf die beobachteten Abweichungen der

Messdaten zurückzuführen sein und belegen ein weiteres Mal die Notwendigkeit der statistischen Datenerhebung. Beide CNT-Proben weisen über den Testzeitraum keine Deaktivierung auf. Vielmehr wird die Probe CNT-PP aktiver, was anhand der Zunahme des maximalen Oxidationsstroms und der Reduzierung der Peakseparation deutlich wird. Im Gegensatz zur Potentialabhängigkeit können mit diesen CNTs als Elektrodenmaterial auf der positiven Halbzellenseite bei richtig gewählter Abschaltspannung über eine mehrstündige Betriebsdauer leichte katalytische Aktivitäts- und Leistungssteigerungen erzielt werden. Eine gleichbleibende Stabilität gegenüber schnell wechselnden Lade-Entlade-Phasen kann hingegen für beide Proben nachgewiesen werden und bestätigt die geringere Beanspruchung der Elektroden im Vergleich zu beispielsweise Li-Ionen-Akkumulatoren, die die Energie in den Elektroden speichern.

Entgegen den Stabilitätstests unter oxidativen Bedingungen führen die funktionellen Gruppen sowie die erhöhte Anzahl von Defekten bei Probe CNT-PP nicht zu einer Instabilität im Arbeitsbereich einer VRFB, der durch ein Endpotential von 1.2 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} gekennzeichnet ist. Vielmehr scheinen die sauerstoffhaltigen Gruppen auf der Oberfläche der CNTs in Kombination mit einer höheren Defektdichte die effektive Katalysatoraktivität und die Reversibilität mit fortschreitender Zyklanzahl und damit der Betriebsdauer zu verbessern. Bei Ladevorgängen einer VRFB mit CNT-PP als Elektrodenmaterial darf somit das Elektrodenpotential auf der Katodenseite bei gleicher Elektrolyt-Lösung nicht 1.2 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} überschreiten, da sonst die Möglichkeit der Elektrodendeaktivierung besteht.

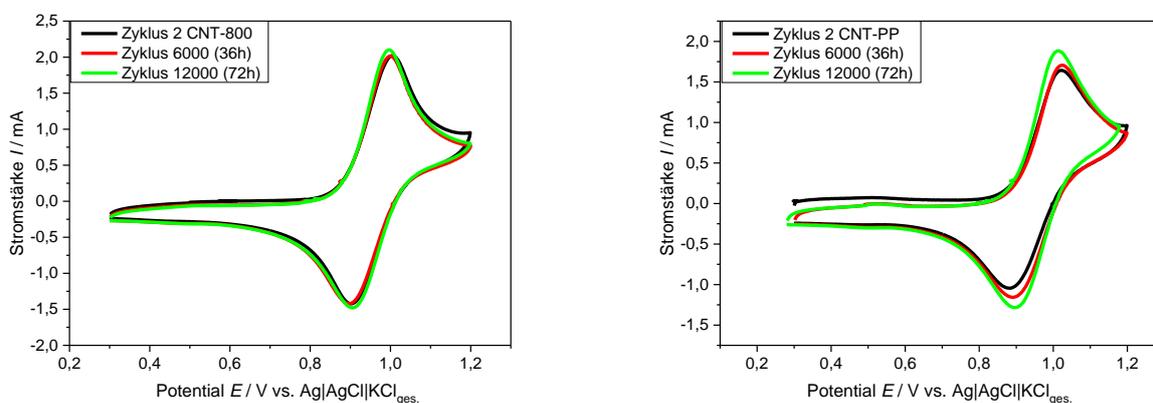


Abb. 58: ZV-Verläufe über 12000 Zyklen von CNT-800 (links) und CNT-PP (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen 0.3 bis 1.2 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Hier wird deutlich, dass Ergebnisse aus den ZV-Experimenten durchaus Hinweise und Trends für Messparameter sowie Abbruchkriterien von VRFB-Testständen liefern können, auch wenn die Elektrolytkonzentration und Elektrodenpräparation von beiden elektrochemischen Messverfahren unterschiedlich sind. Aus diesen Gründen ist jedoch die Angabe von vergleichenden Aussagen über elektrokatalytische Aktivität eines Elektrodenmaterials

schwierig und kritisch zu betrachten. Zur Überprüfung, welchen Einfluss die strukturellen Unterschiede der mit Melamin temperaturbehandelten Proben auf die Langzeitstabilität im Arbeitsbereich einer VRFB haben, wurden ebenfalls zwei Proben dem Langzeittest über 72 h unterzogen. Hierfür wurden CNT-800-M und CNT-PP-M ausgewählt, damit ein direkter Vergleich mit CNT-800 und CNT-PP gezogen werden kann. Die ZV-Verläufe der mit Melamin temperaturbehandelten Proben sind in Abb. 59 dargestellt, wobei die Zyklen zwei, 6000 und 12000 für CNT-800-M links und für CNT-PP-M rechts gezeigt sind. Die Verläufe beider Proben sind über die 72 h vergleichbar, mit Ausnahme der maximalen Oxidationsströme bzw. der kapazitiven Ströme, die für CNT-PP-M größer sind. Die Oxidations- und Reduktionspeaks sind bei 1.0 V und 0.9 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ erkennbar, wobei ΔE für beide Proben ca. 75 mV beträgt und über die 72 h konstant ist. Demnach findet weder eine Deaktivierung statt noch sind andere Oxidation- bzw. Reduktionsprozesse zu beobachten, die auf Nebenreaktionen schließen lassen. Beide temperaturbehandelten Proben sind in dem Potentialbereich zwischen 0.3 und 1.2 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ ebenso stabil wie die zuvor diskutierten Proben CNT-800 und CNT-PP. Die Verschiebung sowohl des Oxidations- als auch des Reduktionspeaks über die 12000 Zyklen um +10 mV ist auf die Veränderung des Potentials der RE während der 72 h zurückzuführen.

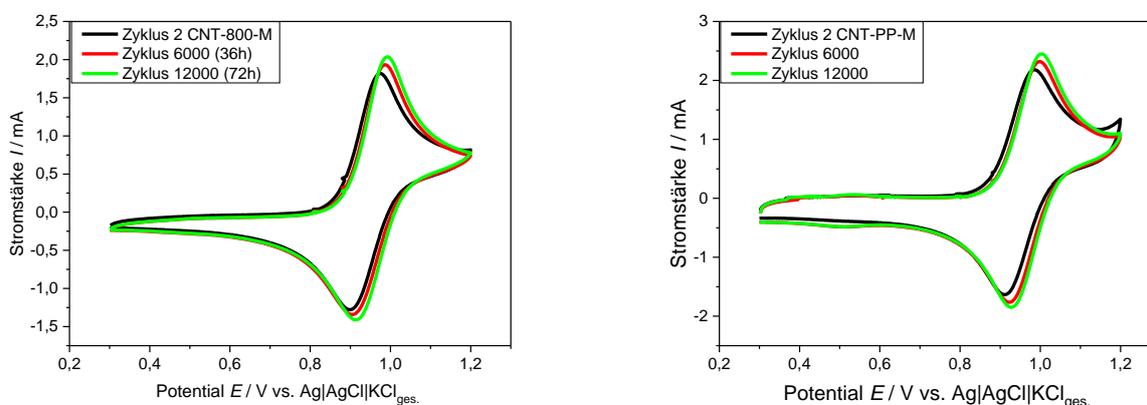


Abb. 59: ZV-Verläufe über 12000 Zyklen von CNT-800-M (links) und CNT-PP-M (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung mit $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen 0.3 bis 1.2 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse können alle untersuchten CNT-Proben trotz der verschiedenen strukturellen Unterschiede als elektrochemisch aktive und stabile Elektrodenmaterialien für die Halbzellenreaktionen auf der positiven Halbzellenseite der VRFB eingestuft werden. Das Abschalt- bzw. Umkehrpotential beträgt hierbei 1.2 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$

5.2.3 Elektrochemische Halbzellencharakterisierung in 0.01 M Vanadium(IV)-Elektrolytlösung

In 0.01 M Vanadium(IV)-Elektrolytlösung war es möglich, eine LSV-SECM-Prozedur zu entwickeln^[61,62], mit deren Hilfe die Umsetzung der Vanadium(IV)-Spezies an CNT-800 und den oxidierten Proben in Form der normalisierten Stromstärkewerte $|I/I_0|$ in Abhängigkeit vom angelegten Potential E aufgenommen werden konnten. Die resultierenden Graphen sind in Abb. 60 links gezeigt. Die experimentellen Bedingungen reduzieren die kapazitiven Ströme und ermöglichen somit die Bestimmung eines onset-Potentials, wie es in Abb. 50 gezeigt ist.^[61] Außerdem kann ein Umsetzungsparameter ermittelt werden, der ähnlich einem Tafelanstieg die Potentialverschiebungen bei einer Stromstärkerhöhung angibt.

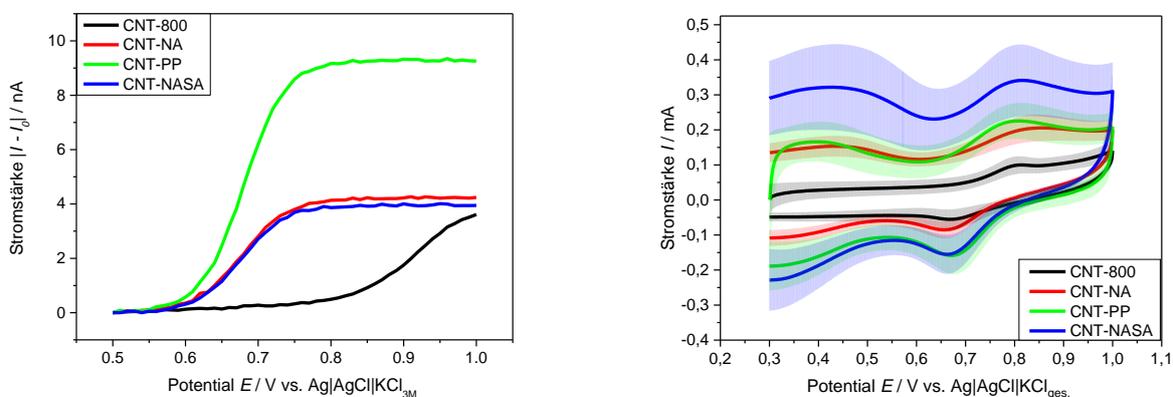


Abb. 60: Normalisierte Stromstärke $|I/I_0|$ der UME bei 1.4 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} in Abhängigkeit vom Potential E (0.5 bis 1.0 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M}) der mit CNTs besetzten Elektrode in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung (links) sowie Mittelwert-ZVs mit Standardabweichung von CNT-800 und den oxidierten Proben aufgenommen in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung mit $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen 0.3 bis 1.0 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Den dargestellten Graphen ist zu entnehmen, dass der Oxidationsstrom der oxidierten Proben ab ca. 0.6 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M} ansteigt, wohingegen CNT-800 beginnt ab ca. 0.80 V Vanadium(IV) zu Vanadium(V) umzusetzen. Die Grenzstromstärke wird bei allen oxidierten Proben bei 0.75 V erreicht und ist für CNT-PP mit 9 mA mehr als doppelt so groß wie für CNT-NA und CNT-NASA. CNT-800 erreicht bis 1.0 V die Grenzstromstärke nicht. Das heißt, dass der Oxidationsprozess bei CNT-800 erst bei höheren Potentialen startet und anschließend auch langsamer bzw. gehemmter als bei den oxidierten Proben abläuft. Der Grenzstrom ist abhängig von der Entfernung der UME zum CNT-Film und daher nicht konstant bzw. auswertbar. Die aufgetragenen normalisierten Stromstärkewerte zeigen demzufolge, dass die Oxidation der CNTs und die resultierenden sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen einen positiven Einfluss auf die Umsetzung der Vanadium-Spezies ausüben. Dieser Zusammenhang wird in der Literatur von vielen Arbeitsgruppen beschrieben^[65,66,211,265,277,283],

verhält sich aber im konkreten Fall der CNTs gegensätzlich zu den ZV-Ergebnissen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung.

Um einen realistischen Vergleich mit ZV-Ergebnissen zu ermöglichen, wurden auch in der verdünnten Elektrolytlösung ZV-Untersuchungen an CNT-800 und den oxidierten Proben durchgeführt. Die Mittelwert-ZVs sowie die Standardabweichungen sind in Abb. 60 rechts dargestellt. Hier zeigt sich zunächst, dass die Oxidations- und Reduktionspeaks weniger stark als in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung ausgeprägt sind. Die Oxidationsströme sind um mindestens zwei Drittel gesunken und für die oxidierten Proben auf einem Niveau wie die kapazitiven Ströme im Potentialbereich von 0.3 bis 0.6 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges}. Gleichzeitig sind die Unterschiede zwischen den Proben stärker ausgeprägt als in Abb. 51. Der Unterschied zwischen CNT-NASA und CNT-800 mit mehr als dreimal so hohen kapazitiven und faradayschen Strömen bei der oxidierten Probe ist deutlich zu erkennen. Außerdem weisen die ZVs aller Proben in absoluten Zahlen mit ± 0.05 bis ± 0.10 mA geringere Abweichungen von den Messergebnissen als in der konzentrierteren Lösung auf. Jedoch muss hier beachtet werden, dass auch die Stromstärken geringer sind und die relativen Abweichungen mit 15 bis 30 % sogar über den relativen Abweichungen (10 bis 15 %) der Messergebnisse in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung liegen. Die Peakseparationen sind im Mittelwert um rund 50 mV größer als bei den vergleichbaren Messungen in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung aus Abb. 51. Damit ist der Unterschied von ΔE zwischen den Messungen einer Probe in verschiedenen Lösungen größer als zwischen den Messungen von zwei strukturell unterschiedlichen Proben in einer Elektrolytlösung.

Die erhaltenen Daten belegen, dass die oxidierten Proben in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung gegenüber dem Ausgangsmaterial einerseits ein signifikant geringeres onset-Potential zeigen und andererseits in den ZVs signifikant größere Oxidationsströme aufweisen. Geringere onset-Potentiale, resultierend aus der Funktionalisierung, deuten dabei auf geringere Überpotentiale der Vanadium(IV)-Umsetzung hin. Die höheren maximalen Oxidationsströme der oxidierten Proben stehen für eine verbesserte elektrokatalytische Aktivität. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass sowohl die Vanadyl-Ionen Konzentration als auch die Protonenkonzentration geringer sind und eine hohe Konzentration beider Ionen sich positiv auf die Reversibilität und die elektrokatalytische Aktivität auswirkt.^[271,284]

Die oxidative Funktionalisierung kann über die resultierenden sauerstoffhaltigen Gruppen korreliert werden. Daher sind die ermittelten onset-Potentiale zusammen mit ΔE gegen den Sauerstoffgehalt aufgetragen und in Abb. 61 links dargestellt, ebenso wie die Umsetzungsparameter und die maximalen Oxidationsströme gegen den Sauerstoffgehalt in Abb. 61 rechts gezeigt sind. Das onset-Potential verringert sich sprunghaft nach Einführung einer definierten Menge an Sauerstoff auf der Oberfläche der CNTs, bleibt aber anschließend bei

weiterer Einbringung von Sauerstoff über 4.0 at% bei 0.6 V vs. Ag|AgCl|KCl_{3M} annähernd konstant. Mit Ausnahme der Probe CNT-NA, dessen mittlere Peakseparation 197 ± 27 mV beträgt, ist ΔE mit rund 160 mV unbeeinflusst vom Sauerstoffgehalt. Der maximale Oxidationsstrom und der Umsetzungsparameter werden wiederum durch den Sauerstoff an der Oberfläche der CNTs beeinflusst. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt steigt der Oxidationsstrom linear von 0.11 auf 0.34 mA an. Der Umsetzungsparameter verhält sich ähnlich dem onset-Potential. Nach der Einführung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen halbiert sich der Parameterwert von 187 auf $94 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Im weiteren Verlauf der Sauerstoffzunahme auf der CNT-Oberfläche schwankt der Wert zwischen 78 und $96 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Die vergleichbaren Werte des onset-Potentials und des Umsetzungsparameters ab 5.0 at% Sauerstoff deuten an, dass mit Einführung einer definierten Menge an Sauerstoff an der Oberfläche der CNTs eine Limitierung unmittelbar aufgehoben wird. Für den Tafel-Anstieg aus Polarisationskurven, aufgenommen mit einer unbehandelten Graphit-Elektrode, ermittelten Gattrell *et al.* einen Wert von $138 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$.^[270] Obwohl die Bestimmung des Umsetzungsparameters nicht identisch zur Ermittlung des Tafel-Anstiegs ist und der Anstieg zusätzlich potential- sowie strukturabhängig ist^[285], liegen die Zahlenwerte dennoch in der gleichen Größenordnung. Dies belegt die qualitative wie auch die quantitative Verwertbarkeit des Umsetzungsparameters.

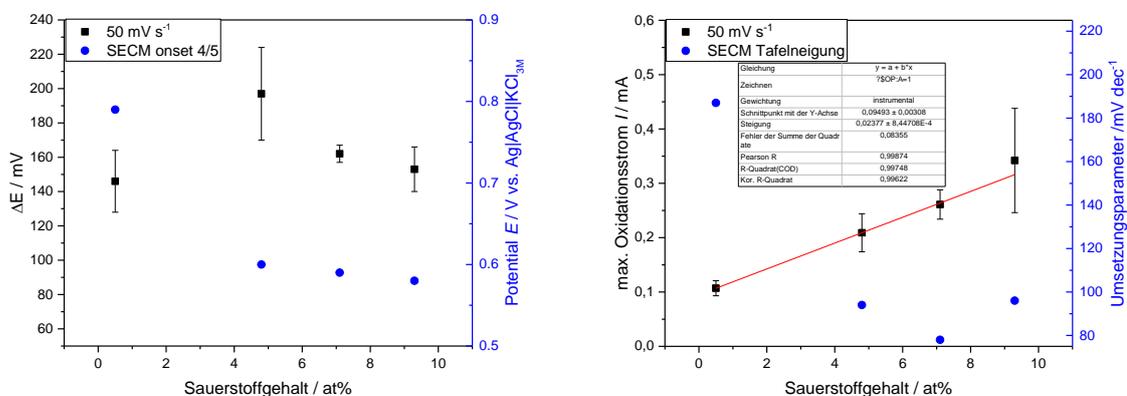


Abb. 61: Korrelationsdiagramme mit der Abhängigkeit der Peakseparation ΔE und des onset-Potentials vom Sauerstoffgehalt (links) sowie der Abhängigkeit des maximalen Oxidationsstroms und des Umsetzungsparameters vom Sauerstoffgehalt (rechts) mit linearem Fit für den Oxidationsstrom.

Bei Stabilitätstests von CNT-Suspensionen in Wasser konnte ebenfalls gezeigt werden, dass ein Sauerstoffgehalt von 3 bis 5 at% ausreichend ist, um die Benetzbarkeit der Elektrodenfläche zu verbessern, wobei eine weitere Erhöhung des Sauerstoffanteils zu keinem signifikanten Unterschied führt.^[223,286] Somit wird neben der Stabilität in Wasser auch der Transport der reaktiven Vanadium-Spezies zur elektrochemisch aktiven Oberfläche überhaupt ermöglicht. Gleichzeitig kann der hydrophile Charakter der Oberfläche auch den Abtransport der

Produkte in die Lösung beschleunigen. Die Benetzung in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung ist auch aufgrund der geringeren Säurekonzentration schlechter als in der konzentrierteren Lösung, bei der keine Probleme mit Lufteinschlüssen oder Luftblasen zu beobachten war. Diese Luftblasen entstehen, wenn die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Elektrolyt schwächer als zwischen Elektrode und Luft sind, sodass der Elektrolyt die Luft nicht verdrängen kann. Daher kann vermutet werden, dass die Art des Kohlenstoffmaterials und die Konzentration der Elektrolytlösung aufeinander abgestimmt werden müssen, um eine relevante Menge an Vanadium(IV) umsetzen zu können. So konnte in eigenen Vorarbeiten gezeigt werden, dass graphitische, sauerstoffhaltige Kohlenstoffmaterialien in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung zuerst oxidiert werden müssen, damit überhaupt eine Umsetzung von Vanadyl-Ionen stattfindet.^[63] Zusätzlich zeigen die unabhängigen und großen ΔE -Werte, dass durch den Wechsel auf einen verdünnten Elektrolyten die Überpotentiale steigen. Dies weist auf eine Massentransportlimitierung hin^[287], wie sie bereits in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.2 diskutiert wurde. Die lineare Zunahme des maximalen Oxidationsstroms in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt kann durch die stete Zunahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche erklärt werden. Diese wird durch neue Defekte oder sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen beeinflusst und ist nicht mit der spezifischen Oberfläche gleichzusetzen. Hieraus ergibt sich, dass die klassische Kinetik-Betrachtung mittels ΔE als Maß für die Reversibilität mit anderen kinetischen Parametern aus SECM^[61,62] oder EIS^[185,275,288] sowie der Auswertung von Stromstärkewerten erweitert werden muss. Eine ebenso wichtige Ergänzung wäre die Vereinheitlichung bzw. vollständige Veröffentlichung der experimentellen Bedingungen, um Vergleiche verschiedener Kohlenstoffmaterialien zu ermöglichen.^[282]

5.2.4 Elektrochemische Halbzellencharakterisierung in 0.1 M Vanadium(III)-Elektrolytlösung

Die negative Halbzellenseite einer VRFB ist ebenso entscheidend wie die positive Seite^[58,79,212,275], wobei es Untersuchungen gibt, die die stärkere Limitierung des Vanadium(III)/(II)-Redoxsystems zeigen.^[79,271,289] Für eine umfassende Charakterisierung der CNT-Proben als Elektrodenmaterial war es daher notwendig ZV-Untersuchungen in Vanadium(III)-Elektrolytlösung durchzuführen. Analog zu den Untersuchungen in Vanadium(IV)-Elektrolytlösung wurde auch hier jede Probe mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ mindestens zwölfmal sowie mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dreimal charakterisiert. Die Mittelwert-ZVs und die zugehörigen Standardabweichungen von CNT-800 sowie den oxidierten Proben sind für die größere Vorschubgeschwindigkeit in Abb. 62 links und für die geringere Vorschubgeschwindigkeit in Abb. 62 rechts dargestellt. Zunächst ist der linken Darstellung zu entnehmen, dass definierte

Oxidations- und Reduktionspeaks bei rund -0.45 V und -0.52 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ zu beobachten sind und somit alle Proben in der Lage sind, die Vanadium-Spezies umzusetzen. Die maximalen Reduktionsströme variieren zwischen -0.5 mA für CNT-800 und rund -1.8 mA für CNT-NASA, bei Messwertschwankungen von ca. $\pm 0.25\text{ mA}$. Zudem zeigen alle oxidierten Proben um mindestens 1 mA größere Stromstärkewerte am Reduktionspeak als das Ausgangsmaterial. Die Peakseparationen scheinen durch die oxidative Funktionalisierung nur geringfügig beeinflusst zu werden, wobei ΔE -Werte $< 100\text{ mV}$ für alle Proben aus der Abbildung ermittelt werden können. Abb. 62 rechts zeigt, dass die CNT-800 Probe im ZV keinen definierten Oxidations- und Reduktionspeak ausbildet und daher die Bestimmung von ΔE mit ca. 85 mV nur näherungsweise möglich ist. Zudem sind die Reduktionsströme $< 0.1\text{ mA}$. Hier kann von keiner relevanten Umsetzung der Vanadium-Spezies ausgegangen werden. Die oxidierten Proben zeigen zum einen im Vergleich zum Oxidationspeak einen viermal so großen Reduktionspeak mit Stromstärkewerten von rund -0.8 mA und zum anderen im Vergleich zu CNT-800 mehr als achtmal so große Reduktionsströme. Die Messschwankungen sind hierbei mit maximal $\pm 0.05\text{ mA}$ gering. Außerdem variieren die ΔE -Werte bei geringerer Vorschubgeschwindigkeit weder im Vergleich der Proben untereinander noch im Vergleich zu den Messungen mit $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ signifikant.

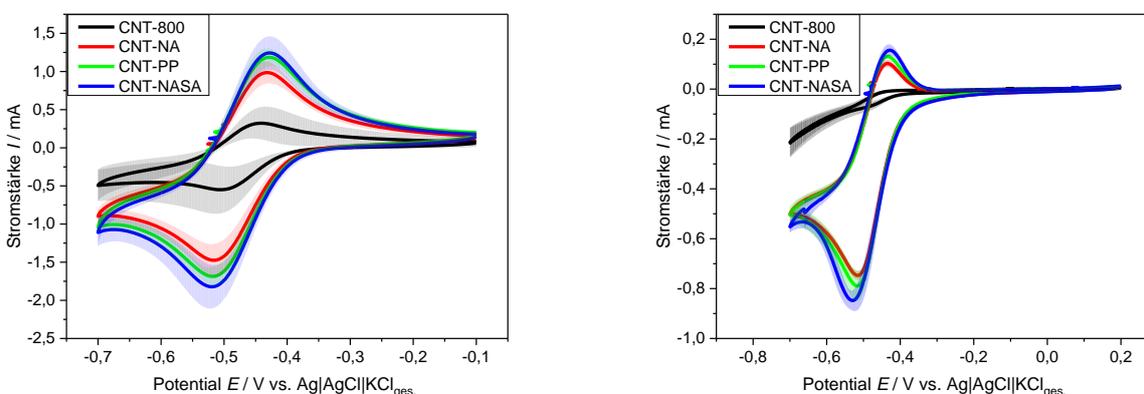


Abb. 62: Mittelwert-ZVs und Standardabweichungen von CNT-800 und den oxidierten Proben aufgenommen in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung mit $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen -0.7 bis -0.1 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ (links) und mit $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen -0.7 bis 0.2 V vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{ges.}}$ (rechts).

Für eine genauere Analyse der Abhängigkeit des ZV-Verlaufs und damit der elektrokatalytischen Aktivität von der oxidativen Funktionalisierung sind ΔE und der maximale Reduktionsstrom für beide Vorschubgeschwindigkeiten gegen den Sauerstoffgehalt in Abb. 63 aufgetragen. Auf der linken Seite ist zu erkennen, dass ΔE für alle Proben im Mittel 89 mV beträgt und nur der Wert von CNT-800 bei der Messung mit $50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ herausfällt. Hierbei ist aber auch zu sehen, dass dieser Wert mit $\pm 24\text{ mV}$ die größten Abweichungen der

Messergebnisse aufweist. Für den ΔE -Wert des Ausgangsmaterials bei $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ist zudem zu beachten, dass dieser nur näherungsweise zu bestimmen ist, da die Peakausbildung nur unzureichend ist. Mit Zunahme des Sauerstoffgehalts an der Oberfläche der CNTs kann nur ein Trend zu größeren ΔE vermutet werden, welcher in weiterführenden Arbeiten näher untersucht werden sollte. Die Auftragung der maximalen Reduktionströme gegen den Sauerstoffgehalt (Abb. 63 rechts) zeigt hingegen einen klaren Sprung, nachdem das Ausgangsmaterial oxidiert wurde. Bei $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ steigt der Stromstärkewert von 0.57 mA zunächst auf 1.48 mA und dann weiter auf 1.71 sowie 1.83 mA an. Das bedeutet einen Anstieg um mehr als das Dreifache. Die Standardabweichungen liegen im Mittel bei $\pm 0.22 \text{ mA}$, wohingegen die Abweichungen bei $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ zwischen ± 0.01 und $\pm 0.05 \text{ mA}$ betragen. Analog zur größeren Vorschubgeschwindigkeit steigt der maximale Reduktionsstrom mit größerem Sauerstoffgehalt auch bei den Messungen mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ an, jedoch in diesem Fall von 0.08 mA auf 0.81 mA . Dies bedeutet einen größeren Stromstärkewert im ZV für die oxidierten Proben bei $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ als in den ZVs von CNT-800, die mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen wurden. Dieser Sprung und der anschließende nur geringe Anstieg der Stromstärkewerte sind ähnlich den SECM-Ergebnissen und sprechen ebenfalls für die bessere Benetzung der CNT-Oberfläche und die damit verbundene Vergrößerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche.^[290] Der leichte Anstieg von ΔE könnte aufgrund des erhöhten Umsatzes der Vanadium-Spezies auf die Zunahme der Massetransportlimitierung hindeuten. Das bedeutet, dass bei der alleinigen Betrachtung von ΔE aus ZVs und den damit einhergehenden Überpotentialen einerseits nur qualitative Aussagen und Vergleiche der Elektrodenmaterialien getätigt werden können^[185,268] sowie andererseits die effektive Stromdichte und damit die Leistungsdichte bezogen auf die Masse nicht berücksichtigt wird.

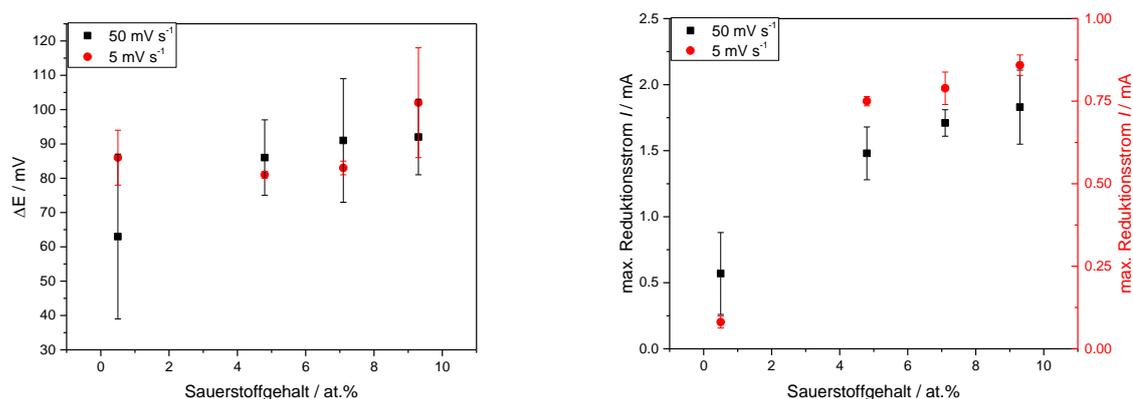


Abb. 63: Korrelationsdiagramme mit der Abhängigkeit der Peakseparation ΔE vom Sauerstoffgehalt (links) und der Abhängigkeit des maximalen Reduktionsstroms vom Sauerstoffgehalt (rechts) sowohl für $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ als auch $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und mit Standardabweichungen.

Aus den beschriebenen Ergebnissen lässt sich jedoch ableiten, dass mindestens relative Vergleiche der Leistungsdichte, welche ein Kernparameter zur Charakterisierung eines Batteriesetups ist^[23,25,28,45,53], getätigt werden können. Daher kann geschlussfolgert werden, dass der Austausch des Elektrodenmaterials auf der negativen Halbzellenseite eines VRFB-Setups von CNT-800 zu einer oxidierten CNT-Proben zu einer Leistungssteigerung führen wird. Dies gilt für Untersuchungen in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung und kann nicht einfach auf höher konzentrierte Lösungen übertragen werden, wie die Ergebnisse aus den Kapiteln 5.2.2 und 5.2.3 zeigen. Im Vergleich zur Vanadium(IV)-Elektrolytlösung wurde die ZV-Charakterisierung nur bei einer Konzentration von Vanadium(III) durchgeführt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung in 0.01 M Vanadium(IV)-Lösung sind ähnlichen den Ergebnissen der ZV-Experimente in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung und zeigen vermutlich eine Limitierung der elektrokatalytischen Aktivität durch fehlende Benetzung. Im Fall der 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung kann dieser Benetzungseffekt nicht nachgewiesen werden, weshalb höher konzentrierte Vanadium(III)-Lösungen ebenfalls positiv auf die Benetzung der Elektrodenoberfläche wirken können. Hierbei wird aber auch deutlich, dass identische Elektrodenmaterialien beide Halbzellenreaktionen einer VRFB nicht in der gleichen Weise beeinflussen. Durch die unterschiedlichen Anforderungen an das Elektrodenmaterial kann davon ausgegangen werden, dass für die Anode und die Kathode in einer VRFB differenzierte Elektroden entwickelt werden müssen und somit eine asymmetrische Elektrodenanordnung genutzt werden sollte.^[49]

In den letzten Jahren wurden stickstoffhaltige funktionelle Gruppen und deren Auswirkung auf die elektrokatalytischen Eigenschaften von Kohlenstoffmaterialien gegenüber den Redoxprozessen auf der negativen Halbzellenseite der VRFB intensiver untersucht. Hierbei zeigen veröffentlichte Arbeiten, dass der Stickstoffeintrag neben einer verbesserten Umsetzung auf der positiven Halbzellenseite auch zu einer elektrokatalytischen Aktivitätssteigerung auf der negativen Seite führt.^[276,277,280] Die Auswahl der funktionalisierten und in Vanadium(III)-Lösung untersuchten Elektrodenmaterialien reicht von Vliesstoffen^[291] hin zu Pulvermaterialien.^[292] Die in dieser Arbeit durchgeführten ZV-Untersuchungen sollen an diese Arbeiten anknüpfen und den Einfluss sowohl der Stickstofffunktionalisierung als auch der zuvor durchgeführten Oxidation aufzeigen. Zudem werden die maximalen Reduktionsströme analysiert, was auch auf der Anode eine zusätzliche Charakterisierungsmöglichkeit bietet und Aussagen zu einer effektiven Katalysatoraktivität ermöglicht.

Während der ersten ZV-Messungen kam es zu starker Gasentwicklung an der WE, weshalb das reduktive Endpotential für $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von -0.70 auf -0.60 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ und für $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ von -0.70 auf -0.55 V vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{ges.}}$ gesetzt wurde. Die resultierenden Mittelwert-ZVs und dazugehörigen Standardabweichungen sind in Abb. 64 links für die hohe und in

Abb. 64 rechts für die niedrige Vorschubgeschwindigkeit dargestellt. Im Gegensatz zu den bisherigen ZV-Daten ist hier zu erkennen, dass alle Oxidations- und Reduktionspeaks wesentlich breiter sind und nicht mehr der idealen, theoretischen Form entsprechen.^[179,180] Die linken ZVs weisen einerseits untereinander und andererseits im Vergleich zu denen der oxidierten Proben aus Abb. 62 unterschiedliche Verläufe auf. Die maximalen Reduktionsströme für CNT-800-M und CNT-NA-M betragen rund -2 mA mit geringen Abweichungen und sind damit identisch mit dem Wert von CNT-NASA, dessen korrespondierende temperaturbehandelte Probe mit -4 mA den doppelten Strombetrag und Messschwankungen von ± 1.0 mA aufweist. Für die Probe CNT-PP-M ergeben sich die gleichen Stromstärkewerte wie für CNT-NASA-M, jedoch ist hier eindeutig eine Überlagerung mit der H₂-Entwicklung zu beobachten.^[279,293,294] Im weiteren ZV-Verlauf ist der Oxidationspeak, resultierend aus der H₂-Entwicklung, auf dem Stromstärkeniveau von CNT-NA-M. Aufgrund der Peakform und der Konkurrenzreaktion ist die Bestimmung der Peakseparation ΔE in diesem Fall nur näherungsweise möglich und beträgt für alle Proben ca. 100 mV mit maximal 10 mV Unterschied zwischen den Proben. Die Darstellung der bei geringerer Vorschubgeschwindigkeit aufgenommenen ZV-Messungen zeigt ebenfalls breitgezogene Redoxpeaks bei CNT-NA-M und CNT-NASA-M über einen Potentialbereich von -0.37 bis -0.5 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}. Hingegen sind bei CNT-PP-M keine Peaks zu erkennen. Vielmehr findet eine ungehemmte Reduktion statt, die auf die H₂-Entwicklung zurückzuführen ist. Gleiches Verhalten kann bei CNT-800-M beobachtet werden, hier sind aber die Reduktionsströme kleiner und die Gasentwicklung geringer. In beiden Fällen ist keine Rückoxidation zu erkennen. Daher ist eine Bestimmung sowohl vom maximalen Reduktionsstrom als auch von ΔE nicht möglich. Auch bei den mit HNO₃ voroxidierten Proben sind die ZV-Parameter nur mit großem Fehler zu ermitteln.

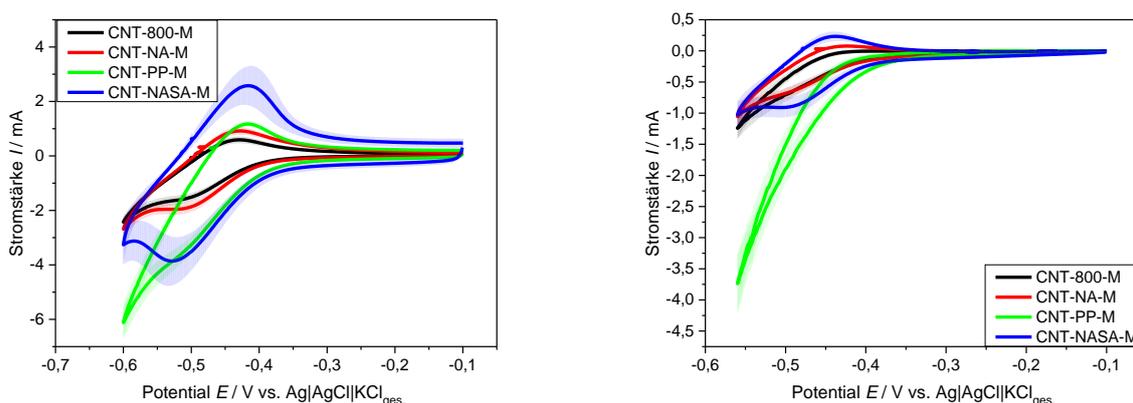


Abb. 64: Mittelwert-ZVs und Standardabweichungen von CNT-800-M, CNT-NA-M, CNT-PP-M und CNT-NASA-M aufgenommen in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung mit $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen -0.6 bis -0.1 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} (links) und mit $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen -0.55 bis -0.10 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} (rechts).

Die erhaltenen Daten aus den ZV-Verläufen in Abb. 64 zeigen, dass die Umsetzung der Vanadium(III)-Spezies an stickstoffbehandelten CNTs besser als an oxidierten Proben abläuft. Dies kann durch die doppelt so hohen Stromstärkewerte belegt werden. Jedoch sind die ΔE -Werte rund 10 bis 15 mV größer als bei den CNTs mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen. Außerdem wird deutlich, dass die Oxidation vor der Temperaturbehandlung einen Einfluss auf die elektrokatalytischen Eigenschaften der CNTs nach dieser Temperaturbehandlung ausübt. So katalysiert CNT-PP-M nachweislich auch die H_2 -Entwicklung, was auf die strukturellen Unterschiede, wie die höhere Defektdichte, zurückzuführen sein kann. Zudem unterscheiden sich CNT-PP-M und CNT-NASA-M, trotz ähnlichem Gesamtstickstoffgehalt, im Anteil von Pyrrol-Strukturen und endständigen Stickstoffgruppen. Hierbei könnte der erhöhte Pyrrol-Anteil für die verbesserte H_2 -Entwicklung verantwortlich sein.^[295] Hingegen zeigt CNT-NASA-M im Vergleich zu CNT-NA-M, dass der Gesamtstickstoffanteil die elektrochemischen Eigenschaften ebenfalls beeinflusst, wie es auch in verschiedenen Studien zur Sauerstoffreduktion bereits nachgewiesen wurde.^[73,296] Der Stickstoffeintrag führt im vorliegenden Fall zu einer zusätzlichen Reaktion an der Elektrodenoberfläche (H_2 -Entwicklung) und demnach zu einer Verringerung der Selektivität des Katalysators. Für eine genauere Betrachtung der Abhängigkeit der Reversibilität der Reaktion und der elektrochemischen Aktivität vom Stickstoffanteil auf der Oberfläche der CNTs sind die Peakseparationen (links) und die maximalen Reduktionsströme (rechts) in Abb. 65 gegen den Stickstoffgehalt aufgetragen.

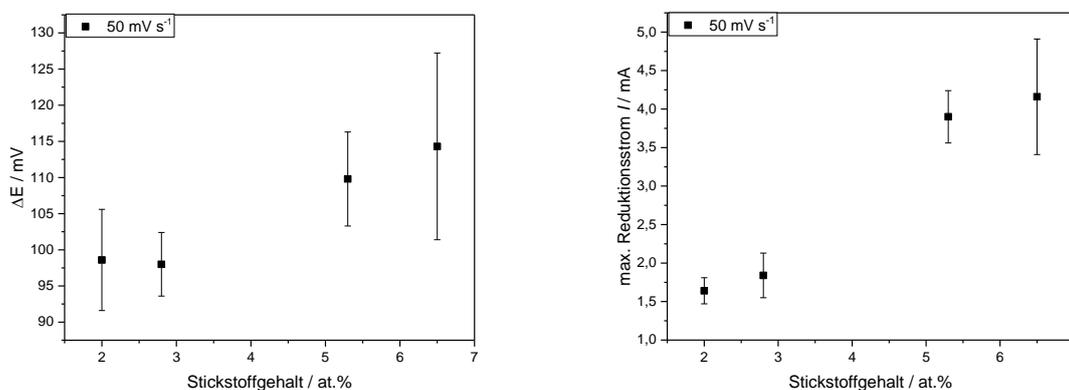


Abb. 65: Korrelationsdiagramme mit der Abhängigkeit der Peakseparation ΔE vom Stickstoffgehalt (links) und der Abhängigkeit des maximalen Reduktionsstroms vom Stickstoffgehalt (rechts) für $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und mit Standardabweichungen.

Den Darstellungen ist zu entnehmen, dass ab einer bestimmten Menge Stickstoff an der Oberfläche der CNTs sowohl ΔE als auch die maximalen Reduktionsströme ansteigen. Der Anstieg der Peakseparation ist mit 12 bzw. 16 mV gering und beinhaltet sowohl mögliche Messfehler als auch die Annahme, dass aus den ZVs die ΔE -Werte überhaupt bestimmbar

sind. Daher ist eher von einem Mittelwert von ca. 105 mV für alle Proben als von dem geringen Anstieg um 10 mV auszugehen. Hingegen verdoppelt sich der maximale Reduktionsstrom, wenn ein definierter Stickstoffgehalt an der Oberfläche der CNTs enthalten ist. Dieser definierte Anteil liegt zwischen 3 und 5 at%. Hier könnte vermutet werden, dass ein Benetzungseffekt analog zu den oxidierten Proben auftritt. Jedoch beträgt der Anteil an Heteroatomen an der Kohlenstoffoberfläche für alle Proben mindestens 3.7 at% und liegt damit in einem Bereich, der zur besseren Benetzung beitragen würde. Somit kann der Anstieg des maximalen Reduktionsstroms nicht nur auf Benetzungseffekte zurückzuführen sein, sondern die stickstoffhaltigen Gruppen bilden elektrokatalytisch aktive Zentren zur Umsetzung der Vanadium(III)-Spezies. Die Redoxreaktionen werden selber nicht beeinflusst, aber die Anzahl der reaktiven Zentren nimmt zu und damit auch der Umsatz und die Stromstärke. Diese Aussage wird sowohl von Wang *et al.* als auch von Wu *et al.* bestätigt, da sie in ihren Arbeiten zu dem gleichen Resultat kommen.^[280,297]

Neben der Reversibilität und elektrokatalytischen Aktivität ist auch die Langzeitstabilität des Elektrodenmaterials auf der negativen Halbzellenseite der VRFB von Interesse. Hierbei ist abgesehen vom Verhalten der CNTs auch der Einfluss der konkurrierenden H₂-Entwicklung von Bedeutung. Dieser Einfluss wird bereits bei der Auswahl der Proben deutlich, da aufgrund der starken Gasentwicklung, siehe Abb. 64, CNT-PP-M nicht verwendet werden kann. Um den vollständigen Vergleich zwischen oxidierten und mit Melamin temperaturbehandelten Proben ziehen zu können, wurde daher CNT-NASA-M ausgewählt, da der Stickstoffgehalt und die reduktiven Stromstärkewerte annähernd identisch zu CNT-PP-M sind.

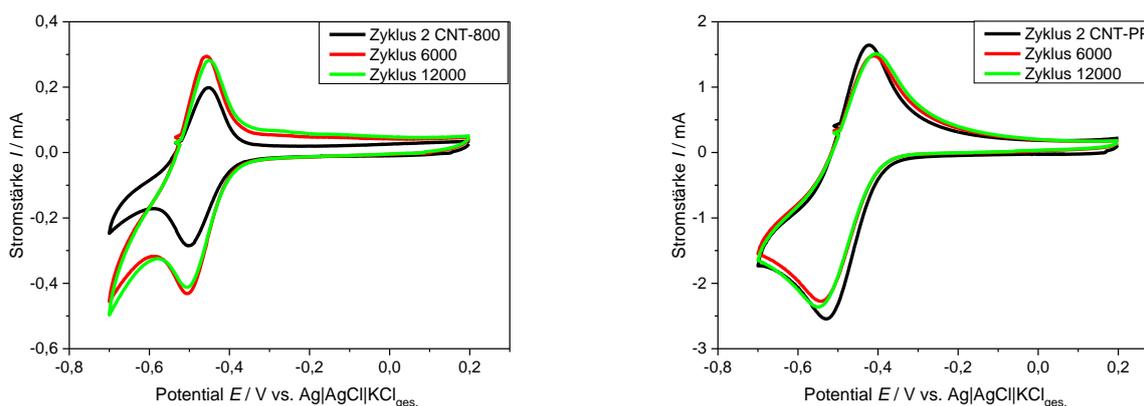


Abb. 66: ZV-Verläufe über 12000 Zyklen von CNT-800 (links) und CNT-PP (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung mit $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in den Potentialgrenzen -0.7 bis 0.2 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Als Erstes sind in Abb. 66 Zyklus zwei, 6000 und 12000 der Langzeittests von CNT-800 auf der linken Seite und von CNT-PP auf der rechten Seite dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Vanadium-Spezies an beiden CNT-Proben über die gesamte Testdauer von 72 h

umgesetzt werden, da in beiden Fällen die definierten Oxidations- und Reduktionspeaks zu beobachten sind. Die ZVs des Ausgangsmaterials zeigen über die ersten 6000 Zyklen einerseits einen Peakstromanstieg von ca. 0.1 mA und andererseits um 0.2 mA höhere reduktive Stromstärkewerte am Endpotential -0.7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}. Eine Veränderung von ΔE über die 12000 Zyklen ist nicht zu erkennen.

Die ZVs von CNT-PP verändern ihren Verlauf nur geringfügig über den Langzeittest. Nach 6000 bzw. 12000 Zyklen sind die Peakströme um 0.05 mA kleiner und ΔE ist um 10 mV größer geworden. Bei -0.7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} sind die reduktiven Stromstärkewerte konstant. Aus diesen Daten kann geschlussfolgert werden, dass die Redoxprozesse der negativen Halbzelle an beiden CNT-Proben konstant über den gesamten Langzeittest ablaufen und keine relevante Degradation oder Deaktivierung zu beobachten ist. Die oxidative Funktionalisierung führt demnach, analog zur positiven Halbzelle, zu keiner Verringerung der Stabilität im gewählten Potentialbereich. Vielmehr wird die H₂-Entwicklung sogar gehemmt, was durch das Verhältnis der Stromstärke bei -0.7 V zum maximalen Reduktionsstrom bei ca. -0.5 V belegbar ist. Dieses liegt für CNT-800 über 1.0, wohingegen CNT-PP ein Verhältnis von ca. 0.7 aufweist und somit bei gleichem Potential verhältnismäßig weniger H₂ produziert.

Wie entscheidend die Befähigung des Elektrodenmaterials zur H₂-Entwicklung ist, konnte bei der Aufnahme der Langzeittests mit Melamin temperaturbehandelten Proben beobachtet werden. Hier war es aufgrund der Gasentwicklung unmöglich mit 100 mV·s⁻¹ einen Langzeittest durchzuführen. Daher musste das reduktive Endpotential auf -0.55 V und das Startpotential auf 0.35 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} gesetzt werden. Die resultierenden ZV-Verläufe sind in Abb. 67 dargestellt.

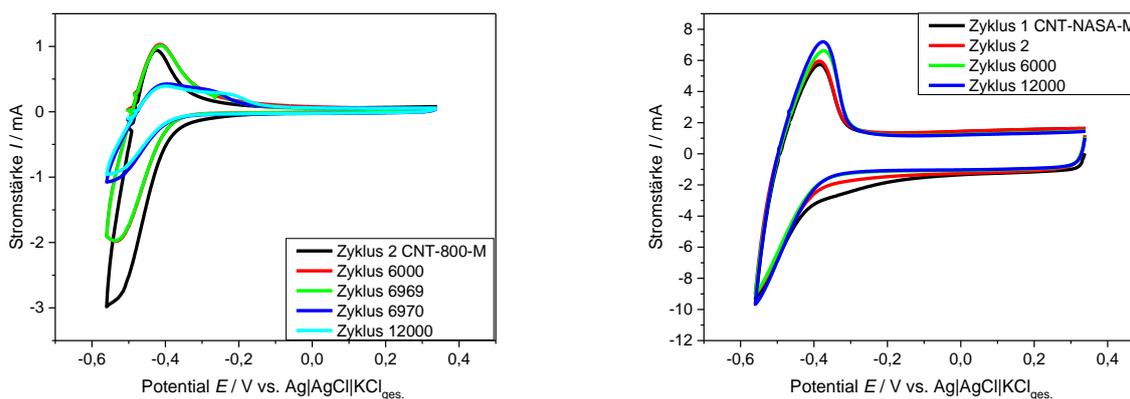


Abb. 67: ZV-Verläufe über 12000 Zyklen von CNT-800-M (links) und CNT-NASA-M (rechts) aufgenommen in 0.1 M Vanadium(III)-Lösung mit 100 mV·s⁻¹ in den Potentialgrenzen -0.55 bis 0.35 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}

Beiden Darstellungen ist zu entnehmen, dass kein definierter Reduktionspeak ausgebildet wird. Zudem kann ein variabler Anteil der Oxidationspeaks der Wasserstoffoxidation zuge-

schrieben werden. Aus diesen Gründen können ΔE -Veränderungen nicht ermittelt werden. Auf der linken Seite sind neben Zyklus zwei, 6000 und 12000 auch jene zwei Zyklen gezeigt, die eine sprunghafte Verringerung der Stromstärkewerte darlegen. Sowohl der maximale Reduktions- als auch der Oxidationsstrom werden nach Zyklus 6969 halbiert. Zuvor verringert sich der Reduktionsstrom über 6000 Zyklen von 3 auf 2 mA, wohingegen der Oxidationsstrom über den gleichen Zeitraum konstant bleibt. Nach der sprunghaften Veränderung des ZV-Verlaufs, inklusive der Ausbildung eines zweiten Oxidationspeaks bei -0.2 V, erfolgt bis zum Ende des Tests keine weitere Änderung des Verlaufs. Der ZV-Verlauf von CNT-NASA-M ist im Vergleich zu CNT-800-M über den gesamten Langzeittest fast unverändert. Zunächst fallen die hohen kapazitiven Ströme im Potentialbereich von -0.2 bis 0.3 V auf. Weiter wird deutlich, dass während der ersten Zyklen die Reduktionsströme bei -0.3 V um ca. 1 mA kleiner werden. Außerdem steigt der maximale Oxidationsstrom bis zum 12000sten Zyklus um 2 mA auf ca. 7 mA. Diesen Daten ist zu entnehmen, dass die mit Melamin temperaturbehandelten Proben nur bedingt als Elektrodenmaterial zu nutzen sind, da die H_2 -Entwicklung die Vanadium(III)-Umsetzung überlagert. Daher kann in einem Batteriesetup weder ein geeignetes Grenzpotential eingestellt werden noch kann der Protonenverlust ausgeglichen werden, was zentrale Probleme auf der negativen Seite einer VRFB sind.^[293,298] Im Fall von CNT-800-M kommt es zusätzlich zu einer Deaktivierung bzw. Umstrukturierung des Elektrodenmaterials. Eine weitere Möglichkeit, die den Stromstärkeabfall erklären würde, besteht in der Ablösung von Katalysatorfilmpartikeln. Der steigende, maximale Oxidationsstrom bei gleichbleibenden, maximalen Reduktionsstrom kann auf eine verringerte H_2 -Entwicklung bei gleichzeitiger Steigerung der Vanadium(III)-Umsetzung hindeuten. Die leichten Stromstärkeänderungen bei -0.3 V können hingegen auf die anfängliche Reduktion zuvor gebildeter Vanadium(IV)-Spezies zurückzuführen sein, da Spuren von Sauerstoff ausreichen, um Vanadium(III)-Ionen zu oxidieren.^[47,62]

5.3 *In situ* Halbzellenpolarisationskurven

Ein in der Arbeitsgruppe entwickelter Messaufbau ermöglicht die simultane und unabhängige Aufnahme von Polarisationskurven sowohl auf der negativen als auch auf der positiven Halbzellenseite einer VRFB. Dies erlaubt die Halbzellenpotentiale zu ermitteln und die Überpotentiale jeder Seite getrennt voneinander zu untersuchen. In der Literatur hingegen wird bei Polarisationskurven die Zellspannung gemessen und damit die auftretenden Überpotentiale der gesamten Batterie aufgezeigt.^[17,197,202] Hierbei wird, mit wenigen Ausnahmen^[49,279,299], eine symmetrische Elektrodenanordnung genutzt und die Unterschiede der beiden Halbzellen nicht genauer analysiert.^[50,65,200,203,300] Da mit dem vorhandenen Messaufbau die Möglichkeit einer differenzierten Charakterisierung gegeben ist, wird im Folgenden auch auf die asymmetrische Elektrodenanordnung und die resultierenden Unterschiede eingegangen. Als Elektrodenmaterialien wurden aufgrund der größten Unterschiede bezüglich des Sauerstoffgehalts an der Oberfläche (Tab. 7) sowie der elektrokatalytischen Aktivität (Abb. 61, Abb. 63) die Proben CNT-800 und CNT-NASA gewählt. Weiter sind ausschließlich oxidierte CNTs untersucht worden, da für die Referenzmessung eine symmetrische Anordnung gleichen Elektrodenmaterials notwendig ist und somit stickstoffhaltige CNT-Proben aufgrund der H₂-Entwicklung auf der negativen Halbzellenseite nicht geeignet waren. Die auftretende Gasentwicklung hätte zu massiven Störungen an der Anode geführt. Alle präparierten MEE-Kombinationen wurden dreimal charakterisiert und ein Mittelwert mit Standardabweichung bestimmt.

In Abb. 68 sind die Referenzmessungen mit symmetrischer Elektrodenanordnung für CNT-800 und CNT-NASA gezeigt. In der linken Darstellung stehen die ansteigenden Kurven für den Entladevorgang und die absinkenden Kurven für den Ladevorgang auf der negativen Halbzellenseite. Hingegen beschreiben in der rechten Darstellung die steigenden Kurven den Ladevorgang und die absinkenden Kurven den Entladevorgang auf der positiven Halbzellenseite. Die Graphen zeigen zunächst, dass die Aufnahme von Polarisationskurven von reinen Kohlenstoffpulvermaterialien erfolgreich war. Für beide MEEs sowie für Lade- und Entladevorgang ist ein stetiger Anstieg der Überpotentiale zu beobachten. Hierbei beträgt das maximale Überpotential der CNT-800 MEE an der Anode 600 mV bei 16 mA und an der Kathode 200 mV bei 16 mA. Dies bedeutet einen Spannungsverlust von 800 mV und ergibt bei einer Ruhespannung von ca. 1.3 V eine resultierende Spannung von 0.5 V. Die CNT-NASA MEE zeigt im höheren Strombereich um 12 bis 16 mA auf der positiven Seite ein Überpotential von maximal 50 mV. Auf der negativen Seite zeigt die oxidierte Probe im mittleren Strombereich bei 4 bis 10 mA bis zu 200 mV geringere Überpotentiale als das Ausgangsmaterial. Im höheren Strombereich gleichen sich die Kurven wieder an. Während des Ladevorgangs bis 16 mA steigen die Überpotentiale auf der negativen Seite auf 200 mV für

CNT-NASA und auf 300 mV für CNT-800. Hingegen ist auf der positiven Seite für beide Proben ein Anstieg bis ca. 50 mV zu erkennen. Die resultierenden Spannungsverluste beim Ladevorgang sind mit maximal 350 mV halb so groß wie für den Entladevorgang. Den beschriebenen Daten ist zu entnehmen, dass die MEE mit CNT-NASA sowohl auf der negativen Seite als auch auf der positiven Seite geringere Überpotentiale als die CNT-800 MEE aufweist. Daher resultieren für die oxidierte Probe eine verbesserte Leistungsdichte sowie eine gestiegene Effizienz der VRFB. Die Leistungsdichten mit $8.8 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}$ sind nicht mit anderen Werten aus der Literatur vergleichbar, da zum einen die gängigen Elektrodenmaterialien wie Kohlenstoffvliese eine größere chemisch aktive und verfügbare Oberfläche aufweisen^[50,169,301] und zum anderen die Fließkanäle die verfügbare Fläche zusätzlich reduzieren.

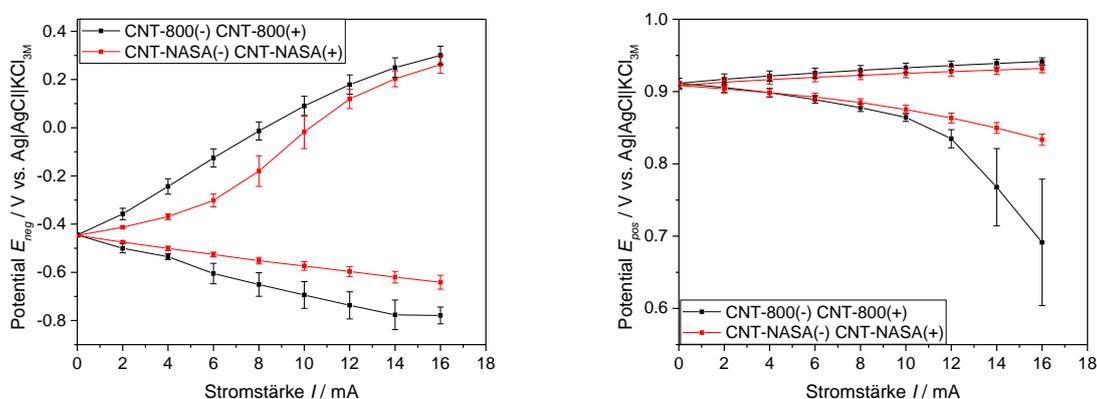


Abb. 68: *In situ* Polarisationskurven symmetrischer 1 cm^2 großer MEEs von CNT-800 und CNT-NASA für Lade- und Entladevorgang der negativen Halbzelle links und der positiven Halbzelle rechts aufgenommen in 2 mA Schritten und mit einer Durchflussrate von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Im vorliegenden Fall ist die Vergleichbarkeit der Polarisationskurven mit den ZV- bzw. SECM-Ergebnissen das primäre Anliegen. Hier zeigt sich für die negative Seite, dass die Zunahme des Reduktionsstroms, aber auch des Oxidationsstroms, in den ZV-Messungen nach oxidativer Funktionalisierung mit den geringeren Überpotentialen in den Polarisationskurven für CNT-NASA korreliert. Auf der positiven Seite spiegeln die Polarisationskurven auch annähernd das Verhalten der Proben in den ZVs in 0.1 M Vanadium(IV)-Lösung wider. So wird der Ladevorgang von den sauerstoffhaltigen Gruppen an der Oberfläche der CNTs nicht beeinflusst. Ebenso wird der Entladevorgang erst ab 12 mA durch die Sauerstoffgruppen verbessert, wobei die höheren Strombereiche nicht über die gezeigten ZV-Messungen charakterisiert werden. Hingegen können die Daten aus den SECM- und ZV-Untersuchungen in 0.01 M Vanadium(VI)-Lösung nicht bestätigt werden. Die experimentellen Bedingungen, hier im speziellen die Elektrolytkonzentration, scheinen zu stark von den realen Arbeitsbedingungen abzuweichen, so dass Aussagen zu Effizienz oder Leistungsdichte

te und damit zur elektrokatalytischen Aktivität in der Batterie nicht zielführend sind. Jedoch können die erhaltenen Daten für weitere grundlegende Mechanismus- und Kinetik-Studien genutzt werden. Das bestätigt die Aussage, wonach die Übertragung der Daten aus den ZV-, SECM- und EIS-Untersuchungen auf einen VRFB-Teststand problematisch ist. Somit können mögliche Effekte einer Funktionalisierung von Pulvermaterialien nach derzeitigem Stand nur qualitativ beschrieben werden.^[63] Für eine bessere Vergleichbarkeit mit anwendungsnahen Batterien sollten zunächst identische Elektrolytlösungen verwendet sowie spezielle Durchflusszellen konstruiert werden.^[41,302]

Neben der symmetrischen Anordnung der Elektrodenmaterialien kann auch eine asymmetrische Anordnung gewählt werden. Das bedeutet, dass auf der negativen Halbzelle ein anderes Elektrodenmaterial als auf der positiven Halbzelle eingebaut wird. Dies kann in Verbindung mit den separat aufgezeichneten Elektrodenpotentialen zu einem tieferen Verständnis der Anforderungen an das Elektrodenmaterial für die jeweilige Seite führen. Aaron *et al.* zeigten zum Beispiel in Ihrer Arbeit, dass die optimale Anzahl von Kohlenstoffpapierlagen zwischen negativer und positiver Seite variiert.^[49] Im Folgenden sind in Abb. 69 die Polarisationskurven für die symmetrische CNT-NASA MEE und die asymmetrische MEE mit CNT-800 auf der positiven Seite gezeigt. Die linke Darstellung mit den Polarisationskurven der negativen Halbzelle gibt ein vergleichbares Bild wie Abb. 68 links wieder. Die CNT-NASA MEE weist über den gesamten Strombereich sowohl für Lade- als auch Entladevorgang ein geringeres Überpotential auf. Jedoch sind die Messabweichungen der asymmetrischen Probe größer als bei der symmetrischen CNT-800 MEE. Das bedeutet, dass die Unterschiede beim Ladevorgang nicht mehr signifikant sind und beim Entladevorgang schwieriger zu interpretieren sind. Hinzu kommt, dass Überpotentiale auf der positiven Elektrodenseite und die verwendete Potentiostatenschaltung die negative Halbzelle beeinflussen können, weshalb die zweite asymmetrische Anordnung notwendig ist. Die genauen Einflüsse können noch nicht dargelegt werden, da die elektronische Schaltung des Potentiostaten in Kombination mit dem verwendeten Teststand in weiterführenden Arbeiten genauer untersucht werden muss.

Auf der positiven Seite (Abb. 69 rechts) kann der Effekt des unterschiedlichen Elektrodenmaterials direkt beobachtet und ausgewertet werden. Für den Ladevorgang zeigen sich keine Unterschiede, hier ist weiterhin ein geringer, stetiger Anstieg des Überpotentials auf bis zu 50 mV bei 16 mA für beide MEEs zu erkennen. Der Entladevorgang ist hingegen beeinflusst vom Elektrodenmaterial und weist größere Überpotentiale bei der CNT-800 Probe auf. Ab 8 mA steigen die Überpotentiale exponentiell an, was bei 16 mA in einem maximalen Überpotential von 450 mV resultiert. Damit betragen die Unterschiede zwischen CNT-NASA und CNT-800 mehr als das Vierfache. Das heißt weiterhin, dass die Überpoten-

tiale für die asymmetrische MEE doppelt so groß wie für die symmetrische CNT-800 MEE sind. Hier wird die gegenseitige Beeinflussung der Elektroden nochmals verdeutlicht. Diese Daten belegen, dass durch oxidative Funktionalisierung der CNTs eine signifikant verbesserte Leistungsdichte sowie Effizienz im höheren Strombereich für den Entladevorgang resultiert. Dieses Ergebnis ist mit anderen Studien vergleichbar, die mit Kohlenstoffpapier bzw. -vliesen als Elektrodenmaterialien zeigen, dass eine oxidative Funktionalisierung die Effizienz der VRFB um bis zu 30 % erhöht.^[26,303] Beim Vergleich mit den SECM- und ZV-Ergebnissen wird deutlich, dass der Elektrodentausch in der VRFB zusätzliche Fragestellungen aufwirft. Diese können mit Halbzellenmessungen nicht analysiert werden, da die Abhängigkeit der positiven und negativen Elektroden voneinander nur in einer kompletten Zellanordnung zu ermitteln und damit zu untersuchen ist.

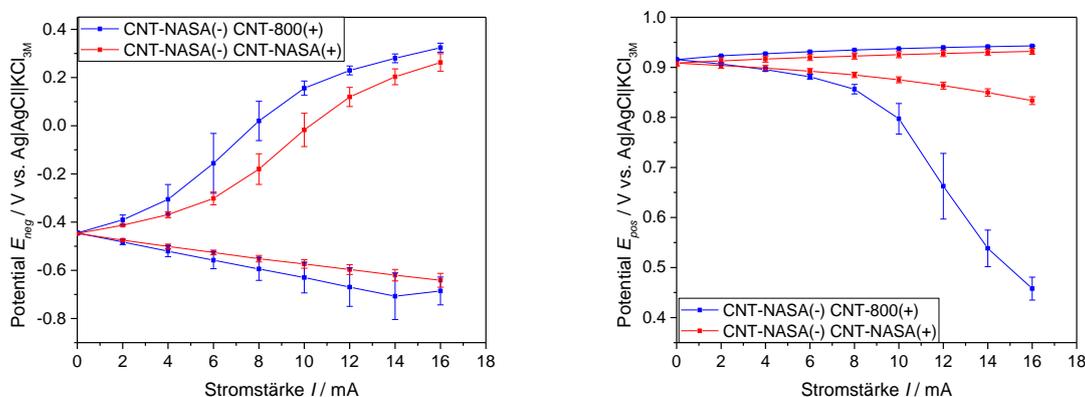


Abb. 69: *In situ* Polarisationskurven der 1 cm^2 großen, asymmetrischen MEE mit CNT-800 auf der positiven und CNT-NASA auf der negativen Seite sowie der symmetrischen Referenz MEE mit CNT-NASA für Lade- und Entladevorgang der negativen Halbzelle links und der positiven Halbzelle rechts aufgenommen in 2 mA Schritten und mit einer Durchflussrate von $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Als zweite mögliche Kombination wurden die MEEs mit CNT-800 auf der negativen und CNT-NASA auf der positiven Seite vermessen und die resultierenden Polarisationskurven für den Lade- und Entladevorgang zusammen mit den Referenzmessungen der symmetrischen CNT-NASA MEE in Abb. 70 dargestellt. Auf der linken Seite sind die Polarisationskurven für die negative Halbzelle und auf der rechten Seite für die positive Halbzelle gezeigt. Die positive Seite zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Kurven. Bei gleichem Elektrodenmaterial steigen die maximalen Überpotentiale unverändert bis auf 50 mV für den Ladevorgang und bis auf 100 mV für den Entladevorgang. Hingegen sind die Überpotentiale auf der negativen Seite sowohl für den Lade- als auch den Entladevorgang größer bei der mit CNT-800 beladenen MEE. Beim Laden steigen bei beiden MEEs die Überpotentiale linear an, wobei die Differenz der Überpotentiale zwischen CNT-800 und CNT-NASA von 30 auf 140 mV ansteigt.

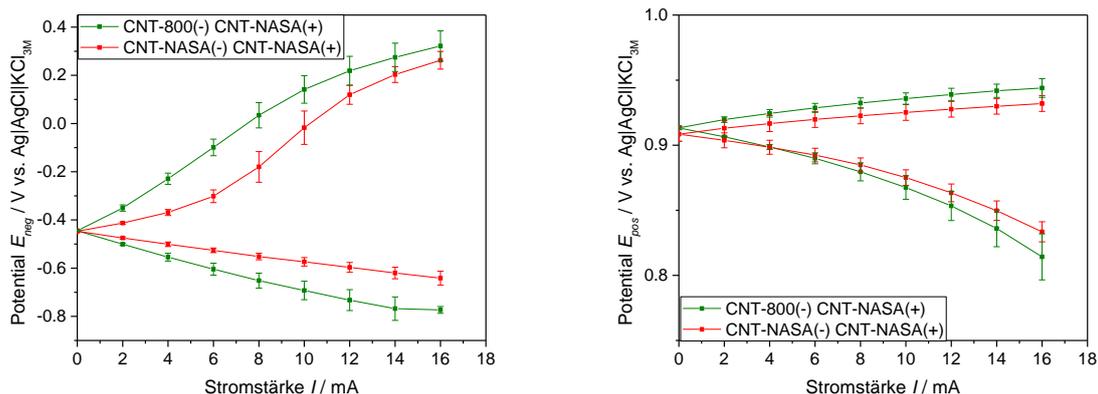


Abb. 70: *In situ* Polarisationskurven der 1 cm² großen, asymmetrischen MEE mit CNT-800 auf der negativen und CNT-NASA auf der positiven Seite sowie der symmetrischen Referenz MEE mit CNT-NASA für Lade- und Entladevorgang der negativen Halbzelle links und der positiven Halbzelle rechts aufgenommen in 2 mA Schritten und mit einer Durchflussrate von 50 mL·min⁻¹.

Beim Entladevorgang sind die Kurvenverläufe analog den Polarisationskurven aus Abb. 68 links und Abb. 69 links. Im niedrigen und mittleren Strombereich bis 12 mA zeigt CNT-NASA um bis zu 200 mV geringere Überpotentiale. Ab 12 mA nähern sich die Kurvenverläufe an und die Unterschiede der Überpotentiale sind nicht mehr signifikant. Diese Daten belegen, dass auch die negative Seite durch oxidierte CNTs einen Leistungsgewinn sowie eine Effizienzsteigerung erfährt. Aufgrund der separat aufgezeichneten Potentiale konnte zudem gezeigt werden, dass der Beitrag für eine Leistungssteigerung von beiden Halbzellenseiten abhängt und zusätzlich für Lade- und Entladevorgang variiert. Das ist ein konkreter Unterschied zu den bisherigen Studien, die eine symmetrische Elektrodenanordnung wählen und über die aufgezeichnete Spannung eine Summierung der sinkenden Überpotentiale detektieren.^[17,197] Kjeang *et al.* zeigen mit einer speziellen Mikroflussszelle und zusätzlichen GEs erste aufgeteilte Polarisationskurven.^[200] Mit den aus der vorliegenden Arbeit ermittelten Daten kann diese Aufteilung der Überpotentiale für einen Batterieaufbau dargestellt werden und somit die differenzierte Analyse jeder Halbzellenseite anwendungsnah vorgenommen werden. Diese Aufschlüsselung zeigt, dass der Entladevorgang stark gehemmt ist und beim Ladevorgang einzig die negative Seite limitierend wirkt. Hieraus können nun Messmethoden entwickelt werden, um die erforderlichen Eigenschaften des Elektrodenmaterials zu identifizieren und in der Folge zielgerichtet neue Materialien zu synthetisieren oder zu funktionalisieren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Kommerziell erhältliche CNTs wurden sowohl mit sauerstoffhaltigen als auch stickstoffhaltigen Gruppen erfolgreich funktionalisiert und der Einfluss der Funktionalisierung auf Strukturmerkmale und elektrochemische Eigenschaften konnte umfangreich charakterisiert werden. Die oxidative Funktionalisierung mit verschiedenen Oxidationsmitteln führte in Abhängigkeit der verwendeten Substanz zu einem Anstieg des Sauerstoffgehalts an der Oberfläche der CNTs und zu einer Zunahme der spezifischen Oberfläche. Zudem konnte das Aufbrechen der obersten Schichten der CNT-Struktur beobachtet werden. Die sich anschließende Hochtemperaturbehandlung mit Melamin führte zu einem Stickstoffeintrag an der Oberfläche der CNTs. Außerdem zeigten die Proben in Abhängigkeit der Vorbehandlung entweder eine Ausheilung oder eine punktuelle Zerstörung der CNT-Struktur, was den Einfluss der oxidativen Funktionalisierung auf nachfolgende Behandlungen unterstreicht.

Die elektrochemischen Halbzellen-Untersuchungen der CNTs hinsichtlich elektrokatalytischer Wirkung auf die Vanadium-Ionen-Umsetzung zeigten, dass die experimentellen Bedingungen maßgeblich die Ergebnisse bestimmen und eine absolute quantitative Analyse dadurch erschwert wird. Qualitative Vergleiche der CNT-Proben in konzentrierterer Vanadium-Lösung zeigten für die positive Seite keinen Einfluss der funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CNTs, wohingegen auf der negativen Seite Sauerstoffgruppen einen signifikanten Stromanstieg und damit einen erhöhten Umsatz zur Folge hatten. Stickstoffgruppen katalysierten neben den Reaktionen des Vanadium(III)/(II)-Redoxsystems auch die H₂-Entwicklung, was neben der Aktivitätssteigerung auch eine Verringerung der Selektivität bedeutet. In Langzeittests über 72 h erwiesen sich alle untersuchten Proben sowohl auf der positiven als auch negativen Seite als stabil. Bei Stabilitätstests auf der positiven Seite mit höheren oxidativen Potentialen zeigte die oxidierte Probe eine geringere Stabilität als das Ausgangsmaterial.

In der verdünnten Vanadium(IV)-Lösung wurden für SECM und ZV-Untersuchungen deutliche Unterschiede zwischen den oxidierten Proben und dem Ausgangsmaterial aufgezeigt. CNTs mit erhöhtem Sauerstoffgehalt auf der Oberfläche wiesen höhere Peakströme im ZV sowie verbesserte onset-Potentiale und Umsetzungsparameter bei den SECM-Experimenten auf. Da alle oxidierten Proben ähnliche Werte bei diesen Untersuchungen aufweisen, kann von einem Benetzungseffekt in verdünnter Elektrolytlösung durch sauerstoffhaltige Gruppen an der Oberfläche der CNTs ausgegangen werden. Diese Unterschiede zur konzentrierteren Vanadium(IV)-Lösung betonen die Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen.

Zur vollständigen Charakterisierung der CNTs als Aktivmaterialien für VRFB-Setups war die Verwendung von MEEs ein weiterführender Schritt mit anschließend erfolgreich durchgeführ-

ten Batteriemessungen. Zudem konnte eine Aufschlüsselung der Zellspannung der Batterie in die Elektrodenpotentiale realisiert werden und somit der Einfluss der oxidativen Funktionalisierung sowohl auf die negative als auch positive Halbzellenseite aufgezeigt werden. Die qualitative Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse der Halbzellenexperimente in Vanadium(III)- bzw. Vanadium(IV)-Elektrolytlösung auf die Resultate der Batteriemessungen war erfolgreich. Dies kann der erste Schritt sein, um gezielt aktive Pulvermaterialien zu testen, die in der Folge mit Kohlenstoffvliesen zu Kompositen verbunden werden können.

In Tab. 9 sind die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung zusammenfassend und vereinfacht dargestellt. Hierbei dienen die Ergebnisse der Messungen von CNT-800 als Referenz. In Abhängigkeit von den funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CNTs sind ermittelte Aktivitätssteigerungen (grün), gleichbleibende elektrokatalytische Aktivität (gelb) sowie Aktivitätsverluste aufgrund der H₂-Entwicklung (rot) zudem farblich gekennzeichnet. Die elektrokatalytische Aktivität ist in diesem Fall auf die Stromstärke der Oxidation auf der positiven Halbzellenseite bzw. die Stromstärke der Reduktion auf der negativen Halbzellenseite bezogen. In der Tabelle wird der beschriebene Einfluss der Anzahl sowie der Art der funktionellen Gruppen auf die elektrokatalytischen Eigenschaften der CNTs veranschaulicht. Dabei ist zu erkennen, dass keine allgemeingültige Aussage zur Wirksamkeit von funktionellen Gruppen getroffen werden kann. Vielmehr wird die Notwendigkeit einer separaten zielgerichteten Funktionalisierung jeweils für die positive und für die negative Halbzellenseite der VRFB deutlich.

Tab. 9: Darstellung der Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität sowie Selektivität von den funktionellen Gruppen an der Oberfläche der CNTs im Vergleich zu den Referenzmessungen von CNT-800 für Halbzellen- und Batterie-Untersuchungen, die farbliche Kennzeichnung stellt Aktivitätssteigerungen mit grün, gleichbleibende elektrokatalytische Aktivität mit gelb sowie Aktivitätsverluste mit rot dar.

	Halbzellen- seite	Sauerstoffanteil ≈ 0 at%	Geringer Sauerstoffanteil	Hoher Sauerstoffanteil	Hoher Sauerstoffanteil	Geringer Stickstoffanteil, hoher Pyrrolanteil	Hoher Stickstoffanteil, hoher Pyrrolanteil	Hoher Stickstoffanteil, geringer Pyrrolanteil
Proben		CNT-800	CNT-NA	CNT-PP	CNT-NASA	CNT-800-M CNT-NA-M	CNT-PP-M	CNT-NASA-M
Halbzellen- messungen	Negative Seite	○ ¹	++	++	++	+*	-	++*
	Positive Seite	○ ¹	○ ²	○ ²	○ ²	+	+	+
Batterie- messungen	Negative Seite	○ ¹	/	/	++	/	/	/
	Positive Seite	○ ¹	/	/	+	/	/	/

- 1: Referenz = Messung von CNT-800
 - 2: unverändertes elektrokatalytisches Verhalten
 - +
 - ++
 - *
 -
 - /
- geringe Aktivitätssteigerung
hohe Aktivitätssteigerung
Abnahme der Selektivität
H₂-Entwicklung überlagert die Vanadium-Umsetzung
keine Messdaten erhoben

CNTs finden derzeit nur als Aktivkomponente in Kombination mit großflächigen Elektrodenmaterialien, wie Vliesen, Verwendung, da eine Batteriekonstruktion mit ausschließlich MEEs, analog zu Brennstoffzellen, aufgrund der geringen Leistungsdichten derzeit nicht zielführend ist. Für ein grundlegendes Verständnis der Reaktionskinetik, der Überpotentiale und der Effizienz von Elektrodenmaterialien in VRFBs können solche MEEs einen Anfang darstellen, da eine Übertragung von Laborergebnissen im kleinen Maßstab auf anwendungsnahe Systemparameter speziell für Kohlenstoffpulvermaterialien derzeit noch zu wenig diskutiert wird. Vor zukünftigen Studien sollte zunächst die Fragestellung erörtert werden, ob die Aufklärung des Reaktionsmechanismus oder die Effizienzsteigerung im Batterieteststand im Fokus der Untersuchungen stehen sollen. Studien, die sich auf Leistungs- und Effizienzsteigerung konzentrieren, können an die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse anschließen und beispielsweise ZV-Experimente sowie EIS-Untersuchungen in der Elektrolytlösung der VRFB durchführen. Die daraus resultierenden Ergebnisse können noch besser mit MEE-Tests verglichen werden. Weiter existiert die Möglichkeit, dass spezielle Durchflusshalbzellen, die vergleichbar den Batteriesetups sind, entwickelt werden und ein Bindeglied zwischen Batterie und klassischer Halbzelle bilden. Die MEE-Untersuchungen können ebenfalls im Hinblick auf Stabilität sowie Lastwechselverhalten durchgeführt werden. Zudem sind MEEs nicht auf CNTs oder reine Kohlenstoffmaterialien beschränkt, sondern können Metall dotierte Ruße bzw. Metalloxide enthalten. Ebenso kann die Membran ausgetauscht werden. Hierbei können die Einflüsse von stärker sulfonierten Nafion[®]-Derivaten, anderen Kationenaustauschmembranen als auch der Wechsel von einer Kationen- zu einer Anionenaustauschmembran analysiert werden. Somit ist neben der gezielten Entwicklung von elektrokatalytisch aktiven sowie stabilen Elektrodenmaterialien auch die Optimierung der Reaktionsbedingungen ein fortwährender Prozess mit einer Vielzahl von Verbesserungsmöglichkeiten, die das nicht ausgeschöpfte Potential dieser Technologie aufzeigen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] M. Steimecke, S. Rümmler, M. Bron, *Electrochimica Acta* **2015**, 163, 1.
- [2] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, *J Appl Electrochem* **1992**, 22, 1.
- [3] M. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, L28.
- [4] a) L. Bernstein, *Climate Change 2007: Synthesis report. [a report of the Intergovernmental Panel on Climate Change]*, IPCC, Geneva, **2008**; b) R. E. Zeebe, A. Ridgwell, J. C. Zachos, *Nature Geosci* **2016**, 9, 325.
- [5] a) Gesetz über die Einspeisung von Strom aus erneuerbaren Energien in das öffentliche Netz. Stromeinspeisegesetz (StromEinspG), **1990**; b) Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer Energien (Erneuerbare-Energien-Gesetz – EEG) sowie zur Änderung des Energiewirtschaftsgesetzes und des Mineralölsteuergesetzes. EEG 2000, **2000**.
- [6] *Paris Agreement*, **2015**.
- [7] *Dreizehntes Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes. 13. AtGÄndG*, **2011**.
- [8] *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien (Erneuerbare- Energien-Gesetz - EEG 2017). EEG 2017*, **2014**.
- [9] P. Viebahn, O. Zelt, M. Fishedick, J. Hildebrand, S. Heib, D. Becker, J. Horst, *Technologien für die Energiewende. Politikbericht an das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi)*, **2018**.
- [10] *Erneuerbare Energien in Deutschland. Daten zur Entwicklung im Jahr 2017*, Dessau-Roßlau, **2018**.
- [11] M. Sterner, I. Stadler (Hrsg.), *Energiespeicher. Bedarf, Technologien, Integration*, 2. Aufl., Springer Vieweg, Berlin, **2017**.
- [12] a) Sachverständigenrat für Umweltfragen, *Wege zur 100% erneuerbaren Stromversorgung. Sondergutachten, Januar 2011*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, **2011**; b) T. Klaus, C. Vollmer, K. Werner, H. Lehmann, K. Müschen, *Energieziel 2050: 100% Strom aus erneuerbaren Quellen*, **2010**.
- [13] P. Stenzel, W. Hennings, J. Linszen, *BWK: das Energie-Fachmagazin* **2017**, 15, 32.
- [14] R. Korthauer, *Handbook Lithium-Ion Batteries. Science and technology*, 1. Aufl., Springer Berlin; Springer Vieweg, Berlin, **2017**.
- [15] L. H. Thaller, *Electrically rechargeable redox flow cells*, San Francisco, **1974**.
- [16] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 970.
- [17] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 29, 325.
- [18] W. Kangro, DE914264C, **1954**.
- [19] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *Journal of Power Sources* **2006**, 160, 716.
- [20] M. Skyllas-Kazacos, M. H. Chakrabarti, S. A. Hajimolana, F. S. Mjalli, M. Saleem, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, 158, R55.
- [21] E. Sum, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1985**, 15, 179.
- [22] E. Sum, M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1985**, 16, 85.
- [23] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2015**, 54, 9776.
- [24] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1988**, 22, 59.
- [25] G. L. Soloveichik, *Chemical reviews* **2015**, 115, 11533.
- [26] M. Ulaganathan, V. Aravindan, Q. Yan, S. Madhavi, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, 3, n/a.
- [27] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, 56, 686.
- [28] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *J Appl Electrochem* **2011**, 41, 1137.

- [29] a) M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1987**, *19*, 45; b) P. K. Leung, C. Ponce-de-León, C.T.J. Low, A. A. Shah, F. C. Walsh, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 5174.
- [30] S. Barnartt, D. A. Forejt, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 1201.
- [31] R. Rich, *Inorganic Reactions in Water*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [32] R. J. Remick, P. G. P. Ang, US4485154A, **1984**.
- [33] Y. Xu, Y. Wen, J. Cheng, G. Cao, Y. Yang, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1422.
- [34] B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Nature* **2014**, *505*, 195.
- [35] K. Lin, Q. Chen, M. R. Gerhardt, L. Tong, S. B. Kim, L. Eisenach, A. W. Valle, D. Hardee, R. G. Gordon, M. J. Aziz et al., *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *349*, 1529.
- [36] B. Yang, L. Hooper-Burkhardt, F. Wang, G. K. Surya Prakash, S. R. Narayanan, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, A1371-A1380.
- [37] Y. Zhao, S. Si, C. Liao, *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 449.
- [38] S. H. Oh, C.-W. Lee, D. H. Chun, J.-D. Jeon, J. Shim, K. H. Shin, J. H. Yang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19994.
- [39] T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* **2015**.
- [40] a) R. Ferrigno, A. D. Stroock, T. D. Clark, M. Mayer, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12930; b) M.-A. Goulet, E. Kjeang, *Electrochimica Acta* **2014**, *140*, 217; c) M.-A. Goulet, E. Kjeang, *Journal of Power Sources* **2014**, *260*, 186.
- [41] M.-A. Goulet, A. Habisch, E. Kjeang, *Electrochimica Acta* **2016**, *206*, 36.
- [42] a) D. G. Davis Jr., *Talanta* **1960**, *3*, 335; b) Y. Israel, L. Meites, *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1964**, *8*, 99.
- [43] M. Skyllas-Kazacos, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1057.
- [44] a) J. J. Lingane, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 182; b) Y. Israel, L. Meites, *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1964**, *8*, 99.
- [45] A. Cunha, J. Martins, N. Rodrigues, F. P. Brito, *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 889.
- [46] a) C. Madic, G. M. Begun, R. L. Hahn, J. P. Launay, W. E. Thiessen, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 469; b) N. Kausar, R. Howe, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 1327.
- [47] E. Wiberg, N. Wiberg, A. F. Holleman, *Anorganische Chemie*, 103. Aufl., De Gruyter, Berlin, Boston, **2017**].
- [48] D. V. Ragone, *Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles*, Detroit, **1968**.
- [49] D. S. Aaron, Q. Liu, Z. Tang, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench, *Journal of Power Sources* **2012**, *206*, 450.
- [50] Q. H. Liu, G. M. Grim, A. B. Papandrew, A. Turhan, T. A. Zawodzinski, M. M. Mench, *Journal of the Electrochemical Society* **2012**, *159*, A1246-A1252.
- [51] M. L. Perry, A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *163*, A5064-A5067.
- [52] M. H. Chakrabarti, N. P. Brandon, S. A. Hajimolana, F. Tariq, V. Yufit, M. A. Hashim, M. A. Hussain, C.T.J. Low, P. V. Aravind, *Journal of Power Sources* **2014**, *253*, 150.
- [53] 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.
- [54] a) F. Lamouroux, S. Bertrand, R. Pailler, R. Naslain, M. Cataldi, *Composites Science and Technology* **1999**, *59*, 1073; b) C. Flox, J. Rubio-García, M. Skoumal, T. Andreu, J. R. Morante, *Carbon* **2013**, *60*, 280.
- [55] Y. J. Kim, H. J. Lee, S. W. Lee, B. W. Cho, C. R. Park, *Carbon* **2005**, *43*, 163.
- [56] a) H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, M. Kamimoto, *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1191; b) C. Fabjan, J. Garche, B. Harrer, L. Jörissen, C. Kolbeck, F. Philippi, G. Tomazic, F. Wagner, *Electrochimica Acta* **2001**, *47*, 825; c) C. Ding, H. Zhang, X. Li, T. Liu, F. Xing, *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4*, 1281.

- [57] H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W. S. Li, G. L. Li, D. Shu, H. Y. Chen, *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 637.
- [58] P. Han, H. Wang, Z. Liu, X. Chen, W. Ma, J. Yao, Y. Zhu, G. Cui, *Carbon* **2011**, *49*, 693.
- [59] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science (New York, N.Y.)* **2004**, *306*, 666; b) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature materials* **2007**, *6*, 183.
- [60] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Carbon* **2011**, *49*, 3463.
- [61] M. Steimecke, S. Rümmler, M. Kühnert, M. Bron, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 318.
- [62] M. Steimecke, S. Rümmler, N.-F. Schuhmacher, T. Lindenberg, M. Hartmann, M. Bron, *Electroanalysis* **2017**.
- [63] S. Rümmler, M. Steimecke, S. Schimpf, M. Hartmann, S. Förster, M. Bron, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2510-A2518.
- [64] G. Wei, C. Jia, J. Liu, C. Yan, *Journal of Power Sources* **2012**, *220*, 185.
- [65] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 1253.
- [66] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 2459.
- [67] X.-g. Li, K.-l. Huang, S.-q. Liu, N. TAN, L.-q. Chen, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2007**, *17*, 195.
- [68] L. Yue, W. Li, F. Sun, L. Zhao, L. Xing, *Carbon* **2010**, *48*, 3079.
- [69] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chemical reviews* **2011**, *111*, 3577.
- [70] W. Zhang, J. Xi, Z. Li, H. Zhou, Le Liu, Z. Wu, X. Qiu, *Electrochimica Acta* **2013**, *89*, 429.
- [71] C. Flox, M. Skoumal, J. Rubio-Garcia, T. Andreu, J. R. Morante, *Applied Energy* **2013**, *109*, 344.
- [72] S. Maldonado, K. J. Stevenson, *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 4707.
- [73] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science (New York, N.Y.)* **2009**, *323*, 760.
- [74] T. Wu, K. Huang, S. Liu, S. Zhuang, D. Fang, S. Li, D. Lu, A. Su, *J Solid State Electrochem* **2012**, *16*, 579.
- [75] B. Sun, M. Skyllas-Kazacos, *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 513.
- [76] W. H. Wang, X. D. Wang, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 6755.
- [77] A. Di Blasi, C. Busacca, O. Di Blasi, N. Briguglio, V. Antonucci, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A1478-A1485.
- [78] B. Caglar, P. Fischer, P. Kauranen, M. Karttunen, P. Elsner, *Journal of Power Sources* **2014**, *256*, 88.
- [79] X. W. Wu, T. Yamamura, S. Ohta, Q. X. Zhang, F. C. Lv, C. M. Liu, K. Shirasaki, I. Satoh, T. Shikama, D. Lu et al., *J Appl Electrochem* **2011**, *41*, 1183.
- [80] J. Jin, X. Fu, Q. Liu, Y. Liu, Z. Wei, K. Niu, J. Zhang, *ACS nano* **2013**, *7*, 4764.
- [81] C. Flox, J. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot, J. R. Morante, *Carbon* **2012**, *50*, 2372.
- [82] H. Zhou, J. Xi, Z. Li, Z. Zhang, L. Yu, Le Liu, X. Qiu, L. Chen, *RSC Adv* **2014**, *4*, 61912.
- [83] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56.
- [84] S. Iijima, *Materials Science and Engineering: B* **1993**, *19*, 172.
- [85] F. V. Ferreira, L. D. S. Cividanes, F. S. Brito, B. R. C. d. Menezes, W. Franceschi, E. A. Nunes Simonetti, G. P. Thim **2016**.
- [86] K. Balasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, *1*, 180.
- [87] a) H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 79; b) L. Guan, K. Suenaga, S. Iijima, *Nano letters* **2008**, *8*, 459.
- [88] E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou, *Composites Science and Technology* **2001**, *61*, 1899.
- [89] N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Cho, L. Li, S. H. Chan, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 837.
- [90] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science (New York, N.Y.)* **2002**, *297*, 787.

-
- [91] S. G. Louie, *Topics in Applied Physics* **2001**, *80*, 113.
- [92] a) W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, H. Park, *Nature* **2001**, *411*, 665; b) S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Science* **1998**, *280*, 1744.
- [93] a) M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, *Physical review letters* **2001**, *86*, 2416; b) Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, P. Sheng, *Science (New York, N.Y.)* **2001**, *292*, 2462.
- [94] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. L. McEuen, *Physical review letters* **2001**, *87*, 215502.
- [95] G. Gao, T. Çagin, W. A. Goddard, *Nanotechnology* **1998**, *9*, 184.
- [96] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Physical review letters* **2000**, *84*, 5552.
- [97] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3803.
- [98] H. O. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes. Properties, processing, and applications*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J, **2001**.
- [99] N. Arora, N. N. Sharma, *Diamond and Related Materials* **2014**, *50*, 135.
- [100] K. Shimotani, K. Anazawa, H. Watanabe, M. Shimizu, *Appl Phys A* **2001**, *73*, 451.
- [101] H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y. Q. Zhu, H. W. Kroto, D.R.M. Walton, *Carbon* **2003**, *41*, 1617.
- [102] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2073.
- [103] Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, S. Iijima, *Chemical Physics Letters* **2000**, *323*, 580.
- [104] A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J. B. Nagy, *Materials* **2010**, *3*, 3092.
- [105] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*, 49.
- [106] W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, U. Hashim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 1171.
- [107] G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S.-J. Park, W. R. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *21*, 11.
- [108] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto, D.R.M. Walton, *Chemical Physics Letters* **1996**, *262*, 161.
- [109] J.B. Bai, A.-L. Hamon, A. Marraud, B. Jouffrey, V. Zymly, *Chemical Physics Letters* **2002**, *365*, 184.
- [110] M. Terrones, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 419.
- [111] F. Bergius, *Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle.*, W. Knapp, Halle (Saale), **1913**.
- [112] Y. Gogotsi, J. A. Libera, M. Yoshimura, *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 2591.
- [113] J. M. Calderon Moreno, M. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 741.
- [114] Y. Gogotsi, N. Naguib, J.A. Libera, *Chemical Physics Letters* **2002**, *365*, 354.
- [115] M. Bierdel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, R. Rudolf, M. Voetz, A. Wolf, *phys. stat. sol. (b)* **2007**, *244*, 3939.
- [116] M. Kumar, Y. Ando, *J. Nanosci. Nanotech.* **2010**, *10*, 3739.
- [117] a) W. R. DAVIS, R. J. SLAWSON, G. R. RIGBY, *Nature* **1953**, *171*, 756; b) L. J. E. Hofer, E. Sterling, J. T. McCartney, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 1153; c) P. L. Walker, J. F. Rakszawski, G. R. Imperial, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 140.
- [118] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, *Science* **1996**, *274*, 1701.
- [119] R. Atchudan, S. Perumal, Edison, Thomas Nesakumar Jebakumar Immanuel, A. Pandurangan, Y. R. Lee, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2015**, *74*, 355.
- [120] S. Hitosugi, W. Nakanishi, T. Yamasaki, H. Isobe, *Nat Commun* **2011**, *2*, 17646.
- [121] S. B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A. M. Rao, Z. Mao, E. C. Dickey, F. Derbyshire, *Chemical Physics Letters* **1999**, *315*, 25.
-

- [122] a) H. Shirae, K. Hasegawa, H. Sugime, E. Yi, R. M. Laine, S. Noda, *Carbon* **2017**, *114*, 31; b) G. Esquenazi, B. Brinson, A. Barron, *C* **2018**, *4*, 17.
- [123] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L399-L401.
- [124] a) C. Hoecker, F. Smail, M. Pick, A. Boies, *Chemical Engineering Journal* **2017**, *314*, 388; b) O. Guellati, D. Bégin, F. Antoni, S. Moldovan, M. Guerioune, C. Pham-Huu, I. Janowska, *Materials Science and Engineering: B* **2018**, *231*, 11.
- [125] a) J. Chen, *Science* **1998**, *282*, 95; b) E. Katz, I. Willner, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2004**, *5*, 1084; c) C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, L. Pan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6095; d) W. Francisco, F. V. Ferreira, E. V. Ferreira, L. D. S. Cividanes, A. D. R. Coutinho, G. P. Thim, *J. Aerosp. Technol. Manag.* **2015**, *7*, 289.
- [126] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3712.
- [127] A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Functional Molecular Nanostructures. Topics in Current Chemistry* **2005**, *245*, 193.
- [128] A. G. Osorio, I.C.L. Silveira, V. L. Bueno, C. P. Bergmann, *Applied Surface Science* **2008**, *255*, 2485.
- [129] B. A. Kakade, V. K. Pillai, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3183.
- [130] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16869.
- [131] a) K. Tohji, H. Takahashi, Y. Shinoda, N. Shimizu, B. Jeyadevan, I. Matsuoka, Y. Saito, A. Kasuya, S. Ito, Y. Nishina, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1974; b) S. Bandow, S. Asaka, X. Zhao, Y. Ando, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **1998**, *67*, 23.
- [132] J. Liu, *Science* **1998**, *280*, 1253.
- [133] T. J. Aitchison, M. Ginic-Markovic, J. G. Matison, G. P. Simon, P. M. Fredericks, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2440.
- [134] G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2006**, *2*, 182.
- [135] Z. Liu, Z. Shen, T. Zhu, S. Hou, L. Ying, Z. Shi, Z. Gu, *Langmuir* **2000**, *16*, 3569.
- [136] U. Dettlaff-Weglikowska, J.-M. Benoit, P.-W. Chiu, R. Graupner, S. Lebedkin, S. Roth, *Current Applied Physics* **2002**, *2*, 497.
- [137] M. A. Hamon, H. Hui, P. Bhowmik, H.M.E. Itkis, R. C. Haddon, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **2002**, *74*, 333.
- [138] L. Qu, R. B. Martin, W. Huang, K. Fu, D. Zweifel, Y. Lin, Y.-P. Sun, C. E. Bunker, B. A. Harruff, J. R. Gord et al., *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *117*, 8089.
- [139] J. E. Riggs, Z. Guo, D. L. Carroll, Y.-P. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5879.
- [140] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
- [141] C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Science (New York, N.Y.)* **2003**, *300*, 775.
- [142] S. C. Tsang, Z. Guo, Y. K. Chen, M. L. H. Green, H. A. O. Hill, T. W. Hambley, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2198.
- [143] N. Nakashima, Y. Tanaka, Y. Tomonari, H. Murakami, H. Kataura, T. Sakaue, K. Yoshikawa, *The journal of physical chemistry. B* **2005**, *109*, 13076.
- [144] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838.
- [145] L. Liu, T. Wang, J. Li, Z.-X. Guo, L. Dai, D. Zhang, D. Zhu, *Chemical Physics Letters* **2003**, *367*, 747.
- [146] F. J. Gómez, R. J. Chen, D. Wang, R. M. Waymouth, H. Dai, *Chem. Commun.* **2003**, 190.
- [147] R. Prakash, S. Washburn, R. Superfine, R. E. Cheney, M. R. Falvo, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 1219.
- [148] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Chemical Physics Letters* **1999**, *315*, 31.

- [149] T. Okazaki, K. Suenaga, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9673.
- [150] A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 202.
- [151] De Volder, Michael F L, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, *Science (New York, N.Y.)* **2013**, *339*, 535.
- [152] T.-W. Chou, L. Gao, E. T. Thostenson, Z. Zhang, J.-H. Byun, *Composites Science and Technology* **2010**, *70*, 1.
- [153] F. H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler, K. Schulte, *Composites Science and Technology* **2004**, *64*, 2363.
- [154] J. Suhr, N. Koratkar, P. Keblinski, P. Ajayan, *Nature materials* **2005**, *4*, 134.
- [155] H. G. Chae, Y. H. Choi, M. L. Minus, S. Kumar, *Composites Science and Technology* **2009**, *69*, 406.
- [156] S. R. Bakshi, A. Agarwal, *Carbon* **2011**, *49*, 533.
- [157] M. Endo, S. Koyama, Y. Matsuda, T. Hayashi, Y.-A. Kim, *Nano letters* **2005**, *5*, 101.
- [158] A. Beigbeder, P. Degee, S. L. Conlan, R. J. Mutton, A. S. Clare, M. E. Pettitt, M. E. Callow, J. A. Callow, P. Dubois, *Biofouling* **2008**, *24*, 291.
- [159] E. W. Keefer, B. R. Botterman, M. I. Romero, A. F. Rossi, G. W. Gross, *Nature nanotechnology* **2008**, *3*, 434.
- [160] a) Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard et al., *Science (New York, N.Y.)* **2004**, *305*, 1273; b) Y. T. Park, A. Y. Ham, Y.-H. Yang, J. C. Grunlan, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 662.
- [161] A. D. Franklin, M. Luisier, S.-J. Han, G. Tulevski, C. M. Breslin, L. Gignac, M. S. Lundstrom, W. Haensch, *Nano letters* **2012**, *12*, 758.
- [162] M. A. McCarthy, B. Liu, E. P. Donoghue, I. Kravchenko, D. Y. Kim, F. So, A. G. Rinzler, *Science (New York, N.Y.)* **2011**, *332*, 570.
- [163] L. Dai, D. W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *8*, 1130.
- [164] a) J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622; b) K. Balasubramanian, M. Burghard, *Analytical and bioanalytical chemistry* **2006**, *385*, 452.
- [165] A. Star, E. Tu, J. Niemann, J.-C. P. Gabriel, C. S. Joiner, C. Valcke, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 921.
- [166] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke, *Science (New York, N.Y.)* **2005**, *307*, 1942.
- [167] Z. Liu, X. Sun, N. Nakayama-Ratchford, H. Dai, *ACS nano* **2007**, *1*, 50.
- [168] a) K. Evanoff, J. Khan, A. A. Balandin, A. Magasinski, W. J. Ready, T. F. Fuller, G. Yushin, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2012**, *24*, 533; b) A. R. Köhler, C. Som, A. Helland, F. Gottschalk, *Journal of Cleaner Production* **2008**, *16*, 927.
- [169] I. Mustafa, I. Lopez, H. Younes, R. A. Susantyoko, R. A. Al-Rub, S. Almheiri, *Electrochimica Acta* **2017**, *230*, 222.
- [170] T. Matsumoto, T. Komatsu, K. Arai, T. Yamazaki, M. Kijima, H. Shimizu, Y. Takasawa, J. Nakamura, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, 840.
- [171] A. Le Goff, V. Artero, B. Jusselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science (New York, N.Y.)* **2009**, *326*, 1384.
- [172] J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo, S. O. Kim, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, *23*, 629.
- [173] N. M. Gabor, Z. Zhong, K. Bosnick, J. Park, P. L. McEuen, *Science (New York, N.Y.)* **2009**, *325*, 1367.
- [174] J. Xu, Z. Cao, Y. Zhang, Z. Yuan, Z. Lou, X. Xu, X. Wang, *Chemosphere* **2018**, *195*, 351.
- [175] a) G. Gao, C. D. Vecitis, *Environmental science & technology* **2011**, *45*, 9726; b) M. S. Rahaman, C. D. Vecitis, M. Elimelech, *Environmental science & technology* **2012**, *46*, 1556.
- [176] H. Gerischer, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 20.

- [177] H. Helmholtz, *Ann. Phys. Chem.* **1853**, 165, 353.
- [178] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods and applications*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, London, **2000**.
- [179] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [180] F. Scholz, A. M. Bond, *Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications*, 2. Aufl., Springer, Heidelberg, New York, **2010**.
- [181] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2017**, 95, 197.
- [182] P. Chen, M. A. Fryling, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1995**, 67, 3115.
- [183] a) C. F. Zinola, A. M. Castro Luna, W. E. Triaca, A. J. Arvia, *J Appl Electrochem* **1994**, 24; b) C. F. Zinola, A. J. Arvia, G. L. Estiu, E. A. Castro, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 7566.
- [184] P. Chen, R. L. McCreery, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3958.
- [185] H. Fink, J. Friedl, U. Stimming, *J. Phys. Chem. C* **2016**.
- [186] I. Streeter, G. G. Wildgoose, L. Shao, R. G. Compton, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 133, 462.
- [187] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 56, 9.
- [188] a) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 56, 9; b) K. Zeng, D. Zhang, *Progress in Energy and Combustion Science* **2010**, 36, 307.
- [189] S. Trasatti, O. A. Petrii, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 327, 353.
- [190] C. E. Banks, R. R. Moore, T. J. Davies, R. G. Compton, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2004**, 1804.
- [191] C. Punckt, M. A. Pope, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16076.
- [192] J. Friedl, U. Stimming, *Electrochimica Acta* **2017**, 227, 235.
- [193] M. J. Sims, N. V. Rees, E. J.F. Dickinson, R. G. Compton, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 144, 153.
- [194] C. Costentin, J.-M. Saveant, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 12174.
- [195] M. Boudart, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 661.
- [196] a) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, 47, 2930; b) B. Scrosati, J. Garche, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 2419.
- [197] D. Aaron, Z. Tang, A. B. Papandrew, T. A. Zawodzinski, *J Appl Electrochem* **2011**, 41, 1175.
- [198] H. Yu, L. Bonville, R. Maric, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, F272-F284.
- [199] P. Kurzweil, *Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*, 2. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2013**.
- [200] E. Kjeang, R. Michel, D. A. Harrington, N. Djilali, D. Sinton, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 4000.
- [201] K. Gong, F. Xu, J. B. Grunewald, X. Ma, Y. Zhao, S. Gu, Y. Yan, *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 89.
- [202] Q. Xu, T. S. Zhao, C. Zhang, *Electrochimica Acta* **2014**, 142, 61.
- [203] H. Mögelin, G. Yao, H. Zhong, A. R. dos Santos, A. Barascu, R. Meyer, S. Krenkel, S. Wassersleben, T. Hickmann, D. Enke et al., *Journal of Power Sources* **2018**, 377, 18.
- [204] O. A. Ibrahim, M.-A. Goulet, E. Kjeang, *Electrochimica Acta* **2016**, 187, 277.
- [205] H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 275.
- [206] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, 38, 728.
- [207] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [208] M. Steimecke, G. Seiffarth, M. Bron, *Analytical chemistry* **2017**, 89, 10679.
- [209] a) B. D. Che, B. Q. Nguyen, L.-T. T. Nguyen, H. T. Nguyen, V. Q. Nguyen, T. van Le, N. H. Nguyen, *Chemistry Central journal* **2015**, 9, 10; b) J.-P. Tessonier, D. Rosenthal, T. W. Hansen, C. Hess, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, N. Pfänder, O. Timpe, D. S. Su et al., *Carbon* **2009**, 47, 1779.

- [210] A. F. Holloway, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, L. Shao, M. L. H. Green, *J Solid State Electrochem* **2008**, *12*, 1337.
- [211] M. Park, I.-Y. Jeon, J. Ryu, J.-B. Baek, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, n/a.
- [212] N. Pour, D. G. Kwabi, T. Carney, R. M. Darling, M. L. Perry, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5311.
- [213] W. Huang, Y. Wang, G. Luo, F. Wei, *Carbon* **2003**, *41*, 2585.
- [214] F. Tuinstra, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126.
- [215] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, *Nano letters* **2008**, *8*, 36.
- [216] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, *Nano Res.* **2008**, *1*, 273.
- [217] Kumar, Challa S. S. R. (Hrsg.) *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [218] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, *Carbon* **1995**, *33*, 1561.
- [219] A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095.
- [220] S. Sainio, D. Nordlund, R. Gandhiraman, H. Jiang, J. Koehne, J. Koskinen, M. Meyyappan, T. Laurila, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 22655.
- [221] A. C. Ferrari, *Solid State Communications* **2007**, *143*, 47.
- [222] C. U. Pittman, G.-R. He, B. Wu, S. D. Gardner, *Carbon* **1997**, *35*, 317.
- [223] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* **2008**, *46*, 833.
- [224] V. Datsyuk, L. Billon, C. Guerret-Piécourt, S. Dagréou, N. Passade-Boupatt, S. Bourrigaud, O. Guerret, L. Couvreur, *Journal of Nanomaterials* **2007**, *2007*, 1.
- [225] B. Stöhr, H. P. Boehm, R. Schlägl, *Carbon* **1991**, *29*, 707.
- [226] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *Carbon* **1994**, *32*, 1507.
- [227] K.J.J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 3181.
- [228] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon* **2001**, *39*, 507.
- [229] T. G. Ros, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1151.
- [230] X.-h. Yang, P. He, Y.-y. Xia, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 1127.
- [231] Y. T. Ong, A. L. Ahmad, S. H. S. Zein, S. H. Tan, *Braz. J. Chem. Eng.* **2010**, *27*, 227.
- [232] C. D. Wagner, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie Minn., **1979**.
- [233] U. Zielke, K. J. Hüttinger, W. P. Hoffman, *Carbon* **1996**, *34*, 983.
- [234] J. L. Hueso, J. P. Espinós, A. Caballero, J. Cotrino, A. R. González-Elipe, *Carbon* **2007**, *45*, 89.
- [235] L. Stobinski, B. Lesiak, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *501*, 77.
- [236] a) Z. R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S. D. Gardner, C. U. Pittman, *Carbon* **1999**, *37*, 1785; b) Y. Xing, L. Li, C. C. Chusuei, R. V. Hull, *Langmuir* **2005**, *21*, 4185.
- [237] Y. Xie, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 293.
- [238] S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon* **2012**, *50*, 3210.
- [239] Z. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L.D. Whitby, S. V. Mikhalovsky, *Carbon* **2009**, *47*, 73.
- [240] S. D. Gardner, C. S.K. Singamsetty, G. L. Booth, G.-R. He, C. U. Pittman, *Carbon* **1995**, *33*, 587.
- [241] a) V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760; b) T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, L. C. Brinson, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1290; c) J. Wang, Z. Fang, A. Gu, L. Xu, F. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 97.
- [242] A. T. Woolley, C. L. Cheung, J. H. Hafner, C. M. Lieber, *Chemistry & Biology* **2000**, *7*, R193-R204.

- [243] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis, *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 357.
- [244] R. L. Burwell, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 615.
- [245] B. M. Benjamin, V. F. Raaen, P. H. Maupin, L. L. Brown, C. J. Collins, *Fuel* **1978**, *57*, 269.
- [246] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla, V. B. Shenoy, *Nature chemistry* **2010**, *2*, 581.
- [247] R. Pietrzak, *Fuel* **2009**, *88*, 1871.
- [248] M.S.A. Rahaman, A. F. Ismail, A. Mustafa, *Polymer Degradation and Stability* **2007**, *92*, 1421.
- [249] J. R. Pels, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, Q. Zhu, K. M. Thomas, *Carbon* **1995**, *33*, 1641.
- [250] K. Stańczyk, R. Dziembaj, Z. Piwowarska, S. Witkowski, *Carbon* **1995**, *33*, 1383.
- [251] A.P. Dementjev, A. de Graaf, M.C.M. van de Sanden, K.I. Maslakov, A.V. Naumkin, A.A. Serov, *Diamond and Related Materials* **2000**, *9*, 1904.
- [252] a) E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 2041; b) S. Dyjak, W. Kiciński, A. Huczko, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 9621.
- [253] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 10288.
- [254] J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniowska, J. Bimer, *Carbon* **2003**, *41*, 1999.
- [255] J. Przepiórski, M. Skrodzewicz, A.W. Morawski, *Applied Surface Science* **2004**, *225*, 235.
- [256] T. C. Nagaiah, S. Kundu, M. Bron, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochemistry Communications* **2010**, *12*, 338.
- [257] H.P. Boehm, G. Mair, T. Stoehr, A. R. de Rincón, B. Tereczki, *Fuel* **1984**, *63*, 1061.
- [258] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *Carbon* **1995**, *33*, 1021.
- [259] C. L. Mangun, K. R. Benak, J. Economy, K. L. Foster, *Carbon* **2001**, *39*, 1809.
- [260] M. H. Kasnejad, A. Esfandiari, T. Kaghazchi, N. Asasian, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2012**, *43*, 736.
- [261] R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, L. F. Gladden, A. Knop-Gericke et al., *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 9616.
- [262] P. Chen, T.-Y. Xiao, Y.-H. Qian, S.-S. Li, S.-H. Yu, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2013**, *25*, 3192.
- [263] H. Liu, Y. Zhang, R. Li, X. Sun, S. Désilets, H. Abou-Rachid, M. Jaidann, L.-S. Lussier, *Carbon* **2010**, *48*, 1498.
- [264] a) R. S. Nicholson, *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1351; b) B. Speiser, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 62; c) P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702.
- [265] M. Park, Y.-j. Jung, J. Kim, H. i. Lee, J. Cho, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4833.
- [266] S. M. Taylor, A. Pătru, E. Fabbri, T. J. Schmidt, *Electrochemistry Communications* **2017**, *75*, 13.
- [267] J. Melke, P. Jakes, J. Langner, L. Riekehr, U. Kunz, Z. Zhao-Karger, A. Nefedov, H. Sezen, C. Wöll, H. Ehrenberg et al., *Carbon* **2014**, *78*, 220.
- [268] J. Friedl, C. M. Bauer, A. Rinaldi, U. Stimming, *Carbon* **2013**, *63*, 228.
- [269] S. Zhong, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1992**, *39*, 1.
- [270] M. Gattrell, J. Park, B. MacDougall, J. Apte, S. McCarthy, C. W. Wu, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A123.
- [271] G. Oriji, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 3091.
- [272] D. Menshykau, R. G. Compton, *Electroanalysis* **2008**, *20*, 2387.
- [273] M. Gattrell, J. Qian, C. Stewart, P. Graham, B. MacDougall, *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 395.

- [274] a) W. Li, J. Liu, C. Yan, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 5290; b) T.-M. Tseng, R.-H. Huang, C.-Y. Huang, K.-L. Hsueh, F.-S. Shieu, *Journal of the Electrochemical Society* **2013**, *160*, A690–A696.
- [275] W. Li, J. Liu, C. Yan, *Electrochimica Acta* **2012**, *79*, 102.
- [276] Y. Huang, Q. Deng, X. Wu, S. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 7177.
- [277] J. Kim, H. Lim, J.-Y. Jyoung, E.-S. Lee, J. S. Yi, D. Lee, *Carbon* **2017**, *111*, 592.
- [278] A. Bourke, M. A. Miller, R. P. Lynch, X. Gao, J. Landon, J. S. Wainright, R. F. Savinell, D. N. Buckley, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *163*, A5097-A5105.
- [279] E. Agar, C. R. Dennison, K. W. Knehr, E. C. Kumbur, *Journal of Power Sources* **2013**, *225*, 89.
- [280] L. Wu, Y. Shen, L. Yu, J. Xi, X. Qiu, *Nano Energy* **2016**, *28*, 19.
- [281] a) L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A19; b) F. M. Toma, A. Sartorel, M. Iurlo, M. Carraro, P. Parisse, C. Maccato, S. Rapino, B. R. Gonzalez, H. Amenitsch, T. Da Ros et al., *Nature chemistry* **2010**, *2*, 826.
- [282] L. Cao, M. Skyllas-Kazacos, D.-W. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A1164–A1174.
- [283] L. Estevez, D. Reed, Z. Nie, A. M. Schwarz, M. I. Nandasiri, J. P. Kizewski, W. Wang, E. Thomsen, J. Liu, J.-G. Zhang et al., *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1455.
- [284] a) H. Kaneko, K. Nozaki, Y. Wada, T. Aoki, A. Negishi, M. Kamimoto, *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1191; b) L. Li, S. Kim, W. Wang, M. Vijayakumar, Z. Nie, B. Chen, J. Zhang, G. Xia, J. Hu, G. Graff et al., *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 394.
- [285] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Scientific reports* **2015**, *5*, 13801.
- [286] F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon* **2009**, *47*, 2970.
- [287] A. Doménech-Carbó, *Electrochemistry of porous materials*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2010**.
- [288] A. Bourke, M. A. Miller, R. P. Lynch, J. S. Wainright, R. F. Savinell, D. N. Buckley, *Journal of the Electrochemical Society* **2015**, *162*, A1547-A1555.
- [289] a) T. Yamamura, N. Watanabe, T. Yano, Y. Shiokawa, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A830; b) D. Aaron, C.-N. Sun, M. Bright, A. B. Papandrew, M. M. Mench, T. A. Zawodzinski, *ECS Electrochemistry Letters* **2012**, *2*, A29-A31.
- [290] M.-A. Goulet, M. Skyllas-Kazacos, E. Kjeang, *Carbon* **2016**, *101*, 390.
- [291] Z. He, L. Shi, J. Shen, Z. He, S. Liu, *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39*, 709.
- [292] M. Park, J. Ryu, Y. Kim, J. Cho, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3727.
- [293] I. Derr, M. Bruns, J. Langner, A. Fetyan, J. Melke, C. Roth, *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 351.
- [294] L. Wu, J. Wang, Y. Shen, Le Liu, J. Xi, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2017**, *19*, 14708.
- [295] Y. Zheng, Y. Jiao, L. H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS nano* **2014**, *8*, 5290.
- [296] a) Y. Zhao, K. Watanabe, K. Hashimoto, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 19528; b) Y. Zhao, R. Nakamura, K. Kamiya, S. Nakanishi, K. Hashimoto, *Nature communications* **2013**, *4*, 2390.
- [297] S. Wang, X. Zhao, T. Cochell, A. Manthiram, *The journal of physical chemistry letters* **2012**, *3*, 2164.
- [298] a) C.-N. Sun, F. M. Delnick, L. Baggetto, G. M. Veith, T. A. Zawodzinski, *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 560; b) F. Chen, S. Gu, Q. Ma, Q. Liu, M. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A2403-A2406.
- [299] M. P. Manahan, Q. H. Liu, M. L. Gross, M. M. Mench, *Journal of Power Sources* **2013**, *222*, 498.
- [300] M. Kazacos, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2759.
- [301] S. Zhong, C. Padeste, M. Kazacos, M. Skyllas-Kazacos, *Journal of Power Sources* **1993**, *45*, 29.

- [302] M.-A. Goulet, M. Eikerling, E. Kjeang, *Electrochemistry Communications* **2015**, 57, 14.
- [303] a) W. W. Li, Y. Q. Chu, C. A. Ma, *AMR* **2014**, 936, 471; b) K. J. Kim, S.-W. Lee, T. Yim, J.-G. Kim, J. W. Choi, J. H. Kim, M.-S. Park, Y.-J. Kim, *Scientific reports* **2014**, 4, 6906; c) X. Wu, H. Xu, P. Xu, Y. Shen, L. Lu, J. Shi, J. Fu, H. Zhao, *Journal of Power Sources* **2014**, 263, 104.

8 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Stefan Rümmler
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Familienstand:	ledig
Geburtstag:	02.08.1988
Geburtsort:	Sangerhausen

Bildungsweg:

- 12/2013 bis 08/2018 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in der Technischen Chemie I im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Bron zum Thema: „Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren als Elektrodenmaterial in Vanadium-Redox-Flow-Batterien“
- 10/2011 bis 11/2013 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit dem Abschluss Master of Science
Thema der Abschlussarbeit:
„Mikrowellen unterstützte Funktionalisierung von Kohlenstoffnanoröhrchen als Trägermaterialien in Elektrokatalysatoren“
angefertigt im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Bron
- 10/2008 bis 10/2011 Studium der Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg mit dem Abschluss Bachelor of Science
Thema der Abschlussarbeit:
„Photoelektrokatalytische Wasseroxidation an Titandioxid“
angefertigt im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Bron
- 07/2007 Abitur am Geschwister-Scholl-Gymnasium Sangerhausen

9 Publikationsliste

Zeitschriftenbeiträge:

“Highly graphitic, mesoporous carbon materials as electrocatalysts for vanadium redox reactions in all-vanadium redox-flow batteries”, S. Rümmler, M. Steimecke, S. Schimpf, M. Hartmann, S. Förster, M. Bron, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A2510-A2518.

“Porous silicon carbide as a support for Mn/Na/W/SiC catalyst in the oxidative coupling of methane”, H. Wang, R. Schmack, B. Paul, M. Albrecht, S. Sokolov, S. Rümmler, E. V. Kondratenko, R. Kraehnert, *Appl. Catal. A Gen.* **2017**, *537*, 33-39.

“A Comparative Study of Functionalized High-Purity Carbon Nanotubes towards the V(IV)/V(V) Redox Reaction Using Cyclic Voltammetry and Scanning Electrochemical Microscopy”, M. Steimecke, S. Rümmler, N.-F. Schuhmacher, T. Lindenberg, M. Hartmann, M. Bron, *Electroanal.* **2017**, *29*, 1056-1061.

“Highly Active Binder-Free Catalytic Coatings for Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: Pd on Mesoporous Carbon and Its Application in Butadiene Hydrogenation and Hydrogen Evolution”, D. Bernsmeier, L. Chuenchom, B. Paul, S. Rümmler, B. Smarsly, R. Kraehnert, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8255–8263.

“Mixed Transition Metal Oxide Supported on Nitrogen Doped Carbon Nanotubes – a Simple Bifunctional Electrocatalyst Studied with Scanning Electrochemical Microscopy”, G. Seiffarth, M. Steimecke, T. Walther, M. Kühhirt, S. Rümmler, M. Bron, *Electroanal.* **2016**, *28*, 2335-2345.

“A Linear Sweep Voltammetric Procedure Applied to Scanning Electrochemical Microscopy for the Characterization of Carbon Materials towards the Vanadium(IV)/(V) Redox System”, M. Steimecke, S. Rümmler, M. Kühhirt, M. Bron *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 318-322.

Redox-Flow-Zellen mit robuster kohlenstoffbasierter 3D Elektrodenarchitektur (Flow 3D): Modifizierung und Charakterisierung der Kohlenstoffoberfläche: Schlussbericht: Laufzeit des Vorhabens: 01.7.2012-30.06.2015 - kostenneutral verlängert bis 31.12.2015, Berichtszeitraum: 01.07.2012-31.12.2015, M. Bron, S. Schimpf, S. Rümmler, M. Hartmann, **2016**.

“The effect of rapid functionalization on the structural and electrochemical properties of high-purity carbon nanotubes”, M. Steimecke, S. Rümmler, M. Bron, *Electrochim. Acta* **2015**, *163*, 1-8.

Konferenzbeiträge:

„Functionalized carbon nanotubes as electrode material in all-vanadium redox-flow batteries”, S. Rümmler, M. Steimecke, D. Przygodda, M. Hartmann, S. Schimpf, M. Bron, The 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (2016), Posterbeitrag.

„Modified carbon materials as electrocatalysts in all-vanadium-redox-flow batteries“, M. Hartmann, S. Rümmler, T. Stahl, S. Zils, D. Samuelis, S. Schimpf, M. Bron, The International Flow Battery Forum (2015), Posterbeitrag.

„Microwave assisted functionalization of carbon nanotubes as electrocatalyst support“, S. Rümmler, M. Bron, International meeting on the chemistry of graphene and carbon nanotubes, Riva del Garda (2014), Posterbeitrag.

10 Selbständigkeitserklärung

Hiermit bestätige ich, dass die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt wurde. Ich versichere weiter, dass ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel in Anspruch genommen wurden sowie entnommene wörtliche bzw. inhaltliche Stellen als solche gekennzeichnet sind. Die vorliegende Arbeit ist bisher an keiner anderen Universität eingereicht worden.

Ort, Datum

Unterschrift