

Bernhard Stefan BERNER, Bsc.

# **Optimierung der Pulsparameter für die elektrochemische Zinkabscheidung aus KOH-Elektrolyt in der Zink/Luft- Redoxfließbatterie**

## **MASTERARBEIT**

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Chemie

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Assoc.Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat. Bernhard GOLLAS

Institut für Chemische Technologie von Materialien

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

## **Abstract**

This work focuses on the zinc electrodeposition and dissolution reaction in aqueous KOH solution. Since dendrite formation is a major issue in secondary zinc batteries, research towards the suppression of dendrite formation is ongoing. The use of pulsed current zinc deposition appears to be a promising tool to control the favored compact zinc morphology. Testing with the Rota-Hull cell delivered information about the effect of a broad range of current densities in one experiment and allowed for the screening of a range of parameters (substrate, pretreatment, pulse sequence, hydrodynamics, temperature, concentration) at which a compact zinc morphology forms. Furthermore a layer thickness measurement was carried out by profilometer and validated by scanning electron microscopy analyses of polished cross-sections. This allowed for a comparison of primary to tertiary current density distribution. Data of this comparison suggest a certain degree of porosity within the 'compact' zinc morphology. Further testing with rotating cylinder electrodes and rotating disc electrodes gave insight to deposition properties at definite current densities and under defined hydrodynamic conditions. For a selection of electrode materials (brass, steel, nickel, copper, carbon composite), with various pretreatment protocols and the right choice of pulse current waveform, the deposition of compact zinc layers at current densities of up to 60 mA/cm<sup>2</sup> could be achieved on rotating cylinder electrodes and of up to 110 mA/cm<sup>2</sup> on rotating disc electrodes.

## **Kurzfassung**

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Zinkabscheidung aus wässrigem KOH Elektrolyt. Die Dendritenbildung ist seit jeher ein grundlegendes Problem in der Entwicklung sekundärer Batterien mit Zink als Anodenmaterial und somit Inhalt fortwährender Forschung hinsichtlich einer Unterdrückung der Dendritenbildung. Die Zinkabscheidung mit Pulsstrom verhindert Dendritenwachstum sehr effektiv und liefert die gewünschte kompakte Zinkmorphologie über breite Stromdichtebereiche. Versuche mit der Rota-Hullzelle erlauben die Prüfung weiter Stromdichtebereiche in einem einzelnen Experiment. Zusätzlich wurden Schichtdickenmessungen mittels Profilometer durchgeführt und mittels Querschliffaufnahmen im Rasterelektronenmikroskop validiert. Aus der Gegenüberstellung

von primärer Stromdichteverteilung und praktischer Stromdichteverteilung konnte auf ein gewisses Maß an Porosität innerhalb der kompakten Zinkmorphologie geschlossen werden. Zur Bestimmung der Zinkabscheidung bei definierten Stromdichten und hydrodynamischen Bedingungen wurden weitere Tests mithilfe der rotierenden Zylinderelektrode und der rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt. Eine geeignete Auswahl an Elektrodenmaterialien, Vorbehandlungsregimes und Pulssequenzen erlaubten eine Abscheidung von kompaktem Zink bei Stromdichten von  $60 \text{ mA/cm}^2$  auf rotierende Zylinderelektroden und bis zu  $110 \text{ mA/cm}^2$  auf der rotierenden Scheibenelektrode.

## **Acknowledgement**

Many thanks to my supervisor Prof. Bernhard Gollas for the opportunity to do research in the field of electrochemistry and his patient guidance. My thanks go out to Dr. Christian Zelger who steered my research towards the direction where it was needed. Further I am grateful for the team comprised of Daniel Schloffer, Birgit Krenn, Elisabeth Domian and Richard Hueber and for Fachoberinspektor Johann Schlegl for constructing special equipment within a moment's notice. Thanks for the technical assistance from the VARTA Group, for the access to the equipment from Prof. Trimmel and Prof. Reichmann, and thanks to the project partners from Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik and for the funding from the Österreichische Förderungsgesellschaft FFG.

## **Danksagung**

Herzlichen Dank an meinen Betreuer Herrn Prof. Bernhard Gollas der mir die Möglichkeit zur Forschung auf dem Gebiet der Elektrochemie geboten hat, sowie für seine geduldige Führung und seine wissenschaftliche Begleitung während dieser Arbeit. Weiterhin ist mein Dank Dr. Christian Zelger geschuldet, der meine Arbeit und Forschung immerfort in jene Richtung gelenkt hat wie Notwendigkeit bestand. Dem Team, bestehend aus Daniel Schloffer, Birgit Krenn, Elisabeth Domian, und Richard Hueber möchte ich mich für die freundlichen Gespräche und die Unterstützung herzlich bedanken. Vielen Dank für die technische Unterstützung durch Herrn Fachoberinspektor Johann Schlegl, die VARTA Gruppe. Vielen Dank für den Zugang zu den Geräten der Gruppe von Herrn Prof. Trimmel und Herrn Prof. Reichmann. Vielen Dank den Projektpartner vom Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik und für die finanzielle Unterstützung durch die österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft der FFG.

## Inhalt

1	Einleitung .....	1
1.1	Klimaerwärmung – Alternative Energie/Fluktuierende Erzeugung.....	1
1.2	Netzsicherheit – Erhöhter Bedarf an Stromspeichern.....	3
1.3	Redoxfließbatterie, Hybrid-Redoxfließbatterie .....	6
1.3.1	<i>Zink/Luft-Redoxfließbatterie .....</i>	<i>8</i>
1.3.2	<i>Sauerstoffelektrode.....</i>	<i>10</i>
1.3.3	<i>Zink – negative Elektrode.....</i>	<i>11</i>
1.3.4	<i>Zinkabscheidung – Elektrolyt .....</i>	<i>12</i>
1.4	Methodik.....	13
1.4.1	<i>Metallabscheidung mit Pulsstrom .....</i>	<i>14</i>
1.4.2	<i>Rota-Hullzelle .....</i>	<i>15</i>
1.4.3	<i>Rotierende Zylinderelektrode .....</i>	<i>20</i>
1.4.4	<i>Rotierende Scheibenelektrode .....</i>	<i>20</i>
1.4.5	<i>Schichtdickenmessung .....</i>	<i>20</i>
1.5	Aufbau und Ziele dieser Arbeit .....	21
2	Experimentelle Details .....	22
2.1	Materialien und Chemikalien.....	22
2.2	Elektrolyt.....	23
2.3	Vorbehandlung der Substrate.....	23
2.4	Elektrochemische Methoden.....	24
2.4.1	<i>Rota-Hullzelle .....</i>	<i>24</i>
2.4.2	<i>Rotierende Zylinderelektrode .....</i>	<i>25</i>
2.4.3	<i>Rotierende Scheibenelektrode .....</i>	<i>27</i>
2.5	Charakterisierungsmethoden – praktische Stromdichteverteilung .....	27
2.5.1	<i>Profilometer – Schichtdickenmessung .....</i>	<i>27</i>

2.5.2	<i>REM-Aufnahmen</i> .....	29
3	Ergebnisse und Diskussion .....	29
3.1	Elektrolyt – Löslichkeit von Zinkat .....	29
3.2	Zuordnung der Morphologie zur Stromdichte – Rota-Hullzelle .....	31
3.2.1	<i>Messingsubstrat – Vorbehandlungen und Pulsparameter</i> .....	31
3.2.2	<i>Stahl als Substrat</i> .....	35
3.2.3	<i>Nickel als Substrat</i> .....	37
3.2.4	<i>Langzeitabscheidungen aus 0.5 M Zinkatelektrolyt</i> .....	39
3.2.5	<i>Bestimmung der praktischen Stromdichte</i> .....	40
3.3	Rotierende Zylinderelektrode .....	46
3.3.1	<i>Rotierende Zylinderelektrode – 0.5 M Zinkat</i> .....	47
3.3.2	<i>Rotierende Zylinderelektrode – 0.2 M Zinkat</i> .....	49
3.3.3	<i>Zyklisierungsversuche</i> .....	49
3.3.4	<i>Stromzange – Pulsanstiegszeit</i> .....	50
3.4	Rotierende Scheibenelektrode .....	51
4	Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....	54
	Literatur .....	56
	Abbildungsverzeichnis .....	62
	Tabellenverzeichnis .....	65

## Abkürzungen und Symbole

DC	Gleichstrom
Exp.	Experiment
MW	Mittelwert
OCV	Leerlaufspannung / V
RDE	rotierende Scheibenelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RZE	rotierende Zylinderelektrode
RZH	Hull-Zelle mit rotierendem Zylinder
rpm	Rotationen pro Minute / $\text{min}^{-1}$
RT	Raumtemperatur
c	kompakt
c*	kompakt mit vereinzelt Dendriten
d	dendritisch
f	filamentös
h.s.	kompakte Schwammstruktur
<i>A</i>	Elektrodenoberfläche / $\text{cm}^2$
<i>C</i>	Coulomb / As
<i>C</i>	Stoffmengenkonzentration (M) / $\text{mol l}^{-1}$
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
<i>E</i>	Potential / V
<i>E</i> <sup>0</sup>	Standardelektrodenpotential / V
<i>F</i>	Faradaykonstante (96485 C/mol) / $\text{As mol}^{-1}$
<i>h</i>	effektive Zylinderlänge / cm
<i>I</i>	Strom / mA
<i>J</i>	Stromdichte / $\text{mA cm}^{-2}$
<i>j</i> <sub>lim</sub>	Grenzstromdichte / $\text{mA cm}^{-2}$
<i>j</i> <sub>m</sub>	durchschnittliche Stromdichte / $\text{mA cm}^{-2}$



$j_p$	praktische Pulszellstromdichte / mA cm <sup>-2</sup>
$j_{pL}$	Pulsgrenzstromdichte / mA cm <sup>-2</sup>
$j_{xZn}$	Lokale praktische Stromdichte
$j_x/j_m$	Faktor - lokale primäre Stromdichte
$j_x$	lokale primäre Stromdichte / mA cm <sup>-2</sup>
$L$	Zylinderdurchmesser / cm
$n$	Anzahl an Elektronen
$r$	Scheibenradius RDE/ cm
$t$	Abscheidezeit / s
$t_{on}$	Pulszeit / s
$v$	Fließgeschwindigkeit / cm s <sup>-1</sup>
$z$	lokale Zylinderlänge / cm
$\gamma$	Lastzyklus (Pulsdauer/Zyklusdauer)
$\delta$	Nernst'sche Diffusionsgrenzschicht / cm
$\nu_{kin}$	kinematische Viskosität / cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\rho$	Dichte / g cm <sup>-3</sup>
$\omega$	Rotationen pro Sekunde / s <sup>-1</sup>

# 1 Einleitung

## 1.1 Klimaerwärmung – Alternative Energie/Fluktuierende Erzeugung

Es ist Zeit der Klimaerwärmung ist entgegenzusteuern. Während der letzten zweihundert Jahre wurden die Lagerstätten an fossilen Energieträgern mit zunehmender Geschwindigkeit ausgebeutet. Der jährliche Kohlenstoffdioxidausstoß ist besorgniserregend und stieg auch in den letzten Jahren von rund 7 Gigatonnen (Kohlenstoff) in 2010 auf rund 10 Gigatonnen 2017 [1]. Die Energiegewinnung aus konventionellen Kraftwerken ist auf längere Sicht nicht tragbar [2,3] Neben den gesundheitsschädlichen Aspekten welche bei einer nicht optimalen Verbrennung fossiler Energieträger entstehen, sowie dem Beitrag ihrer Abgase an der Klimaerwärmung, kommt es im Rahmen der Förderung und Verarbeitung häufig zur Verschmutzung von Grund und Boden [4,5]. Auch die Treibstoffe für Fahrzeuge welche noch immer größtenteils aus raffinierten Erdölprodukten bestehen gehören sukzessive ersetzt [6,7]. Gerade auch der aktuelle Skandal um die Abgasmanipulation bei Dieselfahrzeuge macht diese Notwendigkeit im Hinblick auf die Gesundheit deutlich. Trotz hoher Ingenieurskunst gelingt es einer Reihe namhafter Autokonzerne nicht, die Abgase entsprechend der Norm zu reinigen [8]. Es bedarf hier möglicherweise weitsichtiger Regelungen mit Anreize für vermehrten Umstieg auf Autogas, Erdgas, Bio-Ethanol, Wasserstoff, etc. und im Besonderen einer langfristigen Förderung der E-Mobilität [6,9,10].

Der Strombedarf wird durch die Modernisierung und Elektrifizierung der Mobilität und mit einer wachsenden Gesellschaft weiter zunehmen. Besonders in Asien, Afrika und Lateinamerika wird diese Zunahme stattfinden, wohingegen der Stromverbrauch von Europa und Nordamerika stagnieren wird [11]. Doch auch in Europa und anderen Industriestaaten ist der Umstieg von konventioneller, auf fossile Energieträger basierende, Energiegewinnung, hin zu einer Energiegewinnung aus alternativen Energiequellen nur eine Frage der Zeit [12]. Dieser Umstieg bedarf vieler kleiner und größerer Einzelmaßnahmen und hat immer mit Bedacht auf die vorhandene Infrastruktur zu erfolgen. Auch eine Nachrüstung bestehender konventioneller Kohle- und Erdölkraftwerke leistet einen wesentlichen Beitrag zu einer nachhaltigen Energieversorgung [13,14]. Eine Umrüstung und eine verbesserte Abgasnachbehandlung, mitunter in Kombination mit dem CCS-System (Carbon Capture and Storage System), würden zu einer deutlichen Senkung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes führen [15]. Solche Maßnahmen sind insbesondere für jene Dauer notwendig bis entsprechend Kapazitäten an

erneuerbaren Energiequellen erschlossen sind. Auch leistet die Kernspaltung, zumindest die vorhandene Infrastruktur, als konventionelle Energiequelle, einen Beitrag zur nachhaltigen Energiegewinnung. Jedoch ist die Entsorgung der Brennelemente problematisch und die günstige CO<sub>2</sub>-Bilanz umstritten [16,17]. Ein Umstieg ist aber auch hier im Hinblick auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz erst dann sinnvoll, wenn entsprechende Kapazitäten an erneuerbaren Energiequellen erschlossen sind.

Es gibt eine ganze Reihe an Systeme welche regenerativer Energie in Strom umwandeln können, wie unter anderem Photovoltaikanlagen, Sonnenwärmekraftwerke, Windkraftanlagen, Gezeitenkraftwerke, Geothermalkraftwerke, etc. [18,19]. Eine speziell in Österreich und anderen wasserreichen und gebirgigen Länder bedeutende Form zur Gewinnung erneuerbarer Energie sind Wasserkraftwerke. Eine besondere Rolle kommt hier Pump-Speicherkraftwerken, welche eine Energiegewinnung wie auch eine Energiespeicherung auf quasi Knopfdruck erlauben, zu.

Viel Potential steckt in der Produktion von Windenergie. Der Leistungszuwachs der Installationen liegt in Europa bei rund 10 % jährlich (2016 plus 12.5 GW auf insgesamt 153,7 GW) [20]. Auch steigt durch eine höhere Rotorfläche pro Watt installierter Leistung die Anzahl der Volllaststunden bei den neueren Windkraftanlagen, was die Belastung des Stromnetzes verringert. Die Wirtschaftlichkeit dieser Anlagen im freien Wettbewerb ist mehr und mehr gegeben und bei neueren Ausschreibungen kamen gewisse Standorte bereits ohne staatliche Förderung aus. Dies könnte sich u. a. in Deutschland langfristig positiv auf die EEG-Umlage auswirken, welche derzeit bei 6.88 Cent/kW liegt (Ökostromförderbeitrag Österreich ca. 3 Cent/kW). Trotz dieser positiven Entwicklungen weisen Windkraftanlagen starke kurzfristige Fluktuationen in ihrer Energiebereitstellung auf mit entsprechender Belastung des Stromnetzes [21].

Auch Photovoltaikanlagen beziehungsweise Sonnenwärmekraftwerke bergen weiterhin ein bedeutendes Potential [22]. Besonders im den sonnenreichen europäischen Südländern, aber zu einem noch größeren Teil in den angrenzenden Mittelmeerstaaten Nordafrikas, im arabischen Raum, in großen Teilen Asiens sowie den Amerikas. Kompakte und mobile Photovoltaikpaneele bieten dem Verbraucher eine gewisse Stromautarkie. Dies ermöglicht auch Personen an den entlegensten Orten Zugang zu den so wichtigen Informationstechnologien wie Radio, mobile Telefonie und ggf. Internet.

Die Verbreitung von Geothermalkraftwerke war lange Zeit auf wenige Regionen beschränkt [23]. Die Nutzung der Geothermie hat an tektonisch aktiven Zonen, in der Umgebung von Vulkanen, eine lange Geschichte. Die Massentauglichkeit der Erdwärme war aber erst durch die Kombination mit einer Wärmepumpe möglich. Neben oberflächlichen Systemen wie mittels Erdwärmekollektoren bieten Erdwärmesonden einen höheren Wirkungsgrad. Bei großtechnischen Anlagen ist neben dem Aspekt der Heizwärme auch eine gewisse Stromproduktion möglich.

Weitere erneuerbare Energiequellen wie Gezeitenkraftwerke, CO<sub>2</sub>-neutrale Biotreibstoffe, Kompost-Vergasungsanlagen, etc. tragen zur Energiesicherheit bei. Diese Energiequellen sind jedoch oft durch die regionalen Gegebenheiten limitiert wie auch durch die Akzeptanz in der Bevölkerung.

Die Leistungsfähigkeit dieser Anlagen rangiert von wenigen kW wie sie bei Photovoltaikanlagen auf privaten Hausdächer zu finden sind und erreicht bei industriell betriebenen Anlagen bis zu ca. 3 GW (Offshore-Windparks, Nordsee und Ärmelkanal). Viele dieser Systeme unterliegen jedoch Einschränkungen [24]. Die am besten geeigneten Lagen für Pump-Speicherkraftwerke oder Wasserkraftwerke sind zumeist bereits verbaut. Da viele dieser Anlagen bereits in die Jahre gekommen sind, kann teilweise eine Umrüstung der Anlagen, mit Vergrößerung der Becken oder Austausch der Turbinen usw., zu einer Erhöhung der Kapazität bzw. Leistungsfähigkeit führen. Andere Systeme wie Windkraftanlagen haben oft nur eine geringe Akzeptanz in der Bevölkerung und bergen zudem Gesundheitsrisiken, sofern es sich nicht um Windparks im Küstenvorfeld der Meere handelt [25]. Aber auch bei den Wasserkraftwerken gibt es häufig Widerstand aus der lokalen Bevölkerung, wie unter anderem in Graz bei dem Bau des neuen Murkraftwerks zu sehen war (2017).

## **1.2 Netzsicherheit – Erhöhter Bedarf an Stromspeichern**

Um die Netzsicherheit auch für die kommenden Generationen abzusichern und die Stromversorgung in eine nachhaltige Richtung zu lenken ist ein intelligenter Mix an erneuerbarer Energiegewinnung sowie Speicherung notwendig. Im Gegensatz zu den konventionellen Kraftwerken ist die Energiegewinnung bei alternativen Energien häufig täglichen bzw. saisonalen Schwankungen unterworfen [24]. Besonders jene erneuerbaren

Energiequellen die in den letzten Jahren einen überproportionalen Kapazitätsaufbau verzeichnen konnten, wie bei der Windenergie bzw. der Sonnenenergie, weisen diese Schwankungen auf. Diese Schwankungen und auch die damit einhergehenden Spitzenlasten belasten das alternde Stromnetz in einem zunehmenden Ausmaß [26,27]. Mehr und mehr wird der Ernst der Lage erkannt und mit viel Energie an Nord-Süd-Stromtrassen (Neubauten überwiegend für Gleichstrom) bzw. deren behördliche Zulassung gearbeitet. Dies wurde nicht zuletzt im Konflikt über den gemeinsamen Strommarkt zwischen Deutschland und Österreich deutlich. Zur Kompensation der riesigen Energiemengen welche zu Spitzenzeiten durch erneuerbare Energiequellen zur Verfügung gestellt werden braucht es einer zeitlich abgestimmten Drosselung der konventionellen Kraftwerke. Aufgrund der Einspeisegarantien für die alternativen Energien verringert dies die Rentabilität der konventionellen Kraftwerke bzw. macht deren Betrieb unrentabel. Diese Überkapazität in der Produktion während einer stürmischen bzw. wolkenlosen Wetterlage gehen mit voranschreitendem Ausbau mehr und mehr verloren und ein Abschalten von Windanlagen bzw. Photovoltaikanlagen ist häufiger notwendig. Genau hier liegt auch der hohe Stellenwert von etablierten und neuen Speichersystemen.

Wichtige Eigenschaften solcher neuen Speichersysteme sind neben den Kosten eine gute Skalierbarkeit, Kompaktheit, Modularbauweise und natürlich ein niedriges Gefährdungspotential gegenüber Mensch und Natur [28]. Eine intelligente Integration dieser Speichersysteme macht ein Management der Stromüberproduktion nahe am Ort der Überproduktion möglich [29]. In diesem Sinn sind zwar die Kosten der Speichersysteme den Kosten der sehr schwankungsanfälligen alternativen Energiequellen wie die Photovoltaik- bzw. Windenergie mehr und mehr anzurechnen um dem Konsumenten entsprechend nutzbare Energie zur Verfügung zu stellen, doch sind viele dieser Speichersysteme bei entsprechender Konzeption wenig wartungsintensiv, im laufenden Betrieb günstig, und weisen eine hohe Lebensdauer auf. Die initial hohen Gestehungskosten die hier diesen erneuerbaren Energiequellen anzurechnen sind verteilen sich somit auf eine entsprechend lange Lebensdauer dieser Speichersysteme. Die regionale Energiespeicherung verringert zudem die Belastung des Stromnetzes, vermindert den Bedarf an neuen Starkstromleitungen, bzw. erhöht die Netzsicherheit [30,31]. Das derzeit immer noch sehr wichtige Speichersystem sind die Pump-Speicherkraftwerk welche durch einen hohen Wirkungsgrad ausgezeichnet ist, den Löwenanteil der Netzspeicherkapazität ausmachen,

und auch noch den Großteil der Spitzenlastenergie über Zeiträume von Minuten bis zu Stunden liefern [32]. Jedoch unterliegt es auch den bereits erwähnten Limitierungen wie die Voraussetzung passender der geografischen Gegebenheiten. Thermische Energiespeicherung ermöglicht je nach verwendetem System die Speicherung thermischer Energie über Stunden, Tage oder auch Monate. Bei der Druckluft-Energiespeicherung (z.B.: Kraftwerk Huntorf, Deutschland mit 321 MW, 642 MWh) wird Luft bei Leistungsüberschuss in Kavernen bis zu Drücken von ca. 70 bis 80 bar komprimiert, um diese Energie dann bei Bedarf über Verdichterturbinen zurückzugewinnen [33]. Ein weiteres System zur mechanischen Energiespeicherung ist das Schwungrad. Kommerzielle Anlagen von Schwungradenergiespeicherung weisen Leistung bzw. Kapazität von bis zu 20 MW/ 5 MWh (Beacon Power in Stephentown, Stadtwerke München, etc.) auf. Einsatzgebiete der Schwungräder sind unter anderem die Stabilisation der Netzfrequenz bzw. die Rekuperation von Bremsenergie (z.B. Zügen, Oberleitungsbussen). Kurzfristig können sie hohe Stromlasten auffangen und abgeben.

Eine Reihe an elektrochemischen Energiespeichersysteme sind im Begriff die mechanischen Systeme hinsichtlich Netzsicherheit und Netzspeicher in zunehmender Weise zu ergänzen [34]. Diese Technologien umfassen stationäre Batterien, Brennstoffzellen, Superkondensatoren, und Mischformen der Genannten. Die Leistung von Brennstoffzellensystemen reicht von wenigen kW bis in den niedrigen MW Bereich. Die relativ niedrige Effizienz von 40 bis 60 % ist jedoch bedingt durch die vielen Schritte die zur Energiespeicherung und Rückgewinnung, wie die H<sub>2</sub> Produktion, notwendig sind [35]. Wie das Schwungrad dienen Superkondensatoren in diesem Mix der kurzfristigen Energiespeicherung. Superkondensatoren speichern elektrostatisch und elektrochemisch, in Form einer Pseudokapazität, Energie an der Grenzfläche zwischen Elektroden mit hoher Oberfläche (Graphit) und dem wässrigen oder nicht-wässrigen Elektrolyt [36]. Kurzfristig können hohe Ströme gespeichert und abgegeben werden. Auch sie dienen dem Auffangen von Stromspitzen, der Rekuperation von Bremsenergie, bzw. der Stabilisierung der Netzfrequenz. Wegen ihres geringen Gewichts gewinnen sie weiterhin an Bedeutung bei Hybridfahrzeugen sowie in der E-Mobilität, aber auch bei vielen weiteren elektrisch betriebenen Gegenständen bieten sie eine Alternative zu den klassischen Batterien.

Sekundärbatterien mit immobilisierter Aktivmasse stellt den Größten und fortgeschrittensten Anteil elektrochemischer Energiespeicher [37]. Zu diesen Systemen zählen u. a. die Blei-Säure-, Nickel-Cadmium-, Nickel-Metallhydrid-, Natrium-Schwefel- und Lithium-Ionen-Batterie. Diese Systeme verursachen jedoch relativ hohe Kosten, haben teilweise eine niedrige Lebensdauer, oder stellen Gesundheitsrisiken bzw. Umweltbedenken dar.

Redoxfließbatterien liegen zusammen mit anderen stationären Sekundärbatterien in Bezug auf ihre Leistung und Kapazität zwischen Pumpspeicherkraftwerken bzw. Druckluft-Energiespeichern und Schwungrädern bzw. Superkondensatoren [38]. Der elektrische Wirkungsgrad der Druckluft-Energiespeicher liegt jedoch bei lediglich ca. 40 % [39] und thermische Energiespeichersysteme dienen nur bedingt der Wiedergewinnung elektrischer Energie. Besonders hinsichtlich der Netz- und Energiesicherheit, wo das Gewicht kein wesentliches Thema spielt, können Redoxfließbatterien eine kostengünstige und effiziente Alternative darstellen. In der klassischen Redoxfließbatterie bleiben die Reaktionspartner während des Lade- und Entladevorgangs im Elektrolyt gelöst. Die ersten Konzepte der Redoxfließbatterie stammen aus dem mittleren zwanzigsten Jahrhundert. W. Kangro erwarb 1954 ein Patent zur Energiespeicherung mittels der reversiblen Oxidation von Chromsulfat bzw. Titan-tetrachlorid. A. M. Posner veröffentlichte 1955 in der Zeitschrift Fuel ein Konzept mit den Redoxpaaren  $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{Sn}^{\text{IV}}$  in Kombination mit  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$  bzw.  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ .

### **1.3 Redoxfließbatterie, Hybrid-Redoxfließbatterie**

Die klassische Redoxfließbatterie (z.B. die Vanadium- bzw. die Eisen/Chrom-Redoxfließbatterie) ist eine elektrochemische Zelle bei der die elektroaktiven Spezies, Anolyt/Reduktans wie Katholyt/Oxidans, im Elektrolyt gelöst sind und angetrieben per Pumpe, bzw. bei manchen Designs lediglich mittels Gravitation, im Kreislauf zwischen Tank/Reservoir und Zelle/Reaktionskammer zirkulieren [40]. Eine Ionenaustauschmembran oder eine mikroporöse Membran trennt in der Zelle Anolyt und Katholyt. Inerte Stromkollektoren, je nach elektroaktiver Spezies beschichtet mit geeigneten Katalysatoren, erlauben einen Stromfluss analog zu herkömmlichen Batterien (z.B. Alkali-Mangan-Zelle). Durch die Trennung von Elektrolyttank und elektrochemischer Zelle ist eine Erhöhung der

Kapazität durch zusätzliches Tankvolumen bzw. eine Erhöhung der Leistung durch zusätzliche Zellen rasch und flexibel voneinander möglich (Abbildung 1) [41].

Als Beispiel sei hier die Vanadium-Redoxfließbatterie angeführt. Bei der Vanadium-Redoxfließbatterie nützt man zwei unterschiedliche Redoxpaare desselben Elements. Die positive Elektrode steht im Kontakt mit dem Redoxpaar  $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ , und die negative Elektrode mit den Vanadiumspezies  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$ . Die Energiedichte ist mit 25-35 Wh/L relativ gering, doch sind die Lade-/Entladeeffizienz (75 bis 80 %), die Lebensdauer (20 bis 30 Jahre) und die Zyklenfestigkeit mit >10000 vergleichsweise hoch [32,42]. Die Leerlaufspannung (OCV) beträgt 1.4 V. Eine Reihe an Additiven wird genutzt um den Katholyt gegen ein Ausfällen zu stabilisieren und die Löslichkeit zu erhöhen, bzw. den Betriebstemperaturbereich zu vergrößern. Auch führt eine geringe Vermischung von Anolyt und Katholyt zu keiner wesentlichen Beeinträchtigung des Betriebs, dennoch tragen die Kosten der Ionenaustauschmembran einen wesentlichen Anteil an den Gesamtkosten (bis zu 40 %). Ein weiterer bedeutsamer Kostenträger ist Vanadium, auch wenn voraussichtlich keine Verknappung bzw. keine große Preissteigerung abzusehen ist.

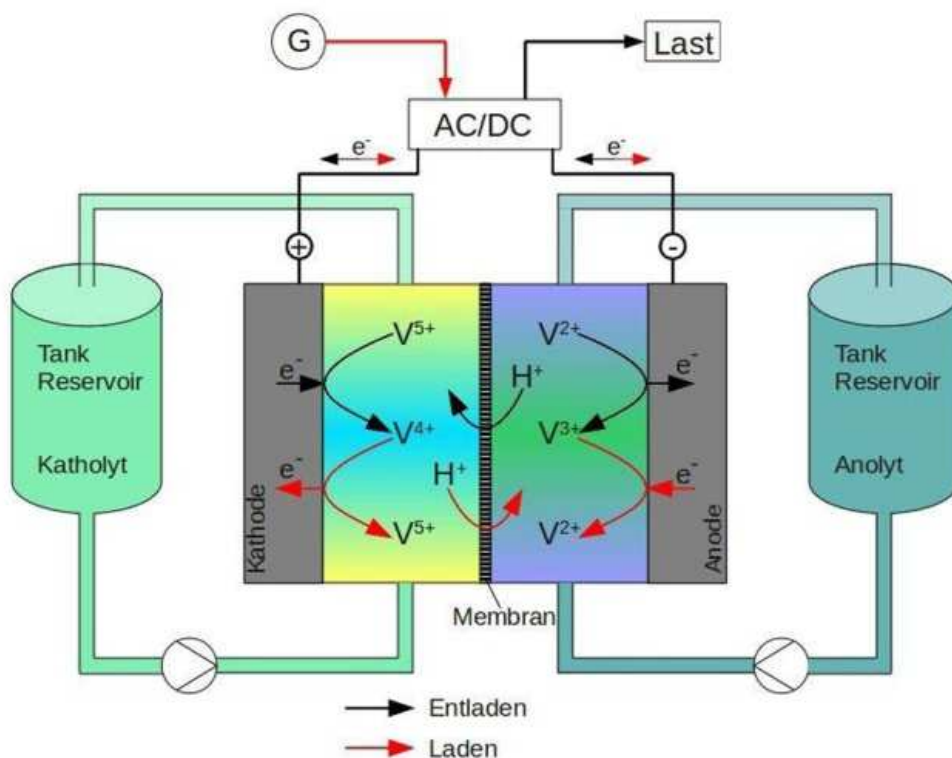


Abbildung 1: Schema einer Vanadium-Redoxfließbatterie mit getrenntem Anolyt/Katholyt [43].



Die Zink-Brom-Redoxfließbatterie fällt im Gegensatz zur Vanadium-Redoxfließbatterie unter die Kategorie der Hybrid-Redoxfließbatterien [44]. Dieses System teilt eine Reihe an Gemeinsamkeiten mit der klassischen Redoxfließbatterie. Während Brom in der reduzierten als auch in der oxidierten Form im Elektrolyt gelöst bleibt ( $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ ), kommt es bei der Reduktion von Zink zur Abscheidung an der Elektrode ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(s)}$ ). Auch bei diesem System gibt es eine Reihe an Rezepturen mit den Zielen die Zinkionen- und Bromidkonzentration zu erhöhen, die Stromdichte zu erhöhen, oder den Dampfdruck des toxischen Broms gering zu halten. Die Energiedichte liegt bei diesem System bei rund 35 bis 70 Wh/L, die Nennspannung bei 1.8 V, die Zyklenfestigkeit bei >3000, und die Lade-/Entladeeffizienz wird mit 81 % angegeben [45]. Neben der Giftigkeit des Broms ist dieses System anfällig für die Ausbildung von Zinkdendriten mit der Gefahr, dass diese die Membran zerstören. Zudem liegt die Stromdichte beim Lade-/Entladevorgang bei rund 15 bis 30 mA/cm<sup>2</sup>, was die Kosten gegenüber Systemen mit höheren Lade-, Entladestromdichten pro kW an Leistung erhöht [46].

### 1.3.1 Zink/Luft-Redoxfließbatterie

Um die Größe und das Gewicht der Redoxfließbatterie zu reduzieren und die Energiedichte zu erhöhen wird Sauerstoff aus der Umgebungsluft als Oxidans in den Prozess integriert (Abbildung 2). Die theoretische spezifische Energie einer Zink/Luft-Redoxfließbatterie (ZLRFB) liegt bei über 1000 Wh/kg, doch liegen praktisch erreichbare Werte bei bis zu 200 Wh/kg [47]. Ein Separator oder eine Membran ist bei der ZLRFB nicht unbedingt erforderlich, da lediglich ein Elektrolytkreislauf besteht. Bei kompakten Bauformen kann eine Membran gegebenenfalls erforderlich sein, um den Katalysator an der Lufterlektrode vor Zinkdendriten zu schützen. Während des Entladens kommt es an der negativen Elektrode im basischen Elektrolyten (KOH, pH 14) zur Oxidation von Zink und zur Bildung eines Zinkatkomplexes (1). Der Zinkatkomplex geht in Lösung und seine Menge ist proportional zur Kapazität der Batterie. Während des Ladens wird Zink an der negativen Elektrode abgeschieden und die Konzentration des Zinkatkomplexes sinkt. An der positiven Elektrode erfolgt während des Entladevorgangs die Reduktion von Sauerstoff (2) zu Hydroxidionen. Während des Ladens wird Sauerstoff wieder frei. Die Gesamtreaktion liefert in Summe eine elektromotorische Kraft von 1.65 V [48-50].

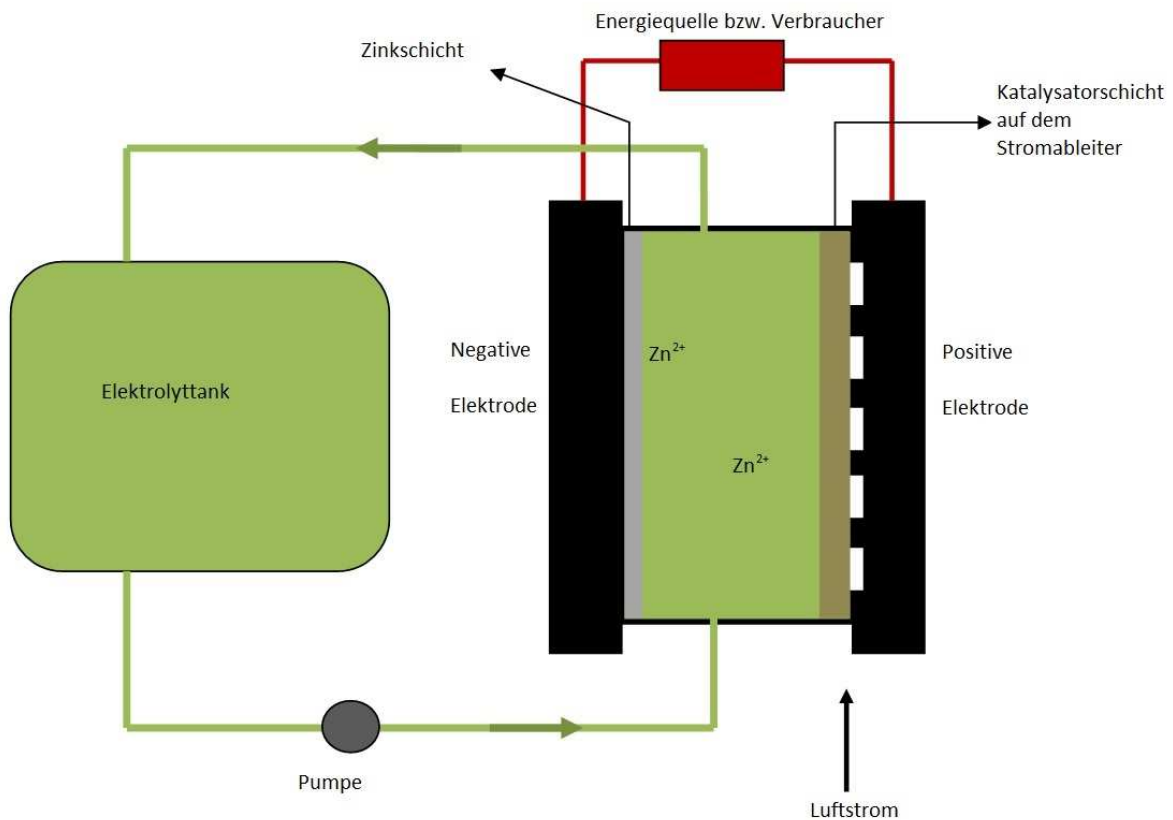
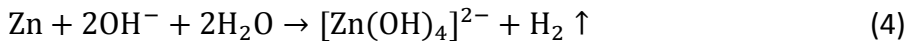
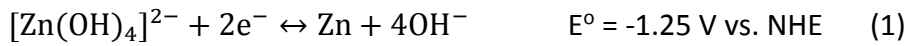


Abbildung 2: Schema einer Zink/Luft-Redoxfließbatterie mit Tank für den Zinkatelektrolyt und bifunktionaler Sauerstoffelektrode.

Obgleich das Gleichgewichtspotential bei 1.65 V liegt, ist die praktische Spannung unter Last, bzw. eine praktikable Nennspannung, aufgrund innerer Widerstände niedriger. Neben dem Ohmschen Widerstand wirken sich der Durchtrittswiderstand als auch die Konzentrationsverarmung auf die Nennspannung aus. Dementsprechend liegt die Ladespannung höher als 1.65 V. Besonders die Sauerstoffelektrode ist aufgrund ihrer trägen Kinetik für die Überspannung verantwortlich. Doch neben der bereits erwähnten potentiell

hohen Energiedichte sind die Ausgangsmaterialien für die ZLRFB günstig, reichlich vorhanden und relativ ungefährlich.

Das Konzept der Zink/Luft-Batterie existiert seit dem neunzehnten Jahrhundert und erfuhr bereits 1932 durch Heise und Schumacher kommerzielle Anwendung. Die Anforderungen für wiederaufladbare Zink/Luft-Batterien sind aufgrund von Dendritenbildung, Elektodenverformung, Elektrodendegradation, Reaktionskinetik vielfältig. Viele Projekte kamen bei der Entwicklung über den Status des Prototypen nicht hinaus (1970 bis 2000: General Motors; Compagnie Générale d'Electricité; Lawrence Livermore National Laboratory; Power Air Tech Inc.). Auch im europäischen Raum gab es während der letzten drei Jahrzehnte eine Reihe an Projekte (ChemTEK GmbH, ZOXY Energy Systems AG, Powair) [51].

Einige Unternehmen sind nun aktuell im Begriff sich am Markt zu etablieren (EOS Energy Storage, Fluidic Energy, sowie ZincNyx Energy Solutions). So wirbt EOS Energy Storage mit günstigen Batterien für die Netzstabilität (150 \$/kWh) [52]. Fluidic Energy sowie ZincNyx Energy Solutions bedienen mit ihren Produkten den Markt für Notstromgeneratoren und Netzsicherheit [53,54]. Der Rückenwind durch steigende Rohstoffkosten (Lithium, seltene Erden, etc.) und Klimawandel nimmt zu.

### **1.3.2 Sauerstoffelektrode**

Die Sauerstoffelektrode hat in der ZLRFB zwei wesentliche Aufgaben, die katalytische Reduktion und Oxidation von Sauerstoff (Gleichung 2). Katalytisch aktive Materialien hierfür sind unter anderem Edelmetalle, als auch Metalloxide in der Perowskit- bzw. Spinellstruktur (z.B.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) [55,56]. Es gibt hier zumindest drei mögliche Elektrodendesigns. Eine bifunktionale Elektrode katalysiert beide Reaktionen und erlaubt ein einfaches Zelldesign. Andererseits erlauben zwei Elektroden eine bessere Abstimmung auf die jeweilige Oxidations- bzw. Reduktionsreaktion und weisen eine höhere Lebensdauer als Zellen mit bifunktionalen Elektroden auf. Diese zwei Elektroden können räumlich getrennt oder im Sandwichdesign ausgeführt werden. Diese zwei Reaktionen sind auch im Hinblick auf die Elektrolyse von Wasser zur Wasserstoffgewinnung von wirtschaftlichem Interesse und umfangreich dokumentiert. Besonders die Reduktionsreaktion ist von Interesse, da sie die kinetisch limitierende Komponente in dieser Redoxreaktion darstellt [57]. Im basischen als

auch im sauren Medium gibt es zwei bedeutende Reaktionspfade zur Sauerstoffreduktion, einen Vier-Elektronen- und einen Zwei-Elektronenweg. Da der Zwei-Elektronenweg ein deutlich niedrigeres Normalpotential aufweist und bei diesem Reaktionspfad das unerwünschte Hydroperoxid-Anion gebildet wird, sind bei der Sauerstoffelektrode Materialien zu wählen, die den Vier-Elektronenweg begünstigen [58]. Im Weiteren muss die Konstruktion der Elektrode sauerstoffdurchlässig und dicht gegenüber dem Elektrolyt ausgeführt werden [59]. Ein Nachteil des Systems mit basischem wässrigem Elektrolyten ist die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft und das entstehende Carbonat welches die Sauerstoffelektrode verstopft, was ihre Lebensdauer verkürzt [47,60]. Diese Gefahr kann jedoch mithilfe eines der Luftzufuhr vorgeschalteten CO<sub>2</sub>-Filters minimiert werden. Substanzen wie Piperazin oder Monoethanolamin sind in der Lage die CO<sub>2</sub>-Konzentration deutlich zu senken [61].

### **1.3.3 Zink – negative Elektrode**

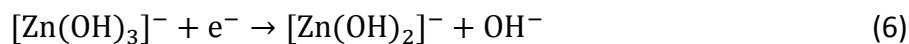
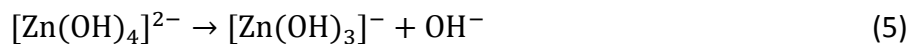
Zink als Aktivmaterial bietet eine Reihe an Vorteilen, so ist es relativ günstig und ungiftig und lässt sich einfach bearbeiten. Es ist ein in der Erdkruste relativ häufig vorkommendes Element und wesentlich einfacher abzubauen als Lithium [62]. Verglichen mit Lithium ist Zink um den Faktor 10 bis 15 günstiger und verglichen mit Vanadium noch immer um rund 85 % [63,64]. Zink hat mit Ordnungszahl 30 eine abgeschlossene d-Schale. Bei der Oxidation werden rasch beide 4s<sup>2</sup> Elektronen abgegeben und ähnelt somit den Erdalkalimetallen. Das Normalpotential liegt mit -0.793 V relativ niedrig, wie auch die Elektronegativität nach Pauling (1.65). Die Korrosionsrate von Zink beträgt im basischen wässrigen Elektrolyten ca. 110 µg/(cm<sup>2</sup>h), bzw. rund 45 µA/cm<sup>2</sup>, und ist somit relativ gering [50,65]. Eine große Herausforderung bei dem Ladevorgang ist die Abscheidung von kompaktem Zink. Die Ausbildung von dendritischer und filamentöser Zinkmorphologie bereitet Schwierigkeiten bei der Abscheidung hoher Ladungsdichten bzw. bei einer hohen Anzahl an Ladezyklen, da es hierdurch zum Kontakt mit der Sauerstoffelektrode kommen könnte bzw. da es bei einer Entladung zu deutlichen Kapazitätsverlusten kommt. Auch eine ungleiche Stromdichteverteilung auf der Elektrode führt besonders bei wiederholten Teilentladungen zu ungleichen Schichtdicken und ggf. zum Kurzschluss. Eine weitere Herausforderung ist die

Unterdrückung von parasitären chemischen Reaktionen, besonders der Wasserstoffentwicklungsreaktion (4) [66].

#### 1.3.4 Zinkabscheidung – Elektrolyt

Häufig verwendete Elektrolyte bei Zink/Luft-Batterien sind Lösungen der Alkalihydroxide KOH, NaOH, LiOH sowie des leicht sauren NH<sub>4</sub>Cl (pK<sub>s</sub> = 9.24). Aufgrund der hohen ionischen Leitfähigkeit (73.50 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>/äquiv.) wird bevorzugt KOH verwendet [66,67]. Zudem ist die Stabilität der Lufterlektrode im KOH Elektrolyt verglichen mit NaOH günstiger [68]. Bei Verwendung des jeweiligen Salzes bzw. der entsprechenden Mischung ist wiederum auf eine optimale Abstimmung zwischen Leitfähigkeit, Viskosität, sowie Zinkat Löslichkeit zu achten [69].

In Säuren geht Zink als Zn<sup>2+</sup>-Hexaquo-Komplex in Lösung, wohingegen die vorherrschende Zinkspezies in basischen wässrigen Elektrolyt der Zinkatkomplex [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ist. Die elektrochemische Reduktion von Zinkat erfolgt über vier Schritte [70,71]:



Wie unter Punkt 1.3.3 kurz erwähnt gibt es mehrere Zinkmorphologien. Nach Wang *et al.* gibt es fünf Morphologien welche bei der Zinkabscheidung in Abhängigkeit von der Stromdichte entstehen [72]. Bei niedriger Stromdichte kommt es zur Ausbildung von filamentösem Zink (mossy), gefolgt von kompaktem Zink (layerlike, boulder) bei mittlerer Stromdichte. Hohe Stromdichten führen zu dendritischem Zink (dendritic, heavy spongy), (Abbildung 3) [72,73]. Während die Bildung von filamentösem und kompaktem Zink der Durchtrittskontrolle unterliegen, ist die Abscheidung von dendritischem Zink massentransport-kontrolliert [74]. Pyramidales Wachstum der noch kompakten Zinkmorphologie bei erhöhter Überspannung führt nach Diggle *et al.* zu einer Vorläuferstruktur, welche das Dendritenwachstum initiiert [73]. Dementsprechend führt

eine niedrige Überspannung zur Abscheidung von filamentösem bzw. kompaktem Zink, eine hohe Überspannung führt hingegen zur Dendritenbildung [75,76]. Grundsätzlich ist kompaktes Zink nach Zhang *et al.* eine transiente Morphologie, welche nach einer gewissen Zeit in eine andere (filamentös bei niedrigen Stromdichten, dendritisch bevorzugt bei hohen Stromdichten) übergeht [72]. Durch günstige Abscheidebedingungen kann versucht werden, diese Initiierungszeit möglichst lange hinauszuzögern. Neben der Substratwahl, auf welchem die Abscheidung erfolgt, wirkt sich die Abscheidung mit Strompulsen förderlich auf die Ausbildung einer kompakten Morphologie aus (Punkt 1.4) [67].

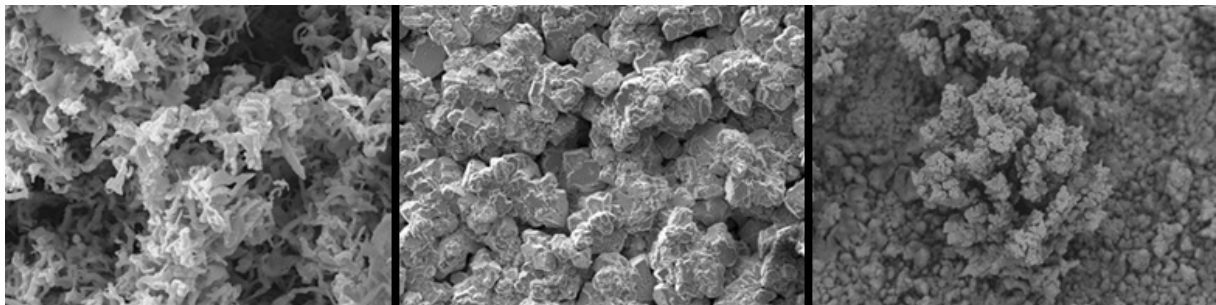


Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Zinkmorphologien, v.l.n.r. filamentös (10 000x), kompakt (500x), und dendritisch (400x). Die Abscheidungen erfolgten aus 8 M KOH-Elektrolyt mit 0.2 M ZnO [77].

#### 1.4 Methodik

Eine Reihe an Hilfsmitteln dienen dazu, eine kompakte Zinkmorphologie über einen weiten Stromdichtebereich zu erhalten bzw. diese kompakte Morphologie auch bei einer hohen Ladungsdichte oder bei Zyklisierungsversuchen zu erhalten. Besonders die Metallabscheidung mit Pulsstrom begünstigt eine kompakte Morphologie [78,79]. Geräte die zur Untersuchung der praktischen Parameter für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie verwendet wurden, sind unter anderem die Hull-Zelle mit rotierendem Zylinder (RZH, 1.4.2), die rotierende Zylinderelektrode (1.4.3) und die rotierende Scheibenelektrode (1.4.4). Im speziellen erlaubt die RZH die Untersuchung von Metallabscheidungen bei vorgegebenen Parametern (Konzentration, Temperatur, Strömungsbedingungen, etc.) über einen weiten Stromdichtebereich in einem einzigen Experiment. Zwar wurde die Näherung zur primären Stromdichteverteilung für die RZH bereits gelöst (Gleichung 10), doch gibt es teils große Abweichungen gegenüber der praktischen Stromdichteverteilung. Somit ist die nachträgliche Schichtdickenbestimmung häufig ein notwendiger Schritt um die praktischen Stromdichteverteilung für die Metallabscheidung zu erhalten (1.4.5). In der Folge kann die

Korrelation der Zinkmorphologie mit der praktischen lokalen Stromdichte untersucht werden.

#### **1.4.1 Metallabscheidung mit Pulsstrom**

Bei Gleichstrom lässt sich die Stromdichte bequem mit der Einstellung des Stroms regulieren. Die moderne Elektrotechnik erlaubt jedoch eine weitergehende Modulation von Strom und Spannung als Funktion zur Zeit wie z.B. ein Strompuls gefolgt von einer Pause, Gleichstrom überlagert mit Pulsen, oder auch ein Strompuls gefolgt von einem Puls in Gegenrichtung [80,81]. Vor der Metallabscheidung kommt es zur Ladung der elektrischen Doppelschicht [82]. Die Pulsdauer  $t_{on}$  und Totzeit  $t_{off}$  (Pause) sollen jeweils länger sein, als die Lade- und Entladezeit der Doppelschicht, um Vorteile aus der Puls-Abscheidung ziehen zu können. Ein weiterer limitierender Faktor ist der Stofftransport. Im Gegensatz zur Gleichstromabscheidung bei welcher die Konzentration der Metallionen in der Diffusionsschicht rasch auf einen niedrigen Wert abfällt, kommt es bei der Puls-Abscheidung zu einer Variation der Metallionenkonzentration im Rhythmus der Pulsfrequenz [80,81]. Das Pulsprogramm wirkt in gewisser Weise wie eine Pumpe, die dafür sorgt, dass die Metallionenkonzentration an der Elektrodenoberfläche bzw. in der zeitlich variierenden Diffusionsschicht erneuert wird. Bei entsprechend hohen Pulsströmen bzw. bei einer kurzen Totzeit kommt es auch hier zur Konzentrationsverarmung. Der Pulsstrom wird somit unter anderem durch die Metallionenkonzentration in der sich ändernden Diffusionsschicht und der Pulsdauer begrenzt. Die Begrenzung der mittleren Stromdichte andererseits erfolgt durch den Transport in der äußeren Diffusionsschicht. Die Pulsstromdichte kann somit um ein Vielfaches höher sein als die Stromdichte bei einer Abscheidung unter Gleichstrom.

Die hohe Qualität des Niederschlags, sprich die relativ geringe Korngröße der Metallabscheidung und die entsprechend kompakte Morphologie, ist bedingt durch die relativ hohe Keimbildungsgeschwindigkeit während der Pulse aufgrund der (kurzfristigen) hohen Pulsströme [78,79]. Während der Totzeiten kommt es durch Lateraldiffusion teilweise zum (Kristall-) Kristallitwachstum insoweit die freiwerdende Energie dies begünstigt [83,84]. Grundsätzlich ist die Keimbildungsgeschwindigkeit bei Puls-Abscheidung wegen der höheren Überspannung während der Pulszeiten deutlich höher als bei Gleichstromabscheidung, mit dem Effekt einer feineren und häufig kompakteren Oberflächenstruktur. Bei hohen

Pulsströmen kommt es somit in einem geringeren Ausmaße zur Kristallisation, sondern mehr zur Ausbildung von amorphen Strukturen und führt damit in den Eigenschaften zu härteren und korrosionsbeständigeren Beschichtungen [85].

Begünstigt durch die Totzeiten ist bei der gepulsten Metallabscheidung die Wasserstoffentwicklung geringer, da sich während der pulsfreien Zeiten die Metallionenkonzentration wieder erholen kann. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion der Wasserstoffversprödung [86].

Bei einer galvanostatischen Regelung des Pulsstroms ergibt sich die mittlere Stromdichte  $j_m$  einfach über Gleichung (9). Der Lastzyklus selbst ergibt sich aus dem Verhältnis von Pulszeit  $t_{on}$  zu Zyklusdauer ( $t_{on} + t_{off}$ ). Bei der potentiostatischen Regelung kann man die mittlere Stromdichte rechnerisch nur näherungsweise, oder alternativ indirekt, ermitteln.

$$j_m = j_p * \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (9)$$

#### 1.4.2 Rota-Hullzelle

Die klassische Hull-Zelle ist eine Galvanisierungsanlage mit zwei nicht parallelen Elektroden wodurch sich eine trapezoidale Form ergibt (Abbildung 4) [87,88] bernhard gollas reference. Durch die nicht symmetrische Anordnung der Elektroden ergibt sich ein Bereich hoher Stromdichte, wo sich die Elektroden am nächsten sind, und ein Bereich geringer Stromdichte, am Ort der größten Distanz zwischen den Elektroden. Die Stromdichteverteilung ist allerdings nicht linear und von Faktoren wie der Elektrolytleitfähigkeit und der Aktivierungsüberspannung abhängig. Somit ist ist eine Abscheidungen über einen breiten Stromdichtebereich in einem einzelnen Versuch möglich. Im Labormaßstab liegt das Fassungsvermögen einer Hullzelle bei ca. 250 ml. Die Konstruktion erlaubt die Feinabstimmung der Parameter von galvanischen Bädern.



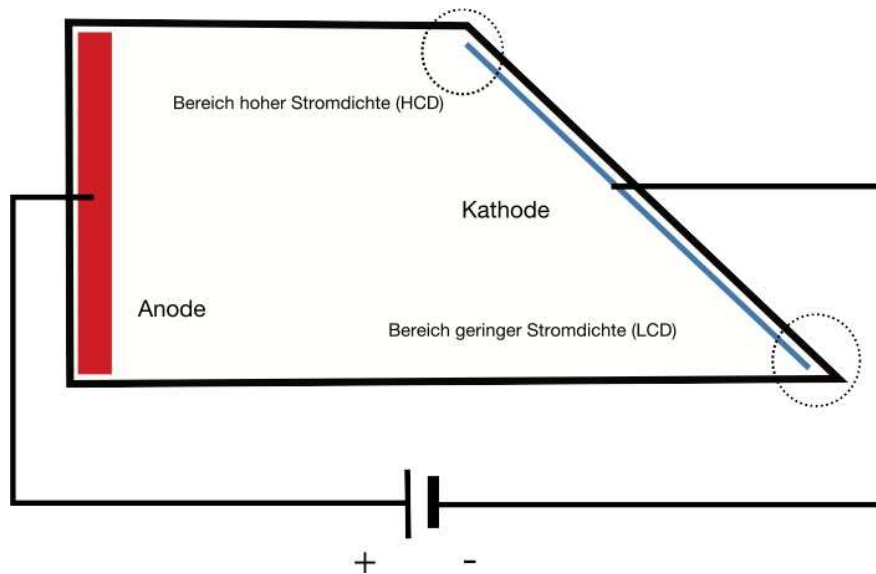


Abbildung 4: Die Hull-Zelle erlaubt eine praktische Elektrolytkontrolle in der Galvanotechnik durch eine Stromdichteverteilung über einen weiten Bereich [12].

Wie die klassische Hull-Zelle erlaubt die Hull-Zelle mit rotierendem Zylinder (RZH) die Untersuchung von Metallabscheidungen über einen weiten Stromdichtebereich während eines einzelnen Versuchs. Ein bedeutender Vorteil der RZH-Zelle ist jedoch die Möglichkeit, die hydrodynamischen Bedingungen über die Rotationsgeschwindigkeit des Zylinders zu variieren (Abbildung 5). Der häufigste Einsatzbereich der Rota-Hullzelle ist die Galvanotechnik. Sie ist ein wichtiges Analyseinstrument für die Optimierung und Betriebskontrolle galvanischer Bäder.



Abbildung 5: Hull-Zelle mit rotierender Zylinderelektrode (RZH) zur Untersuchung galvanischer Bäder unter definierten hydrodynamischen Bedingungen.

Die Motoreinheit steuert die Drehgeschwindigkeit des Zylinders. Der Zylinder, auf welchem die Abscheidung erfolgt, ist durch einen Hohlzylinder aus Plexiglas von der Gegenelektrode, einem platinisierten Titan-Streckmetall, getrennt. Dieser Aufbau führt zu einer primären Stromdichteverteilung wie sie in Abbildung 6 dargestellt ist, basierend auf Berechnungen (10) von Park *et al.* bzw. Madore *et al.*, wobei das Verhältnis der lokalen primären Stromdichte  $j_x$  zur mittleren Stromdichte  $j_m$  in teils exponentieller Weise vom Verhältnis der lokalen Zylinderlänge  $z$  zur effektiven Zylinderlänge  $h$  abhängig ist [89,90]. Hierin ist die effektive Zylinderlänge jener Teil des Zylinders der mit dem Elektrolyt in Kontakt steht, die Teile des Zylinders die vom Elektrolyt isoliert in der Haltevorrichtung stecken zählen nicht dazu. Die lokale Zylinderlänge ist jeweils ein lokaler Punkt auf der effektiven Zylinderlänge, welche in einem bestimmte Abstand zur Gegenelektrode steht.

$$\frac{j_{xp}}{j_m} = \frac{0.535 - 0.458 * \left(\frac{z}{h}\right)}{\left(0.0233 + \left(\frac{z}{h}\right)^2\right)^{0.5}} + 8.52^{10^{-5}} \exp\left(7.17 * \left(\frac{z}{h}\right)\right) \quad (10)$$

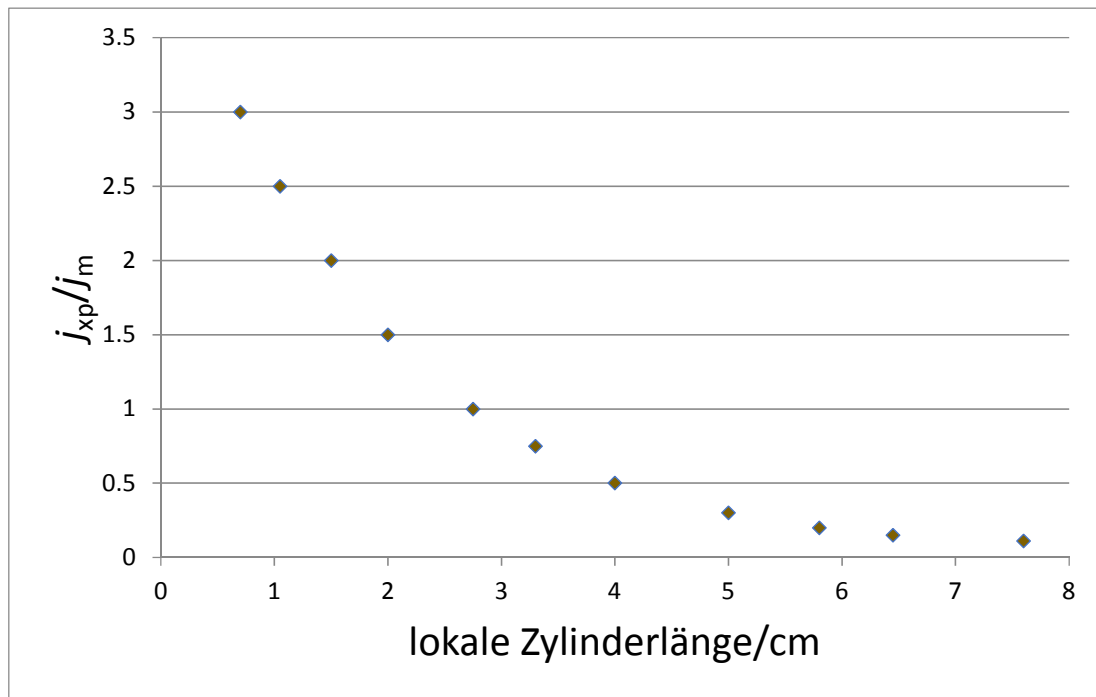


Abbildung 6: Primäre Stromdichteverteilung der RZH-Zelle entsprechend der Gleichung von Park *et al.* [90] wobei effektive Zylinderlängen  $h$  8 cm beträgt und sich der dimensionslose Faktor  $j_x/j_m$  jeweils auf die lokale Zylinderlänge  $z$  bezieht.

Grundsätzlich basieren die primäre-, sekundäre-, und tertiäre Stromdichteverteilungen in elektrochemischen Zellen auf Näherungen und sind theoretische Vereinfachungen [91,92]. Eine Reihe an Faktoren können das Verhältnis von Strom zu Spannung beeinflussen, wobei häufig keine Linearität gegeben ist. Faktoren die den Widerstand beeinflussen sind unter anderem:

- Zellgeometrie und Elektrolytleitfähigkeit
- Aktivierungsüberspannung (Kinetik des Ladungstransfers an der Elektrode)
- Konzentrationsüberspannung

Zur Ermittlung der primären Stromdichteverteilung wird häufig lediglich die Zellgeometrie berücksichtigt [93-95]. Alle Parameter die zudem den Ladungstransfer bestimmen, werden zur Berechnung der sekundären Stromdichteverteilung herangezogen. Parameter die darüber hinaus den Massentransfer bestimmen, erlauben die Berechnung der tertiären Stromdichteverteilung [96]. Die Berechnung erfolgt zumeist computerunterstützt, wobei je nach Problemstellung (Batterie, Galvanotechnik, Korrosion, Elektrochemie) unterschiedliche Programme zur Auswahl stehen [92]. Auch ist die exakte Bestimmung der dafür

notwendigen Parameter mit hohem Zeitaufwand verknüpft, so dass es häufig sinnvoll und notwendig ist, die praktische Stromdichteverteilung nachträglich zu bestimmen (1.4.5).

Metallabscheidungen erfolgen bei RZH-Experimenten zumeist bei turbulenter Strömung. Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung an der Zylinderelektrode erfolgt bei relativ niedrigen Reynoldszahlen  $Re$  (50 bis 200, Gleichung 11), wobei  $v$  für die Fließgeschwindigkeit steht,  $l$  entspricht dem Zylinderdurchmesser und  $\nu_{kin}$  der kinematischen Viskosität [97]. Gleichung 12 erlaubt im Weiteren die Berechnung der Grenzstromdichte  $j_{lim}$  bei turbulenten Bedingungen [81]. Dem Formelzeichen  $n$  entspricht der Anzahl an Elektronen,  $F$  der Faradaykonstante,  $c$  der Stoffmengenkonzentration,  $v$  der Fließgeschwindigkeit und  $D$  dem Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten und Werte zur kinematischen Viskosität für 8 M KOH Elektrolyt bei 60°C entstammen den Arbeiten von Zelger *et al.* ( $D$ :  $6.09 \cdot 10^{-6}/0.2 \text{ M ZnO}$  u.  $6.38 \cdot 10^{-6}/0.5 \text{ M ZnO}$ ;  $\nu_{kin}$ :  $8.753 \cdot 10^{-3}/0.2 \text{ M ZnO}$  u.  $9.625 \cdot 10^{-3}/0.5 \text{ M ZnO}$ ) [77]. Die Grenzstromdichte bezeichnet jene Stromdichte oberhalb derer Massentransportkontrolle mit bevorzugt dendritischer Zinkabscheidung vorherrscht, und es vermehrt zu Wasserstoffentwicklung bzw. Nebenreaktionen kommt.

$$Re = \frac{v \cdot l}{\nu_{kin}} \quad (11)$$

$$j_{lim} = 0.079 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot l^{-0.3} \cdot v^{0.70} \cdot \nu_{kin}^{-0.344} \cdot D^{0.644} \quad (12)$$

Die Pulsstromdichte  $j_{pl}$  ist im Gegensatz zur Grenzstromdichte  $j_{lim}$  von den Pulsparametern, bzw. dem Lastzyklus, abhängig. Die Pulsstromdichte bezeichnet auch hier wieder jene Stromdichte oberhalb derer es bevorzugt zur Abscheidung von dendritischem Zink kommt (Gleichungen 13, 14), wobei  $\delta$  der Dicke der Nernst'schen Diffusionsschicht entspricht [81,96].

$$j_{pl} = \frac{j_{lim}}{\sqrt{\frac{4 \cdot D \cdot t_{on}}{\pi \cdot \delta^2} (1-\gamma)^{1.5} + \gamma}} \quad (13)$$

$$\delta = 12.64 \cdot l^{0.3} \cdot v^{-0.70} \cdot \nu_{kin}^{0.34} \cdot D^{0.356} \quad (14)$$

### 1.4.3 Rotierende Zylinderelektrode

Die Versuche mit der rotierenden Zylinderelektrode (RZE) sind eine gute Ergänzung zu den RZH-Experimenten. Die kritische Reynoldszahl liegt bei rund 50 bis 200. Somit eignet sich die RZE besonders zur Untersuchung von Abscheidungen bei kontrolliert turbulenten Strömungsbedingungen (Gleichung 11) [97]. Die Abscheidungen erfolgen bei einer definierten Stromdichte, wodurch eine Berechnung der Stromausbeute einfach durch potentiostatische Auflösung bei einer bestimmten Überspannung und Integration des Stroms oder gravimetrisch möglich ist.

### 1.4.4 Rotierende Scheibenelektrode

Die Grenzstromdichte an der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) kann über die Levich-Gleichung (15) ermittelt werden, wobei  $\omega$  für die Umdrehungen pro Sekunde steht [87,98].

$$j_{\text{lim}} = 0.620 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot \omega^{0.50} \cdot v_{\text{kin}}^{-0.167} \cdot D^{0.667} \quad (15)$$

Im Gegensatz zur turbulenten Strömung wie sie etwa bei RZH-Experimenten bei einer relativ niedrigen kritischen Reynoldszahl (50 bis 200) vorherrschen, erfolgen die RDE-Versuche bei vergleichbaren Fließgeschwindigkeiten bei laminaren Strömungsverhältnissen, zumal bei der RDE die kritische Reynoldszahl mit rund 200 000 deutlich höher liegt (Gleichung 16, Scheibenradius  $r$ ) [99].

$$Re_{\text{RDE}} = \frac{\omega \cdot r^2}{v_{\text{kin}}} \quad (16)$$

### 1.4.5 Schichtdickenmessung

Zur Bestimmung der praktischen Stromdichteverteilung ist eine Schichtdickenmessung des abgeschiedenen Zinks erforderlich. Unter anderem eignen sich zwei Verfahren zur Bestimmung der Zinkschichtdicken auf Metall- bzw. Kohlenstoffverbundwerkstoffsubstrat. Die Röntgenfluoreszenzanalyse bzw. ein Verfahren mittels Profilometer.

Das Profilometer erlaubt je nach Ausführung ein zwei- und dreidimensionales Vermessen von Oberflächen. Optische Profilometer nutzen unter anderem die Interferometrie, eine

Fokus-Erfassungs-Methode, oder ein Musterprojektionsverfahren. Daneben gibt es Kontakt- und Pseudo-Kontakt-Verfahren auf worauf die Messungen basieren [100]. Die Datenauswertung erfolgt computerunterstützt und erlaubt die Analyse sowie Nachbearbeitung der registrierten Daten. Parameter wie Kurven, Stufen, Ebenheit, Rauigkeit, können erfasst werden.

Eine Validierung der mittels Profilometer ermittelten Werte kann mittels Rasterelektronenmikroskop erfolgen [101].

## **1.5 Aufbau und Ziele dieser Arbeit**

Das Hauptziel dieser Arbeit ist die Optimierung der Zinkabscheidung. An frühere Ergebnisse auf Messing- und Stahlsubstrat anknüpfend soll eine Variation der Pulsparameter durchgeführt werden. Weitere Anodenmaterialien sollen hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für die Abscheidung von kompaktem Zink untersucht werden. Eine Änderung des Substrats, also des Materials für den Anodenstromableiter, erfordert jeweils eine neue Anpassung der Pulsparameter. Vergleiche von gepulsten Zinkabscheidungen und Gleichstromzinkabscheidungen sollen die jeweiligen Einflüsse auf die Ausbildung von kompaktem Zink darstellen. Kompakte Zinkschichten bei Stromdichten bis zu  $50 \text{ mA/cm}^2$  zusammen mit Stromausbeuten von über 95 % sind Zielvorgaben für die rotierende Zylinderelektrode. Zudem ist eine Methode zur Schichtdickenbestimmung mittels Profilometer für die Zinkabscheidung in der Rota-Hullzelle zu entwickeln. Da die praktische Stromdichteverteilung je nach Abscheidebedingungen teilweise deutlich von der primären Stromdichteverteilung abweicht, wird eine Schichtdickenbestimmung notwendig werden, um Korrelationen zwischen Stromdichte und Schichtdicke darzustellen. Eine Bestätigung der Ergebnisse interessierender Stromdichten aus den RZH-Untersuchungen soll mittels RZE-Experimenten erfolgen. Die Auswirkung unterschiedlicher hydrodynamischer Bedingungen auf die Zinkabscheidung soll mittels einer Gegenüberstellung von RZE- und RDE-Ergebnissen untersucht werden.

## 2 Experimentelle Details

### 2.1 Materialien und Chemikalien

#### Chemikalien

- Deionisiertes Wasser, H<sub>2</sub>O, ELGA, Großbritannien, elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{22} \approx 10 \mu\text{S cm}^{-1}$
- Kaliumhydroxid, KOH, p.a., 85 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland
- Nickelsulfamat, ATOTECH Deutschland GmbH
- Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95-97 %, Sigma-Aldrich, Deutschland
- UniClean 154 von ATOTECH Deutschland GmbH
- UniClean 675, Atotech Deutschland GmbH
- Zinkoxid, ZnO,  $\geq 99$  %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland

#### Zylinder- und Scheibensubstrate

- Kohlenstoff-Verbundwerkstoff, BPP-Material BMA 5, Eisenhuth GmbH & Co. KG Deutschland, Zylinderstab mit einem Durchmesser ( $l$ ) von 5 mm,  $h = 8.00$  cm,  $A = 19.64 \text{ mm}^2$ , Verwendung mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE),  $A = 19.64 \text{ mm}^2$
- Messingzylinder (Metrohm INULA GmbH),  $l = 6$  mm,  $h = 8.00$  cm,  $A = 15.00 \text{ cm}^2$ , Verwendung durch die Rota-Hullzelle (RZH)
- Messingzylinder CuZn39Pb3, Petzold GmbH,  $l = 6$  mm,  $h = 8.00$  cm,  $A = 15.00 \text{ cm}^2$  für RZH-Versuche
- Kupferzylinder CW004A, Cu  $\geq 99.9$  % (Werkstoffnummer 2.0060),  $l = 15$  mm,  $h = 8.00$  cm,  $A = 4.71 \text{ cm}^2$  für Versuche mit der rotierenden Zylinderelektrode (RZE), bzw.  $l = 11.3$  mm,  $h = 1.00$  cm,  $A = 1.00 \text{ cm}^2$  für RDE-Versuche
- Stahlzylinder (Qualität C45, Werkstoffnummer 1.0503, C = 0.42-0.50 %, Si < 0.4 %, Mo < 0.10 %, Mn = 0.50-0.80 %, P < 0.045 %, S < 0.045 %, Cr < 0.40 %, Ni < 0.40 %), Franz Großschädl Stahlgroßhandel GmbH,  $l = 6$  mm,  $h = 8.00$  cm,  $A = 15.00 \text{ cm}^2$ , für RZH-Versuche, bzw.  $l = 15$  mm,  $h = 1.00$  cm,  $A = 4.71 \text{ cm}^2$ , für RZE-Versuche

## 2.2 Elektrolyt

Die Herstellung der Zinkat Lösungen erfolgt bei RT und bei Umgebungsluft im Labor in Bechergläsern. Um höhere Zinkatkonzentrationen bei niedrigen KOH Konzentrationen in Lösung zu bringen, ist zu Beginn jeweils eine hoch konzentrierte KOH Lösung (ca. 60 Gew.-%) herzustellen. Im Anschluss wird die definierte Menge an Zinkat, gegebenenfalls unter Wärmezufuhr, gelöst und abschließend mit Wasser auf die gewünschte KOH Konzentration verdünnt [102].

## 2.3 Vorbehandlung der Substrate

Um eine einheitliche Beschichtung zu erreichen bzw. die Auswirkung der Vorbehandlung auf die Beschichtung zu beobachten, ist eine standardisierte Vorbehandlung der Zylinder- und Scheibenmaterialien notwendig. Zudem machen die unterschiedlichen Eigenschaften der Substrate unterschiedliche Vorbehandlungsschema notwendig, da z.B. Stahl eine deutlich aggressivere Vorbehandlung benötigt als z.B. Messing, um allfälligen Rost gründlich zu entfernen. Vor und nach der Vorbehandlung ist das Substrat mit H<sub>2</sub>O zu spülen.

- Pt1: UniClean 154, 40 g/L, 3 min bei 50°C, unter Rühren
- Pt2: manuelles Abschleifen mit Schleifpapier der Körnung 800
- Pt3: 10 %vol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, RT, 10 min, unter Rühren
- Pt4: 1. UniClean 154, 50 g/L, 10 min bei 65°C, unter Rühren; 2. UniClean 675, 120 g/L, 3 min bei 70°C, unter Rühren
- Pt5: galvanisches Vernickeln im Nickelsulfamatbad bei 60°C unter Rührung und einer Stromdichte von 2-3 A/dm<sup>2</sup>, Ni-Schichtdicke von ca. 10 µm
  - Vorbehandlung fürs Vernickeln: Pt1 für Messing, Pt4 für Stahl bzw. alternativ 5 min Dekapierlösung (10 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) für Kupfer und Messing
- Pt6a: Wiederverwendung der Zylinder durch potentiostatisches Auflösen (0.35 V vs Zn) bis der Strom auf  $\leq 0.001$  mA/cm<sup>2</sup> für eine Dauer von min. 30 s abfällt
- Pt6b: Wiederverwendung der Zylinder durch Auflösen des Zinks in wässriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ca. 10 Vol.-%) bis für mindestens 30 s keine H<sub>2</sub>-Entwicklung mehr zu beobachten ist



Die vernickelten Zylinder bedurften keiner weiteren Vorbehandlung, lediglich eine gewisse Ruhezeit (zumindest 12 h) ist notwendig, da die frisch abgeschiedene Nickelschicht eine sehr hohe katalytische Aktivität hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung aufweist.

## 2.4 Elektrochemische Methoden

### 2.4.1 Rota-Hullzelle

Gepulste Zinkabscheidungen wurden mithilfe einer Rota-Hullzelle (RZH, Abbildung 5, Modell AUTOLAB HT ROTA-HULL (Eco Chemie B.V., Niederlande)), mit der zugehörigen Kontrolleinheit in Zusammenschluss mit einem Potentiostaten (PGSTAT302N des Herstellers Metrohm Autolab B. V. (Niederlande)) durchgeführt. Die Kontrolleinheit steuert die Zylinderdrehgeschwindigkeit sowie die Stromzufuhr bei Gleichstromexperimenten. Die Regelung des Potentiostaten für die Strompulse erfolgte computerunterstützt mit Hilfe der Software Nova (Versionen 1.10 und 1.11 von Metrohm Autolab).

An frühere RZH-Ergebnisse anknüpfend (Standardpulsparameter:  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $t_{on} = 50 \text{ ms}$ , und einer Ladungsdichte von  $30 \text{ C/cm}^2$ ), wurden während der Experimente zumeist zwischen  $30$  bis  $100 \text{ C/cm}^2$  abgeschieden [77]. Als Elektrolytfließgeschwindigkeit  $v$  wurde  $3$ ,  $6$  bzw.  $16 \text{ cm/s}$  gewählt, entsprechend  $95$ ,  $191$  und  $509 \text{ rpm}$  bei einem Zylinderdurchmesser von  $6 \text{ mm}$ . Des Weiteren lagen die Pulszeiten zwischen  $10$  und  $100 \text{ ms}$ , die Lastzyklen zwischen  $0.33$  und  $0.67$  und die mittlere Stromdichte im Bereich von  $16.67$  bis  $60 \text{ mA/cm}^2$ . Die Abscheidungen erfolgten bei Umgebungsluft durchwegs bei  $60^\circ\text{C}$ , in  $8 \text{ M KOH}$  Elektrolyt sowie zwei unterschiedlichen Konzentrationen an Zinkat ( $0.5$  bzw.  $0.2 \text{ M}$ ). Abgesehen von Messingsubstrat erfolgten Zinkabscheidungen auf den Substraten Stahl und Nickel. Vor der Zinkabscheidung wurden die Substrate unterschiedlichen Vorbehandlungen unterzogen (2.3).

Nach der Zinkabscheidung wurden die Zylinder mit  $\text{H}_2\text{O}$  gespült, im Trockenschrank bei  $70^\circ\text{C}$  für  $15 \text{ min}$  getrocknet und im Anschluss wurde gravimetrisch das Gewicht der abgeschiedenen Zinkmasse ermittelt. Die mechanische Stabilität wurde von Hand durch Überstreifen der Zinkschicht ermittelt. Die Abscheidung von filamentösem Zink konnte auch optisch durch den deutlich dunkleren Grauton als bei dendritischer bzw. kompakter Morphologie erkannt werden (Abbildung 7).



Abbildung 7: Zylinder eines RZH-Versuchs mit drei voneinander deutlich unterscheidbaren Zinkmorphologien, v.l.n.r. filamentös, kompakt und dendritisch auf Nickelsubstrat ( $60^{\circ}\text{C}$ ,  $v = 3 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.5 \text{ M ZnO}$ ,  $300 \text{ C/cm}^2$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $j_m = 50 \text{ mA/cm}^2$ ).

## 2.4.2 Rotierende Zylinderelektrode

Die Versuche wurden mithilfe einer RZE von Pine Research Instruments (Model AFMSRCE, aus den USA) bzw. von Princeton Applied Research (Model 616 RDE) durchgeführt. Die Geräte standen wie bei der RZH über eine Kontrolleinheit mit dem Potentiostaten in Verbindung.

Die Abscheidungen erfolgten auf Stahl-, Messing-, Kupfer-, sowie Nickelsubstrat. Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte wie unter Punkt 2.3 geschildert, die Abscheidungsbedingungen, die Nachbehandlung, wie auch die Beurteilung der Morphologie erfolgte analog 2.4.1, sofern nicht anders angegeben. Neben der gravimetrischen Ermittlung der Zinkmasse bzw. der Stromeffizienz erfolgte die Bestimmung der Stromausbeute bei den RZE-Versuchen durch potentiostatisches Auflösen und Integration der Ladungsmenge.



Abbildung 8: Hier sind die rotierende Zylinderelektrode mit Zylinder sowie der Aufsatz für die rotierende Scheibenelektrode und zwei entsprechende Einsätze für die Scheibenelektrode dargestellt.

#### **2.4.2.1 Stromzange**

Zur Kontrolle der Strompulse wurden bei RZE-Versuchen mit Hilfe der Gleichstrom-Wechselstromzange E3N, Chauvin Arnoux, im speziellen die Anstiegs- und Abfallszeiten der Pulsströme beobachtet. Die Messung erfolgt ohne physischen Eingriff in den Stromkreislauf und ist somit potentialfrei. Stromzangen dienen typischerweise zur Messung von Wechselströmen, aber erlauben unter Ausnützung des Hall-Effektes auch die Messung von Gleichstrom (17), mit der Hall-Spannung  $U_H$ , der Hall-Konstanten  $A_H$ , der Stromstärke  $I$ , der magnetischen Flussdichte  $B_z$  und der Probendicke  $d$ . Die Stromzange ermöglicht somit einen Einblick in die kapazitiven Effekte wie sie bei der Pulsabscheidung auftreten [78]. Das Gerät erlaubt die Messung von 50 mA bis zu 100 A mit einer Zeitauflösung von bis zu 100 kHz. Es ist somit geeignet die RZE-Pulsströme von 0.2 bis 0.7 A und Pulsfrequenzen von rund 10 Hz mit einer hohen Genauigkeit zu registrieren. Die Datenausgabe erfolgte über ein Oszilloskop von Tectronics, TDS2022B.

$$U_H = A_H \cdot I \cdot \frac{B_z}{d} \quad (17)$$



Abbildung 9: Stromzange E3N von Chauvin Arnoux erlaubt die potentialfreie Messung von Strompulsen.

### **2.4.3 Rotierende Scheibenelektrode**

Die Versuche wurden mithilfe einer RDE von Pine Research Instruments (Model AFMSRCE, aus den USA) bzw. von Princeton Applied Research (Model 616 RDE) durchgeführt. Die Geräte standen wie bei der RZH über eine Kontrolleinheit mit dem Potentiostaten in Verbindung. Die Auslegung der Fließgeschwindigkeit bzw. der Winkelgeschwindigkeit erfolgte jeweils auf den halben Kreisradius der Scheibenelektrode.

Die Vor- und Nachbehandlung der Substrate, die Abscheidungsbedingungen, wie auch die Beurteilung der Abscheidung erfolgte analog 2.3 bzw. 2.4.1, sofern nicht anders angegeben. Als Substrate dienten neben Nickel, Kupfer, Stahl auch ein Kohlenstoff-Verbundwerkstoff (Compound BPP-Material BMA 5, Eisenhuth GmbH & Co. KG, Deutschland).

## **2.5 Charakterisierungsmethoden – praktische Stromdichteverteilung**

### **2.5.1 Profilometer – Schichtdickenmessung**

Als Alternative zur Schichtdickenmessung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde eine Methode zur Schichtdickenmessung mit Hilfe eines Bruker DektakXT (Stylus Profilometer, USA) in Anlehnung an eine Arbeit von S. Roy und S. Caprodossi entwickelt [18]. Das Gerät von Bruker DektakXT erlaubt ein Abtasten der Oberfläche mittels Diamantnadel (Abbildung 10). Dieser Kontakt-Profilometer liefert reproduzierbare Ergebnisse bereits bei Stufenhöhen von unter 10 nm.



Abbildung 10: Das Profilometer DektakXT von Bruker dient dem taktilen Vermessen und erlaubt eine graphische zwei- oder dreidimensionale Darstellung der Oberflächentopographie.

Das Maskieren kleiner Punkte der Zylinderoberfläche erfolgte durch einen Zweikomponenten-Epoxidharzkleber (UHU Plus schnellfest, Artikelnummer 45700, Bisphenol-A-Epichlohydrin plus 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol). Das Aufbringen der Punkte erfolgte mittels Einweg-Glaspipette und führte zu Harzpunkte in der Größenordnung von ca. 1 bis 2 mm im Durchmesser. Die Punkte wurden in einer ausreichenden Zahl an den interessierenden Stellen entlang des Zylinders aufgetragen, sodass im Anschluss der Messung auf eine hinreichend genaue Stromdichteverteilung zurückgeschlossen werden konnte. Zum raschen Aushärten der Klebepunkte wurde der Zylinder für 25 min bei rund 70°C in den Trockenschrank gegeben. Nach dem Aushärten erfolgte die Vorbehandlung bzw. die Zinkabscheidung. Sobald der beschichtete Zylinder mit Wasser gereinigt und getrocknet wurde, wurden die Isolationspunkte quer zur Zylinderachse mit einem spitzen Gegenstand (z.B. Pinzette) entfernt (Abbildung 20). Der Zylinder wurde auf eine Glasplatte fixiert und konnte anschließend vom Profilometer vermessen werden. Die Steuerung des Stylus erfolgte über die Mess- und Analysesoftware von Bruker Vison64 (Abbildung 19).

Die Datenaufnahme erfolgt standardisiert nach einem einheitlichen Schema. Die zinkfreien Stellen wurden mit dem Stylus wegen der Krümmung des Zylinders parallel zur Achse abgefahren. Das Gewicht des Stylus und die Abtastgeschwindigkeit wurden dem Substrat insoweit angepasst, dass das Zink keinen Schaden nahm und die Oberflächenrauheit die gewünschte Auflösung erfuhr. Jeder Punkt wurde zumindest drei Mal erfasst, wobei die

Datenaufnahme jeweils rund 0.1 mm der Substratoberfläche und 0.6 mm der sich anschließenden Zinkschicht beinhaltet. Um den Einfluss der vormaligen Grenzfläche Epoxidharz-Zinkschicht gering zu halten, diente die Strecke 0.1 bis 0.6 mm der Zinkschicht zur Schichtdickenbestimmung. Aus den Strecken, 0.1 mm Substratoberfläche und 0.5 mm Zinkschicht, wurde jeweils der Mittelwert gebildet und die Stufenhöhe berechnet. Eine weitere nützliche Funktion von Vision64 ist die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit (arithmetischer Mittenrauwert  $R_a$ , ISO 4287). Des Weiteren wurde eine Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 mm pro Sekunde, und das Stylus-Gewicht auf 2 mg justiert. Der Radius des Stylus betrug 12.5  $\mu\text{m}$ .

### **2.5.2 REM-Aufnahmen**

Eine Validierung der Ergebnisse aus den Profilometermessungen erfolgte per Rasterelektronenmikroskop am ESEM Tescan 500 PA aus Tschechien, System VEGA3 ausgestattet mit einem energiedispersiven Röntgen-EDX-Analysator von Oxford Instruments. Der Zylinder wurde auf der Höhe der isolierten Punkte durchtrennt und in Teilstücke auf eine Länge von bis zu 1 cm gekürzt. Mittels leitfähiger Klebestreifen wurden die Zylinderstücke auf den Probenhalter befestigt. Die Proben wurden im Anschluss vermessen, wobei der Fokus bei den Aufnahmen auf den Übergang bzw. die Grenzschicht von Substrat und Zinkschicht gerichtet wurde. Die Aufnahmen erfolgten quer zur Zinkschicht, in Draufsicht, wobei eine leichte Neigung den Blick auf die zinkfreie Fläche und den Übergang zur Zinkschicht freigibt. Die Aufnahmen erfolgen unterstützt durch AZtech (von Oxford Instruments Ltd.) und INCA (ETAS GmbH) Software.

## **3 Ergebnisse und Diskussion**

### **3.1 Elektrolyt – Löslichkeit von Zinkat**

Aufgrund der geringen Zink-Korrosionsrate und der deutlich besseren Kinetik an der Sauerstoffelektrode werden basische Elektrolyte meist den sauren und neutralen Elektrolyten vorgezogen [47]. Zinkoxid löst sich kaum in reinem Wasser und ist praktisch unlöslich in vielen organischen Lösungsmitteln [103]. In konzentrierten Säuren und Basen ist eine Löslichkeit von über mehrere Mol gegeben [102]. Bei RT ist eine Löslichkeit von über 2

M in ca. 60 Gew.-% (10.7 M) wässriger KOH gegeben (Abbildung 11). Doch gerade im Bereich von 1 bis 8 M an KOH ist die maximale Menge an ZnO, die gelöst werden kann, deutlich von der Methode abhängig, wie das ZnO in KOH gelöst wird [102].

Es wurden Lösungen mit 8 und 6 M KOH mit jeweils 0.5 und 0.2 M Zinkat hergestellt. Bei der 6 M KOH Lösung, mit einer Dichte von rund 1.25 g/mol, entsprechend 27 Gew.-%, liegt eine Zinkatkonzentration von 0.5 M oberhalb der ‚normalen Löslichkeitslinie‘ (Abbildung 11), bzw. jene Löslichkeitslinie die man erhält, wenn man in einer vorgegebenen KOH Lösung eine bestimmte Menge an ZnO in Lösung bringt. Oberhalb dieser normalen Löslichkeitslinie ist es notwendig die Reihenfolge wie in 2.2 geschildert zu befolgen, um die 0.5 M ZnO in 6 M KOH zu lösen. Die Lösungen wurden optisch auf Niederschlag kontrolliert. Bei Lagerung der Elektrolytlösung bei RT konnte über mehrere Tage keine Ausfällung von Zinkat beobachtet werden.

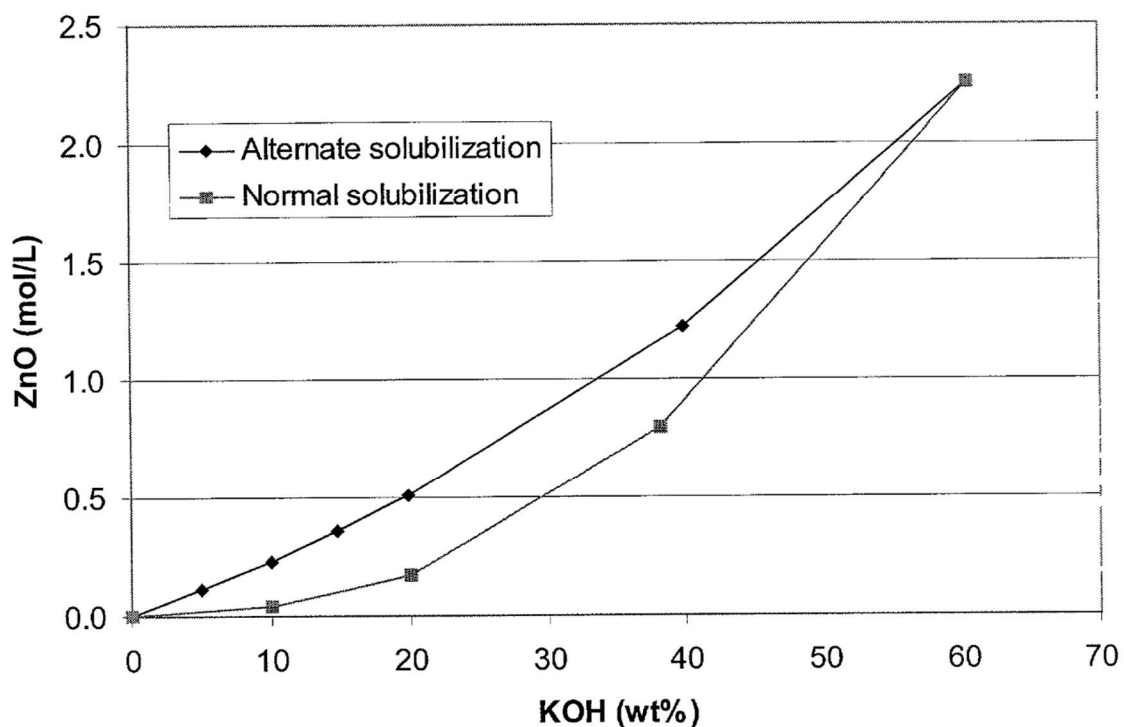


Abbildung 11: Löslichkeit von Zinkat in Abhängigkeit von der KOH Konzentration bei RT [102].

### 3.2 Zuordnung der Morphologie zur Stromdichte – Rota-Hullzelle

Die primäre Stromdichteverteilung (Abbildung 6) auf den RZH-Zylindern reicht vom dimensionslosen Faktor  $j_x/j_m$  von 0.11 bis 3. Bei einer mittleren Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> führt das entsprechend zu lokalen Stromdichten von 5.5 bis 150 mA/cm<sup>2</sup>. Filamentöse und kompakte Zinkmorphologie sind unterhalb, und dendritisches Zink oberhalb der Grenzstromdichte zu erwarten. Bei den verwendeten Zylindern und den in Punkt 2.4 genannten Fließgeschwindigkeiten liegen die Reynoldszahlen bei rund 180 bis 1100 (Gleichung 11). Somit herrschen zumindest für 6 und 16 cm/s definiert turbulente Strömungen vor. Die 30 C/cm<sup>2</sup> (Standardparameter) entsprechen einer theoretischen Menge von rund 10.2 mg Zink, bzw. einer Schichtdicke  $d$  von 14.2 μm ( $\rho_{Zn} = 7.14 \text{ g/cm}^3$ ) nach Gleichung 18, mit der praktischen lokalen Stromdichte  $j_{xZn}$ , der Molmasse  $M$  und der Zeit  $t$ .

$$j_{xZn} = \frac{n \cdot F \cdot \rho \cdot d}{10 \cdot M \cdot t} \quad (18)$$

Die schematische Darstellung der RZH-Ergebnisse erfolgt in Balkenform welche der nutzbaren Zylinderlänge entspricht. Entlang des Balkens sind die drei unterschiedlichen Zinkmorphologien buchstaben- und farbkodiert der primären Stromdichteverteilung gegenübergestellt (d – dendritisch + rot, c – kompakt + grün, f – filamentös + gelb). Weiterhin wird ‚c\*‘ zu kompakt gezählt, wenn es sich großteils um eine kompakte Zinkschicht mit vereinzelt Dendriten handelt. Zahlenwerte in den kompakten Bereichen entsprechen einer lokalen praktischen Stromdichte (mA/cm<sup>2</sup>). Die Berechnung erfolgte nach Gleichung (18) und die Schichtdicken entstammen den Profilometermessungen. Wie jedoch unter Punkt 3.2.5 weiter ausgeführt wird, hat die ‚kompakte Zinkschicht‘ wahrscheinlich eine Porosität von rund 30 bis 35 % welche bei den angegebenen Werten in den Balkendiagrammen noch nicht berücksichtigt wurde.

#### 3.2.1 Messingsubstrat – Vorbehandlungen und Pulsparameter

Grundsätzlich gehört bei allen Substraten, häufig auch bei einer Änderung der Abscheidebedingungen (Fließgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration, etc.), der Vorteil der Pulsabscheidung gegenüber einer Gleichstromabscheidung (DC) untersucht (Abbildung



12). Als Pulsform wurde hier ein rechteckförmiger Strompuls gewählt ohne Pulsumkehr bzw. ohne Stromfluß während der Pulspause.

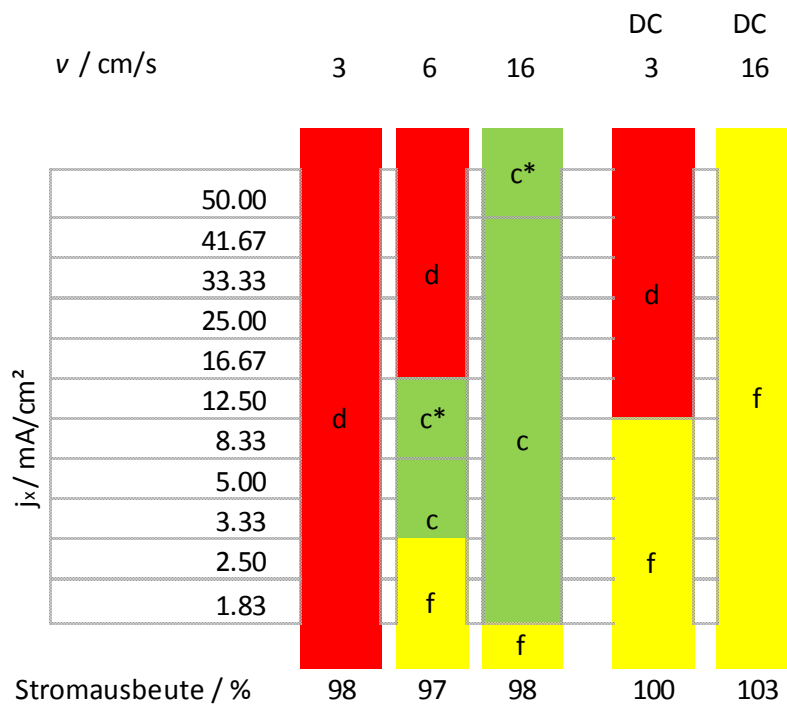


Abbildung 12: Auswirkung von Pulsstrom gegenüber Gleichstrom auf mit Pt1 vorgehandelten Messingzylinder (8 M KOH, 0.2 M ZnO,  $t = 30$  min,  $\gamma = 0.33$ ,  $t_{on} = 50$  ms,  $j_m = 16.67$  mA/cm<sup>2</sup>).

Die gepulste Zinkabscheidung führt gegenüber Gleichstromabscheidungen auf Messingsubstrat (Abbildung 12) sowie bei den anderen untersuchten Substraten (Stahl, Nickel, Kohlenstoff-Verbundwerkstoff), bei ansonsten vergleichbaren Parametern, zu einer höheren Fläche (einem weiteren Stromdichtebereich) mit kompakter Zinkmorphologie. Die hohe Stromausbeuten von 100 bzw. 103 % der DC Versuche ist durch die schwammartige Morphologie zu erklären, bei der die Trockenzeit von 15 min nicht ausreicht. Bei der gepulsten Zinkabscheidungen ist im Gegensatz zu Gleichstromabscheidungen auch ein höheres Ausmaß an kompakter Zinkmorphologie zu erwarten, denn eine höhere Keimbildungsgeschwindigkeit und die höhere Zinkationenkonzentration während der Pulse an der Elektrodenoberfläche fördern die Ausbildung von kompaktem Zink bzw. verlängern die Initiierungszeit von filamentösen bzw. dendritischen Zink (1.3.4, 1.4) [72].

Um eine möglichst hohe Fläche an kompakter Zinkmorphologie nach der Abscheidung zu erhalten, wurden mehrere Vorbehandlungen untersucht. Abbildung 13 illustriert Zinkmorphologien nach Abscheidung von durchschnittlich 30 C/cm<sup>2</sup> Zink auf drei

unterschiedlich vorbehandelten Messingzylindern (Pt1-3). Teilweise wurden praktische Stromdichten, welche über Profilometermessungen gewonnen wurden (3.2.5), innerhalb der kompakten Bereiche (grüne Balken, c) vermerkt. Bei diesen praktischen Stromdichten wurde jeweils die komplette Schichtdicke als kompakt behandelt, es wurde keine Porosität oder dgl. Berücksichtigt. Der Umrechnungsfaktor pro 1  $\mu\text{m}$  beträgt bei Zink mit einer Dichte von  $7.14 \text{ g/cm}^3$  und einer 30 minütiger Abscheidezeit rund  $1.1707 \text{ mA}$ . Es wird auch nochmal darauf hingewiesen, dass die primäre Stromdichteverteilung von der praktischen Stromdichteverteilung abweicht. Die praktische Stromdichteverteilung variiert nicht so stark wie die Primäre (1.4, 1.4.2).

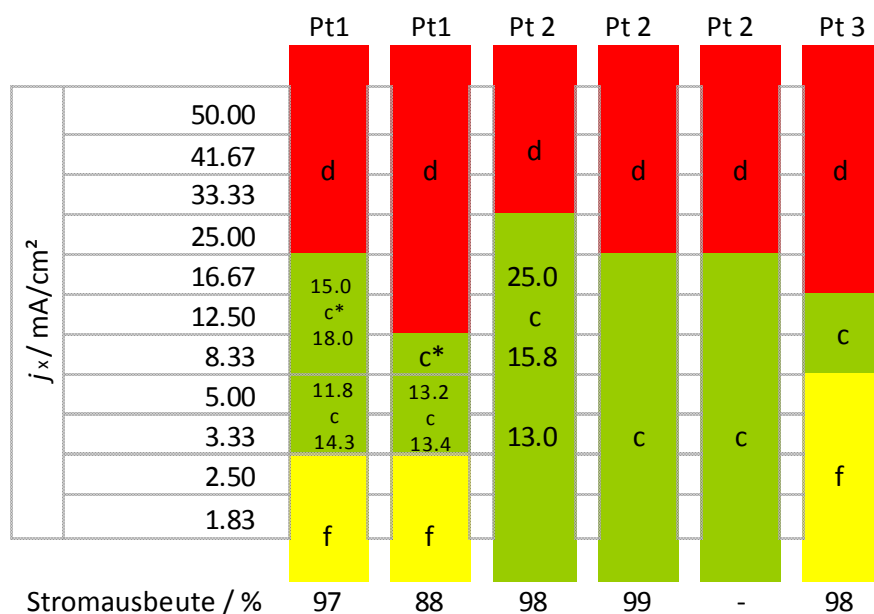


Abbildung 13: Auswirkung der unterschiedlichen Vorbehandlungen Pt1, Pt2, Pt3 auf die Zinkmorphologie auf Messingsubstrat ( $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

Vorbehandlung Pt2 (manuelles Abschleifen) hat gegenüber Pt1 (UniClean154) eine durchaus positive Auswirkung im Hinblick auf die Abscheidung von kompaktem Zink, besonders bei niedrigeren Stromdichten. Mindestens zwei Gründe könnten dafür verantwortlich zeichnen. Durch das Schleifen wird die Zylinderoberfläche rauer, wie durch Profilometermessungen beobachtet wurde, und die reale Oberfläche damit deutlich größer. Des Weiteren wird die vorhandene Oxidschicht schnell und gründlich entfernt. Laut EDX weist die Oberfläche der unbehandelten Messingzylinder rund 3.7 Gew.-% an  $\text{O}_2$  auf, wohingegen bei einem frischen Messingbruchstück bzw. bei mit Pt2 behandelten Messingzylinder  $\text{O}_2$  bei den EDX-Messungen nicht registriert wurde. Eine größere reale Fläche sollte somit dem

Dendritenwachstum entgegenwirken, da dies zu einer geringeren Stromdichte, bei gleichbleibenden Zellstrom, führt. Manuelles Abschleifen führt bei dieser Gegenüberstellung jedoch weniger zur Reduktion des Dendritenwachstums als vielmehr zur Unterdrückung der filamentösen Morphologie. Üblicherweise erfolgt die Ausbildung von filamentösem Zink bei niedrigen Stromdichten, doch könnte sich durch das Abschleifen auch die praktische Stromdichteverteilung verändert haben. Eventuell sind Reste einer Oxidschicht auf der Zylinderoberfläche, wie sie bei der normalen Alterung an der Luft entsteht, bei den Versuchen mit Pt1 und Pt3 vorbehandeltem Messing ausschlaggebend für eine vergleichsweise kurze Initiierungszeit hinsichtlich der Ausbildung von filamentösem Zink (Abbildung 13). Manuelles Schleifen ist jedoch in Bezug auf die Reproduzierbarkeit problematisch, da diese Vorbehandlung stark von der durchführenden Person abhängt. Die Vorbehandlung mit verdünnter Schwefelsäure (Pt3) zeigte gegenüber Pt1 keine Vorteile.

Eine Veränderung der Pulsparameter, mit jenen Variationen wie in Tabelle 1 dargestellt, führte bei Messingsubstrat weder zu einer Verbesserung hinsichtlich der maximalen primären Stromdichte bei der kompaktes Zink abgeschieden werden konnte, noch zu einer wesentlichen Erhöhung der Fläche auf welcher kompaktes Zink abgeschieden wurde. Eine kürzere Pulszeit (10 ms) mit konstantem Lastzyklus (0.33) führte vermehrt zu dendritischer Abscheidung. Möglicherweise führt die höhere Anzahl an Pulsen pro Zeiteinheit wegen der kapazitiven Ströme zu einer stärkeren Glättung des Stroms [104]. Bei Pulszeiten von 10 ms und einer Erhöhung des Lastzyklus auf 0.5 kommt es gehäuft zur Ausbildung filamentöser Zinkmorphologie. Die Verringerung des Pulsstroms könnte den Ausschlag zur vermehrten Bildung der filamentösen Zinkmorphologie gegeben haben, welche bevorzugt bei niedrigen Stromdichten/geringer Überspannung erfolgt. Ebenso führte einer Verlängerung der Pulszeit auf 100 ms, welche bei früheren Arbeiten durchgeführt wurde, zu keine Verbesserung hinsichtlich der Morphologie. Unter den gegebenen Bedingungen (0.2 M ZnO, 8 M KOH, 60°C, Messingsubstrat, Pt1) scheinen die Pulsparameter bereits gut optimiert zu sein.

Tabelle 1: Variation der Pulsparameter, welche jeweils bei  $v = 3$  und  $6$  cm/s auf Messingsubstrat (Pt1) getestet wurden.

$t_{on} / ms$	10	10	50	50	50
$\gamma$	0.50	0.33	0.50	0.50	0.33
$j_m / mA/cm^2$	16.67	16.67	16.67	25.33	16.67

### 3.2.2 Stahl als Substrat

Abbildung 14 zeigt schematisch die Morphologien von Zink auf niedrig legiertem Stahl und bietet eine Gegenüberstellung zu vergleichbaren Versuchen auf Messingsubstrat.

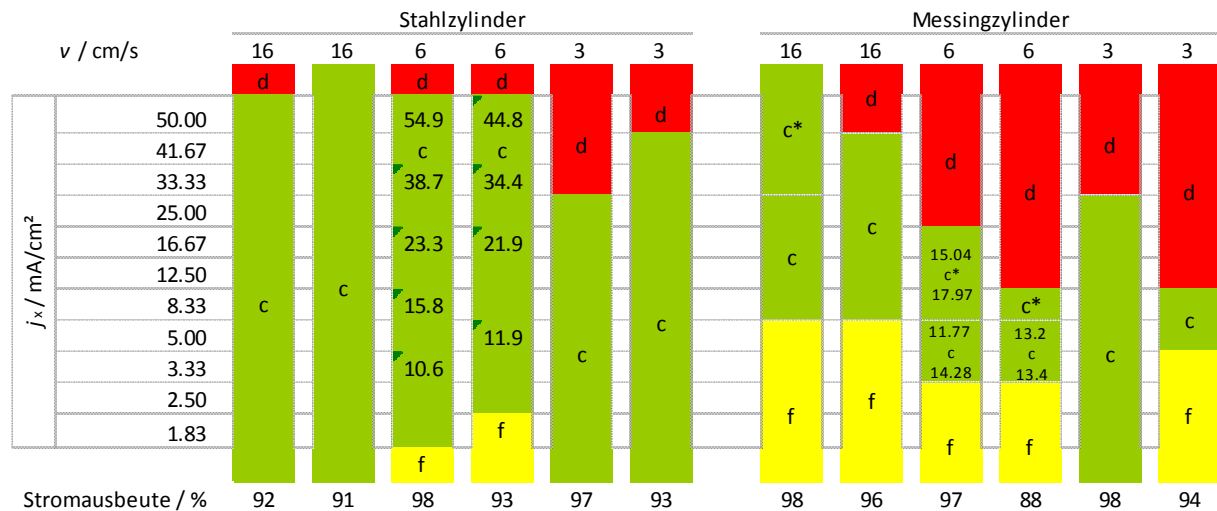


Abbildung 14: Schematische Gegenüberstellung der Zinkmorphologien auf Stahl und Messing (8 M KOH, 0.2 M ZnO,  $t = 30$  min, Vorbehandlung Pt1 bzw. Pt4,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67$  mA/cm<sup>2</sup>).

Die angegebenen praktischen Stromdichten (innerhalb der grünen Balken bzw. der kompakten Bereiche, Abbildung 14) beruhen auf Schichtdickenmessungen per Profilometer unter Zugrundelegung einer Dichte von 7.14 g/cm<sup>3</sup>. Selbst unter Berücksichtigung einer eventuellen Zink-Porosität von 35 % auf Stahl (3.2.5) wurden praktische Stromdichten von 29.1 bis 35.7 mA/cm<sup>2</sup> ermittelt, entsprechend einer Ladungsdichte von 52.4 bis 64.2 C/cm<sup>2</sup> bzw. einer (porösen) Schichtdicke von 38.2 bis 46.9  $\mu$ m. Es konnte somit scheinbar auch oberhalb des theoretischen Grenzstroms von 27.8 mA/cm<sup>2</sup> (Ladungsdichte von 50 C/cm<sup>2</sup> bzw. Schichtdicke von 24.7  $\mu$ m) kompaktes Zink abgeschieden werden (Stahl,  $v = 6$  cm/s, 0.2 M ZnO) [15].

Bei den Zinkabscheidungen auf Stahl aus 0.5 M Zinkatelektrolyt konnte auch mit einer mittleren Stromdichte von 33.33 mA/cm<sup>2</sup> im Bereich von 16.67 bis 100 mA/cm<sup>2</sup> kompakt abgeschieden werden (Abbildung 15).

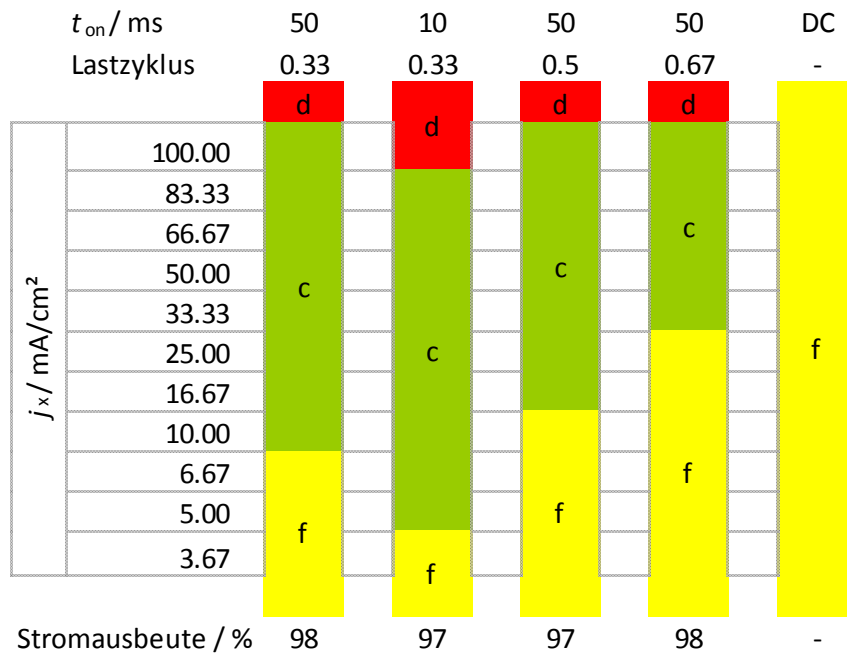


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Zinkmorphologien auf Stahl (0.5 M ZnO, 8 M KOH, Pt4 ,  $t = 15 \text{ min}$ ,  $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $j_m = 33.33 \text{ mA/cm}^2$ ).

Stahl zeigte verglichen mit den Messingsubstraten aus Abbildung 14 und den dort verwendeten Pulsparametern ( $50 \text{ ms } t_{\text{on}}$ ,  $0.33 \gamma$ ,  $16.67 \text{ mA/cm}^2 j_m$ ) und einer Zinkkonzentration von  $0.2 \text{ M}$  einen breiteren Bereich innerhalb dessen eine kompakte Zinkmorphologie erzielt werden konnte. Auch war es möglich, auf Stahlsubstrat kompakte Zinkschichten bei höheren primären Stromdichten zu erzielen ( $j_x = 100 \text{ bis } 10 \text{ mA/cm}^2$ , Abbildung 15). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf dem Stahlsubstrat war trotz der üblichen Temperatur- ( $\pm 1.0^\circ\text{C}$ ) und Konzentrationsschwankungen ( $\pm 0.5 \%$ ) durchwegs hoch.

Die gute Reproduzierbarkeit der Versuche mit Stahlsubstrat könnte durch eine hohe Homogenität des Substrats bzw. der Substratoberfläche zustande kommen, welche eventuell durch die deutlich aggressivere Vorbehandlung Pt4 gewährleistet wurde. Zudem besitzt Stahl mit einem geringeren interatomaren Abstand als Zink eine kristallographische Gitterfehlpassung welche die Abscheidung von kompaktem (boulder) Zink fördert [72]. Die Austauschstromdichte für die Wasserstoffentwicklung ist hingegen im Vergleich zu Nickel, Zink oder Kupfer deutlich höher. Besonders zu Beginn der Abscheidung könnte das die Teilstromdichte für die Zinkatreduktion, besonders im Bereich höherer Stromdichten, zum Vorteil der Wasserstoffentwicklung, verringern [16,17]. Die Abhängigkeit der  $\text{Zn/Zn}^{2+}$ -Austauschstromdichte  $j_o$  von der Konzentration im Vergleich zu einer relativ konstanten

Wasseraktivität für die H<sub>2</sub> Entwicklung könnte entsprechend der Gleichung 19 für eine höhere Stromeffizienz bei der höheren Zinkatkonzentration verantwortlich sein. Hierin ist  $k^0$  die heterogene Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers,  $c_{ox}$  und  $c_{red}$  die molare Konzentration der oxidierten bzw. reduzierten Spezies und  $\alpha$  der Transferkoeffizient.

$$j_o = n \cdot F \cdot k^0 \cdot c_{ox}^\alpha \cdot c_{red}^{(1-\alpha)} \quad (19)$$

### 3.2.3 Nickel als Substrat

Abbildung 16 zeigt schematisch Zinkmorphologien auf dem Substrat Nickel im Vergleich zu Stahl bei 0.2 M Zinkatkonzentration.

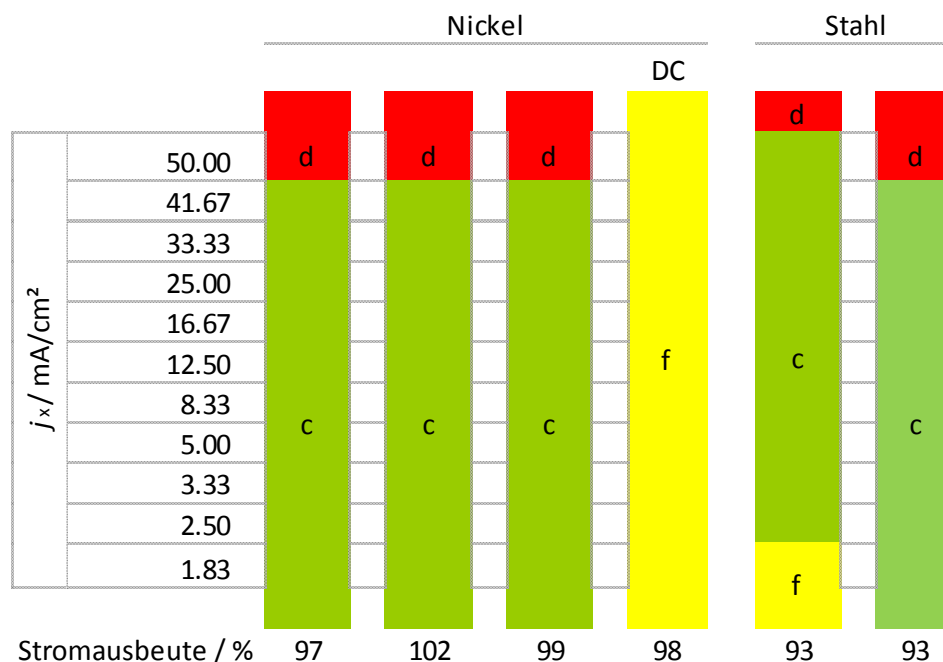


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Zinkmorphologien auf Nickel im Vergleich zu Stahl (8 M KOH, 0.2 M ZnO,  $t = 30$  min,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.33$ , Pt4 bzw. Pt5,  $j_m = 16.67$  mA/cm<sup>2</sup>).

Weiterführende Versuche auf Nickelsubstrat mit 0.5 M Zinkatelektrolyt und einer Variation der Pulsparameter führten zu den in Abbildung 17 dargestellten Ergebnissen.

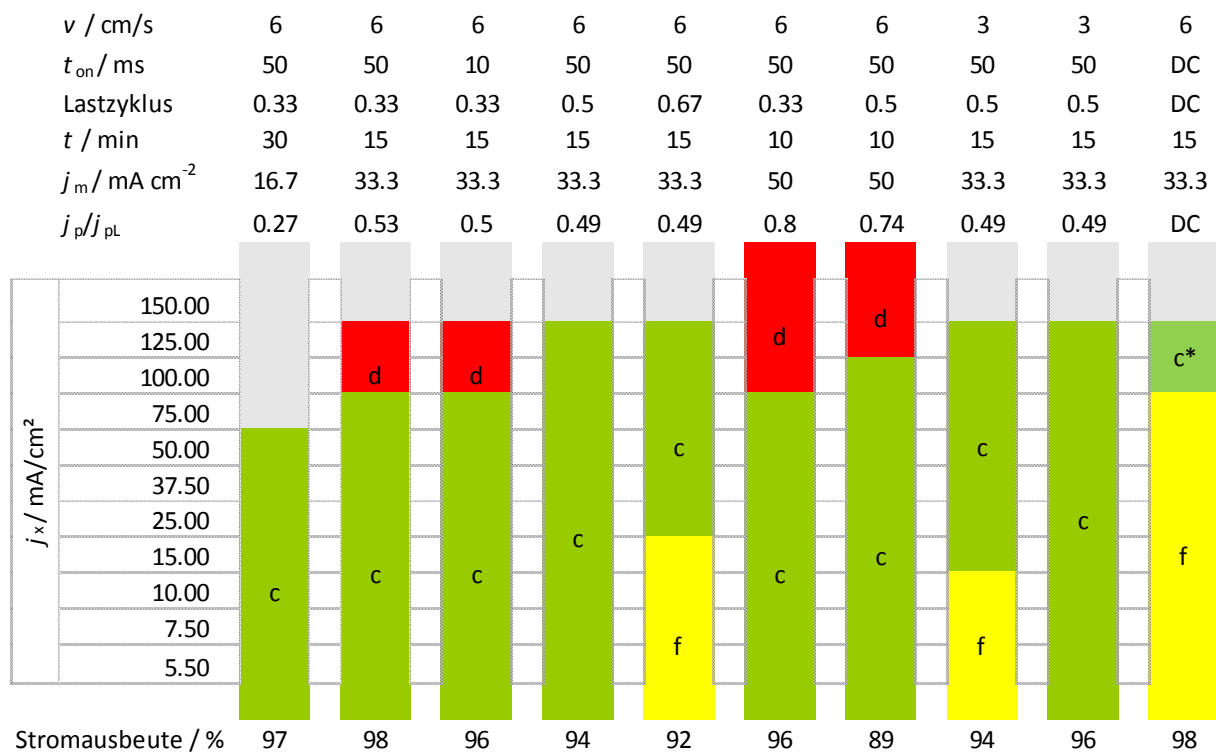


Abbildung 17: Variation der Pulsparameter sowie die schematische Darstellung der Auswirkungen auf die Morphologien der Zinkschichten auf Nickelsubstrat (0.5 M ZnO, 8 M KOH).

Nickelsubstrat zeigte im Vergleich zu Stahl ähnlich gute Eigenschaften bei 0.2 M Zinkatelektrolyt (Abbildung 16). Ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit ist gegeben und die Stromeffizienz liegt über der von Stahlsubstrat. Bei 0.5 M Zinkatelektrolyt und Verdoppelung der mittleren Stromdichte (von 16.67 auf 33 mA/cm<sup>2</sup>) wirkte sich eine Verkürzung von  $t_{\text{off}}$  auf 50 ms positiv auf die Abscheidung von kompaktem Zink auch bei hohen primären Stromdichten aus (Abbildung 17, Versuch 4 v. l.). Bei einer noch höheren mittleren Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> konnte derselbe Trend festgestellt werden (Abbildung 17, Versuche 6 und 7 v. l.). Mit hoher Wahrscheinlichkeit eine praktische lokale Stromdichte von über 50 mA/cm<sup>2</sup> erreicht, denn selbst bei einer deutlich engeren praktischen Stromdichteverteilung entlang des Zylinders kommt es im mittleren Teil des Zylinders zu einer Überschneidung der primären und praktischen Stromdichte. Zudem bekräftigen die Daten der Profilometermessungen diese Annahme (Abschnitt 3.2.5.3, Abbildung 26). Zudem wurde bemerkt, dass sich bei einem Verhältnis von  $j_p / j_{pL} < 0.50$  bei den untersuchten mittleren Stromdichten und Abscheidezeiten keine dendritische Morphologie ausbildete.

### 3.2.4 Langzeitabscheidungen aus 0.5 M Zinkatelektrolyt

Die für Nickel optimierten Parameter wurden verwendet um Pulsabscheidungs-Experimente mit erhöhter Ladungsdichte (300 anstatt von 30 C/cm<sup>2</sup>, Abbildung 18) durchzuführen und die Auswirkungen auf die Morphologie zu beobachten. Bei der Verlängerung der Zinkabscheidung kam es auf Nickelsubstrat vermehrt zur Ausbildung der filamentösen und dendritischen Morphologien und die Abscheidung von kompaktem Zink erfolgte nur noch innerhalb eines stabil reproduzierbaren Bereichs von ca.  $j_x = 16.67$  bis 50.00 mA/cm<sup>2</sup>. Die in Abbildung 18 dargestellten Ergebnisse auf mit Pt2 vorbehandeltem Messingsubstrat zeigen ein ähnlich breites Fenster innerhalb dessen kompaktes Zink abgeschieden wurde. Der Einfluss des Verhältnisses von Stromdichte zur verbrauchten Ladungsmenge auf die Morphologie scheint gegeben [105]. Es ist bei Fließzellen jedenfalls sicherzustellen, dass die Abscheidung innerhalb des ‚stabilen‘ Bereichs erfolgt, um die Ausbildung der filamentösen bzw. dendritischen Morphologie hintanzuhalten [106,107].

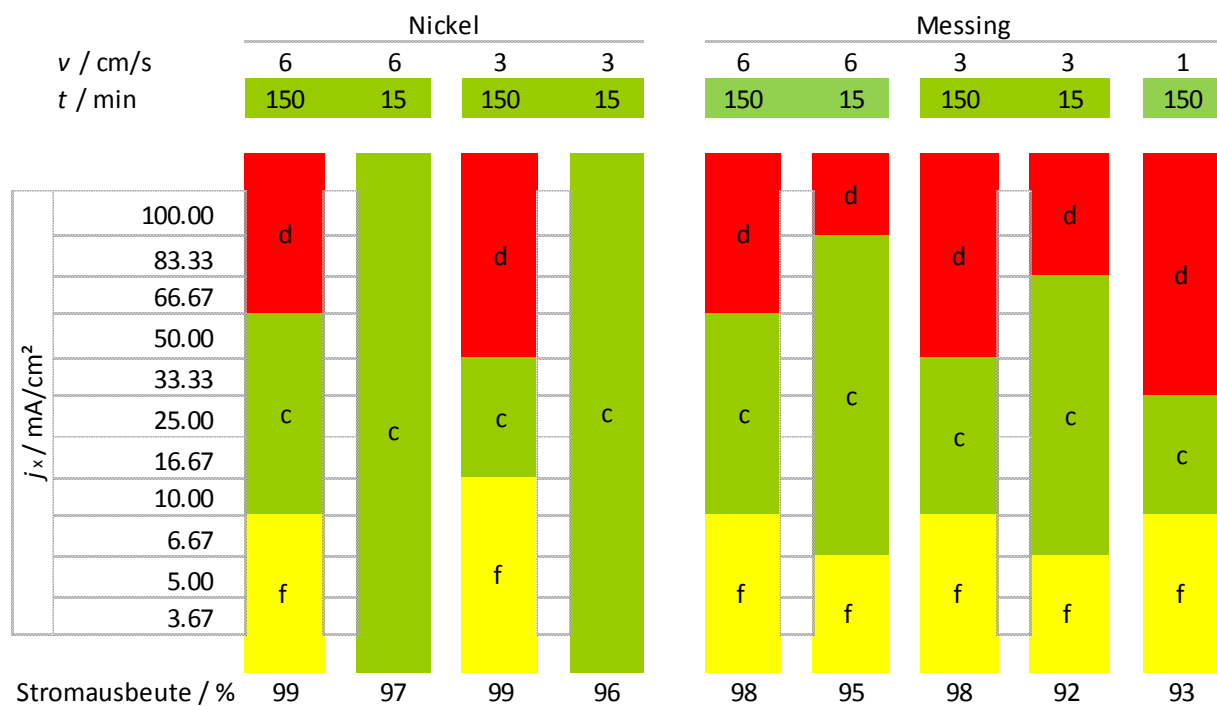


Abbildung 18: Schematische Gegenüberstellung der Zinkmorphologien bei Langzeitabscheidungen über 150 min bzw. 15 min (Pt2 bzw. Pt5, ZnO 0.5 M, 8 M KOH,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_m = 33.33$  mA/cm<sup>2</sup>).



### **3.2.5 Bestimmung der praktischen Stromdichte**

Wegen der in 1.4.2 geschilderten Schwierigkeit von der primären Stromdichteverteilung auf die praktische Stromdichteverteilung zu schließen, ist es notwendig, die Stärke der Zinkschicht zu bestimmen. Über die lokale Schichtdicke kann man auf die lokale Partialstromdichte der Zinkabscheidung zurückschließen. Erst mit dieser Information kann man einen Bezug zwischen den unterschiedlichen Zinkmorphologien und der Stromdichte schaffen. Als Alternative zur Schichtdickenmessung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde eine Methode zur Schichtdickenmessung mit Hilfe eines Bruker DektakXT (Stylus Profilometer, USA) in Anlehnung an eine Arbeit von S. Roy und S. Caprodossi entwickelt [18]. Eine Validierung der Profilometermessungen erfolgte mittels REM-Messungen.

#### **3.2.5.1 Profilometer**

Zur Bestimmung der praktischen Stromdichte mittels Profilometer wurde die Schichtdicke an unterschiedlichen Stellen des Zylinders gemessen. Dazu wurde eine Reihe an Punkten mittels Epoxidharzkleber, wie unter Punkt 2.5.1 geschildert, maskiert. Auch bei einer längeren Trocknungszeit konnte kein weiterer Schwund der Epoxidharzpunkte beobachtet werden. Bei Messingsubstrat besteht die Möglichkeit der Maskierung vor oder nach dem Vorbehandlungsbad (Uniclean 154), bei Stahlsubstrat ist die Maskierung nach der Vorbehandlung angebracht. Die Vorbehandlung von Stahl mit Uniclean 675 ist deutlich aggressiver und führt teilweise zum Verlust der Maskierung. Bei den Substraten Messing und Stahl konnten auch nach Wiederholversuchen und Vergleichsversuchen ohne Isolierung keine sichtbaren Auswirkungen der maskierten Punkte auf die Zinkabscheidung festgestellt werden, von der Beabsichtigten einmal abgesehen. Abbildung 19 stellt den Übergang der zinkreien Stelle hin zur Zinkschicht dar. Fünf Punkte wurden entlang der Zylinder maskiert, jeweils an der Höhe die den dimensionslosen Stromdichtefaktoren  $j_x/j_m = 3, 2, 1, 0.5$  und  $0.2$  entsprechen (Abbildung 20).

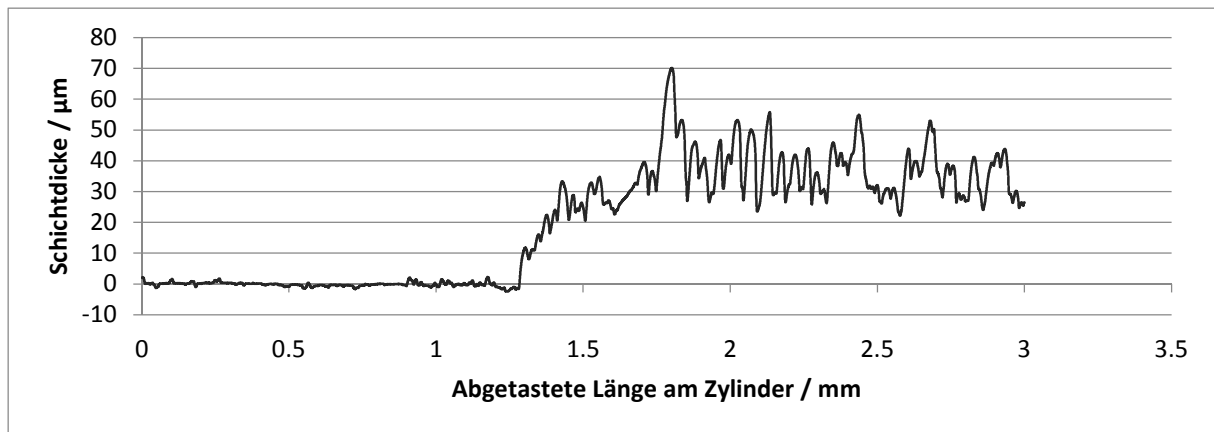


Abbildung 19: Darstellung der Schichtdickenwerte einer Messung durch den DektakXT Profilometer (Vison 64 Mess- und Analyse Software,  $j_x/j_m = 2$ ,  $v = 16$  cm/s, 8 M KOH, 0.2 M ZnO,  $t = 30$  min,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_x = 50$  mA/cm<sup>2</sup>)

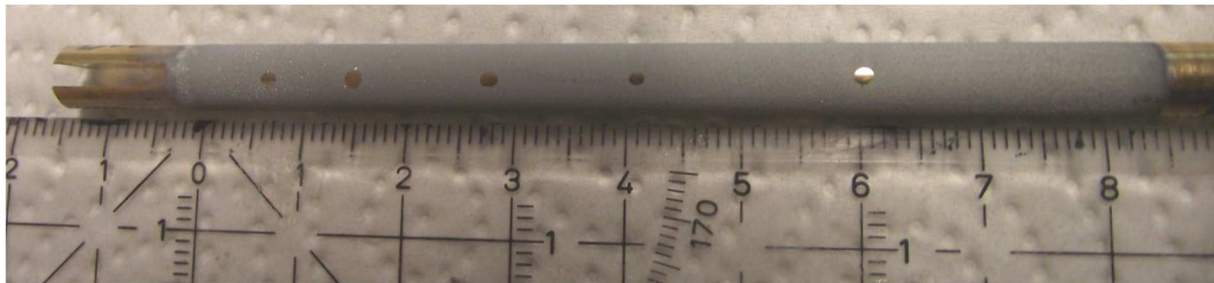


Abbildung 20: Zylinder mit den deutlich erkennbaren isolierten Punkten (Epoxidharz wurde bereits entfernt; Messingsubstrat, Zinkabscheidung:  $v = 16$  cm/s, 8 M KOH, 0.2 M ZnO,  $t = 30$  min,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67$  mA/cm<sup>2</sup>).

### 3.2.5.2 REM-Aufnahmen

Zur Validierung der Profilometerergebnisse wurden die gleichen Zylinder auf der Höhe der isolierten Punkte durchtrennt. Bei höheren Stromdichten konnte ein klarer Übergang von blanker Messingoberfläche auf die kompakte Zinkschicht beobachtet werden (Abbildung 21, Abbildung 22). Bei niedrigeren Stromdichten war der Übergang weniger deutlich ausgeprägt, trotz makroskopisch kompakter Morphologie (Abbildung 23). Die Schichtdicken wurden geometrisch unter Zuhilfenahme der vom Mikroskop ausgegebenen Skalierung, jeweils in einer Dreifachbestimmung, ermittelt. Im Gegensatz zur Profilometermessung ist keine großflächige Beurteilung des Oberflächenreliefs möglich. Der Übergang von blanker Substratoberfläche zur Zinkschicht weist jedoch deutlich auf ein raues Oberflächenprofil mit Löchern und Kavitäten hin.

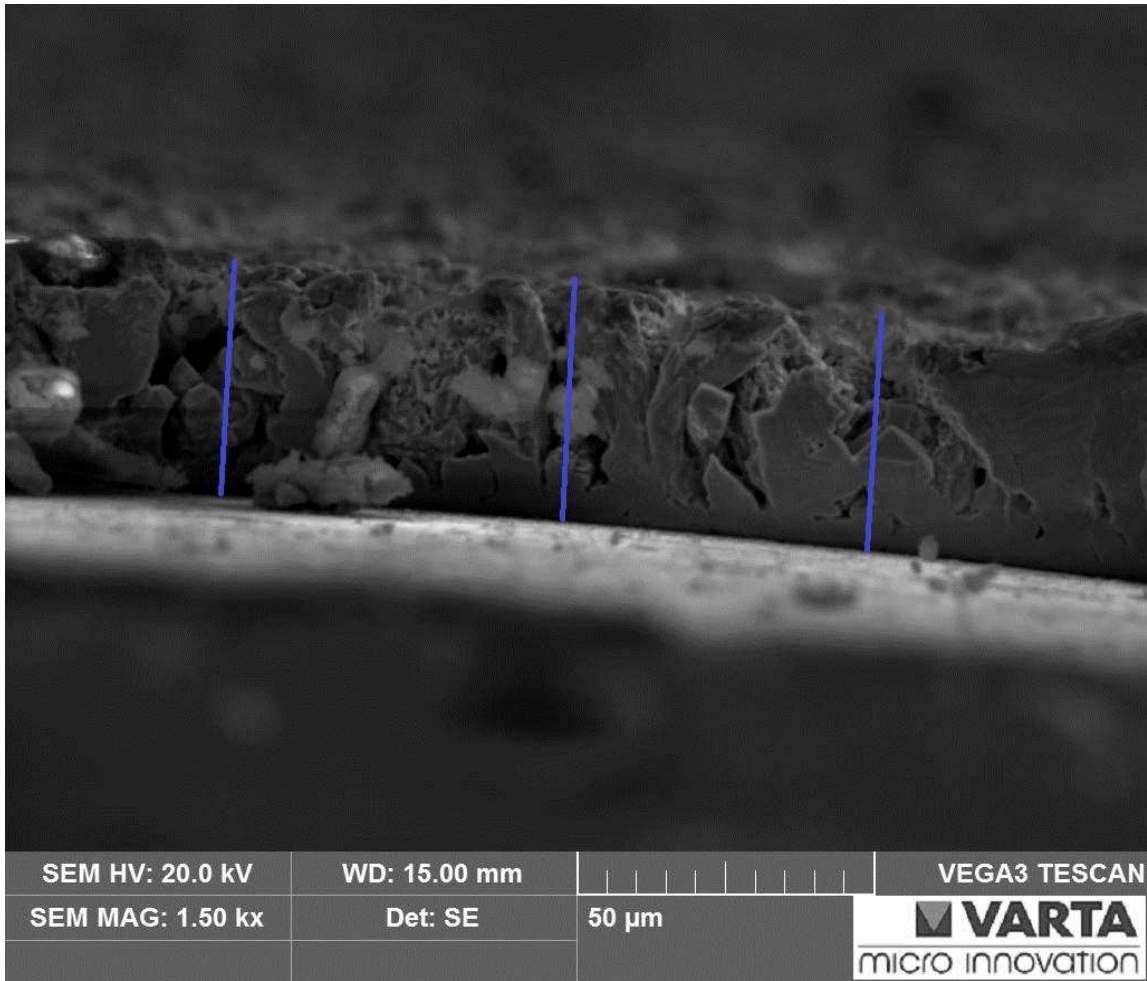


Abbildung 21: REM-Aufnahme der vormaligen Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz bei einer primären lokalen Stromdichte von  $33.34 \text{ mA/cm}^2$  und einer Vergrößerung von 1200x (Messingsubstrat,  $j_x/j_m = 2$ , Zinkabscheidung:  $v = 16 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t_{on} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

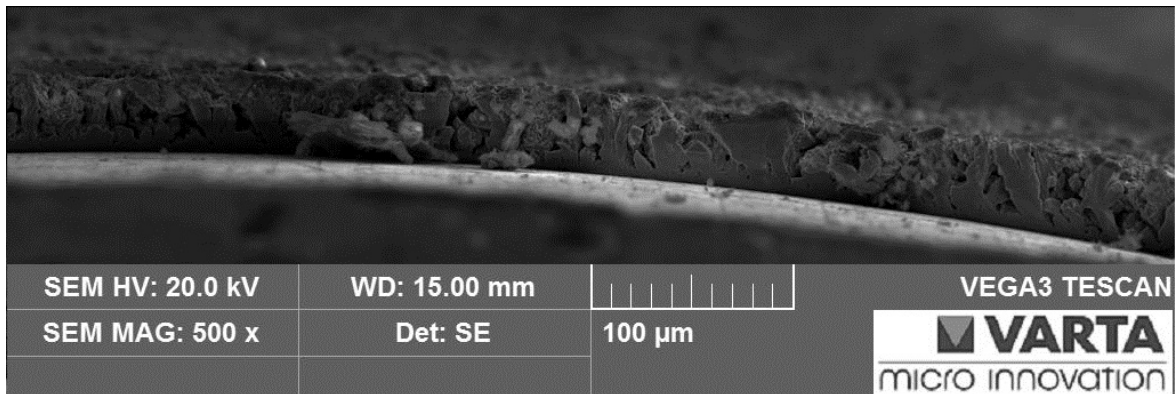


Abbildung 22: REM-Aufnahme der vormaligen Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz bei einer primären lokalen Stromdichte von  $33.34 \text{ mA/cm}^2$  und einer Vergrößerung von 500x (Messingsubstrat,  $j_x/j_m = 2$ , Zinkabscheidung:  $v = 16 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t_{on} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

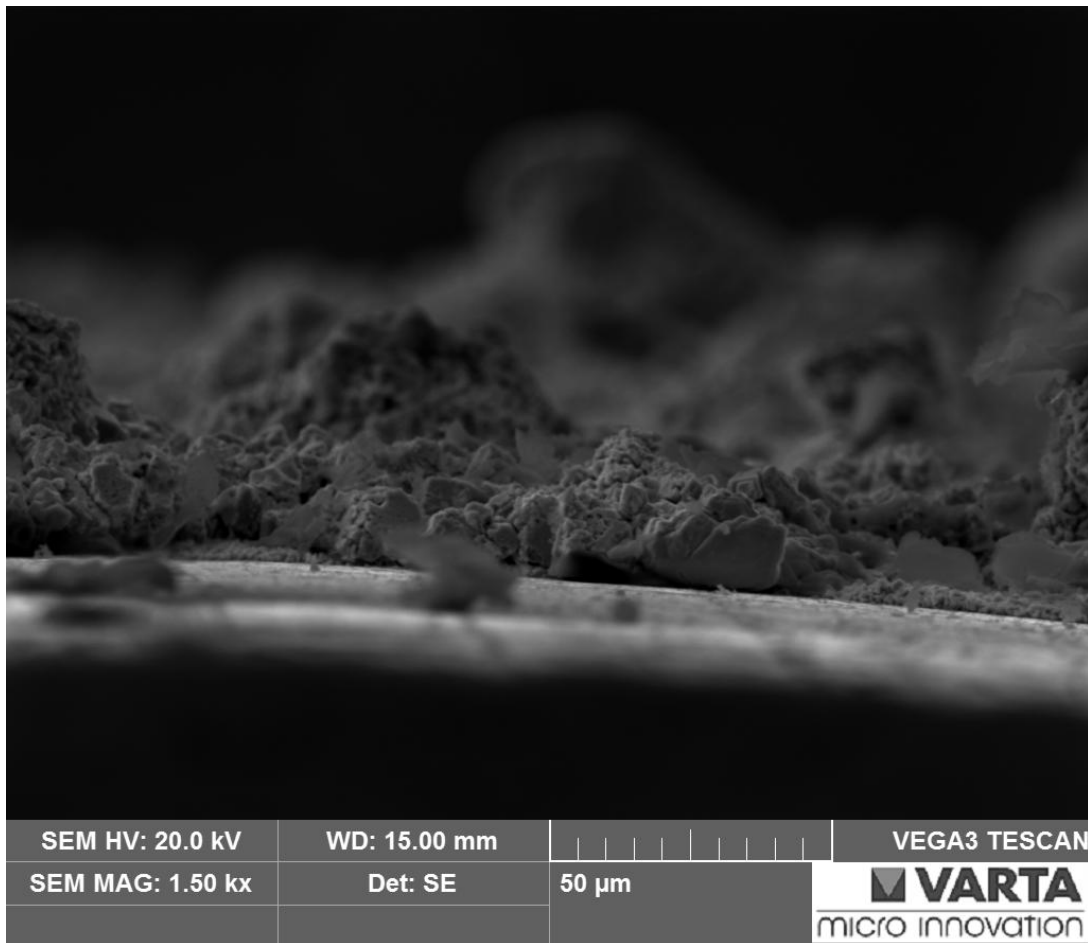


Abbildung 23: REM-Aufnahme der vormaligen Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz bei einer primären lokalen Stromdichte von  $3.34 \text{ mA/cm}^2$  und einer Vergrößerung von 1200x (Messingsubstrat,  $j_x/j_m = 0.2$ , Zinkabscheidung:  $v = 16 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t_{on} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

### 3.2.5.3 Datenauswertung

Zur Bewertung der Daten aus den Profilometer- und REM-Messungen war es zudem notwendig auch die gravimetrisch ermittelten Mengen an abgeschiedenem Zink miteinzubeziehen. Eine Gegenüberstellung dieser drei Datenquellen, wie sie im Folgenden dargestellt ist, erlaubte Aussagen zur praktischen Stromdichte.

Mithilfe der Schichtdicken aus den Profilometeraufzeichnungen von drei Versuchen mit identen Abscheidungsparametern wurde eine polynomiale Regression zweiten Grades erstellt (Abbildung 24). Für die Messingsubstrate ergab sich aus dem Integral dieser Regression ein Zinkvolumen. Multipliziert mit der Dichte von  $7.14 \text{ g/cm}^3$  für Zink folgte eine durchschnittliche Masse von 192 mg. Das gravimetrische Mittel derselben drei Versuche lag hingegen bei 148 mg, was einer Differenz von 30 % entspricht. Für weitere drei Versuche auf Stahl lag diese Differenz bei der gleichen Zinkatelektrolytkonzentration und bei ansonsten

vergleichbaren Abscheidebedingungen bei 35 %. Diese Differenz wird auf die Porosität der Zinkschichten zurückgeführt.

Weitere Indizien für eine gewisse Porosität zeigten ebenfalls die REM-Aufnahmen. Auch wenn in Abbildung 21 und Abbildung 23 die Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz dargestellt ist, so scheint es, dass sich das Muster an Löchern und Kavitäten der Zinkschichtgrenzfläche auch ins Innere der Zinkschicht fortsetzt.

Auf Basis der Ergebnisse auf Messing und Stahl mit Porositäten von rund 30 bzw. 35 % ist anzunehmen, dass die Zinkabscheidungen auch bei geänderten Parametern, so wie sie im Rahmen dieser Masterarbeit variiert wurden, eine gewisse Porosität aufweisen.

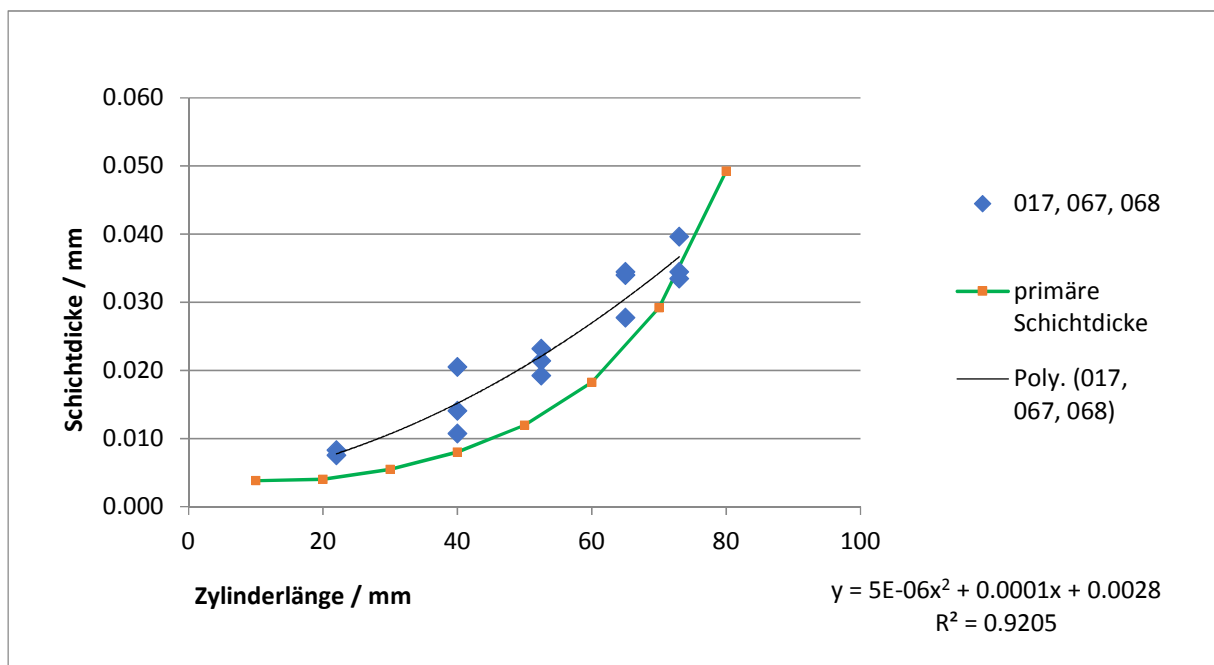


Abbildung 24: Polynomiale Regression auf Basis von Schichtdickenmessungen per Profilometer im Vergleich zur primären Schichtdickenverteilung (Messingsubstrat,  $v = 16 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

Die Übereinstimmung der durchs Profilometer ermittelten Schichtdickenwerte und jener mittels REM erhaltenen Werte ist besonders bei höheren Schichtdicken relativ gut, wurde jedoch bei den kleineren Schichtdicken aufgrund der zunehmenden Rauigkeit schlechter (Abbildung 21 – 24). Die geringere Übereinstimmung ist aber auch darin begründet, dass die von den REM-Aufnahmen abgeleiteten Werte Maxima darstellen, wohingegen vom Profilometer Mittelwerte ausgegeben wurden.

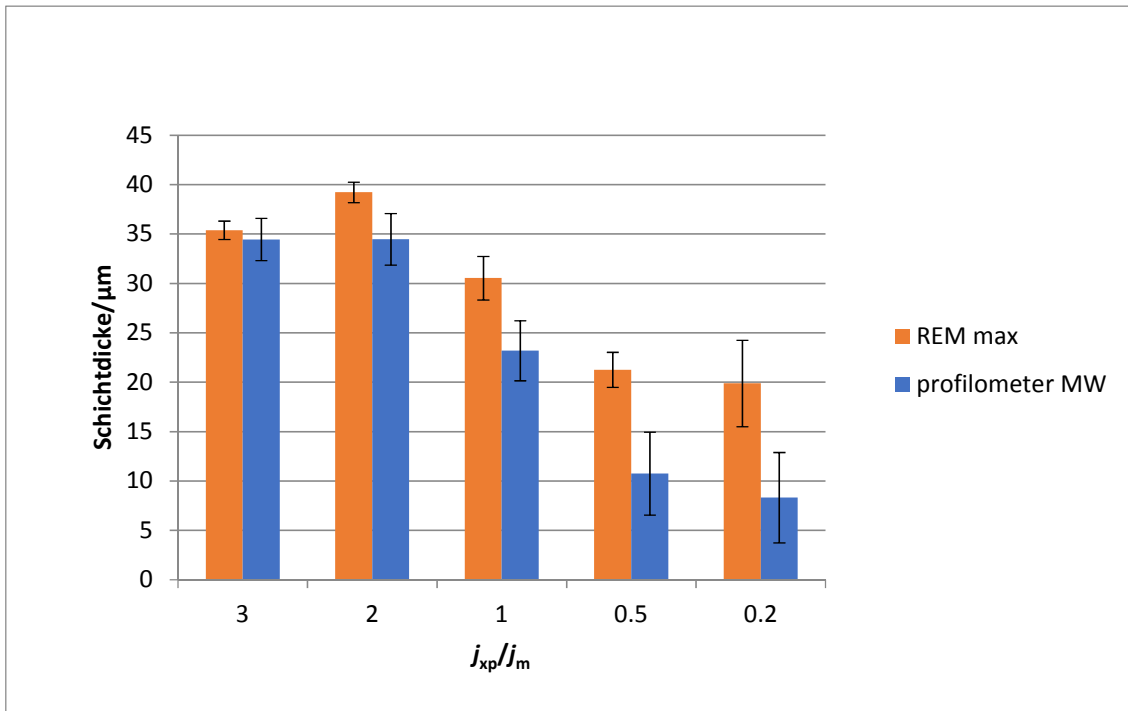


Abbildung 25: Vergleich der Schichtdicken von Profilometer- bzw. REM-Messungen mit Fehlerbalken für die Standardabweichung aus der Dreifachbestimmung (Messingsubstrat,  $v = 16 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t_{on} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

Die Gegenüberstellung der theoretisch zu erwartenden primären Stromdichteverteilung mit drei RZH-Zinkabscheidungen auf Messingsubstrat stimmt mit einer zu erwartenden engeren praktischen Stromdichteverteilung überein (Abbildung 26) [89,90]. Die Stagnation der Schichtdicke von  $j_x/j_m$  2 auf 3 ist wahrscheinlich auf die Wasserstoffentwicklung bzw. auf eine Überschreitung des Grenzstroms zurückzuführen. Die theoretischen Schichtdicken für kompaktes Zink ( $7.14 \text{ g/cm}^3$ ) dürften nach einer Berücksichtigung der Porosität um 30 bis 35 % niedriger liegen, mit Maximalwerten von rund  $28 \text{ μm}$  (und  $j_x/j_m = 3$ ). Aufgrund der Ausbildung von filamentösem Zink bei Exp. 068 und  $j_x/j_m = 0.2$  wurde der Wert mit  $37 \text{ μm}$  nicht herangezogen. Dieser Übergang bei Exp. 068 schien sich bereits bei  $j_x/j_m = 0.5$  durch einen deutlichen Anstieg der Schichtdicke bei der Profilometermessung abzuzeichnen, wengleich makroskopisch eine kompakte Morphologie vorherrschte.

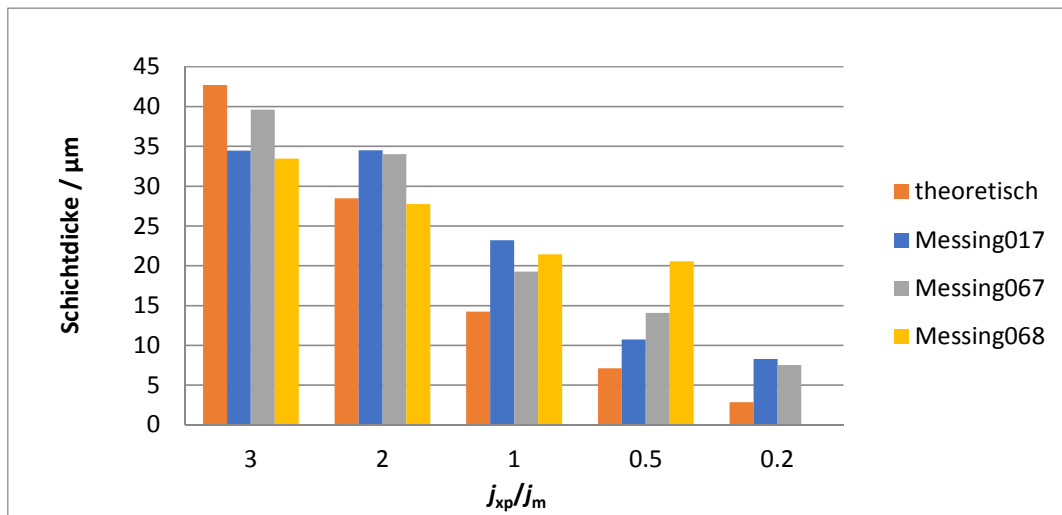


Abbildung 26: Vergleich der Schichtdicken von drei RZH-Abscheidungen mit der idealen primären Stromdichteverteilung (Messingsubstrat,  $v = 16 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $0.2 \text{ M ZnO}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.33$ ,  $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ).

Eine Validierung der Schichtdicken aus den Profilometermessungen konnte demnach mithilfe von REM-Aufnahmen durchgeführt werden. Die Methode ließ sich jedoch nicht auf die nickelbeschichteten Zylinder übertragen. Die Haftung der Epoxidpunkte war hier nicht ausreichend gewährleistet, der Klebstoff löste sich während der Zinkabscheidung. Mit gewissen Adaptionen kann diese Methode jedoch wahrscheinlich auch auf andere Substrate ausgedehnt werden.

### 3.3 Rotierende Zylinderelektrode

Die Abscheidung mittels der rotierenden Zylinderelektrode, RZE, erlaubt die Untersuchung der Zinkabscheidung bei einer jeweils definierten Stromdichte und turbulentem Fließregime und dient somit einer Verifizierung der Ergebnisse aus den RZH-Versuchen (Abbildung 27, Abbildung 28).





Abbildung 27: Zinkabscheidung auf Stahl- und Kupferzylindern sowie Kupferscheiben der RZE- bzw. RDE-Versuche.

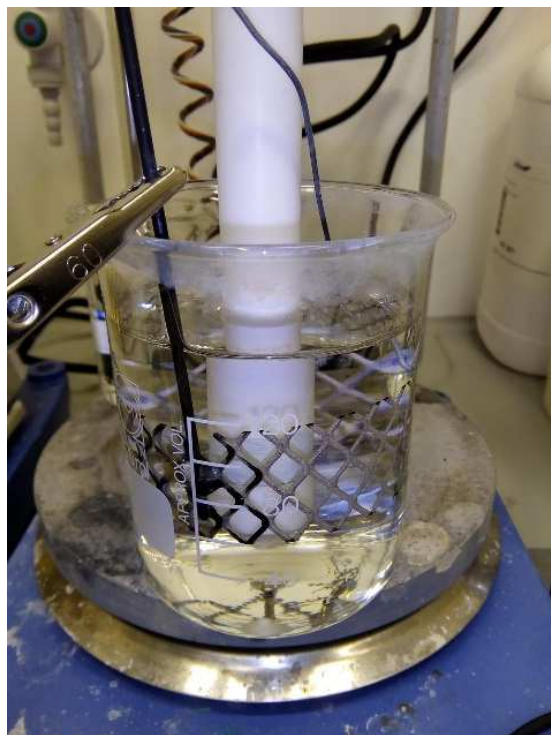


Abbildung 28: Versuchsaufbau für die RZE-Zinkabscheidungen.

### 3.3.1 Rotierende Zylinderelektrode – 0.5 M Zinkat

Für die RZE-Versuche wurden zumeist die für Nickel optimierten Pulsparameter verwendet ( $t_{on} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.5$ ). Abscheidungen von kompaktem Zink auf Pt1 vorbehandelte Kupfer- und Messingzylinder waren möglich und bestätigten die Ergebnisse aus den RZH-Versuchen bei Stromdichten von 40 und 50 mA/cm<sup>2</sup>. Auch auf elektrochemisch regenerierten Kupferzylindern ließ sich mit gleichartigen Bedingungen kompaktes Zink abscheiden. Erst bei deutlicher Erhöhung der Ladungsdichte (150 C/cm<sup>2</sup>) kam es zur Ausbildung einer



inhomogenen Zinkschicht mit dendritischen wie auch filamentösen Regionen. Eine Reduktion der mittleren Stromdichte von 50 mA/cm<sup>2</sup> auf 40 mA/cm<sup>2</sup> ermöglicht hier auch bei 150 C/cm<sup>2</sup> die Abscheidung von kompaktem Zink auf Kupfersubstrat. Auf Stahlsubstrat konnte kompaktes Zink bei 50 mA/cm<sup>2</sup> und Ladungsdichten von bis zu 100 C/cm<sup>2</sup> abgeschieden werden. Auf Nickelsubstrat waren kompakte Abscheidungen bei 50 wie auch bei 60 mA/cm<sup>2</sup> mit Ladungsdichten von 100 respektive 90 C/cm<sup>2</sup> möglich. Auch auf elektrochemisch und mittels wässriger Schwefelsäure regenerierten Nickelsubstraten war die Abscheidung von kompaktem Zink erfolgreich. Die Stromausbeuten lagen durchwegs über 94 % und wie bei den RZH Experimenten kam es unter Gleichstrom bei sonst identen Bedingungen innerhalb kurzer Abscheidezeiten zur Ausbildung der filamentösen Zinkmorphologie.

Tabelle 2: RZE-Pulsversuche auf den vier getesteten Substratmaterialien und durchschnittlichen Stromdichten von 40 bis 60 mA/cm<sup>2</sup> (0.5 M ZnO, 8 M KOH,  $v = 6$  cm/s,  $j_{lim} = 52.7$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{pL} = 101.6$  mA/cm<sup>2</sup>).

Substrat	Kupfer	Kupfer	Kupfer	Kupfer	Kupfer	Kupfer	Messing	Stahl	Nickel	Nickel	Nickel
Vorbehandlung	Pt1	Pt6a	Pt6a	Pt6a	Pt6b	Pt6b	Pt1	Pt4	Pt5	Pt5	Pt5
$t_{on} / ms$	50	50	50	50	50	DC	50	50	50	50	50
$\gamma$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	DC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$j_m / mA/cm^2$	50	60	60	40	50	50	50	50	100	60	50
$Q / C/cm^2$	100	30	300	150	100	20	100	100	90	90	100
$j_p/j_{pL}$	1.0	1.2	1.2	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	1.2	1.0
Morphologie	c	c	d	c	c	f	c	c	d	c	c
Stromeffizienz / %	98	94	-	98	98	-	100	94	-	99	98

Tabelle 3: RZE-Pulsversuche auf Nickelsubstrat in 6 M KOH Elektrolyt (0.5 M ZnO,  $v = 6$  cm/s,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_{lim} = 52.7$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{pL} = 101.6$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p/j_{pL} = 1.0$ ).

Substrat	Nickel	Nickel
Vorbehandlung	Pt6b	Pt6a
Morphologie	c	c
$j_m / mA/cm^2$	50	50
$C / cm^2$	100	100
Stromeffizienz / %	99	98

Eine Reduktion der KOH Konzentration von 8 auf 6 M führt bei der Zinkabscheidung zu keiner verringerten Fläche an kompakter Morphologie. Grundsätzlich kann bei einer

geringeren KOH Konzentration von einer Verbesserung der Schichtmorphologie ausgegangen werden, da die Viskosität des Elektrolyts sinkt und das Leifähigkeitsmaximum von wässrigen KOH Lösungen zwischen 4 und 5 M KOH liegt [108].

### 3.3.2 Rotierende Zylinderelektrode – 0.2 M Zinkat

Bei dieser Zinkatkonzentration waren kompakte Zinkabscheidungen bei einer mittleren Stromdichte von 20 mA/cm<sup>2</sup> durchwegs möglich (Kupfer-, Stahl-, Nickelsubstrat). Auf Nickelsubstrat waren auch kompakte Abscheidungen bei Ladungen von bis zu 100 C/cm<sup>2</sup> bei 20 mA/cm<sup>2</sup> als auch bei 25 mA/cm<sup>2</sup> erreichbar. Im Einklang mit einem berechneten theoretischen Grenzstrom von 27.8 mA/cm<sup>2</sup> kam es zur Dendritenbildung bei allen Abscheidungen mit einer mittleren Stromdichte von 28 mA/cm<sup>2</sup> [19]. Die Stromausbeuten lagen großteils über 95 %. Die Ergebnisse aus den RZH-Versuchen wurden im Wesentlichen bestätigt.

Tabelle 4: RZE-Pulsversuche auf drei getesteten Substraten mit  $j_m$  von 20 bis 28 mA/cm<sup>2</sup> (0.2 M ZnO, 8 M KOH,  $v = 6$  cm/s,  $t_{on} = 50$  ms,  $j_{lim} = 21.1$  mA/cm<sup>2</sup>).

Substrat	Kupfer	Kupfer	Kupfer	Stahl	Nickel	Nickel	Nickel
Vorbehandlung	Pt6a	Pt6a	Pt6a	Pt4	Pt5	Pt5	Pt6b
$t_{on} / ms$	50	50	50	50	50	50	50
$\gamma$	0.5	0.5	0.5	0.33	0.33	0.33	0.5
$j_m / mA/cm^2$	25	20	28	20	20	25	25
$Q / C/cm^2$	30	100	30	100	100	50	100
$j_p/j_{pl}$	1.2	1.0	1.4	1.0	1.0	1.3	1.2
Morphologie	c	c	d	c	c	c	c
Stromeffizienz / %	-	98	-	96	99	98	98

### 3.3.3 Zyklisierungsversuche

Zyklisierungsversuche mit Teilentladungen (Zinkauflösung) erlaubten grundsätzlich die Abscheidung von kompaktem Zink auch nach einer solchen Teilentladung (Spalte 2 und 3, Tabelle 5). Das Zyklisierschema ist Abbildung 29 zu entnehmen.

Tabelle 5: Gepulste RZE-Zyklisierungsversuche bei unterschiedlichen KOH sowie ZnO Konzentrationen ( $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_{\text{lim-0.5 M ZnO-8 M KOH}} = 52.7 \text{ mA/cm}^2$ ).

Substrat	Kupfer	Messing	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel	Nickel
Vorbehandlung	Pt6a	Pt2	Pt6a	Pt6a	Pt6a	Pt6a	Pt6a
$t_{\text{on}} / \text{ms}$	50	50	50	50	50	50	50
$\gamma$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$j_m / \text{mA/cm}^2$	50	50	50	60	70	50	25
Zyklen / $\text{C/cm}^2$	45+(+10-10)*3+22.5	50+(-10+10)*4	50+(-10+10)*4	50+(-10+10)*4	50+(-10+10)*4	50+(-10+10)*4	50+(-10+10)*4
KOH / M	8	8	8	8	8	6	6
ZnO / M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.2
$j_p/j_{\text{pl}}$	1.0	1.0	1.0	1.2	1.4		
Morphologie	c	c	c	c*	d	c	c
Stromeffizienz / %	98	94	95	95	94	96	97

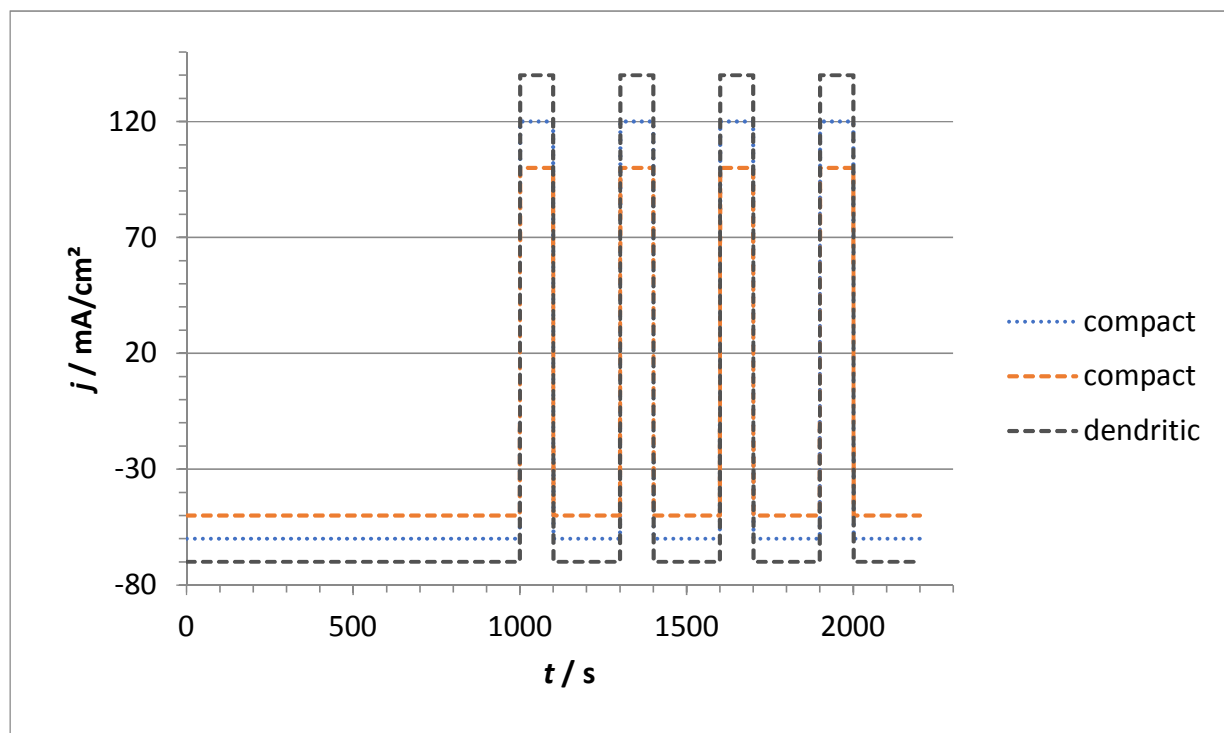


Abbildung 29: Zyklisierschema mit gepulsten Ladeströmen ( $j_m / \text{mA/cm}^2$  von 50 auf Messing bzw. 50, 60, und 70 auf Nickel) und DC-Entladeströmen (Pt2 bzw. Pt6a, 0.5 M ZnO, 8 M KOH,  $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.5$ ).

### 3.3.4 Stromzange – Pulsanstiegszeit

Mit Hilfe einer Stromzange und eines Oszilloskops wurde die Pulsform der Zinkabscheidungen gemessen. Lange Anstiegszeiten bzw. Abfallzeiten der Pulse könnten sich negativ auf die Abscheidung von kompaktem Zink auswirken, da niedrige Stromdichten das

Wachstum von filamentösem Zink und zu hohe Stromdichten das Wachstum von dendritischem Zink fördern. Es zeigte sich, dass die vom Potentiostaten ausgegebenen Pulse relativ geringe Pulsanstiegszeiten von rund 0.1 ms aufweisen. Die Abklingzeit der Pulse war mit rund 0.15 ms ebenfalls gering (Abbildung 30). Eine längere Abklingzeit als Anstiegszeit war grundsätzlich zu erwarten. Der Zusammenhang zwischen Anstiegs-/Abklingzeit und Kapazität  $C$  ist über die Zeitkonstante  $1/RC$  gegeben.  $C$  wiederum ist stark von der Oberfläche und der Oberflächenrauigkeit abhängig. Hierbei ist der kapazitive Ladestrom  $j_{\text{Chr}}$  bzw. Entladestrom  $j_{\text{Dis}}$  gleich dem Produkt der Doppelschichtkapazität  $C_{\text{dl}}$  und der Änderung der Überspannung  $d\eta$  zur Änderung der Zeit  $dt$  [78,81]. Bei den gemessenen Anstiegs-, Abklingzeiten ist keine wesentliche Dämpfung des Faraday'schen Stroms zu erwarten, bzw. ein geringer Glättungsgrad ist wahrscheinlich [78]. Da die An- und Abfallzeit jeweils unter 1 % der gesamten Pulszeit betragen wurden keine weiterführenden Versuche hierzu unternommen.

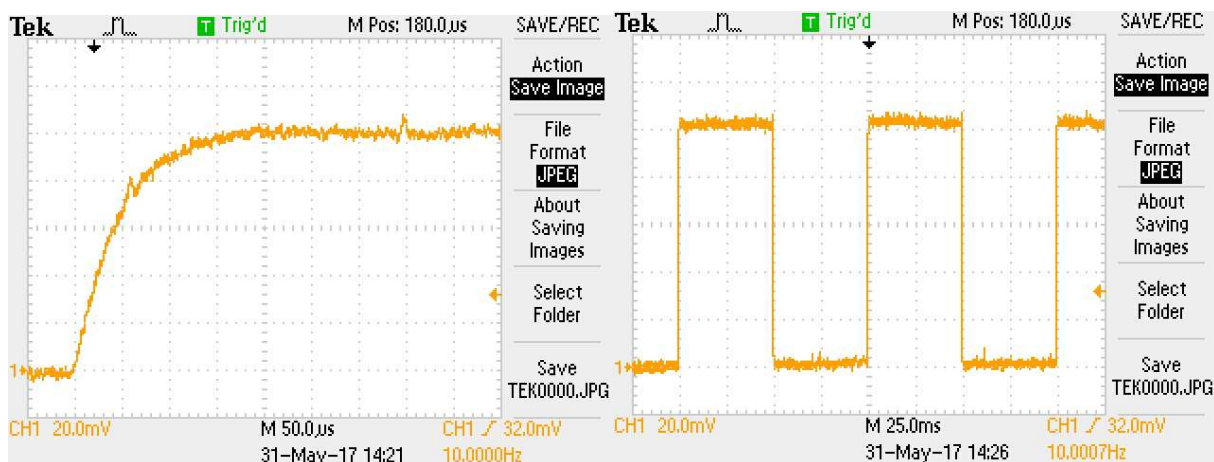


Abbildung 30: Messung der Pulsanstiegszeit bzw. der Strompulse mittels Stromzange während eines RZE-Experiments.

### 3.4 Rotierende Scheibenelektrode

Im Unterschied zu den RZE-Versuchen herrschten bei den RDE-Abscheidungen bei gleicher Fließgeschwindigkeit laminare Strömungsverhältnisse vor. Die Reynoldszahlen lagen mit rund 50 bis 120 bei 6 cm/s und Scheibendurchmessern von rund 0.5 bis 1.5 cm deutlich unter jenen, die für die RZH-Experimente ermittelt wurden (Gleichung 16). Zudem liegt  $Re_{\text{kr}}$  mit ca. 200 000 für den Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung um vieles höher. Trotz der geänderten Strömungsverhältnisse, laminar anstatt turbulent, ließen sich

kompakte Zinkschichten bei sonst vergleichbaren Bedingungen erzielen. Auch die Morphologien der mit Gleichstrom abgeschiedenen Zinkschichten entsprach jenen der DC-Abscheidungen auf den Zylinderelektroden (Tabelle 6).

Tabelle 6: Morphologien der DC- und Pulsabscheidungen von Zn auf Kupfer- und Nickel-RDE ( $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $j_{\text{lim-0.2 M ZnO}} = 28 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_{\text{lim-0.5 M ZnO}} = 71 \text{ mA/cm}^2$ ).

Substrat	Kupfer	Kupfer	Kupfer	Nickel	Nickel	Nickel
Vorbehandlung	Pt1	Pt1	Pt1	Pt5	Pt5	Pt5
$t_{\text{on}} / \text{ms}$	50	DC	50	50	50	50
$\Gamma$	0.5	DC	0.33	0.5	0.5	0.5
$j_{\text{m}} / \text{mA/cm}^2$	50	50	20	50	60	25
$Q / \text{C/cm}^2$	100	<20	50	100	100	100
ZnO / M	0.5	0.5	0.2	0.5	0.5	0.2
Morphologie	c	f	c	c	c	c

Weitere RDE-Zinkabscheidungen wurden zudem auf einem Kohlenstoff/Polyvinylidenfluorid-Verbundwerkstoff durchgeführt. Auch hier waren kompakte Zinkmorphologien sowie ein Zyklisieren mit Erhalt der kompakten Zinkmorphologie möglich. Erst bei entsprechend hohen Stromdichten (50 mA bei 0.2 M ZnO, bzw. 120 mA bei 0.5 M ZnO) schlug die Abscheidung von kompaktem Zink besonders am Scheibenrand auf eine dendritische Morphologie um (Tabelle 7, Tabelle 8). Im Einklang mit den Ergebnissen auf anderen Substraten kam es rasch zur Ausbildung von dendritischem und filamentösem Zink bei einer Abscheidung unter Gleichstrom.

Tabelle 7: Gepulste RDE-Versuche auf Kohlenstoff-Verbundwerkstoff und 0.2 M ZnO. Die Vorbehandlung erfolgte durch Schleifen und anschließendem Polieren mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension ( $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $8 \text{ M KOH}$ ,  $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ ,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_{\text{lim-0.2 M ZnO}} = 48.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_{\text{lim-0.5 M ZnO}} = 123 \text{ mA/cm}^2$ ).

$j_{\text{m}} / \text{mA/cm}^2$	50	50	50	40	40	40
$Q \text{ (Zyklen)} / \text{C/cm}^2$	30	100	100	100	100	$50+(-10+10)*4$
Morphologie	c	d	d	c	c	c
Stromeffizienz / %	96	96	101	103	105	-

Tabelle 8: RDE-Versuche auf Kohlenstoff-Verbundwerkstoff und 0.5 M ZnO. Die Vorbehandlung erfolgte durch Schleifen und anschließendem Polieren mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension ( $v = 6 \text{ cm/s}$ ,  $j_{\text{lim-0.2 M ZnO-8 M KOH}} = 48.5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $j_{\text{lim-0.5 M ZnO-8 M KOH}} = 123 \text{ mA/cm}^2$ ).

$t_{\text{on}} / \text{ms}$	50	50	50	50	50	DC
$\gamma$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	DC
$j_m / \text{mA/cm}^2$	50	50	110	100	140	100
$Q$ (Zyklen) / C/cm <sup>2</sup>	100	50+(-10+10)*4	100	50+(-10+10)*4	100	50
KOH / M	6	6	8	8	8	8
Morphologie	c	C	c	c	c*	d, f
Stromeffizienz / %	100	95	96	97	88	/

Mit relativ hohen Stromdichten (Tabelle 8,  $j_m = 110 \text{ mA/cm}^2$ , 8 M KOH, 0.5 M ZnO) konnte auf dem Kohlenstoff-Verbundwerkstoff kompaktes Zink im Vergleich zu den anderen Substraten abgeschieden werden. Abgesehen von den RDE-Versuchen mit dem Kohlenstoff-Verbundwerkstoff wurden jedoch lediglich jene Stromdichten getestet, die bei den RZE-Versuchen zu einer kompakten Zinkmorphologie führten. Es ist somit nicht auszuschließen, dass auch auf den anderen RDE-Substraten eine kompakte Zinkmorphologie bei höheren Stromdichten hätte erzielt werden können. Die Ergebnisse auf dem Kohlenstoff-Verbundwerkstoff sind dennoch sehr interessant. Sie zeigen eine kompakte Zinkmorphologie bei Stromdichten bis zu  $110 \text{ mA/cm}^2$  und vermehrte Ausbildung von Dendriten bei  $140 \text{ mA/cm}^2$  in relativ guter Übereinstimmung mit der berechneten Grenzstromdichte von  $123 \text{ mA/cm}^2$ . Darüber hinaus bietet der Kohlenstoff-Verbundwerkstoff Vorteile wie chemische Inertheit, mechanische Widerstandsfähigkeit und gute elektrische Leitfähigkeit [109].

Versuche auf Glaskohlenstoff schlugen fehl, da es keine ausreichende Haftung von Zink auf dem Glaskohlenstoff bei einer Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $6 \text{ cm/s}$  gab. Geringe Mengen an abgeschiedenem Zink wurden während der Abscheidung nach und nach in den Elektrolyt gerissen. Bei niedrigeren Fließgeschwindigkeiten kam es hingegen rasch zur Ausbildung von Dendriten.

## 4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Für den zuverlässigen Betrieb einer Zink/Luft-Redoxfließbatterie ist es erforderlich eine kompakte Zinkmorphologie bei den Ladevorgängen zu generieren. Zur Optimierung der Zinkabscheidung mit Pulsstrom wurden in dieser Arbeit Tests mit verschiedenen Zellgeometrien und experimentellen Parametern durchgeführt. Als Elektrolyt diente eine 8 M KOH Lösung mit zwei unterschiedlichen Zinkkonzentrationen bei 60°C. Variiert wurden zudem Pulssequenz, Substratmaterialien, Substratvorbehandlung und die hydrodynamischen Bedingungen.

Die Abhängigkeit der Zinkmorphologie von der Stromdichte wurde unter kontrollierten turbulenten Strömungsbedingungen mittels einer Rota-Hullzelle untersucht. Auf Messingsubstrat förderte manuelles Schleifen die Entstehung einer kompakten Morphologie über einen größeren Stromdichtebereich, verglichen zur Vorbehandlung mit UniClean 154 bzw. wässriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Günstigere Eigenschaften zeigte Stahl in Kombination mit der Vorbehandlung UniClean 154 und UniClean 675 mit einer kompakten Schicht im Bereich einer primären Stromdichte ( $j_x$ ) von 2.5 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> (0.2 M ZnO, Fließgeschwindigkeit  $v = 6$  cm/s, Lastzyklus  $\gamma = 0.33$ , Pulszeit  $t_{on} = 50$  ms,  $j_m = 16.67$  mA/cm<sup>2</sup>) bzw.  $j_x = 10$  bis 100 mA/cm<sup>2</sup> (0.5 M ZnO,  $j_m = 33.33$  mA/cm<sup>2</sup>). Neben der unterschiedlichen Vorbehandlung ist möglicherweise auch die kristallographische Gitterfehlanspassung des Stahlsubstrats, mit einer für das Wachstum einer kompakten (boulder) Zinkschicht energetisch günstigen Verspannungsenergie, dafür ausschlaggebend [72]. Mit den Ausgangspulsparametern ( $\gamma = 0.33$ ,  $t_{on} = 50$  ms) und 0.2 M ZnO reichte die kompakte Zinkmorphologie auf Nickelsubstrat von  $j_x = 0$  bis 41.7 mA/cm<sup>2</sup> ( $v = 6$  cm/s). Eine Erhöhung von  $\gamma$  auf 0.5 (0.5 M ZnO) führte auf Nickel zu einer Verbesserung und erlaubte eine kompakte Abscheidung im Bereich von  $j_x = 0$  bis  $> 100$  mA/cm<sup>2</sup> ( $v = 6$  cm/s,  $j_m = 33.33$  mA/cm<sup>2</sup>,  $t_{on} = 50$  ms). Eine Erhöhung der Ladungsdichte um den Faktor 10 auf 300 C/cm<sup>2</sup> verringerte den kompakten Stromdichtebereich von  $j_x$  3.7 bis 100 auf 17.7 bis 50 mA/cm<sup>2</sup> (Nickel,  $v = 6$  cm/s,  $j_m = 33.33$  mA/cm<sup>2</sup>,  $\gamma = 0.50$ ,  $t_{on} = 50$  ms) im Einklang mit Ergebnissen aus der Literatur [73,105]. Jedenfalls haben bei der Rota-Hullzelle das Substrat- bzw. Stromableitermaterial sowie dessen Vorbehandlung einen bedeutenden Einfluß auf die Morphologie. Die Stromeffizienz lag meist bei rund 95 bis 99 %.

Die Dicke der kompakten Zinkschichten wurde mittels Profilometer auf Messing und Stahl bestimmt [110]. Ein Vergleich der Schichtdicke und der gravimetrisch ermittelten Zinkmasse lässt auf eine Porosität von rund 30 bzw. 35 % für die kompakte Zinkmorphologie schließen. Eine Validierung der Profilometermessungen erfolgte mittels Querschliffaufnahmen im REM.

Versuche bei einer definierten Stromdichte mit der rotierenden Zylinderelektrode (RZE) erlaubten eine Überprüfung der Ergebnisse aus den Versuchen mittels Rota-Hullzelle. Auf Nickel wurde bei 0.2 M ZnO mit 25 mA/cm<sup>2</sup> und bei 0.5 M ZnO mit 60 mA/cm<sup>2</sup> kompakt abgeschieden (jeweils 100 C/cm<sup>2</sup>). Ähnlich gute Ergebnisse konnten auch bei einer 6 M KOH Lösung, anstatt der standardmäßigen 8 M KOH, erzielt werden. Auch nach einer Ladung von 50 C/cm<sup>2</sup> und viermaligem Laden und Entladen von jeweils 10 C/cm<sup>2</sup> blieb die kompakte Morphologie erhalten. Die Werte auf den Substraten Kupfer, Messing und Stahl lagen jeweils etwas darunter.

Bei den Stromdichten und Pulsparametern, wie sie bei den RZE-Versuchen Anwendung fanden, führten bei den Versuchen mit der rotierenden Scheibenelektrode, und entsprechend laminaren Strömungsbedingungen, gleichfalls zur kompakten Zinkmorphologie. Besonders gute Ergebnisse lieferten Versuche auf dem Kohlenstoff-Verbundwerkstoff mit kompakten Zinkschichten bei bis zu 110 mA/cm<sup>2</sup> (8 M KOH, 0.5 M ZnO, 100 C/cm<sup>2</sup>).

Eine bedeutende Funktion von Batterien ist die Möglichkeit ihr bei Bedarf eine bestimmte Leistung zu entnehmen. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Robustheit des Systems bzw. der kompakten Zinkmorphologie auch nach einer höheren Anzahl an (Teil-)Lade- und Entladevorgängen, mit unterschiedlich langen Pausen, sind angebracht. Aufgrund der guten morphologischen Ergebnisse auf Kohlenstoff-Verbundwerkstoff sollten zudem Experimente bei turbulenten Strömungsbedingungen an der RZE und der RZH durchgeführt werden.



## Literatur

- [1] PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, *Trends in Global CO2 Emissions*, [http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news\\_docs/jrc-2016-trends-in-global-co2-emissions-2016-report-103425.pdf](http://edgar.jrc.ec.europa.eu/news_docs/jrc-2016-trends-in-global-co2-emissions-2016-report-103425.pdf), Retrieved on 11/13 2017.
- [2] J. A. Patz, D. Campbell-Lendrum, T. Holloway, J. A. Foley, *Nature* 438 ( **2005** ) 310.
- [3] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* 37 ( **2009** ) 181-189.
- [4] H. E. Wichmann, *Inhal.Toxicol.* 19 ( **2007** ) 241-244.
- [5] J. R. McConnell, R. Edwards, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105 ( **2008** ) 12140-12144.
- [6] T. A. Semelsberger, R. L. Borup, H. L. Greene, *J.Power Sources* 156 ( **2006** ) 497-511.
- [7] S. Jensen, P. Larsen, M. Mogensen, *Int J Hydrogen Energy* 32 ( **2007** ) 3253-3257.
- [8] S. Zhang, Y. Wu, J. Hu, R. Huang, Y. Zhou, X. Bao, L. Fu, J. Hao, *Appl.Energy* 132 ( **2014** ) 118-126.
- [9] J. K. Dagsvik, T. Wennemo, D. G. Wetterwald, R. Aaberge, *Transportation Research Part B: Methodological* 36 ( **2002** ) 361-384.
- [10] J. Struben, J. D. Sterman, *Environ Plann B Plann Des* 35 ( **2008** ) 1070-1097.
- [11] U.S. Energy Information Agency, *Chapter 1. World energy demand and economic outlook*, <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/world.php>, Retrieved on 8/23 2017.
- [12] S. Jacobsson, A. Bergek, D. Finon, V. Lauber, C. Mitchell, D. Toke, A. Verbruggen, *Energy Policy* 37 ( **2009** ) 2143-2146.
- [13] S. Cimini, M. Prisciandaro, D. Barba, *Waste Manage.* 25 ( **2005** ) 171-175.
- [14] B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, T. F. Wall, *Progress in Energy and Combustion Science* 31 ( **2005** ) 283-307.
- [15] J. Gibbins, H. Chalmers, *Energy Policy* 36 ( **2008** ) 4317-4322.
- [16] Bundesregierung, *Atommüll, Neubeginn bei der Endlagersuche*, <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/Infodienst/2013/07/05-07-2013-standortauswahlgesetz/05-07-2013-standortauswahlgesetz-atommüll.html>, Retrieved on 12/03 2017.
- [17] H. Louberge, S. Villeneuve, M. Chesney, *J.Econ.Dyn.Control* 27 ( **2002** ) 157-180.

- [18] B. Muruganantham, R. Gnanadass, N. P. Padhy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 73 ( **2017** ) 125-134.
- [19] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 ( **2011** ) 1513-1524.
- [20] WindEurope asbl/vzw, *Wind in power: 2016 European statistics*, <https://windeurope.org/about-wind/statistics/european/wind-in-power-2016/>, Retrieved on 8/20 2017.
- [21] M. Anvari, G. Lohmann, M. Waechter, P. Milan, E. Lorenz, D. Heinemann, M. Tabar, J. Peinke, *New Journal of Physics* 18 ( **2016** ) 063027.
- [22] S. Marcel, T. A. Huld, E. D. Dunlop, H. A. Ossenbrink, *Solar Energy* 81 ( **2007** ) 1295-1305.
- [23] I. B. Fridleifsson, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 5 ( **2001** ) 299-312.
- [24] C. Bueno, J. A. Carta, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10 ( **2006** ) 312-340.
- [25] E. Pedersen, K. Persson Waye, *Occup. Environ. Med.* 64 ( **2007** ) 480.
- [26] E. Muljadi, C. P. Butterfield, B. Parsons, A. Ellis, *IEEE Transactions on Energy Conversion* 22 ( **2007** ) 29-36.
- [27] B. Dunn, H. Kamath, J. Tarascon, *Science* 334 ( **2011** ) 928.
- [28] P. Alstone, D. Gershenson, D. M. Kammen, *Nature Climate Change* 5 ( **2015** ) 305.
- [29] C. W. Potter, A. Archambault, K. Westrick, *2009 IEEE/PES Power Systems Conference and Exposition 2009* ) 1-5.
- [30] M. S. Hossain, N. A. Madloul, N. A. Rahim, J. Selvaraj, A. K. Pandey, A. F. Khan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60 ( **2016** ) 1168-1184.
- [31] A. Mohd, E. Ortjohann, A. Schmelter, N. Hamsic, D. Morton, *2008 IEEE International Symposium on Industrial Electronics 2008* ) 1627-1632.
- [32] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 ( **2014** ) 325-335.
- [33] H. Lund, G. Salgi, B. Elmegaard, A. N. Andersen, *Appl. Therm. Eng.* 29 ( **2009** ) 799-806.
- [34] Z. Yang, J. Zhang, M. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* 111 ( **2011** ) 3577-3613.
- [35] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 ( **2002** ) 507-526.

- [36] D. P. Dubal, P. Gomez-Romero, B. R. Sankapal, R. Holze, *Nano Energy* 11 ( **2015** ) 377-399.
- [37] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto, F. C. Walsh, *J. Power Sources* 160 ( **2006** ) 716-732.
- [38] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29 ( **2014** ) 325-335.
- [39] Energy Storage Association, *Compressed Air Energy Storage (CAES)*, <http://energystorage.org/compressed-air-energy-storage-caes>, Retrieved on 8/19 2017.
- [40] G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh, *Int.J. Energy Res.* 36 ( **2012** ) 1105-1120.
- [41] G. L. Soloveichik, *Chem. Rev.* 115 ( **2015** ) 11533-11558.
- [42] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, *J. Appl. Electrochem.* 41 ( **2011** ) 1137.
- [43] FIZ Karlsruhe – Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur GmbH, *Effizienz mit neuen Materialien steigern*, [http://forschung-energiespeicher.info/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Effizienz\\_mit\\_neuen\\_Materialien\\_steigern/](http://forschung-energiespeicher.info/projektschau/gesamtliste/projekt-einzelansicht/95/Effizienz_mit_neuen_Materialien_steigern/), Retrieved on 8/25 2017.
- [44] K. J. Cathro, K. Cedzynska, D. C. Constable, *J. Power Sources* 19 ( **1987** ) 337-356.
- [45] Q. Lai, H. Zhang, X. Li, L. Zhang, Y. Cheng, *J. Power Sources* 235 ( **2013** ) 1-4.
- [46] P. Butler C., P. Eidler, P. Grimes, Klassen S. and Miles R., *Zinc/Bromine Batteries*, <http://www.sandia.gov/ess/publications/SAND2000-0893.pdf>, Retrieved on 8/27 2017.
- [47] J. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Advanced Energy Materials* 1 ( **2011** ) 34-50.
- [48] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101st ed., Walter de Gruyter & Co. **1995**.
- [49] P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, Q. Xu, M. R. Mohamed, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Power Sources* 360 ( **2017** ) 243-283.
- [50] H. D. Y. Li, *Chem. Soc. Rev.* 43 ( **2014** ) 5143-5402.
- [51] A. A. W. Khammas, *Buch der Synergie*, [http://www.buch-der-synergie.de/c\\_neu\\_html/c\\_10\\_03\\_batterien\\_u.htm](http://www.buch-der-synergie.de/c_neu_html/c_10_03_batterien_u.htm), Retrieved on 8/20 2017.
- [52] J. S. John, *Eos Energy Storage Is Raising \$23M to Scale Up Zinc-Based Grid Battery Production*, <https://www.greentechmedia.com/articles/read/eos-energy-storage-is-raising-23m-to-scale-up-zinc-based-grid-battery-produ>, Retrieved on 9/4 2017.

- [53] FluidicEnergy, *FluidicEnergy Home*, <http://fluidicenergy.com/>, Retrieved on 9/10 2017.
- [54] Zincnyx Inc., *Energy Storage Solutions for on Demand Power*, <http://www.zincnyx.com>, Retrieved on 9/13 2017.
- [55] T. Sönmez, S. J. Thompson, S. W. T. Price, D. Pletcher, A. E. Russell, *J. Electrochem. Soc.* 163 ( **2016** ) H884-H890.
- [56] B. Hua, Y. Zhang, N. Yan, M. Li, Y. Sun, J. Chen, J. Li, J. Luo, *Adv. Funct. Mater.* 26 ( **2016** ) 4106-4112.
- [57] M. Shao, Q. Chang, J. Dodelet, R. Chenitz, *Chem. Rev.* 116 ( **2016** ) 3594-3657.
- [58] X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T. An, B. Li, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, Y. Zong, Z. Liu, *ACS Catal.* 5 ( **2015** ) 4643-4667.
- [59] X. Zhang, H. Sun, P. Liang, X. Huang, X. Chen, B. E. Logan, *Biosensors and Bioelectronics* 30 ( **2011** ) 267-271.
- [60] J. F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Müller, V. M. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 ( **2001** ) 368-371.
- [61] H. Cheng, C. Tan, *J. Power Sources* 162 ( **2006** ) 1431-1436.
- [62] WolframResearch, *Abundance in Earth's Crust of the elements*, <http://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.an.html>, Retrieved on 11/13 2017.
- [63] M. Moore, R. Counce, *An Analysis of the Contributions of Current Density and Voltage Efficiency to the Capital Costs of an All Vanadium Redox-Flow Battery*, **2016**.
- [64] Kannellos M., *Is Zinc Ready To Take On Lithium In Energy Storage?* <https://www.forbes.com/sites/michaelkanellos/2015/05/19/is-zinc-ready-to-take-on-lithium-in-energy-storage/>, Retrieved on 11/13 2017.
- [65] A. R. Suresh Kannan, S. Muralidharan, K. B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali, *J. Power Sources* 57 ( **1995** ) 93-98.
- [66] C. Chakkaravarthy, A. K. A. Waheed, H. V. K. Udupa, *J. Power Sources* 6 ( **1981** ) 203-228.
- [67] F. R. McLarnon, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 138 ( **1991** ) 645-656.
- [68] D. M. See, R. E. White, *J. Chem. Eng. Data* 42 ( **1997** ) 1266-1268.
- [69] P. Sapkota, H. Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 ( **2010** ) 39-44.
- [70] J. Hendrikx, A. van der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* 29 ( **1984** ) 81-89.

- [71] J. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T. W. Chapman, E. Chainet, *J. Appl. Electrochem.* 43 ( **2013** ) 289-300.
- [72] R. Y. Wang, D. W. Kirk, G. X. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 153 ( **2006** ) C357-C364.
- [73] J. W. Diggle, A. R. Despic, J. O. Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 116 ( **1969** ) 1503-1514.
- [74] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Chen, H. Xu, D. Chen, X. Wang, *J. Mater. Chem. A* 3 ( **2015** ) 22648-22655.
- [75] R. Moshtev, P. Zlatilova, *J. Appl. Electrochem.* 8 ( **1978** ) 213-222.
- [76] A. R. Despic, M. M. Purenovic, *J. Electrochem. Soc.* 121 ( **1974** ) 329-335.
- [77] C. Zelger, J. Laumen, A. Laskos, B. Gollas, *Electrochim. Acta* 213 ( **2016** ) 208-216.
- [78] E. G. Wolfgang, R. Sudipa, *Pulse Plating*, , Hansal **2012**.
- [79] A. El-Sherik, U. Erb, J. Page, *Surface and Coatings Technology* 88 ( **1997** ) 70-78.
- [80] N. Ibl, J. C. Puipe, H. Angerer, *Surface Technology* 6 ( **1978** ) 287-300.
- [81] J. Puipe, F. Leaman, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society **1986**.
- [82] N. Ibl, *Surface Technology* 10 ( **1980** ) 81-104.
- [83] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, *Langmuir* 15 ( **1999** ) 790-798.
- [84] D. J. Blackwood, Y. Y. Li, G. M. Chow, *J. Electrochem. Soc.* 149 ( **2002** ) D27-D34.
- [85] R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, R. Juškėnas, O. Ščit, *Electrochim. Acta* 53 ( **2007** ) 1801-1810.
- [86] M. S. Chandrasekar, Shanmugasigamani, P. Malathy, *Mater. Chem. Phys.* 124 ( **2010** ) 516-528.
- [87] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, Chapter 9, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York **2000**.
- [88] T. Allmendinger, *Theorie und Praxis der Hullzelle*, <http://www.allphyscon.ch/wordpress/wp-content/uploads/GT-2237-22511.pdf>, Retrieved on 12/03 2017.
- [89] C. Madore, A. C. West, M. Matlosz, D. Landolt, *Electrochim. Acta* 37 ( **1992** ) 69-74.
- [90] J. Park, S. Choi, R. Hoover, K. Kim, S. Sohn, Y. Shin, S. Phongikaroon, M. Simpson, I. S. Hwang, *Electrochim. Acta* 164 ( **2015** ) 218-226.

- [91] E. R. Henquin, J. M. Bisang, *J.Appl.Electrochem.* 39 ( **2009** ) 1755.
- [92] Edmund Dickinson, *Theory of Current Distribution*, <https://www.comsol.com/blogs/theory-current-distribution/>, Retrieved on 11/18 2017.
- [93] A. C. West, M. Matlosz, D. Landolt, *J.Appl.Electrochem.* 22 ( **1992** ) 301-303.
- [94] C. Madore, M. Matlosz, D. Landolt, *J.Appl.Electrochem.* 22 ( **1992** ) 1155-1160.
- [95] A. Vazquez, I. Rodriquez, I. Lazaro, *Chem.Eng.J.* 179 ( **2012** ) 253-261.
- [96] C. T. J. Low, E. P. L. Roberts, F. C. Walsh, *Electrochim.Acta* 52 ( **2007** ) 3831-3840.
- [97] D. R. Gabe, D. J. Robinson, *Electrochim.Acta* 17 ( **1972** ) 1121-1127.
- [98] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, **1962**.
- [99] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications, Chapter 9.3*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York **2000**.
- [100] L. Dong-Hyeok, C. Nahm-Gyoo, *Measurement Science and Technology* 23 ( **2012** ) 105601.
- [101] H. Foth J. and M. Hirtz, *Elektronenmikroskop*, <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-05-00724>, Retrieved on 11/13 2017.
- [102] B. K. Bandlish, V. W. Martin, *U.S. Pat. Appl. Publ.* US20030057105 ( **2003** ).
- [103] Gischem, *Zinkoxid*, [http://www.gischem.de/download/01\\_0-001314-13-2-000000\\_1\\_1\\_709.PDF](http://www.gischem.de/download/01_0-001314-13-2-000000_1_1_709.PDF), Retrieved on 09/16 2017.
- [104] W. Tsai C., C. Wan C., Y. Wang Y., *J. Electrochem.* 150 ( **2003** ) C267-C272.
- [105] R. Y. Wang, D. W. Kirk, G. X. Zhang, *ECS Trans.* 2 ( **2007** ) 19-27.
- [106] A. R. Despic, J. Diggle, J. O. Bockris, *J.Electrochem.Soc.* 115 ( **1968** ) 507-508.
- [107] J. W. Diggle, A. Damjanovic, *J.Electrochem.Soc.* 119 ( **1972** ) 1649-1658.
- [108] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, S. J. Thorpe, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 ( **2007** ) 359-364.
- [109] I. Corb, F. Manea, C. Radovan, A. Pop, G. Burtica, P. Malchev, S. Picken, J. Schoonman, *Sensors (Basel, Switzerland)* 7 ( **2007** ) 2626-2635.
- [110] S. Roy, S. Caprodossi, *Transactions of the IMF* 87 ( **2009** ) 78-84.

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema einer Vanadium-Redoxfließbatterie mit getrenntem Anolyt/Katholyt [43]. .....	7
Abbildung 2: Schema einer Zink/Luft-Redoxfließbatterie mit Tank für den Zinkatelektrolyt und bifunktionaler Sauerstoffelektrode. ....	9
Abbildung 3: REM-Aufnahmen der Zinkmorphologien, v.l.n.r. filamentös (10 000x), kompakt (500x), und dendritisch (400x). Die Abscheidungen erfolgten aus 8 M KOH-Elektrolyt mit 0.2 M ZnO [77].....	13
Abbildung 4: Die Hull-Zelle erlaubt eine praktische Elektrolytkontrolle in der Galvanotechnik durch eine Stromdichteverteilung über einen weiten Bereich [12]......	16
Abbildung 5: Hull-Zelle mit rotierender Zylinderelektrode (RZH) zur Untersuchung galvanischer Bäder unter definierten hydrodynamischen Bedingungen. ....	17
Abbildung 6: Primäre Stromdichteverteilung der RZH-Zelle entsprechend der Gleichung von Park <i>et al.</i> [90] wobei effektive Zylinderlänge $h$ 8 cm beträgt und sich der dimensionslose Faktor $j_x/j_m$ jeweils auf die lokale Zylinderlänge $z$ bezieht. ....	18
Abbildung 7: Zylinder eines RZH-Versuchs mit drei voneinander deutlich unterscheidbaren Zinkmorphologien, v.l.n.r. filamentös, kompakt und dendritisch auf Nickelsubstrat (60°C, $v = 3$ cm/s, 8 M KOH, 0.5 M ZnO, 300 C/cm <sup>2</sup> , $\gamma = 0.33$ , $t_{on} = 50$ ms, $j_m = 50$ mA/cm <sup>2</sup> ).....	25
Abbildung 8: Hier sind die rotierende Zylinderelektrode mit Zylinder sowie der Aufsatz für die rotierende Scheibenelektrode und zwei entsprechende Einsätze für die Scheibenelektrode dargestellt. ....	26
Abbildung 9: Stromzange E3N von Chauvin Arnoux erlaubt die potentialfreie Messung von Strompulsen. ....	27
Abbildung 10: Das Profilometer DektakXT von Bruker dient dem taktilen Vermessen und erlaubt eine graphische zwei- oder dreidimensionale Darstellung der Oberflächentopographie.....	28

Abbildung 30: Löslichkeit von Zinkat in Abhängigkeit von der KOH Konzentration bei RT [102]. .....	30
Abbildung 11: Auswirkung von Pulsstrom gegenüber Gleichstrom auf mit Pt1 vorgehandelten Messingzylinder (8 M KOH, 0.2 M ZnO, $t = 30$ min, $\gamma = 0.33$ , $t_{on} = 50$ ms, $j_m = 16.67$ mA/cm <sup>2</sup> ). 32	
Abbildung 12: Auswirkung der unterschiedlichen Vorbehandlungen Pt1, Pt2, Pt3 auf die Zinkmorphologie auf Messingsubstrat ( $v = 6$ cm/s, 8 M KOH, 0.2 M ZnO, $t = 30$ min, $\gamma = 0.33$ , $t_{on} = 50$ ms, $j_m = 16.67$ mA/cm <sup>2</sup> ). .....	33
Abbildung 13: Schematische Gegenüberstellung der Zinkmorphologien auf Stahl und Messing (8 M KOH, 0.2 M ZnO, $t = 30$ min, Vorbehandlung Pt1 bzw. Pt4, $t_{on} = 50$ ms, $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67$ mA/cm <sup>2</sup> ). .....	35
Abbildung 14: Schematische Darstellung der Zinkmorphologien auf Stahl (0.5 M ZnO, 8 M KOH, Pt4, $t = 15$ min, $v = 6$ cm/s, $j_m = 33.33$ mA/cm <sup>2</sup> ). .....	36
Abbildung 15: Schematische Darstellung der Zinkmorphologien auf Nickel im Vergleich zu Stahl (8 M KOH, 0.2 M ZnO, $t = 30$ min, $t_{on} = 50$ ms, $\gamma = 0.33$ , Pt4 bzw. Pt5, $j_m = 16.67$ mA/cm <sup>2</sup> ). .....	37
Abbildung 16: Variation der Pulsparameter sowie die schematische Darstellung der Auswirkungen auf die Morphologien der Zinkschichten auf Nickelsubstrat (0.5 M ZnO, 8 M KOH). .....	38
Abbildung 17: Schematische Gegenüberstellung der Zinkmorphologien bei Langzeitabscheidungen über 150 min bzw. 15 min (Pt2 bzw. Pt5, ZnO 0.5 M, 8 M KOH, $t_{on} = 50$ ms, $\gamma = 0.5$ , $j_m = 33.33$ mA/cm <sup>2</sup> ). .....	39
Abbildung 18: Darstellung der Schichtdickenwerte einer Messung durch den DektakXT Profilometer (Vison 64 Mess- und Analyse Software, $j_x/j_m = 2$ , $v = 16$ cm/s, 8 M KOH, 0.2 M ZnO, $t = 30$ min, $t_{on} = 50$ ms, $\gamma = 0.33$ , $j_x = 50$ mA/cm <sup>2</sup> ) .....	41
Abbildung 19: Zylinder mit den deutlich erkennbaren isolierten Punkten (Epoxidharz wurde bereits entfernt; Messingsubstrat, Zinkabscheidung: $v = 16$ cm/s, 8 M KOH, 0.2 M ZnO, $t = 30$ min, $t_{on} = 50$ ms, $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67$ mA/cm <sup>2</sup> ). .....	41



Abbildung 20: REM-Aufnahme der vormaligen Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz bei einer primären lokalen Stromdichte von $33.34 \text{ mA/cm}^2$ und einer Vergrößerung von 1200x (Messingsubstrat, $j_x/j_m = 2$ , Zinkabscheidung: $v = 16 \text{ cm/s}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $0.2 \text{ M ZnO}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ). .....	42
Abbildung 21: REM-Aufnahme der vormaligen Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz bei einer primären lokalen Stromdichte von $33.34 \text{ mA/cm}^2$ und einer Vergrößerung von 500x (Messingsubstrat, $j_x/j_m = 2$ , Zinkabscheidung: $v = 16 \text{ cm/s}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $0.2 \text{ M ZnO}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ). .....	42
Abbildung 22: REM-Aufnahme der vormaligen Grenzfläche Zinkschicht-Epoxidharz bei einer primären lokalen Stromdichte von $3.34 \text{ mA/cm}^2$ und einer Vergrößerung von 1200x (Messingsubstrat, $j_x/j_m = 0.2$ , Zinkabscheidung: $v = 16 \text{ cm/s}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $0.2 \text{ M ZnO}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ). .....	43
Abbildung 23: Polynomiale Regression auf Basis von Schichtdickenmessungen per Profilometer im Vergleich zur primären Schichtdickenverteilung (Messingsubstrat, $v = 16 \text{ cm/s}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $0.2 \text{ M ZnO}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ). .....	44
Abbildung 24: Vergleich der Schichtdicken von Profilometer- bzw. REM-Messungen mit Fehlerbalken für die Standardabweichung aus der Dreifachbestimmung (Messingsubstrat, $v = 16 \text{ cm/s}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $0.2 \text{ M ZnO}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ). .....	45
Abbildung 25: Vergleich der Schichtdicken von drei RZH-Abscheidungen mit der idealen primären Stromdichteverteilung (Messingsubstrat, $v = 16 \text{ cm/s}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $0.2 \text{ M ZnO}$ , $t = 30 \text{ min}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.33$ , $j_m = 16.67 \text{ mA/cm}^2$ ). .....	46
Abbildung 26: Zinkabscheidung auf Stahl- und Kupferzylindern sowie Kupferscheiben der RZE- bzw. RDE-Versuche. ....	47
Abbildung 27: Versuchsaufbau für die RZE-Zinkabscheidungen. ....	47
Abbildung 28: Zyklisierschema mit gepulsten Ladeströmen ( $j_m / \text{mA/cm}^2$ von 50 auf Messing bzw. 50, 60, und 70 auf Nickel) und DC-Entladeströmen (Pt2 bzw. Pt6a, $0.5 \text{ M ZnO}$ , $8 \text{ M KOH}$ , $v = 6 \text{ cm/s}$ , $t_{\text{on}} = 50 \text{ ms}$ , $\gamma = 0.5$ ). .....	50

Abbildung 29: Messung der Pulsanstiegszeit bzw. der Strompulse mittels Stromzange während eines RZE-Experiments..... 51

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Variation der Pulsparameter, welche jeweils bei  $v = 3$  und  $6$  cm/s auf Messingsubstrat (Pt1) getestet wurden..... 34

Tabelle 2: RZE-Pulsversuche auf den vier getesteten Substratmaterialien und durchschnittlichen Stromdichten von  $40$  bis  $60$  mA/cm<sup>2</sup> ( $0.5$  M ZnO,  $8$  M KOH,  $v = 6$  cm/s,  $j_{lim} = 52.7$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{pL} = 101.6$  mA/cm<sup>2</sup>). ..... 48

Tabelle 3: RZE-Pulsversuche auf Nickelsubstrat in  $6$  M KOH Elektrolyt ( $0.5$  M ZnO,  $v = 6$  cm/s,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_{lim} = 52.7$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{pL} = 101.6$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_p/j_{pL} = 1.0$ ). ..... 48

Tabelle 4: RZE-Pulsversuche auf drei getesteten Substraten mit  $j_m$  von  $20$  bis  $28$  mA/cm<sup>2</sup> ( $0.2$  M ZnO,  $8$  M KOH,  $v = 6$  cm/s,  $t_{on} = 50$  ms,  $j_{lim} = 21.1$  mA/cm<sup>2</sup>). ..... 49

Tabelle 5: Gepulste RZE-Zyklisierungsversuche bei unterschiedlichen KOH sowie ZnO Konzentrationen ( $v = 6$  cm/s,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_{lim-0.5\text{ M ZnO-}8\text{ M KOH}} = 52.7$  mA/cm<sup>2</sup>). ..... 50

Tabelle 6: Morphologien der DC- und Pulsabscheidungen von Zn auf Kupfer- und Nickel-RDE ( $v = 6$  cm/s,  $8$  M KOH,  $j_{lim-0.2\text{ M ZnO}} = 28$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{lim-0.5\text{ M ZnO}} = 71$  mA/cm<sup>2</sup>). ..... 52

Tabelle 7: Gepulste RDE-Versuche auf Kohlenstoff-Verbundwerkstoff und  $0.2$  M ZnO. Die Vorbehandlung erfolgte durch Schleifen und anschließendem Polieren mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension ( $v = 6$  cm/s,  $8$  M KOH,  $t_{on} = 50$  ms,  $\gamma = 0.5$ ,  $j_{lim-0.2\text{ M ZnO}} = 48.5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{lim-0.5\text{ M ZnO}} = 123$  mA/cm<sup>2</sup>). ..... 52

Tabelle 8: RDE-Versuche auf Kohlenstoff-Verbundwerkstoff und  $0.5$  M ZnO. Die Vorbehandlung erfolgte durch Schleifen und anschließendem Polieren mit einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension ( $v = 6$  cm/s,  $j_{lim-0.2\text{ M ZnO-}8\text{ M KOH}} = 48.5$  mA/cm<sup>2</sup>,  $j_{lim-0.5\text{ M ZnO-}8\text{ M KOH}} = 123$  mA/cm<sup>2</sup>). ..... 53