



Dipl.-Ing. BSc Christian Zelger

# **Entwicklung eines Zinkelektrolyts für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

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 Dissertation identisch.

*19.3.2016*

Datum



Handwritten signature in black ink, consisting of a stylized, cursive script.

Unterschrift

---

## Development of a Zincate Electrolyte for the Zinc/Air Redox Flow Battery

The aim of the present work was to develop an alkaline zinc electrolyte for a long-lasting zinc/air redox flow battery with a high energy density and efficiency. The zinc deposits should preferably show compact morphologies.

The physical properties (solubility of zinc oxide and different additives, electrical conductivity, viscosity, density) of LiOH, NaOH and KOH electrolytes have been measured. The diffusion coefficient of the zincate ion  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  was determined by rotating disc electrode experiments at 60 °C in KOH electrolytes with different zincate concentrations. Zinc electrodeposition experiments were carried out in the Rota-Hull cell with continuous or pulsed current, at different temperatures, different hydrodynamic conditions and applied current densities up to 50 mA cm<sup>-2</sup>. On the basis of the Rota-Hull experiments a preliminary selection of electrolytes suitable for the zinc/air redox flow battery was made. Selected electrolytes were further studied in flow half cell experiments at 60 °C and current densities of 50 mA cm<sup>-2</sup>.

Continuous current zinc electrodeposition in the Rota-Hull cell from additive-free electrolytes produced compact zinc deposits predominantly at high temperatures and high rotation rates. Pulsed current produced compact zinc morphologies in the Rota-Hull cell also at low rotation rates and low zincate concentrations (0.2 M) in a broad range of current densities. Compact zinc deposits have been obtained with continuous current and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Lugalvan IZE or Lugalvan P as electrolyte additives in a broad range of zincate concentrations and current densities at low rotations rates. In the flow cell (electrode area 30 cm<sup>2</sup>) an optimized electrolyte containing 7 M NaOH and the organic additive Lugalvan P produced compact, dendrite-free zinc deposits with continuous current in a broad range of zincate concentrations. In this electrolyte the additive showed only a limited chemical stability. The effect of the additive was studied in Rota-Hull zinc depositions over a period of 22 months. Over that period it was found that a monthly dosage of 1 g L<sup>-1</sup> of the additive to the electrolyte always results in compact zinc deposits at primary current densities up to 50 mA cm<sup>-2</sup>. In this optimized electrolyte, the zinc corrosion rate (self discharge of the battery) was determined gravimetrically. A corrosion current density of 36 μA cm<sup>-2</sup> was found. Density and electrical conductivity of the same electrolyte showed linear correlations to the zincate concentration. A linear correlation was found also between the rest potential of the zinc electrode and the logarithm of the zincate concentration. A linear relation between a measurable quantity and the zincate concentration allows a simple determination of the state of charge in the flow battery.

---

---

## Entwicklung eines Zinkelektrolyts für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines alkalischen Zinkelektrolyts für eine langlebige Zink/Luft-Redoxfließbatterie mit einer hohen Energiedichte und Energieeffizienz. Die elektrochemisch abgeschiedenen Zinkschichten sollten vorwiegend kompakte Morphologien aufweisen.

Die physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit von Zinkoxid und verschiedenen Additiven, elektrische Leitfähigkeit, Viskosität, Dichte) von LiOH-, NaOH- und KOH-Elektrolyten wurden bestimmt. Der Diffusionskoeffizient der Zinkat-Spezies  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  wurde in Versuchen mit der rotierenden Zink-Scheibenelektrode bei 60 °C im KOH-Elektrolyten bei verschiedenen Zinkkonzentrationen ermittelt. Auf der Grundlage von Rota-Hull-Zinkabscheidungen wurde mit Gleich- oder Pulsstrom, bei verschiedenen Temperaturen, Zellstromdichten bis zu 50 mA cm<sup>-2</sup> und verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen eine Vorauswahl geeigneter Elektrolytzusammensetzungen für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie durchgeführt. Ausgewählte Elektrolyte wurden in Fließhalbzellen bei 60 °C und Zellstromdichten von 50 mA cm<sup>-2</sup> weiter untersucht.

Die elektrochemische Gleichstrom-Zinkabscheidung in der Rota-Hull-Zelle aus additivfreien Elektrolyten ergab kompakte Zinkmorphologien vorwiegend bei hohen Temperaturen und starker Elektrolytbewegung. Mittels Pulsstrom konnten auch bei langsamer Elektrolytbewegung und niedriger Zinkkonzentration (0.2 M) weitgehend kompakte Zinkmorphologien erzielt werden. Mit den Elektrolytadditiven Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, Lugalvan IZE und Lugalvan P gelang es in Rota-Hull-Versuchen, in einem breiten Stromdichte- und Zinkkonzentrationsbereich bei langsamer Elektrolytbewegung, kompakte Gleichstrom-Zinkschichten abzuscheiden. Ein optimierter Elektrolyt mit 7 M NaOH und dem organischen Additiv Lugalvan P erzielte mittels Gleichstrom in der 30 cm<sup>2</sup>-Fließhalbzelle durchwegs kompakte dendritenfreie Zinkschichten. Das Additiv zeigte in diesem Elektrolyten eine nur begrenzte chemische Stabilität. Diese wurde in Rota-Hull-Kontrollversuchen über einen Zeitraum von 22 Monaten untersucht. Dabei wurden durch eine monatliche Nachdosierung von 1 g L<sup>-1</sup> des Additivs immer dendritenfreie und mechanisch stabile Zinkschichten bei primären Stromdichten  $\leq 50 \text{ mA cm}^{-2}$  erreicht. In diesem optimierten Elektrolyten wurde auch das Ausmaß der elektrochemischen Korrosion von Zink (Selbstentladung der Batterie) gravimetrisch bestimmt. Die Korrosionsstromdichte betrug maximal 36  $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Dichte und elektrische Leitfähigkeit von diesem Elektrolyten zeigten lineare Korrelationen zur Zinkkonzentration. Ebenso wurde zwischen dem Zink-Ruhepotential und dem Logarithmus der Zinkkonzentration eine lineare Korrelation gefunden. Ein linearer Zusammenhang zwischen Messgröße und Zinkkonzentration ermöglicht eine einfache Ermittlung des Ladungszustandes der Fließbatterie.

---



**Danksagung**

Für das Thema und das Ermöglichen dieser Arbeit möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernhard Gollas bedanken. Vielen Dank auch an das Institut für Chemische Technologie von Materialien für die freundliche Unterstützung und Gastfreundschaft. Ein ganz großes Dankeschön geht an meine Familie und meine Freunde, sie haben zum Gelingen dieser Arbeit viel beigetragen.

---

---

**Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Die Einspeisung von variablen Energiequellen in das Stromnetz .....	1
1.2	Die Zink/Luft-Redoxfließbatterie .....	2
1.3	Aktueller Entwicklungsstand von elektrisch wiederaufladbaren Zink/Luft-Redoxfließbatterien.....	5
1.4	Die elektrochemische Abscheidung von Zink aus wässrigen alkalischen Elektrolyten.....	6
1.5	Ziel und Aufbau der Arbeit.....	11
<b>2</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>13</b>
2.1	Chemikalien.....	13
2.2	Behandlung von atmosphärischem CO <sub>2</sub> .....	14
2.3	Herstellung der Elektrolyte .....	14
2.4	Löslichkeitsbestimmung.....	14
2.5	Bestimmung der Viskosität, elektrischen Leitfähigkeit und Dichte .....	15
2.6	Oberflächenraugigkeit .....	15
2.7	Röntgenfluoreszenzanalyse RFA.....	15
2.8	Optische Dokumentation.....	15
2.9	Hg/HgO Referenzelektrode.....	15
2.10	Stabilität der Hg/HgO Referenzelektrode .....	16
2.11	Rotierende Scheibenelektrode .....	18
2.12	Mikroelektrodenversuche.....	18
2.13	Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode .....	18
2.14	Fließzellenteststand .....	21

---



---

2.15	Fließhalbzelle 30 cm <sup>2</sup> .....	25
2.16	Fließhalbzelle 100 cm <sup>2</sup> .....	26
2.17	Standardabweichung .....	27
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>29</b>
3.1	Eigenschaften der Elektrolyte .....	29
3.1.1	<i>Berechnung des Laugen-Massengehaltes</i> .....	29
3.1.2	<i>LiOH</i> .....	30
3.1.3	<i>NaOH</i> .....	30
3.1.4	<i>KOH</i> .....	33
3.2	Der Diffusionskoeffizient von Zinkat in KOH .....	36
3.3	Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode .....	40
3.3.1	<i>Gleichstrom</i> .....	40
3.3.2	<i>Pulsstrom</i> .....	50
3.3.3	<i>Zusammenfassung der Rota-Hull-Ergebnisse</i> .....	59
3.4	Fließhalbzelle .....	61
3.4.1	<i>Halbzelle 30 cm<sup>2</sup></i> .....	61
3.4.2	<i>Halbzelle 100 cm<sup>2</sup></i> .....	65
3.5	Bestimmung des Ladungszustandes der Batterie .....	70
3.6	Korrosion von Zink .....	81
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>85</b>
	Literatur .....	88
	Anhang .....	93
	Lebenslauf .....	98

---

**Abkürzungen und Symbole**

CE ... Gegenelektrode

EPDM ... Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer

NHE ... Normal-Wasserstoffelektrode

RCH ... Rotierende-Zylinderelektrode-Hull

RE ... Referenzelektrode

REM ... Rasterelektronenmikroskopie

RFA ... Röntgenfluoreszenzanalyse

WE ... Arbeitselektrode

ZLRFB ... Zink/Luft-Redoxfließbatterie

$A_{\text{comp}}$  ... Flächenanteil von kompakten Zinkschichten [%]

$B_c$  ... Stromausbeute [%]

$c$  ... Konzentration [ $\text{mol L}^{-1}$ ] [M]

$D$  ... Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$E$  ... Potential [mV] [V]

$E^0$  ... Standardelektrodenpotential [V]

$F$  ... Faraday-Konstante,  $96485 \text{ A s mol}^{-1}$

$g$  ... Massengehalt (Massenanteil) [%]

$i$  ... Strom [mA]

$j$  ... Stromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

$j_{\text{lim}}$  ... Grenzstromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

$j_m$  ... mittlere Stromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

---

$j_p$  ... Praktische Pulszellstromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

$j_{pL}$  ... Pulsgrenzstromdichte [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

$j_{pxZn}$  ... lokale praktische Puls-Teilstromdichte der Abscheidung von kompaktem Zink [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

$j_{xZn}$  ... lokale praktische Teilstromdichte der Abscheidung von kompaktem Zink [ $\text{mA cm}^{-2}$ ]

$L$  ... Löslichkeit

$R$  ... Widerstand

$R^2$  ... Bestimmtheitsmaß (Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten)

$Re$  ... Reynoldszahl

$s$  ... Standardabweichung

$T$  ... Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$t_{on}$  ... Pulszeit [ms] [s]

$w$  ... Geschwindigkeit [ $\text{cm s}^{-1}$ ]

$\delta$  ... Diffusionsschichtdicke [cm]

$\gamma$  ... Lastzyklus

---



## 1 Einleitung

### 1.1 Die Einspeisung von variablen Energiequellen in das Stromnetz

Windkraft und Photovoltaik sind Energiequellen die einen Beitrag leisten zur Verringerung der globalen Produktion von Treibhausgasen. Die Betreiber von Stromnetzen können Windkraft- und Photovoltaikanlagen jedoch nicht beliebig einsetzen, da diese variablen Energiequellen vom Wetter abhängen und somit begrenzt verfügbar sind. Auch die Vorhersagbarkeit von Windkraft und Photovoltaik ist begrenzt. Deshalb wird bei einer starken Zunahme von variablen Energiequellen im Stromnetz ein flexibler Betrieb des Stromnetzes zunehmend nötig um Angebot und Nachfrage auszugleichen [1,2]. Es gibt verschiedene Techniken um die Flexibilität eines Stromnetzes zu erhöhen, eine Möglichkeit ist die Anpassung des Stromverbrauches durch ein Nachfrage-Managementsystem in Echtzeit. Weitere Möglichkeiten sind die Bereitstellung von Überkapazitäten in der Stromproduktion oder die Entkopplung von Angebot und Nachfrage durch Energiespeicherung [1]. Aus einer Vielzahl von Gründen ist die Energiespeicherung eine sehr attraktive Technik um Flexibilität im Stromnetz zu erreichen: Die Speicherung maximiert die Nutzung der erzeugten Energie ohne zu beeinflussen wann und wie der Konsument den Strom verwendet. Speicherung erhöht die Zuverlässigkeit des Netzes und verringert den CO<sub>2</sub>-Ausstoß indem die Lastübertragung verringert wird und es variablen Energiequellen erlaubt ist effizienzoptimiert zu arbeiten [1].

Aktuell ist das weltweit am weitesten verbreitete System zur Speicherung von elektrischer Energie das Pumpspeicherkraftwerk, mit einem Anteil von 95.6 % der installierten Leistung [3]. Weiters liefern thermische Speicher 1.9 % der weltweiten Leistung, elektromechanische Speicher 1.4 % und elektrochemische Speicher 1.1 %, Wasserstoffspeicher bilden den kleinsten Anteil. Unter den elektrochemischen Speichern sind Natrium-Schwefel-Batterien, Bleibatterien, Nickel-Cadmium-Batterien, Lithium-Ionen-Batterien und Redox-Fließbatterien am weitesten verbreitet [4]. Die Errichtung eines Pumpspeicherkraftwerkes erfordert besondere geografische Gegebenheiten, es benötigt Wasserspeicher in unterschiedlicher Höhe und Wasservorkommen. Solche geografischen Voraussetzungen sind in Europa nur begrenzt vorhanden, die Gebiete mit dem größten Potential sind die Alpen und Skandinavien [5]. Bei der Errichtung von Pumpspeicherkraftwerken in Europa besteht zudem ein hohes Risiko mit der lokalen Naturschutzpolitik und mit Ästhetikansprüchen der Raumordnungspolitik in Konflikt zu kommen [5]. Geografisch weniger limitiert ist eine sekundäre Batterie. Ein weiterer Vorteil der Batterie gegenüber dem Pumpspeicherkraftwerk ist die einfache Erweiterung der Leistung oder Kapazität bei einem bestehenden System. Durch die Parallel- oder Serienschaltung von zusätzlichen Zellen wird die Leistung oder Kapazität einer Batterie erhöht. Um aktuelle elektrochemische Energiespeicher für Anwendungen in Stromnetzen konkurrenzfähiger zu machen sind eine hohe Lebensdauer und hohe Zyklenzahlen anzustreben [1].

---

## 1.2 Die Zink/Luft-Redoxfließbatterie

Die Zink/Luft-Redoxfließbatterie (ZLRFB) ist ein elektrochemischer Energiespeicher. Die elektrochemische Zelle dieser sekundären Batterie besteht aus einer löslichen Zinkelektrode und einer Lufterlektrode (Abbildung 1). Zwischen Anode und Kathode wird bei Bedarf ein Separator oder eine Ionenaustauschermembran eingeführt. Der Elektrolyt der Zink-Halbzelle wird in einem räumlich getrennten Elektrolytreservoir (Tank) gespeichert. Der Elektrolytaustausch zwischen Reservoir und Zelle kann z.B. mittels einer Pumpe erfolgen. Der Lade- und Entladevorgang erfolgt in-situ innerhalb der elektrochemischen Zelle. An der negativen Elektrode wird beim Entladen der Batterie metallisches Zink aufgelöst (oxidiert), beim Laden wird metallisches Zink aus dem Elektrolyten abgeschieden, dies ist gezeigt in Reaktion (1). An der positiven Elektrode wird beim Entladen Sauerstoff aus der Luft reduziert, beim Laden wird Sauerstoff entwickelt (Reaktion (2)). Die Reaktionen (1) und (2) gelten in wässrigen alkalischen Elektrolyten [6], die Standardelektrodenpotentiale  $E^0$  sind Realpotentiale bei pH = 14 [7]. Aus den Reaktionen (1) und (2) ergibt sich die Gesamtreaktionsgleichung der alkalischen ZLRFB, gezeigt in Reaktion (3). Für diese Reaktion errechnet sich aus den genannten Realpotentialen eine elektromotorische Kraft von 1.686 V.

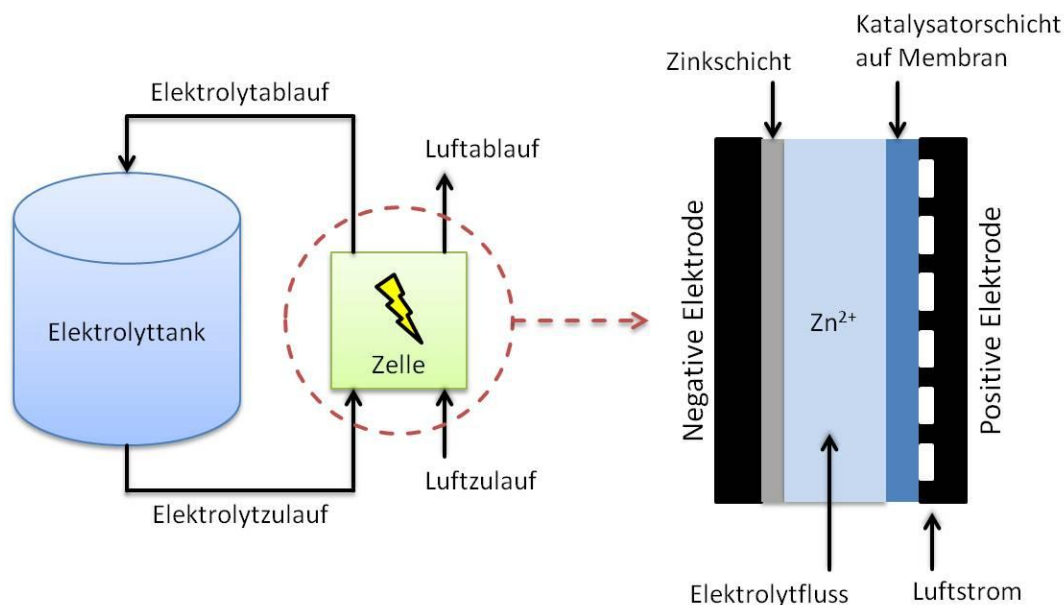


Abbildung 1: Schematischer Aufbau einer Zink/Luft-Redoxfließbatterie [8]. Rechts im Bild ist der Aufbau der elektrochemischen Zelle dargestellt.



Ein allgemeines Merkmal einer Redoxfließbatterie ist der bewegte Elektrolyt im Betrieb [6]. Durch die Elektrolytbewegung zwischen Leistungsteil und Speicher können ein technischer Aufwand sowie ein Energieaufwand entstehen. Das kann für die Redoxfließbatterie nachteilig sein im Vergleich zur klassischen Batteriearchitektur mit unbewegtem Elektrolyten (z.B. AA-Zellen oder Blei-Starterbatterie). Im Vergleich zur genannten klassischen Batterie gibt es besondere Unterschiede: In einer Fließbatterie kann während einem längeren Ruhezustand der Elektrolyt aus der Zelle abgelassen werden (Trockenlauf der Zelle). Bei chemisch besonders aggressiven Elektrolyten kann dadurch die Zelle geschont werden, Korrosionsprozesse werden verlangsamt und die Lebensdauer der Batterie wird erhöht. Leistungsteil (elektrochemische Zelle) und Speicher sind lokal vollständig oder teilweise voneinander getrennt. Dies ergibt eine hohe Designflexibilität. Bei einem bestehenden System können dadurch Leistung und Kapazität unabhängig voneinander erweitert werden. Daraus resultiert ein wirtschaftlicher Vorteil im Falle einer Systemerweiterung. In einer typischen Redoxfließbatterie werden die elektroaktiven Spezies nicht in den Elektroden gespeichert, z.B. in der Vanadium-Redoxfließbatterie oder der Eisen/Chrom-Redoxfließbatterie. Deshalb sind die Elektroden geringeren mechanischen Belastungen ausgesetzt im Vergleich zu anderen Batteriearchitekturen (z.B. klassischer Lithium-Ionen-Akku). Dies ist vorteilhaft für die Herstellung langlebiger Elektroden [9].

In der ZLRFB wird Zink in der reduzierten Form innerhalb der elektrochemischen Zelle gespeichert. In einer echten Redoxfließbatterie werden alle elektroaktiven Spezies außerhalb der Zelle gespeichert. Somit ist die ZLRFB keine echte Redoxfließbatterie, sie zählt zur Gruppe der Hybrid-Redoxfließbatterien [6,9]. Es gibt auch sekundäre Zink/Luft-Batterien mit einer unlöslichen Zinkelektrode. Hierbei verlassen idealerweise die elektroaktiven Zinkspezies die Zinkelektrode nicht, die oxidierte Zinkspezies wird innerhalb der Zinkelektrode als ZnO ausgefällt [10]. Neben elektrisch aufladbaren Zink/Luft-Batterien gibt es auch mechanisch aufladbare Batterietypen, man kann diese Batterien auch als wiederbefüllbare primäre Batterien beschreiben. Nach jeder Entladung der Batterie werden die Zinkelektrode und der Zinkelektrolyt mechanisch ausgetauscht [11,12]. Bei der hydraulisch aufladbaren Zink/Luft-Batterie, auch Zink/Luft-Brennstoffzelle genannt, besteht der Zinkelektrolyt aus einer Suspension mit Zinkpartikeln. Während der Entladung fließt kontinuierlich frischer Zinkelektrolyt (Treibstoff) durch die Zelle. Die Regenerierung des Zinkelektrolyts erfolgt außerhalb der Zelle (ex-situ) [11,13]. Die elektrochemische Zelle der in Abbildung 1 gezeigten ZLRFB besteht aus zwei Elektroden (Anode und Kathode). Es gibt auch Systeme mit mehr als zwei Elektroden. 3-Elektroden-Systeme haben typischerweise für die Reaktionen der positiven Elektrode (Luftelektrode) anstelle eines bifunktionellen Katalysators zwei getrennte Systeme. Die Sauerstoffentwicklung oder die Sauerstoffreduktion kann auch durch eine andere Reaktion ersetzt

---

sein [12]. 3-Elektroden-Systeme wurden aufgrund der kurzen Lebensdauer von früheren bifunktionellen Lufterelektroden eingeführt.

Das Metall Zink besitzt eine einzigartige Kombination von Eigenschaften, die es besonders interessant macht für Batterieanwendungen. Zink ist das elektropositivste Metall das in wässrigen Medien relativ stabil ist, ohne dabei signifikant zu korrodieren [12]. Die Oxidationsprodukte der Zinkelektrode zeigen eine sehr gute Löslichkeit in Batterieelektrolyten (KOH,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$  [14], siehe auch Abschnitt 3.1). Die hohe Löslichkeit wirkt der Passivierung der Zinkelektrode entgegen und trägt zur schnellen Kinetik der Zinkelektrode bei [14]. Durch zwei verfügbare Valenzelektronen kann metallisches Zink theoretisch eine Ladung von  $820 \text{ Ah kg}^{-1}$  abgeben. Um eine große Bandbreite an Anwendungen zu erreichen, wird in einer praktischen Batterie eine hohe Energiedichte angestrebt. Mobile Anwendungen erfordern hohe Energiedichten. Der Marktpreis [ $\text{USD kg}^{-1}$ ] von Zink ist vergleichbar mit dem von Blei, niedriger als Vanadium oder Lithium [1]. Zink ist umweltfreundlicher als die Metalle von anderen Batterietechnologien (Blei, Cadmium) [15]. Für das elektrochemische Aktivmaterial der positiven Elektrode in der ZLRFB, Sauerstoff, wird kein Reservoir benötigt, da es direkt aus der Umgebungsluft bezogen wird. Dies erhöht wiederum die Energiedichte der ZLRFB. Luft ist kostenlos und umweltfreundlich. Weiters sind die Aktivmaterialien ausreichend verfügbar. Zink ist das vierte meist verwendete Metall der Erde nach Eisen, Aluminium und Kupfer [16]. Die Gesamtmenge an Energie die im Jahr 2014 von Windkraftanlagen weltweit in 8 Stunden produziert wurde, das waren etwa 2880 GWh, entspricht der Energie die theoretisch in 2.1 Millionen Tonnen Zink gespeichert werden kann. Letztere Menge kann bereits durch den Markt bereitgestellt werden, im Jahr 2014 wurden weltweit etwa 13 Millionen Tonnen Zink produziert. Weiters werden die weltweiten Zinkreserven auf 480 Millionen Tonnen geschätzt, die Ressourcen auf etwa 1900 Millionen Tonnen [16].

In Zink-Luft-Batterien kommen aktuell wässrige Elektrolyte zum Einsatz (sauer oder alkalisch), nichtwässrige Elektrolyte (feste Polymerelektrolyte, ionische Flüssigkeiten) oder Hybridelektrolyte [17]. Hybridelektrolyte sind Mischungen aus wässrigen und nichtwässrigen Elektrolyten. Preisgünstige (edelmetallfreie) chemisch stabile Katalysatoren für die Lufterelektrode sind im sauren wässrigen Milieu bis heute eine Herausforderung [18]. Für das alkalische Milieu wurden solche Katalysatoren bereits entwickelt (Metalloxide, Übergangsmetallkomplexe, Stickstoff gedopte Kohlenstoffmaterialien) [19,20]. Durch die Wasserelektrolyse [21], die alkalische Brennstoffzelle [22], die Galvanotechnik (Elektro galvanisieren) [23] und verschiedene marktreife alkalische Zinkbatterien (Zink/ $\text{MnO}_2$ , Zink/Luft) [24] gibt es bereits seit mehreren Jahrzehnten praktische Erfahrungen und Know-How mit elektrochemischen Prozessen und Zink im alkalischen Milieu. Wässrige Elektrolyte sind in der Regel preisgünstig und einfach handzuhaben im Vergleich zu ionischen Flüssigkeiten oder

---



Hochtemperaturschmelzen (Lithium-Ionen-Batterie, Natrium-Schwefel-Batterie). Somit ist der alkalische wässrige Zinkelektrolyt vielversprechend für die ZLRFB.

In alkalischen Elektrolyten ist jedoch die Ansammlung und Ausfällung von Carbonaten durch  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft zu berücksichtigen [22,25]. Carbonate können die Elektrolytleitfähigkeit herabsetzen und Elektrolytkanäle verschließen. Als Gegenmaßnahme kann das Arbeitsgas von  $\text{CO}_2$  gereinigt werden [22]. Der Betrieb einer praktischen Fließbatterie unter  $\text{CO}_2$ -Ausschluss ist mit einem zusätzlichen Material- und Kostenaufwand verbunden, daher ist es erstrebenswert einen Zinkelektrolyten zu finden, der gewisse  $\text{CO}_2$ -Verunreinigungen toleriert.

### 1.3 Aktueller Entwicklungsstand von elektrisch wiederaufladbaren Zink/Luft-Redoxfließbatterien

Eine kommerzielle elektrisch aufladbare Zink/Luft-Redoxfließbatterie ist momentan noch nicht verfügbar. Es gelang bisher nicht langlebige Systeme zu bauen. Die Hindernisse sind Schwierigkeiten bei der Zink-Elektrochemie (Elektrodenverformungen, Dendritenbildung) und die Haltbarkeit bzw. Stabilität der Lufterlektrode [6]. Eine detaillierte Auflistung von Tätigkeiten im Bereich von Zink-Luft-Batterien sind in einer Arbeit von Achmed A. W. Khammas zu finden [26].

Jüngstens wurden im EU-Projekt **Powair** in einer ZLRFB mit bifunktionellem  $\text{O}_2$ -Katalysator ( $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ) eine Betriebsdauer von 180 Stunden mit 100 Zyklen erreicht [8,27]. Bei einer Stromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  wurde eine Energieeffizienz von 50 % gefunden.

**Wang et al.** haben die Zinkabscheidung in der ZLRFB mittels Experimenten und numerischen Simulationen untersucht. Dabei haben sie für die Zinkabscheidung unterschiedliche Stromdichten und Pulsparameter betrachtet, unterschiedliche geometrische Ausrichtungen des Substrates (vertikal/horizontal) und morphologisch unterschiedliche Substrate [28]. Weiters haben sie die Sauerstoffentwicklung in 2- und 3-Elektroden-Systemen untersucht. Es werden zwei technische Lösungen vorgeschlagen um große Ansammlungen von Gasblasen in horizontalen Zellen zu vermeiden: ein bewegter Elektrolyt oder teilweises Isolieren der Lufterlektrode [29]. Ebenso wurde der Einfluss von Überspannung, Zinkkonzentration, Stromdichte, Elektrolytbewegung, Pulsstrom und Elektrolyttemperatur auf das Auftreten von Zinkdendriten untersucht [30]. In den Arbeiten von Wang et al. werden nur wenige Daten zu wiederholtem Zyklisieren gezeigt [30].

Andere Publikationen von Prototypen zeigen ausschließlich 3-Elektroden-Systeme. **Wen et al.** haben mit einem 3-Elektroden-System eine Energieeffizienz von 59 % erreicht. Sie haben die Reaktionen der positiven Elektrode mit zwei getrennten Elektroden realisiert [31,32]. Während der Ladung der Batterie wurde an einer ersten Kathode Propanol oxidiert, während der Entladung der Batterie wirkte als zweite Kathode eine Lufterlektrode. Die Zinkabscheidung wurde mittels anorganischen

---

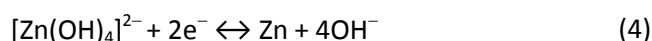
Elektrolytadditiven optimiert. **Pan et al.** haben auch an einem 3-Elektroden-System gearbeitet, sie verwendeten als positive Elektrode eine Hybridelektrode mit zwei Katalysatoren [33]. Die Sauerstoffentwicklung erfolgte bei der Betriebstemperatur von 60 °C mittels nanostrukturiertem Ni(OH)<sub>2</sub>, die Sauerstoffreduktion erfolgte an NaBiO<sub>3</sub>-gedoptem Braunstein. Ungünstige Formen der Zinkabscheidungen und die Entwicklung von Zinkdendriten wurden durch die Elektrolytbewegung vermieden. Der Prototyp zeigte in den ersten 150 Zyklen eine Energieeffizienz zwischen 69 % und 72 % bei einer Stromdichte von 20 mA cm<sup>-2</sup>. Ladezeiten von 2,5, 5 und 8 Stunden wurden untersucht.

Das Unternehmen **e-Zn Inc.** arbeitet an der Markteinführung eines 4-Elektroden-Systems [16]. Der Prototyp verfügt über ein kombiniertes elektrisch-mechanisches in-situ Aufladeverfahren. Zur Überwindung der klassischen Probleme der ZLRFB (Zinkabscheidung, Haltbarkeit der Lufterlektrode) bietet der Prototyp vielversprechende Lösungsansätze. Über die Lebensdauer des Prototyps wurden aber keine Angaben gemacht. Der Prototyp zeigte Energieeffizienzen zwischen 48 % und 50 %. Für große Speichersysteme werden die Kosten der Leistungskomponenten auf 1000 bis 1500 \$ kW<sup>-1</sup> geschätzt, für die Zinkkapazität wird mit weniger als 15 \$ kWh<sup>-1</sup> gerechnet. Laut Autor ist dieser Akkumulator bisher der einzige in der Geschichte, der gleichzeitig geladen und entladen werden kann.

Zink-Redoxfließbatterien mit positiven Elektroden alternativ zur Lufterlektrode sind bereits kommerziell erhältlich. Das Unternehmen **Urban Electric Power** entwickelt alkalische Zink-Braunstein-Redoxfließbatterien mit einer Lebensdauer von 5.000 Zyklen und Lade-/Entladezeiten von 2 bis 8 Stunden. Dank der günstigen Materialien liegt der Preis unter 100 \$ kWh<sup>-1</sup> [34]. Letzteres Unternehmen zeigte auch eine alkalische Zink-Nickel-Redoxfließbatterie mit einer Lebensdauer von 3300 Zyklen bei voller Entladung der Batterie in jedem Zyklus [35]. Das Unternehmen **ViZn Energy Systems** [36] baut alkalische Zn-Fe-Redoxfließbatterien. Das Produkt Z.20 verspricht eine Lebensdauer von mindestens 25 Jahren und 10.000 Zyklen mit einem Systemwirkungsgrad von 75 %.

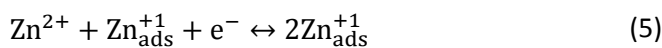
#### 1.4 Die elektrochemische Abscheidung von Zink aus wässrigen alkalischen Elektrolyten

Die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von metallischem Zink in wässrigen alkalischen additivfreien Elektrolyten ist in Gleichung (4) gezeigt [23].

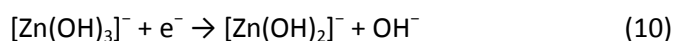
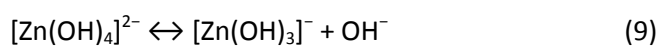


12 bis 15 % der weltweiten Zinkproduktion fließt in die Herstellung von Zink-Chemikalien (Zinkoxid, Zinkpulver, Zinksulfat, Zinkchlorid, usw.) [37]. Im Jahr 2014 wurden weltweit etwa 13 Millionen Tonnen Zink produziert [16]. Etwa die Hälfte der weltweiten Zinkproduktion wird verwendet um Stahl durch verschiedene Prozesse mit Zink zu beschichten. Zinkbeschichtungen schützen

darunterliegendes Eisen oder Stahl vor Korrosion, dabei wirkt die Zinkbeschichtung als Opferanode. Alleine die elektrochemische Verzinkung von Stahlblech umfasst 25 % bis 30 % der Zinkproduktion [23]. Dies ist die größte praktische Anwendung der elektrochemischen Zinkabscheidung. Kommerzielles elektrochemisches Verzinken, auch Elektrogalvanisieren genannt, erfolgt aktuell hauptsächlich aus sauren Chloridelektrolyten oder alkalischen cyanidfreien Elektrolyten. In den Jahren um 1970 wurde größtenteils noch aus cyanidischen Elektrolyten verzinkt. Aus Umweltschutzgründen hat seither der cyanidische Elektrolyt international stark an Bedeutung verloren [23]. Für die elektrochemische Zinkabscheidung in sauren wässrigen Elektrolyten wurden folgende Teilschritte vorgeschlagen [23]:



Die dominierende Zink-Spezies in alkalischen Lösungen ist das Zinkat-Ion  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  [38,39]. Gleichung (4) beschreibt die elektrochemische Abscheidung und Auflösung von Zink in alkalischen additivfreien wässrigen Elektrolyten [14,23,40-42]. Bockris *et al.* [43] und Hendriks *et al.* [44] haben für die Reaktion in Gleichung (4) einen vierstufigen Mechanismus mit zwei Einelektronentransfers vorgeschlagen. Dieser Mechanismus ist in den Gleichungen (9) bis (12) gezeigt. Der zweite Schritt, Reaktion (10), ist geschwindigkeitsbestimmend.



Bei der elektrochemischen Zinkabscheidung aus additivfreien alkalischen Elektrolyten treten fünf verschiedene Zinkmorphologien auf: *filamentous-mossy* (dt. filamentös-moosartig), *layer-like*, *boulder*, *dendritic* (dt. dendritisch) und *heavy-spongy* (dt. schwammartig) [45-47]. REM-Aufnahmen der Morphologien sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 zu sehen. Die verschiedenen Morphologien treten in der genannten Reihenfolge bei zunehmender Stromdichte bzw. Überspannung der Zinkabscheidung auf. Bei sehr kleinen Überspannungen findet das Kristallwachstum nur an bestimmten Stellen der Elektrodenoberfläche statt. Dabei bildet sich die filamentöse

---

Zinkmorphologie. Bei mittleren Überspannungen entsteht die *layer-like* oder die *boulder* Morphologie. Diese Morphologien werden auch kompakte Zinkmorphologien genannt. Beim Wachstum von filamentösen und kompakten Zinkmorphologien herrscht vorwiegend Durchtrittskontrolle. Bei hohen Überspannungen, unter Massentransportkontrolle, entsteht die dendritische Morphologie. Bei weiterer Zunahme der Überspannungen bildet sich die schwammartige Zinkmorphologie [45,46]. Filamentöse, dendritische und schwammartige Zinkabscheidungen besitzen eine poröse Struktur [46]. Wie bereits die Bezeichnung erahnen lässt, sind kompakte Zinkmorphologien nichtporöse Strukturen. Im Gegensatz zu kompakten Zinkmorphologien sind filamentöse, dendritische und schwammige Morphologien auf dem Substrat typischerweise schlecht anhaftend [46].

Wang *et al.* untersuchten in alkalischen Elektrolyten den Einfluss von Temperatur, Elektrolytbewegung und Elektrolytzusammensetzung auf das zeitliche Verhalten der Zinkmorphologien während der Zinkabscheidung in der Hull-Zelle [45]. Die **kompakten Zinkmorphologien** sind Übergangsmorphologien. Nach einer bestimmten Abscheidezeit (Initiierungszeit) bilden sich über den kompakten Morphologien andere Morphologien [46,48]. Durch Elektrolytbewegung oder Erniedrigung der Elektrolyttemperatur kann die Initiierungszeit verlängert werden [45].

**Zinkdendriten** sind nadelförmige Zinkkristalle, sie wachsen parallel zu den elektrischen Feldlinien [30]. Die Länge dieser Zinknadeln kann sehr schnell große Ausdehnungen annehmen, daher können Dendriten in Batterien zu Kurzschlüssen zwischen Anode und Kathode führen. Aufgrund dessen sind Dendriten unerwünscht in Batterien. Für bestimmte Anwendungen kann das Auftreten von dendritischen Strukturen auch erwünscht sein, z.B. in Anwendungen wo Materialien mit großen Oberflächen erforderlich sind [49]. Die Entstehung von Zinkdendriten im alkalischen Milieu wurde von Moshtev und Zlatilova in chronoamperometrischen Versuchen mittels optischer Methoden untersucht [50]. Die in Chronoamperogrammen bestimmten Wachstumsgeschwindigkeiten von Zinkdendriten wurden mittels optischer Mikroskopie bestätigt. Im sauren wässrigen Milieu wurde das Entstehen von Zinkdendriten von Oren und Landau untersucht [51]. Das Auftreten der Dendrite bei verschiedenen Versuchsbedingungen, speziell in der alkalischen Zink/Luft-Redoxfließbatterie, wurde in Experimenten und numerischen Simulationen von Wang *et al.* ausführlich behandelt [30]. Der Einfluss von Überspannung, Zinkkonzentration, Stromdichte, Elektrolytbewegung, Pulsstrom und Elektrolyttemperatur wurde untersucht.

Aus alkalischen Elektrolyten elektrochemisch abgeschiedenes **filamentöses Zink** bildet sich ausschließlich auf Zinksubstraten, nicht auf anderen Metallen [48]. Bevorzugt bildet es sich auf der Zink-Kristallebene (0001) [46,52]. Mitsuhashi *et al.* beobachteten das Entstehen von filamentösem Zink auf Aggregaten von zufällig orientierten hexagonalen Hügeln [52].

---

Der Einsatz von **Elektrolytadditiven** ist eine Möglichkeit um die Morphologie des elektrochemisch abgeschiedenen Zinks zu beeinflussen oder zu verbessern [23,53]. Elektrolytadditive können in organische und anorganische Additive unterteilt werden. Organische Additive werden unterteilt in Einebner und Glanzbildner [23,54]. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Vorschlägen, wie Elektrolytadditive in den Mechanismus der elektrochemischen Zinkabscheidung eingreifen [32,55,56]. Organische Additive wirken oft durch Adsorption an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt [54]. Literatur zu den in dieser Arbeit behandelten Elektrolytadditiven ist in Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgelistet.

Die traditionelle trapezförmige Hull-Zelle [57] erlaubt die Untersuchung einer elektrochemischen Abscheidung in einem breiten Bereich von Stromdichten in nur einem Versuch. Dadurch können im Gegensatz zu Versuchen mit nur einer konstanten Stromdichte die optimalen Bedingungen für eine elektrochemische Abscheidung schneller ermittelt werden. Als Modellversuch für die Zinkabscheidung in der Fließzelle ist die traditionelle Hullzelle jedoch nicht geeignet, da sie es nicht erlaubt, kontrollierte hydrodynamische Bedingungen herzustellen. Eine Weiterentwicklung der traditionellen Hull-Zelle, die sogenannte **Hull-Zelle mit rotierender Zylinderelektrode** oder Rota-Hull-Zelle (RCH-Zelle), ermöglicht es auch bei definierten Massentransportbedingungen zu arbeiten [58].

Die elektrochemische Gleichstrom-Zinkabscheidung aus alkalischen Elektrolyten wurde in der Rota-Hull-Zelle bisher von Gavrilović-Wohlmuther *et al.* und Banerjee *et al.* untersucht [47,59]. In sauren Elektrolyten haben Bocage und Lavelaine [60] Rota-Hull-Versuche zur Zinkabscheidung unternommen, sowie Gabe *et al.* Zink-Eisen-Legierungsabscheidungen [61]. Bocage und Lavelaine haben im sauren Milieu einen Zusammenhang zwischen den auftretenden Zinkmorphologien und der praktischen Stromdichte gefunden. Bei zunehmender Stromdichte treten der Reihenfolge nach folgende Zinkmorphologien auf: kompakt, verbrannt und dendritisch [60]. Cerne *et al.* haben die Zink-Nickel-Legierungsabscheidung auf segmentierten Rota-Hull-Zylinderelektroden untersucht [62]. Über die elektrochemische Pulsstrom-Zinkabscheidung in der Rota-Hull-Zelle wurde bisher nicht berichtet.

Die Anwendung von **Pulsstrom** anstelle von Gleichstrom in der elektrochemischen Metallabscheidung ergibt mehrere zusätzliche Freiheitsgrade neben den anderen Abscheidungsparametern (Elektrolytzusammensetzung, Temperatur, Hydrodynamik, Zellgeometrie, Elektrodenmaterial). Die Pulsstromabscheidung bietet Möglichkeiten, Abscheidungseigenschaften wie Porosität, Duktilität, Härte, elektrische Leitfähigkeit, Abriebwiderstand und Rauigkeit zu verbessern [63]. Mit Pulsstrom können Legierungen abgeschieden werden, deren Zusammensetzung und Struktur mit Gleichstrom nicht erreichbar sind. Durch periodische Stromumkehr kann die Schichtdickenverteilung verbessert (enger) werden. Gegenüber Gleichstrom kann in begrenztem Ausmaß die

---

Abscheidungs geschwindigkeit gesteigert werden. Durch Variation der Pulsparameter kann in einem breiten Bereich von Stromdichten eine konstante Abscheidungsqualität erzielt werden [63]. Anwendungsgebiete sind z.B. der Korrosionsschutz oder die Batterie. Mithilfe von Pulsstrom haben Ramanauskas *et al.*, im Vergleich zur Gleichstrom-Zinkabscheidung, die Korngröße von Zinkschichten um das Dreifache reduziert, sowie den Korrosionsstrom um das Vierfache [64]. In der alkalischen ZLRFB konnten Wang *et al.* mittels Pulsstrom das Auftreten von Zinkdendriten reduzieren [28]. Die Zinkabscheidung mittels Pulsstrom aus alkalischen Elektrolyten wurde an stationären oder rotierenden Elektroden bereits von mehreren Forschungsgruppen untersucht [28,64-70]. Im Vergleich zu Gleichstrom führte die Anwendung von Pulsstrom zur Inhibierung oder zu einem verminderten Auftreten der filamentösen Zinkmorphologie. Dies haben Shaigan *et al.* durch eine hohe Pulsstromdichte erzielt [69]. Woumfo und Vittori haben ebenfalls durch hohe Pulsstromdichten die filamentöse Zinkmorphologie vermieden, sie erzielten die besten Ergebnisse mit Pulszeiten unter zwei Sekunden [65]. McBreen *et al.* haben die filamentöse Morphologie vermieden, indem sie an stationären und rotierenden Scheibenelektroden Gleichspannungen mit Wechselspannungen überlagerten [68]. Wang *et al.* beobachteten eine Verlängerung der Initiierungszeit von filamentösem Zink durch die wiederholte Unterbrechung der Gleichstrom-Zinkabscheidung [48].

---

## 1.5 Ziel und Aufbau der Arbeit

Wie in der Einleitung bereits erläutert wurde, ist die alkalische Zink/Luft-Redoxfließbatterie gegenüber anderen großtechnischen Speichertechnologien für elektrische Energie (Pumpspeicherkraftwerk, Natrium-Schwefel-Batterie, Bleibatterie, Nickel-Cadmium-Batterie, Lithium-Ionen-Batterie) eine Alternative mit bedeutenden Vorteilen. Eine kommerzielle elektrisch wiederaufladbare Zink/Luft-Redoxfließbatterie ist momentan jedoch noch nicht verfügbar. Es gelang bisher nicht, langlebige Systeme zu bauen. Die Hindernisse dafür lagen unter anderem auch in der Zink-Halbzelle. In der letzten Dekade hat sich das grundlegende Verständnis der Zink-Elektrochemie im wässrigen alkalischen Milieu weiter verbessert [28,46]. Mithilfe dieses Wissens könnte es möglich sein, einen leistungsfähigen Zinkelektrolyten für die Zink/Luft-Redoxfließzelle zu entwickeln.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Zinkelektrolyts mit einer hohen Energiedichte für die großtechnische Energiespeicherung in der Zink/Luft-Redoxfließbatterie. Um hohe Systemeffizienzen zu erreichen, sollte das elektrochemisch abgeschiedene Zink auf der negativen Elektrode ausreichend anhaftend sein und keine Zinkdendrite bilden. Schlecht anhaftendes Zink kann durch den bewegten Elektrolyten mechanisch abgetragen werden, dies kann zu Kapazitätsverlusten führen. Zinkdendrite können in Batterien Kurzschlüsse verursachen. Deshalb ist die kompakte Zinkmorphologie erwünscht. Für eine hohe Energieeffizienz der Fließbatterie sollte weiters die Stromausbeute der Zink-Redoxprozesse hoch sein sowie die Überspannungen klein. Erwünscht sind kompakte Zinkabscheidungen in einem breiten praktischen Stromdichtebereich bis zu  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (breiter Ladestrombereich für eine Batterie), bei hohen und niedrigen Zinkkonzentrationen (verschiedene Ladungszustände der Batterie). Die Breite des Zinkkonzentrationsbereiches bestimmt die nutzbare Kapazität und Energiedichte des Zinkelektrolyts. Aufgrund der erhöhten Aktivität von kompatiblen edelmetallfreien Luftertroden ist eine Elektrolyttemperatur von  $60 \text{ °C}$  für eine preisgünstige Zink/Luft-Fließbatterie geeignet [20]. Der parasitäre Energieaufwand für die Elektrolytbewegung sollte so gering wie möglich gehalten werden. Somit sind niedrige Elektrolytfließgeschwindigkeiten angestrebt. Der Zinkelektrolyt sollte eine hohe Lebensdauer aufweisen [1] und bestimmte  $\text{CO}_2$ -Verunreinigungen tolerieren [22].

Eine erste Vorauswahl von Zinkelektrolyten wurde bereits im ersten Teil dieser Arbeit anhand der physikalischen Eigenschaften durchgeführt. Es wurde der Diffusionskoeffizient von Zinkat bei einer Elektrolyttemperatur von  $60 \text{ °C}$  ermittelt um Diffusionsgrenzströme in Rota-Hull-Versuchen berechnen zu können. Die Fähigkeit von Elektrolyten kompakte Zinkschichten zu erzeugen wurde dann in Rota-Hull-Versuchen bei verschiedenen Zinkkonzentrationen, hydrodynamischen Bedingungen und Stromdichten untersucht. In der Rota-Hull-Zelle wurde auch die chemische Stabilität von organischen Elektrolytadditiven überprüft. Vielversprechende Elektrolyte wurden

---

anschließend in der Fließhalbzelle weiter untersucht. Im letzten Teil wurden grundlegende Untersuchungen zur Ermittlung des Ladungszustandes in der Zinkhalbzelle durchgeführt. Abschließend wurde in einem optimierten Zinkelektrolyten die Geschwindigkeit der elektrochemischen Korrosion von Zink (Selbstentladung der Batterie) ermittelt.

---



---

## 2 Experimenteller Teil

### 2.1 Chemikalien

- Benzyltrimethylammoniumhydroxid, BTMAH, wässrige Lösung 40 %, Sigma-Aldrich, Schweiz
  - Bismuth(III)citrat, Bi-Cit, 99.99 %, Sigma-Aldrich, Mexico
  - Bismuth(III)nitrat Pentahydrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , reinst,  $\geq 98.5$  %, Riedel-de Haën, Deutschland
  - Bismuthoxid,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\geq 99.5$  %, Riedel-de Haën, Deutschland
  - Bleioxid,  $\text{PbO}$ , zu Verfügung gestellt von Prof. Klaus Reichmann (ICTM, Technische Universität Graz, Österreich)
  - Deionisiertes Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{22} \approx 10 \mu\text{S cm}^{-1}$ , ELGA, Großbritannien
  - Ethylendiamin, ED, 99 %, Sigma-Aldrich, Deutschland
  - Kaliumhydroxid,  $\text{KOH}$ , p.a.,  $\geq 85$  %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland
  - Kaliumsulfat,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , p.a.,  $\geq 99$  %, Fluka Analytical
  - Lithiumhydroxid Monohydrat,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , für Analyse  $\geq 98$  %, Riedel-de Haën, Deutschland
  - Lugalvan IZE, LIZE, BASF SE, Deutschland
  - Lugalvan P, LP, BASF SE, Deutschland
  - Natrium-D-Gluconat,  $\text{NaG}$ ,  $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich, Frankreich
  - Natriumhydroxid,  $\text{NaOH}$ ,  $\geq 99$  %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland
  - Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , anhydrous,  $\geq 99$  %, Riedel-de Haën, Deutschland
  - Natriumwolframat Dihydrat,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , purum,  $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich, Deutschland
  - Polyethylenglykol  $200 \text{ g mol}^{-1}$ , PEG 200
  - Polyethylenglykol  $600 \text{ g mol}^{-1}$ , PEG 600, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland
  - Polyethylenglykol  $1500 \text{ g mol}^{-1}$ , PEG 1500
  - Polyethylenglykol  $6000 \text{ g mol}^{-1}$ , PEG 6000, Ph. Eur., Carl Roth GmbH + Co. KG, Deutschland
  - Polyethylenglykol  $20000 \text{ g mol}^{-1}$ , PEG 20000
  - Protolux 3000 (Modifier-Lösung M, Make-Up-Lösung MU), Atotech Deutschland GmbH
  - Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-97 %, Sigma-Aldrich, Deutschland
  - Tetrabutylammoniumbromid, TBAB,  $\geq 98$  %, Sigma-Aldrich, USA
-

- Tetramethylammoniumhydroxid, TMAH, wässrige Lösung 25 %, Electronic Grade 99.9999%, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Deutschland
- Tetrapropylammoniumhydroxid, TPAH, wässrige Lösung 1.0 M, Sigma-Aldrich, Schweiz
- UniClean 154 (EU), Atotech Deutschland GmbH
- UniClean 675, Atotech Deutschland GmbH
- Zinkoxid, ZnO, puriss., 99 – 100.5 %, Sigma-Aldrich, Indien

## 2.2 Behandlung von atmosphärischem CO<sub>2</sub>

Alkalische Elektrolyte nehmen aus der Umgebungsluft CO<sub>2</sub> auf. Dadurch bilden sich im Elektrolyt Carbonate, welche aus der Lösung ausfallen können. Carbonate können die Elektrolytleitfähigkeit herabsetzen und Elektrolytkanäle verschließen, als Gegenmaßnahme kann das Arbeitsgas von CO<sub>2</sub> gereinigt werden [22]. Der Betrieb einer praktischen Fließbatterie unter CO<sub>2</sub>-Ausschluss ist mit einem zusätzlichen Material- und Kostenaufwand verbunden, daher ist es erstrebenswert einen Zinkelektrolyten zu finden der gewisse CO<sub>2</sub>-Verunreinigungen toleriert. Aus diesem Grund erfolgten in der vorliegenden Arbeit die Herstellung der Elektrolyte sowie die Versuche an der Umgebungsluft, also nicht unter Ausschluss von CO<sub>2</sub>. Ausnahmen davon sind angegeben.

## 2.3 Herstellung der Elektrolyte

Zuerst wurde eine Lösung mit der angegebenen KOH-Konzentration hergestellt, ein Teil der dabei entstehenden Hitze wurde mit einem Wasser- oder Eisbad abgeführt. Dann wurde Zinkoxid zugegeben um die entsprechende Zn-Konzentration zu erreichen. Zinkoxid löst sich nach Gleichung (13) im Elektrolyten auf [71]. Nach dem Lösen von ZnO sind daher die OH<sup>-</sup>-Ionen-Konzentration und der pH-Wert der Lösung nicht mehr derselbe wie vor der Zugabe von ZnO.



## 2.4 Löslichkeitsbestimmung

Wenn nicht anders angegeben beziehen sich alle Löslichkeitswerte  $L$  auf Raumtemperatur (22 °C). Die Lösungen wurden in Bechergläsern an der Umgebungsluft hergestellt, bei Bedarf wurden die Suspensionen erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Stabilität der Lösungen wurde für drei Tage optisch kontrolliert.

---

## 2.5 Bestimmung der Viskosität, elektrischen Leitfähigkeit und Dichte

Die Viskosität wurde mit einem Kugelfallviskosimeter vom Typ AMV 200 (Anton Paar GmbH, Österreich) gemessen, die Dichte mit einem Pyknometer des Herstellers Schott (Deutschland). Die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten wurde mit einem Konduktometer (Modell 703) des Herstellers Knick GmbH & Co. (Deutschland) bestimmt.

## 2.6 Oberflächenrauigkeit

Oberflächenrauigkeiten wurden mit dem Profilometer DektakXT des Herstellers Bruker (USA) bestimmt.

## 2.7 Röntgenfluoreszenzanalyse RFA

Zinkschichtdicken wurden mit dem System XAN-FD (Helmut Fischer AG, Schweiz) gemessen. Das Gerät verfügt über eine 50 kV- Wolfram-Röntgenröhre mit Be-Fenster, und ist mit einem Halbleiterdetektor ausgestattet. Kompakte Zinkschichten sind messbar bzw. durchdringbar bis zu einer Dicke von 35  $\mu\text{m}$  [72]. Zur Messung von Zinkkonzentrationen wurde eine Flüssigkeitsmesszelle mit Molybdän-Hintergrund verwendet.

## 2.8 Optische Dokumentation

Lichtbilder wurden mit der digitalen Kamera FinePix S1600 (Fujifilm Corporation, China) aufgenommen. REM-Aufnahmen (Rasterelektronenmikroskopie) wurden dem System ESEM XL 30 FEG (Koninklijke Philips N. V., Niederlande), oder mit dem System TM3030Plus (Hitachi Ltd., Japan) angefertigt.

## 2.9 Hg/HgO Referenzelektrode

Es kamen Hg/HgO-Referenzelektroden ([73] S. 127) aus Glas vom Typ XR440 (Radiometer Analytical, Hach Lange Sensors, Frankreich) zum Einsatz. Die Elektroden waren mit wässrigen 1 M oder 8 M KOH-Lösungen gefüllt. Die Potentiale letzterer Elektroden wurden regelmäßig kontrolliert gegen eine ansonsten unbenutzte Referenzelektrode (Typ Hg/HgO XR440 gefüllt mit 1 M KOH, Nr. 5) mithilfe von Präzisions-Digitalvoltmetern des Typs DM3061 (Rigol Technologies Inc., China) oder Voltcraft VC650BT (Conrad Electronic GmbH & Co KG, Österreich). Die Potentialkontrollen fanden in einem

---

wässrigen Brückenelektrolyt mit 1 M KOH bei 22 °C statt. Laut Hersteller liegt das Potential der Hg/HgO (gefüllt mit 1 M KOH) bei  $-129 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$  gegenüber der gesättigten Kalomelektrode.

### 2.10 Stabilität der Hg/HgO Referenzelektrode

Eine ausführliche Beschreibung der Hg/HgO-Referenzelektrode ist im Buch „Handbook of Reference Electrodes“ zu finden [73]. Laut Hersteller liegt das Potential der Hg/HgO (gefüllt mit 1 M KOH) bei  $-129 \text{ mV} \pm 5 \text{ mV}$  gegenüber der gesättigten Kalomelektrode. Dieser Wert wurde bei 22 °C experimentell bestätigt. Laut Literatur [73] beträgt bei 20 °C das Potential der gesättigten Kalomelektrode (gesättigte KCl)  $+244.4 \text{ mV}$  gegenüber der Normalwasserstoffelektrode (SHE). Das Potential dieser Elektrode verändert sich im Temperaturbereich bei 20 °C um etwa  $0.633 \text{ mV } ^\circ\text{C}^{-1}$  (Tabelle 5.3.1 in [73] S. 108). Für eine Temperatur von 22 °C errechnet sich somit das Potential der Hg/HgO (gefüllt mit 1 M KOH) zu  $+244.4 \text{ mV} - 1.266 \text{ mV} - 129 \text{ mV} = +114 \text{ mV}$  gegenüber der Normalwasserstoffelektrode.

Die Potentiale der experimentell genutzten Referenzelektroden wurden regelmäßig gegenüber einer Kontroll-Referenzelektrode (Hg/HgO gefüllt mit 1 M KOH) kontrolliert. Die Potentialkontrollen fanden in einem Brückenelektrolyt mit 1 M KOH bei 22 °C statt, Potentialdifferenzen zwischen Versuchselektrode und Kontrollelektrode von  $\pm 5 \text{ mV}$  wurden geduldet. Die Potentialdifferenzen wurden mit Präzisions-Digitalvoltmetern gemessen.

Eine Hg/HgO-Referenzelektrode (Inventar-Nr. 2) gefüllt mit 1 M KOH wurde in zwei Fließzellen-Zyklisierungsversuchen bei 60 °C (Elektrolyt mit 8 M KOH und 0.6 M ZnO) über Nacht verwendet, nach dem 2. Versuch besaß die Elektrode ein Potential von  $-28 \text{ mV}$  gegenüber der Kontroll-Referenzelektrode. Ursache für diese starke Abweichung von der Kontrollelektrode war die Vermischung des inneren Elektrolyten der Hg/HgO-Referenzelektrode (1 M KOH) mit dem Versuchselektrolyten (8 M KOH / 0.6 M ZnO). Das Potential der Hg/HgO-Referenzelektrode wird bestimmt durch die OH-Ionenkonzentration (siehe Gleichung 5.6.7 in [73] S. 128).

Für weitere Versuche bei hohen OH-Ionenkonzentrationen wurde eine Hg/HgO-Versuchselektrode (Inventar-Nr. 2) mit einer 8 M KOH-Lösung gefüllt. Dabei ist nach der Nernst-Gleichung (14) bei 22 °C eine Potentialveränderung von  $-53 \text{ mV}$  gegenüber der Kontrollelektrode zu erwarten:

$$E_{8\text{M}} - E_{1\text{M}} = \frac{RT}{zF} \left[ \ln \frac{1}{\left(8 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} - \ln \frac{1}{\left(1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2} \right] = \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{64} = -53 \text{ mV} \quad (14)$$

In Gleichung (14) beträgt die Gaskonstante  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , die Faraday-Konstante  $F$  entspricht  $96485 \text{ A s mol}^{-1}$  und die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n = 2$ .

1.5 Tage nachdem der innere Elektrolyt der Hg/HgO-Elektrode (Nr. 2) gewechselt wurde lag dessen Potential im Bereich von  $-53 \pm 5 \text{ mV}$  gegenüber der Kontrollelektrode (Abbildung 2). Mit dieser Elektrode wurden anschließend 8 Fließzellen-Zyklisierungsversuche bei  $60 \text{ °C}$  (Elektrolyte mit  $8 \text{ M KOH}$  und verschiedenen Zinkkonzentrationen) über Nacht durchgeführt, dabei blieb das Potential der Elektrode weiterhin im Bereich von  $-53 \pm 5 \text{ mV}$  gegenüber der Kontrollelektrode. Die 8 Fließzellen-Zyklisierungsversuche waren vergleichbar mit den Experimenten wo die Hg/HgO-Elektrode noch mit  $1 \text{ M KOH}$  gefüllt war. Sämtliche Versuche zur Diffusionskoeffizientenbestimmung (Abschnitt 3.2) wurden auch mit der  $8 \text{ M KOH}$ -Füllung ausgeführt, auch hier blieb die Elektrode stabil im Bereich von  $-53 \pm 5 \text{ mV}$  gegenüber der Kontrollelektrode. Die Anwesenheit von Zinkionen durch die Versuchselektrolyte scheint das Potential der Hg/HgO-Referenzelektrode ( $8 \text{ M KOH}$ ) nicht zu beeinflussen [73].

Bei  $22 \text{ °C}$  liegt das Potential der Hg/HgO-Elektrode ( $8 \text{ M KOH}$ ) gegenüber der gesättigten Kalomelektrode (gesättigte KCl) bei  $-182 \text{ mV}$  (gemessen im Brückenelektrolyt  $1 \text{ M KOH}$ ). Dieser Potentialmesswert wird bestätigt durch die Summierung der Herstellerangabe (siehe erster Absatz in diesem Abschnitt) mit der Potentialveränderung durch den Elektrolytwechsel ( $-129 \text{ mV} - 53 \text{ mV} = -182 \text{ mV}$ ).

Die Hg/HgO-Referenzelektrode gefüllt mit wässriger KOH-Lösung ( $8 \text{ M}$ ) ist somit eine stabile Referenzelektrode in wässrigen zinkhaltigen Versuchselektrolyten mit  $8 \text{ M KOH}$ . Die Stabilität wurde auch in Fließzellen-Zyklisierungsversuchen bei  $60 \text{ °C}$  überprüft.

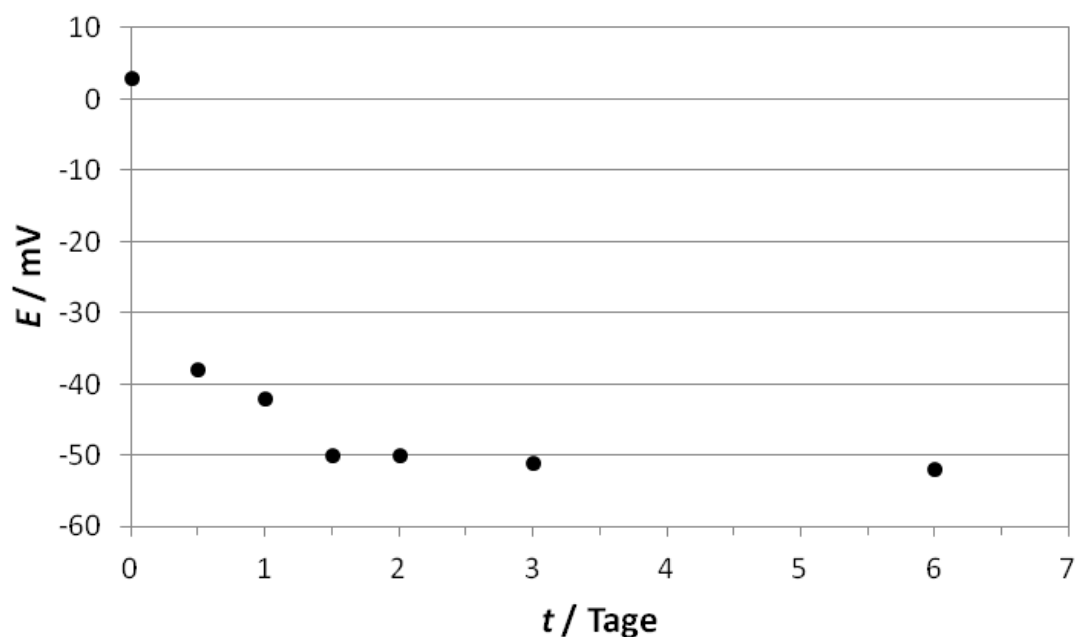


Abbildung 2: Potential  $E$  der Hg/HgO-Elektrode (Inventar-Nr. 2) gefüllt mit  $8 \text{ M KOH}$  gegenüber der Hg/HgO-Kontrollelektrode (gefüllt mit  $1 \text{ M KOH}$ ) bei  $22 \text{ °C}$  im zeitlichen Verlauf. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  war die Elektrode noch mit  $1 \text{ M KOH}$  gefüllt.

### 2.11 Rotierende Scheibenelektrode

Für die Messungen wurde eine 3-Elektrodenanordnung verwendet. Die Zinkscheibe (Arbeitselektrode) wurde aus einem Zinkstab gefertigt (99.999 %, Goodfellow Cambridge Limited, Großbritannien). Die Zinkscheibe wurde in eine Wechselhalterung aus PEEK (Polyetheretherketon) des Herstellers Pine Research Instrumentation Inc. (USA) eingesetzt. Die Zn-Arbeitselektrode wurde vorbehandelt nach einer Methode von Hendriks *et al.* [44]. Dabei wurde Schleifpapier der Körnung 1200 verwendet. Die Hg/HgO-Referenzelektrode war gefüllt mit 8 M KOH (siehe Abschnitt 2.10), als Gegenelektrode wurde ein Zinkblech verwendet. Die Referenzelektrode wurde mittels einer Haber-Luggin-Kapillare, gefüllt mit dem Elektrolyten des jeweiligen Versuchs, an die Arbeitselektrode angenähert. Vor jeder Messung wurde der Elektrolyt für 30 Minuten mit Stickstoff gespült. Die Messungen wurden mit dem Potentiostat PGSTAT100 des Herstellers Metrohm Autolab B. V. (Niederlande) durchgeführt. Während der elektrochemischen Vorbehandlung und der Messung des limitierenden Stromes wurde der *iR*-Abfall kompensiert. Der Grenzstrom wurde aufgezeichnet bei 610, 960, 1380, 1880, 2450 und 3000 Umdrehungen pro Minute.

### 2.12 Mikroelektrodenversuche

In den 3-Elektroden-Versuchen wurde als Arbeitselektrode eine Platinscheibe mit einem Durchmesser von 20  $\mu\text{m}$  (Metrohm Inula GmbH, Österreich) oder eine Kohlefaserscheibe mit einem Durchmesser von 11  $\mu\text{m}$  (BASi, USA) verwendet. Letztere Arbeitselektrodenmaterialien waren von Glasmänteln umgeben. Als Gegenelektrode diente ein Glaskohlenstoffstab oder ein Platinnetz. Als Referenzelektrode kam ein Hg/HgO-System gefüllt mit 1 M KOH zu Verwendung (siehe Abschnitt 2.9). Cyclische Voltammogramme wurden mit dem Potentiostat PGSTAT128N des Herstellers Metrohm Autolab B. V. (Niederlande) durchgeführt. Die Versuche fanden bei 22 °C in einem NaOH-Elektrolyt (7 M) mit einer Zinkkonzentration von 0.8 M und 2.4 g L<sup>-1</sup> des Additivs Lugalvan P statt.

### 2.13 Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode

Die in dieser Arbeit verwendete Rota-Hull-Zelle (RCH-Zelle) ist das Modell AUTOLAB HT ROTA-HULL (Eco Chemie B.V., Niederlande, Abbildung 3). Die Geometrie dieses Systems wurde ausführlich in einer Arbeit von Low *et al.* beschrieben [74]. Letztere Arbeitsgruppe verwendete ein RCH-System des Herstellers Windsor Scientific Ltd. (Großbritannien). Die primäre Stromdichteverteilung ist in Abbildung 4 zu sehen und entspricht etwa jener der traditionellen Hull-Zelle [58,61,74]. Die primäre Stromdichte entlang des Kathodenzyllinders hängt nur von der Geometrie der RCH-Zelle ab. Ein spezielles Lineal zum Ablesen der primären Stromdichte lag dem Gerät bei.

---



Abbildung 3: Rota-Hull-Zelle, Modell AUTOLAB HT ROTA-HULL (Eco Chemie B.V., Niederlande), mit Steuerungseinheit (rechts unten) und Magnetheizrührer zum Temperieren der Versuche.

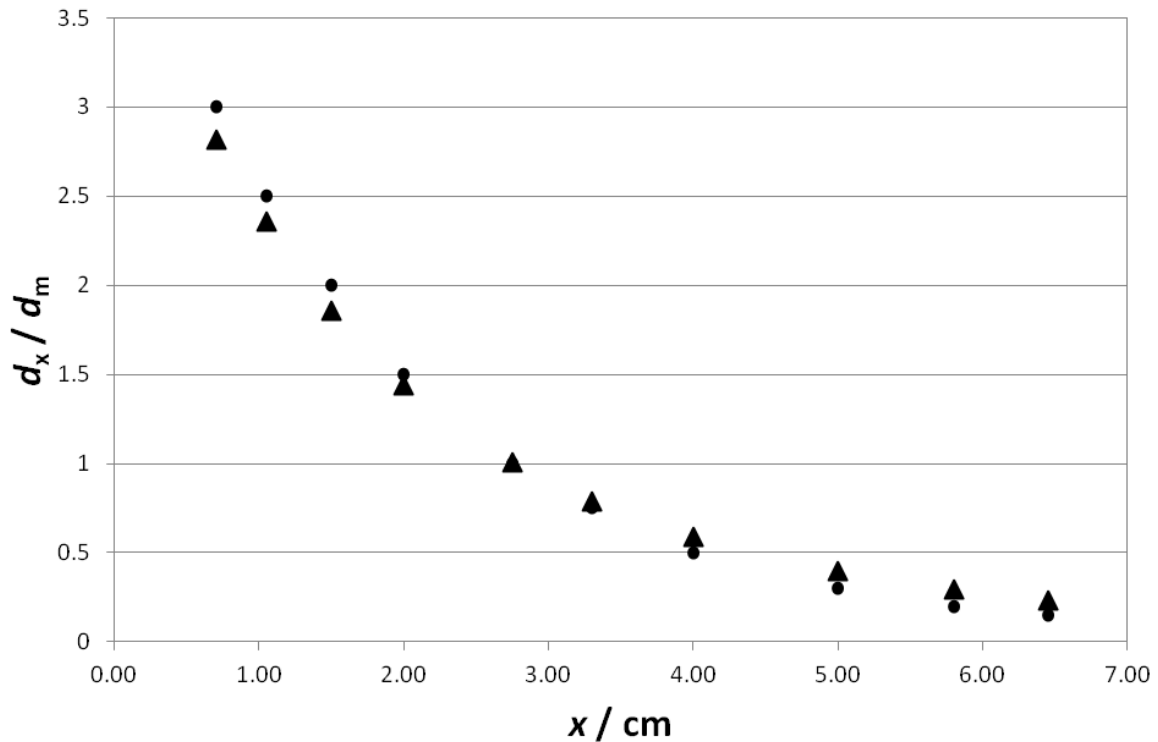


Abbildung 4: Primäre Stromdichteverteilung  $d_x/d_m$  der RCH-Zelle laut Hersteller (Punkte) bei verschiedenen Positionen  $x$  auf dem Kathodenzylinder; Primäre Stromdichteverteilung berechnet aus der Literatur (Dreiecke) [74] für eine Zelle derselben Geometrie.

Die Kathode der verwendeten RCH-Zelle ist ein 12 cm langer Messingzylinder mit einem Durchmesser vom 6 mm. Die Anode besteht aus einem zylindrischen platinieren Titannetz. Als Kathodenmaterial steht auch C45-Stahl zu Verfügung. Dies ist ein unlegierter Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von 0.45 %. Die elektroaktive Oberfläche der Kathode während des Versuchs hat eine Größe von 15 cm<sup>2</sup>. Es gab zwei alternative Vorbehandlungen (bewegte Vorbehandlungsbäder) für die Messingzylinder:

- UniClean 154 (40 g L<sup>-1</sup>) für 3 Minuten bei 50 °C (Atotech Deutschland GmbH)
- 10 vol% Schwefelsäure für 10 Minuten bei 22 °C.

Stahl-Kathodenzylinder wurden im ersten Schritt mit UniClean 154 (50 g L<sup>-1</sup>) bei 65 °C für 10 Minuten entfettet. Im zweiten Schritt wurde im Säuren mit UniClean 675 (120 g L<sup>-1</sup>) bei 70 °C für 3 Minuten unter Gasentwicklung aktiviert. In den Gleichstrom-Zinkabscheidungen kam für Messingsubstrate die Vorbehandlung mit Schwefelsäure zur Anwendung (siehe experimenteller Teil), bei den Versuchen mit der mittleren Stromdichte  $j_m = 16.7 \text{ mA cm}^{-2}$  wurde die Vorbehandlung UniClean 154 verwendet. In den Pulsstromversuchen wurde ausschließlich UniClean 154 verwendet. In den additivfreien Versuchen kamen ausschließlich Messingsubstrate zur Verwendung, in den Versuchen mit Elektrolytadditiven wurde auch Stahl als Substratmaterial verwendet.



Gleichströme wurden über die Steuereinheit des Rota-Hull-Systems an die Rota-Hull Zelle angelegt, Pulsströme wurden extern durch den Galvanostat PGSTAT128 (Metrohm Autolab B. V., Niederlande) angelegt.

Die **Stromausbeute**  $B_c$  wurde gravimetrisch für jeweils eine gesamte RCH-Kathode ermittelt. Die für die Zinkabscheidung verbrauchte Ladung wurde bestimmt, indem die trockene Kathode vor und nach dem Versuch gewogen wurde. Die Trocknung erfolgte über Nacht an der Umgebungsluft. Die Gesamtladung wurde aus der Abscheidezeit (30 Minuten) und der mittleren Stromdichte (16.7 oder 50 mA cm<sup>-2</sup>) berechnet. In manchen Fällen konnte  $B_c$  nicht ermittelt werden, da die mechanische Prüfung direkt nach dem Rota-Hull-Versuch und vor der Auswaage durchgeführt wurde und dabei große Teile der Zinkschicht abfielen. Nicht in allen Fällen wurde eine mechanische Prüfung durchgeführt.

In den **Gleichstromversuchen** betrug die Versuchsdauer (Abscheidungszeit) jeweils 30 Minuten, die Zellstromdichte betrug 16.7 oder 50 mA cm<sup>-2</sup>. Die Drehzahlen werden als Elektrolytfließgeschwindigkeiten (lineare Geschwindigkeiten der Zylinderoberfläche)  $w$  [cm s<sup>-1</sup>] angegeben. Drehzahlen von 95, 191 und 509 Umdrehungen pro Minute entsprechen  $w$  von jeweils 3.0, 6.0 und 16.0 cm s<sup>-1</sup>.

Die **Pulsstrom**-Experimente wurden bei einer Elektrolyttemperatur von 60 °C durchgeführt, bei zwei Zinkkonzentrationen (0.2 M und 0.5 M) und drei Drehzahlen. Die Drehzahlen werden als Elektrolytfließgeschwindigkeiten (lineare Geschwindigkeit der Zylinderoberfläche)  $w$  [cm s<sup>-1</sup>] angegeben. Um die Morphologien der Zinkschichten und die Abscheidungsgeschwindigkeiten mit entsprechenden Gleichstromabscheidungen vergleichen zu können, wurden alle Pulsstromabscheidungen bei einer mittleren Stromdichte  $j_m$  von 16.7 mA cm<sup>-2</sup> für 30 Minuten durchgeführt, dies entspricht einer Ladungsdichte von 30 C cm<sup>-2</sup>. Die galvanostatischen Pulse dauerten 50 ms und 100 ms mit Lastzyklen von 0.05, 0.09 und 0.33. Während der Pulspausen floss kein Strom durch die RCH-Zelle. Die an die RCH-Zelle angelegten Pulsstromdichten  $j_p$  wurden aus der mittleren Stromdichte (16.7 mA cm<sup>-2</sup>) und dem jeweiligen Lastzyklus  $\gamma$  berechnet. Die Multiplikation von  $j_p$  und dem Lastzyklus  $\gamma$  ergibt die mittlere Stromdichte  $j_m$ . Mehrere Pulsstromexperimente in der Rota-Hull-Zelle wurden wiederholt und die Ergebnisse waren reproduzierbar.

## 2.14 Fließzellenteststand

Der Fließzellenteststand bestand aus einem Elektrolytkreislauf für den Betrieb einer Halbzelle. Der Teststand ist in Abbildung 6 gezeigt, in Abbildung 5 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Durch hydrostatischen Druck strömte der Elektrolyt vom Tank in die Pumpe, diese beförderte den Elektrolyten zur elektrochemischen Halbzelle. Vom Ausgang der Halbzelle wurde der Elektrolyt

---

wieder zurück in den Tank geführt. Zwischen Pumpe und Halbzelle befand sich der Durchflussmesser gefolgt von der Referenzelektrode (siehe Abschnitte 2.9 und 2.10). In Tabelle 1 sind die Elemente des Teststandes näher beschrieben. Die Materialien wurden so ausgewählt, dass sie einem Betrieb mit 60 °C heißer Lauge standhielten. Durch eine Edelstahlheizung wurde der Elektrolyt im Tank auf 60 °C temperiert. Der Elektrolyt im Tank wurde durch einen Teflon-ummantelten Magnetrührfisch bewegt. Die Elektrolyttemperaturmessung erfolgte ebenso im Tank, hier befand sich auch ein optischer Füllstandmesser. Datenerfassung (Zellspannung, Elektrolyttemperatur, Durchfluss, Füllstand) und Regelung (Pumpe, Heizung) erfolgten über Module des Herstellers ICP DAS (Kolbinger Electronic, Österreich), welche mittels der Software LabView (National Instruments Gesellschaft m.b.H., Österreich) gesteuert wurden. Der Aufbau des Labview-Programmcodes ist in Abbildung 7 beschrieben. Zur Programmierung wurde die Version 11.0 (2011) verwendet. Die Module zur Datenerfassung und Regelung wurden über die Software DCON Utility (Version 5.2.1 Juli 2011, Kolbinger Electronic, Österreich) konfiguriert. Als Stromgeber für die Halbzellen kamen Potentiostaten/Galvanostaten Modell IMP 83 PC 60V-5A (Jaisle Elektronik GmbH, Deutschland) oder das Modell PGSTAT100 mit 10 A-Booster (Metrohm Autolab B. V., Niederlande) zum Einsatz.

Zum Schutz vor Elektrolytspritzern war der Elektrolytkreislauf von einem Plexiglaskasten umgeben. Zur Vermeidung von Bränden durch Trockenlaufen der Elektrolytheizung wurde der Füllstand im Tank überwacht, eine Notfallabschaltung war vorgesehen. Durch die Füllstandüberwachung im Tank konnten große Elektrolytlecks im System erfasst werden. Der Teststand verfügte über einen Notfallabfluss in der Bodenplatte, der Teststand war in einer gekachelten Bodenwanne aufgebaut.

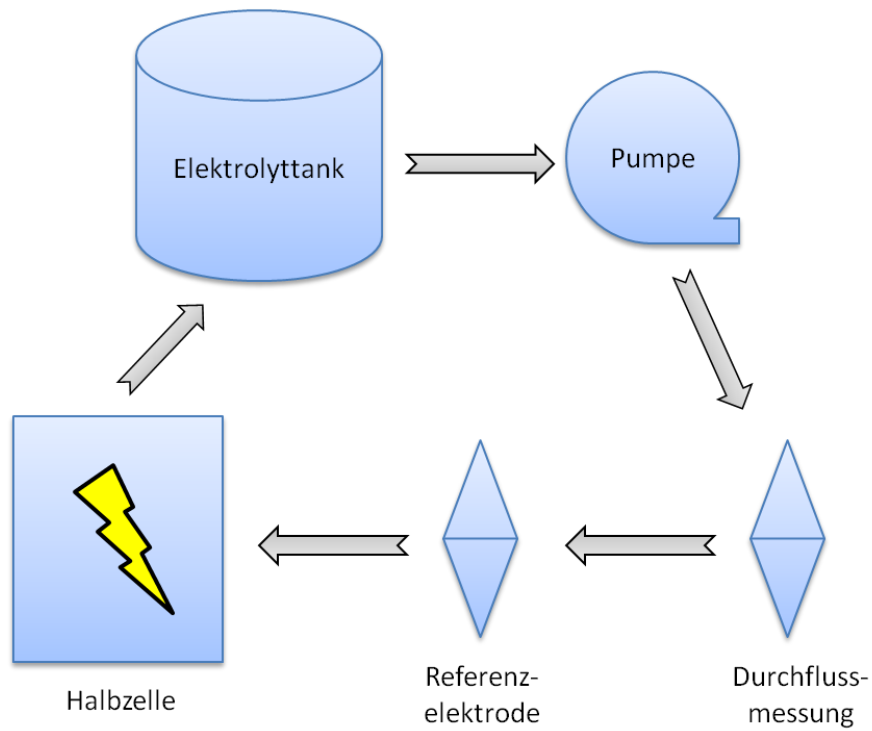


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Elektrolytkreislaufes im Teststand für Fließbatterien.

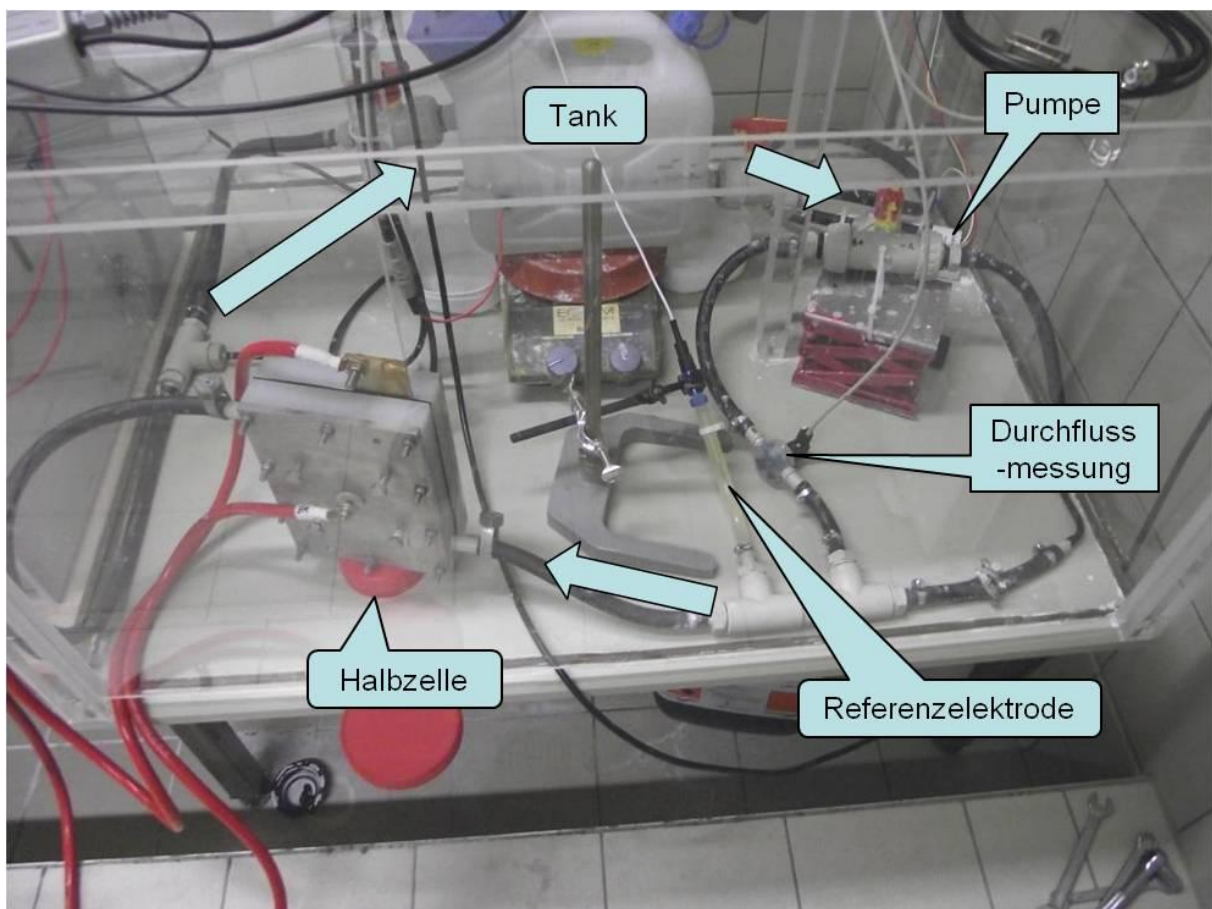


Abbildung 6: Elektrolytkreislauf mit Halbzelle (100 cm<sup>2</sup>) im Teststand für Fließbatterien.

Tabelle 1: Auflistung der Elemente des Fließzellen-Teststandes mit Modell- und Materialangaben.

<b>Element</b>	<b>Material</b>	<b>Modell(e)</b>	<b>Händler/Hersteller</b>
Mess- und Steuermodul	-	ICP DAS I-7015, I-7017F, I-7080, I-7561, I-7022	Kolbinger Electronic, Österreich
Elektrolytschlauch	EPDM	Thomafluid	ZUMA Chemietechnik GmbH & Co KG, Österreich
Kugelhahn Elektrolyt	PP	-	HOSTRA GmbH, Österreich
Nippel, Tülle und Verschraubung Elektrolytschlauch	PP	-	Esska.de GmbH, Deutschland
O-Ring Elektrolyt	EPDM	-	Esska.de GmbH, Deutschland
Tank (Weithalskanister)	PE HD	-	Mercateo AG, Deutschland
Tank Eigenbau	Plexiglas	-	Glas Zemann GmbH, Österreich
Elektrolytheizung mit Regler (Tank)	Edelstahl V4a	-	Eisenhart AG, Schweiz
Temperaturfühler PT 100 (Tank)	PTFE	Länge 100 mm	Bohlender GmbH, Deutschland
Optischer Füllstandsensoren (Tank)	Polysulphone	Honeywell LLE103101	RS Components, Österreich
Magnetkreispumpe Elektrolyt	PP	Sondermann, RM-COOL, Baugruppe 0.5	Hydropipe, Österreich
Durchflussmesser Elektrolyt	PP	97478321, 97478628, 97478316	BIO-TECH e.K., Deutschland
Bodenplatte Teststand	PP	-	Zultner GmbH & Co KG, Österreich
Spritzschutzkasten	Plexiglas	-	Glas Zemann GmbH, Österreich

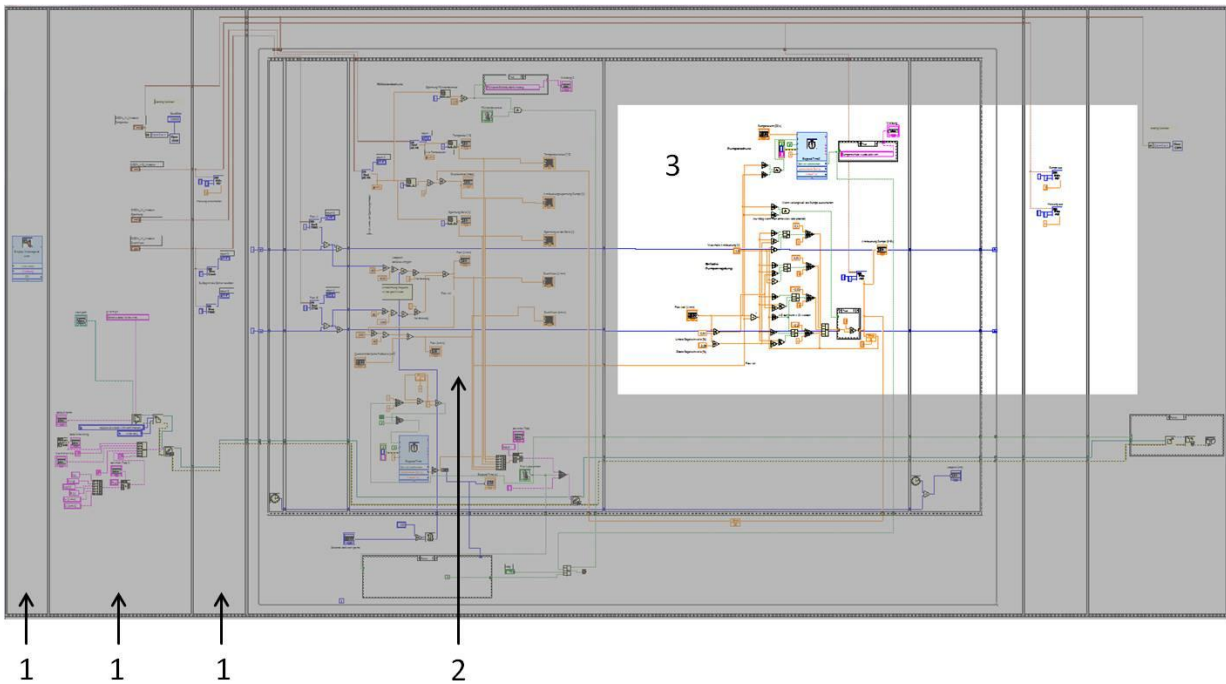


Abbildung 7: Aufbau des LabView-Programmcodes (Blockschaltbild) „cz26.vi“ zum Betrieb des Teststandes. In den Blöcken 1 erfolgte die Initialisierung. Datenbearbeitung, Datenausgabe und Füllstandschutz befanden sich in Block 2, im weiß hervorgehobenen Block 3 fand die Regelung der Elektrolytpumpe statt.

### 2.15 Fließhalbzelle 30 cm<sup>2</sup>

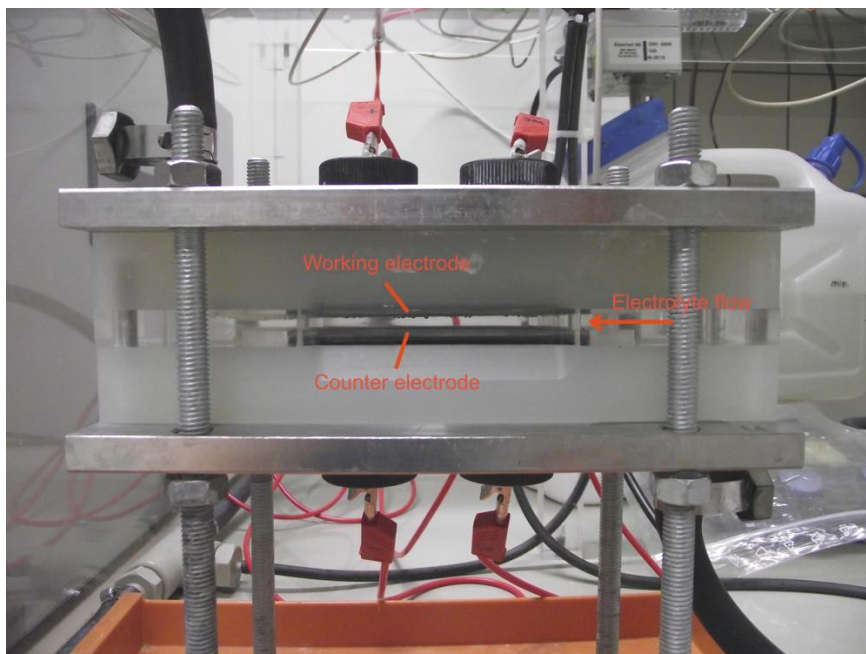


Abbildung 8: Seitenansicht der Fließhalbzelle mit einer Elektrodenfläche von 30 cm<sup>2</sup>.

In Abbildung 8 ist die Fließhalbzelle mit einer Anoden- und Kathodenfläche von je 30 cm<sup>2</sup> gezeigt, die von C-Tech Innovation Ltd (Capenhurst, Großbritannien) gefertigt wurde. Beide Elektrodenflächen haben dieselben Maße. Die Zelle wurde in den Versuchen als 2-Elektroden-System verwendet. Der Raum (Elektrolytkanal) zwischen den beiden rechteckigen planparallelen Elektroden (Anode und

Kathode) hat eine Breite von 3 cm, eine Länge von 10 cm und eine Höhe von 0.5 cm. Die Elektrolytfließgeschwindigkeiten beziehen sich auf den Querschnitt des genannten Zwischenelektrodenraumes ( $1.5 \text{ cm}^2$ ). Beim Einsatz von Turbulenzpromotoren wurde die Querschnittsfläche dementsprechend verringert. Die 10 cm langen Seitenwände des Elektrolytkanals sind aus transparentem Plexiglas gefertigt, was die Beobachtung des Zwischenelektrodenraumes während des Betriebs erlaubt. Zu- und Abfluss des Elektrolyten sind aus Polypropylen und Plexiglas gefertigt, die Abschlussplatten der Zelle aus Edelstahl, O-Ringe zur Abdichtung bestehen aus EPDM. Zink- und Messingelektroden wurden als Kathoden verwendet, die Anode bestand aus Zinkmetall. In den Versuchen war die Kathode horizontal oder vertikal orientiert. Horizontal bedeutet, die Fließzelle war horizontal ausgerichtet und der Elektrolyt bewegte sich in der Zelle horizontal. Dabei lag die Kathode entweder oben (die ebene Oberfläche der Kathode ist nach unten gerichtet) oder die Kathode lag unten (die ebene Oberfläche der Kathode ist nach oben gerichtet). Die Versuche bestanden aus einzelnen elektrochemischen Gleichstrom-Zinkabscheidungen mit der Dauer von einer Stunde, bei Zellstromdichten von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  und Elektrolyttemperaturen von  $60 \text{ °C}$ . Die NaOH-Elektrolyte (7 M) enthielten  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P sowie verschiedene Zinkkonzentrationen. Die Zinkkonzentrationen wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Abschnitt 2.7) gemessen. Als Stromquelle diente der Potentiostat/Galvanostat IMP 83 PC 60V-5A (Jaisle Elektronik GmbH, Deutschland).

### **2.16 Fließhalbzelle $100 \text{ cm}^2$**

In Abbildung 6 ist die Fließhalbzelle mit einer Anoden- und Kathodenfläche (Gegen- und Arbeitselektrode, CE und WE) von je  $100 \text{ cm}^2$  gezeigt. Auch sie wurde von C-Tech Innovation Ltd (Capenhurst, Großbritannien) gefertigt. Beide Elektrodenflächen haben dieselben Maße. Die Zelle wurde in den Versuchen als 2- oder 3-Elektroden-System verwendet. Der Raum (Elektrolytkanal) zwischen den beiden quadratischen planparallelen Elektroden (WE und CE) hat eine Breite und eine Länge von je 10 cm und eine Höhe von 0.72 cm. Die Elektrolytfließgeschwindigkeiten beziehen sich auf den Querschnitt des genannten Zwischenelektrodenraumes ( $7.2 \text{ cm}^2$ ). Beim Einsatz von Turbulenzpromotoren wurde die Querschnittsfläche dementsprechend verringert. Zu- und Abfluss des Elektrolyten sind aus Polypropylen gefertigt, die Abschlussplatten der Zelle aus Edelstahl, sämtliche Dichtungen bestehen aus EPDM-Folie. Die Kontaktierung an der Rückseite von WE und CE erfolgte durch Messingbleche.

Als Arbeitselektroden kamen Kohlenstoffplatten vom Typ BMC 948 (Entegris Inc., USA) oder Stahlbleche (Nirosta, EN-Norm 1.4301, Zultner GmbH & Co KG, Österreich) zur Verwendung, als Gegenelektrode wurde Zinkblech (MetalOffCuts.co.uk, Großbritannien) verwendet. Die Stahlbleche

---

wurden gleich vorbehandelt wie die Stahl-Kathodenzyylinder in Abschnitt 2.13. Die Kohlenstoffplatten wurden in einem Bad mit 10 vol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gereinigt bzw. vorbehandelt. Mithilfe der Hg/HgO-Referenzelektrode (gefüllt mit 8 M KOH, siehe Abschnitte 2.9 und 2.10) schaltete die Stromquelle bei starker Sauerstoffentwicklung während der Zinkauflösung automatisch in den nächsten Zyklus weiter. Als Stromquelle diente ein Potentiostat/Galvanostat PGSTAT100 mit 10 A-Booster (Metrohm Autolab B. V., Niederlande).

### 2.17 Standardabweichung

Die Standardabweichung  $s$  einer Stichprobe wurde nach Gleichung (15) berechnet [15].  $x_i$  steht für einen Einzelwert,  $x'$  für den Mittelwert der Einzelwerte und  $m$  für die Anzahl der Einzelwerte.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x')^2}{m - 1}} \quad (15)$$





---

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Eigenschaften der Elektrolyte

Um eine große Bandbreite an praktischen Anwendungen zu erreichen, bzw. um möglichst viele potentielle Kunden anzusprechen, wird in einer Batterie eine hohe Energiedichte angestrebt. Zur Maximierung der Energiedichte in der Zink/Luft-Redoxfließbatterie ist eine möglichst hohe Zinkkonzentration im Elektrolyten gefordert. Bei hohen Zinkkonzentrationen führt die Zunahme des Zinkgehaltes zu einer Abnahme der Elektrolytleitfähigkeit. Dies verursacht im Batteriebetrieb zusätzliche Ohm'sche Verluste und vermindert somit die Systemeffizienz. Weiters führt bei hohen Zinkkonzentrationen die Zunahme des Zinkgehaltes zu einer Zunahme der Elektrolytviskosität. Dies erfordert einen zusätzlichen Energieaufwand für die Elektrolytbewegung, was wiederum die Systemeffizienz vermindert. In der Zink/Luft-Redoxfließbatterie muss daher ein Kompromiss zwischen Energiedichte und Systemeffizienz gefunden werden. Je nach Art der Anwendung haben letztere beiden Faktoren eine unterschiedliche Priorität.

##### 3.1.1 Berechnung des Laugen-Massengehaltes

In der Literatur ist oft entweder nur die molare Laugenkonzentration oder der Massengehalt angegeben. Die Berechnung des Massengehaltes  $g$  [%] aus der molaren Konzentration  $c$  [mol L<sup>-1</sup>] ist in Gleichung (16) zu sehen [75].

$$g = \frac{c \cdot M \cdot 100\%}{\rho} \quad (16)$$

In Gleichung (16) wird die Dichte  $\rho$  in g L<sup>-1</sup> eingesetzt, sowie die Molmasse  $M$  in g mol<sup>-1</sup>. Damit entspricht eine 8 M KOH-Lösung bei 25 °C einer Lösung mit einem KOH-Massenanteil von 33.9 %. Die Dichte wurde der Literatur entnommen ([76], Seite 1176).

Eine KOH-ZnO-Lösung wird in der Literatur üblicherweise mit jener KOH- oder OH-Ionenkonzentration angegeben, welche vor der ZnO-Zugabe vorlag [77]. Nach dem Lösen von ZnO ist die OH-Ionenkonzentration der Lösung nicht mehr dieselbe wie vor der Zugabe von ZnO (siehe Abschnitt 2.3).

---

### 3.1.2 LiOH

In Experimenten bei einer Temperatur von 70 °C wurde die Löslichkeit von LiOH-Monohydrat in Wasser zwischen 1.8 M und 2.0 M gefunden. Bei einer Temperatur von 85 °C war es nicht möglich 0.14 M ZnO in 1.8 M LiOH zu lösen.

Im Vergleich zu NaOH und KOH ist die Löslichkeit von ZnO in LiOH-Lösungen viel geringer. Bei niedrigen Zinkkonzentrationen ist die elektrochemische Zinkabscheidung bedeutend schwieriger als bei hohen Zinkkonzentrationen (siehe Abschnitt 3.3.1). Außerdem führen niedrige Zinkkonzentrationen zu einer geringen Energiedichte in einer Fließbatterie. Somit sind LiOH-Elektrolyte nicht geeignet für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie.

### 3.1.3 NaOH

In Experimenten wurde die Löslichkeit von ZnO bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen für 22 °C bestimmt (Abbildung 9, die exakten Werte sind in Tabelle 2 mit Stern-Markierung zu finden). Ähnliche Werte fanden auch Bandlish und Martin [78].

Aufgrund der mit der Temperatur zunehmenden Aktivität von geeigneten edelmetallfreien Elektrokatalysatoren in Luftertroden ist eine Betriebstemperatur von 60 °C günstig für eine Zink/Luft-Fließbatterie mit einem niedrigen Marktpreis [20]. Bei einer temporären Abschaltung der Batterie könnte der Elektrolyt abkühlen. Bei Abkühlung sinkt die Löslichkeit von ZnO, gelöstes Zink könnte dadurch vermehrt als ZnO ausfallen. Dies kann zum Verschluss von Elektrolytkanälen führen (siehe Abschnitt 2.2). Um in Fließbatterien größere Probleme mit ausgefallenem ZnO zu vermeiden werden vorzugsweise Elektrolytlösungen verwendet welche auch bei Raumtemperatur stabil sind.

---

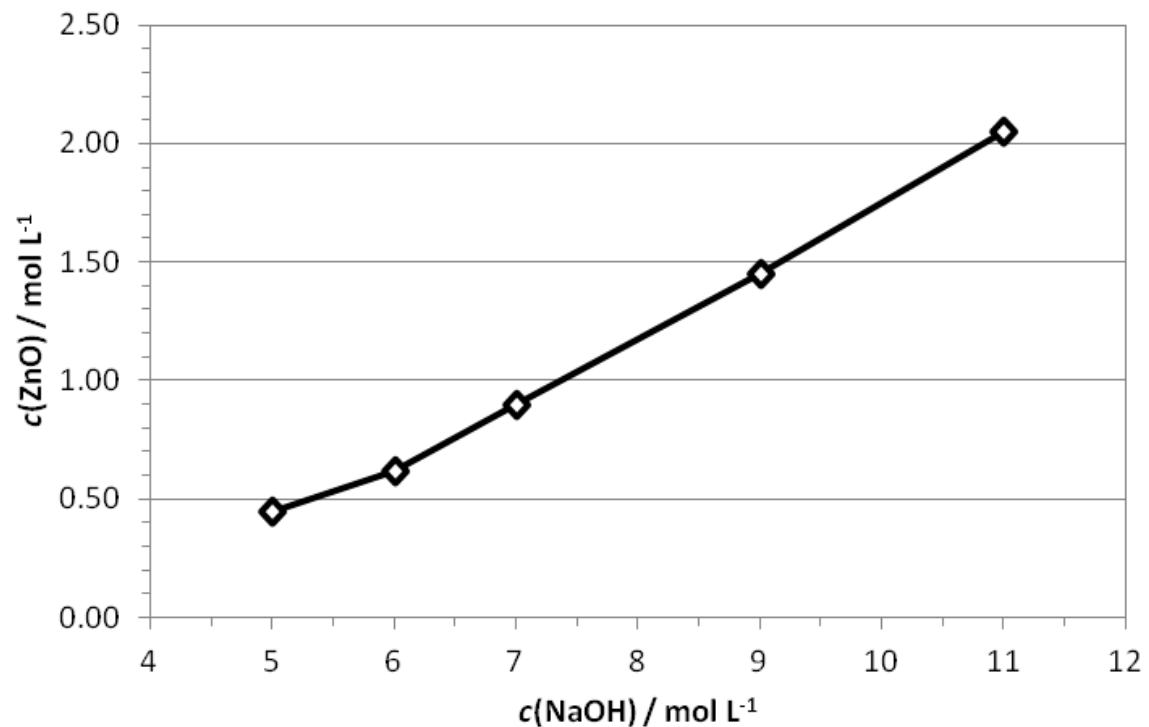


Abbildung 9: Löslichkeit von ZnO in wässriger NaOH bei 22 °C, die Werte sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Viskositäten und Dichten von wässrigen NaOH-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen sind im CRC-Handbook ([76], Seite 1176) und im DOW-Solution-Handbook [79] zu finden. Messwerte der elektrischen Leitfähigkeit und Viskosität von ZnO-NaOH-Lösungen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte aus der Löslichkeitskurve (Abbildung 9) und von anderen Elektrolyten (Elektrolyte vom höchsten Ladungszustand der Batterie mit niedriger Zinkkonzentration) sind in Abbildung 10 für verschiedene Temperaturen dargestellt. Im Abschnitt 3.5 sind noch weitere Kenndaten (absoluter Brechungsindex, elektrische Leitfähigkeit, Zink-Ruhepotential) von zinkhaltigen NaOH-Elektrolyten zu finden.

Tabelle 2: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und dynamische Viskosität  $\eta$  von ZnO-NaOH-Elektrolyten bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen  $c(\text{NaOH})$  und Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$ . Die tiefgestellten Zahlen sind die Messtemperaturen in °C. \* ... ZnO-gesättigte Lösung (Löslichkeitskurve), LP ... Lugalvan P;

Additiv	$c(\text{NaOH})$ mol L <sup>-1</sup>	$c(\text{Zn})$ mol L <sup>-1</sup>	$\sigma_{25}$ mS cm <sup>-1</sup>	$\sigma_{60}$ mS cm <sup>-1</sup>	$\eta_{60}$ mPa s
-	5	0.45*	327	627	
-	6	0.62*	368	748	1.28
1.5 g L <sup>-1</sup> LP	7	0.21	335	735	
2 g L <sup>-1</sup> LP	7	0.22	295	660	
2.4 g L <sup>-1</sup> LP	7	0.8	273	617	
-	7	0.90*	264	581	1.73

	9	0.33	269	672	
-	9	1.45*	192	498	2.86
-	11	2.05*	124	395	4.78

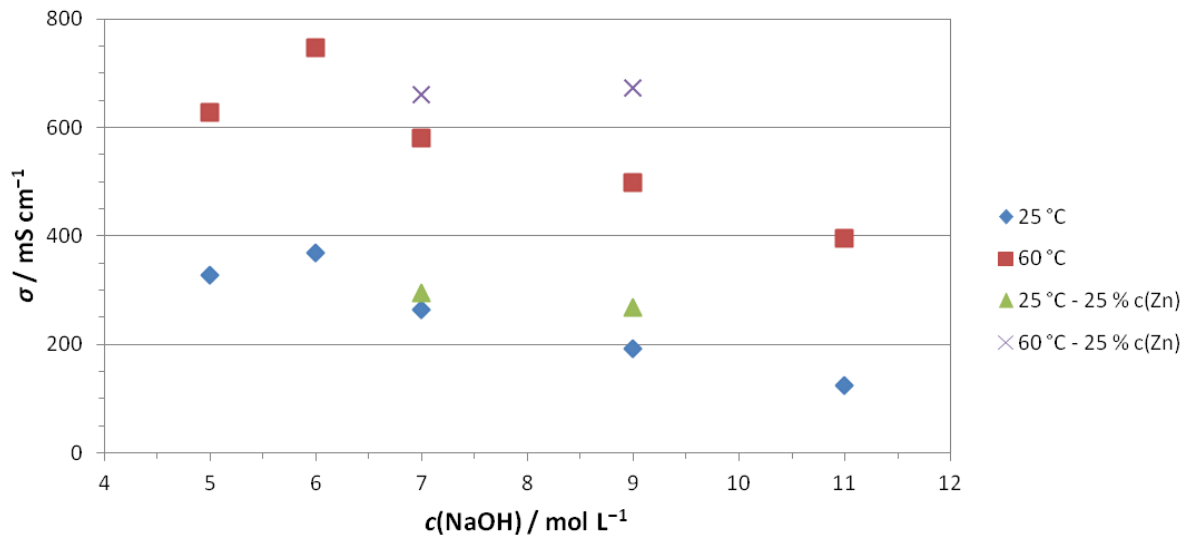


Abbildung 10: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 25 °C und 60 °C von ZnO-NaOH-Lösungen aus der Löslichkeitskurve (Abbildung 9, rote und blaue Punkte) sowie Elektrolyte mit einer reduzierten Zinkkonzentration (25 Gew.% der Löslichkeitskurve, grüne Punkte und Kreuze).

Die höchste elektrische Leitfähigkeit von gesättigten ZnO-NaOH-Lösungen (blaue und rote Punkte in Abbildung 10) wurde bei 6 M NaOH gefunden, bei niedrigeren und höheren NaOH-Konzentrationen nimmt die Leitfähigkeit ab. Bei NaOH-Konzentrationen > 6 M ist die Ionenkonzentration derart hoch, dass dadurch die Viskosität der Lösung bedeutend zunimmt (Abbildung 11). Mit zunehmender Viskosität nehmen die Ionenmobilität ab, und damit auch die elektrische Leitfähigkeit. Bei hohen Ionenkonzentrationen kommt es auch zur Bildung von elektrisch neutralen Ionenpaaren, neutrale Ionen liefern keinen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit [80].

Gegenüber LiOH und KOH wurden in NaOH-Elektrolyten durch Lösen von Zinkoxid die höchsten Zinkkonzentrationen erreicht, in 7 M NaOH können 0.9 M ZnO gelöst werden. Somit können mit NaOH-Elektrolyten in der Zink/Luft-Redoxfließbatterie die höchsten Energiedichten erzielt werden.

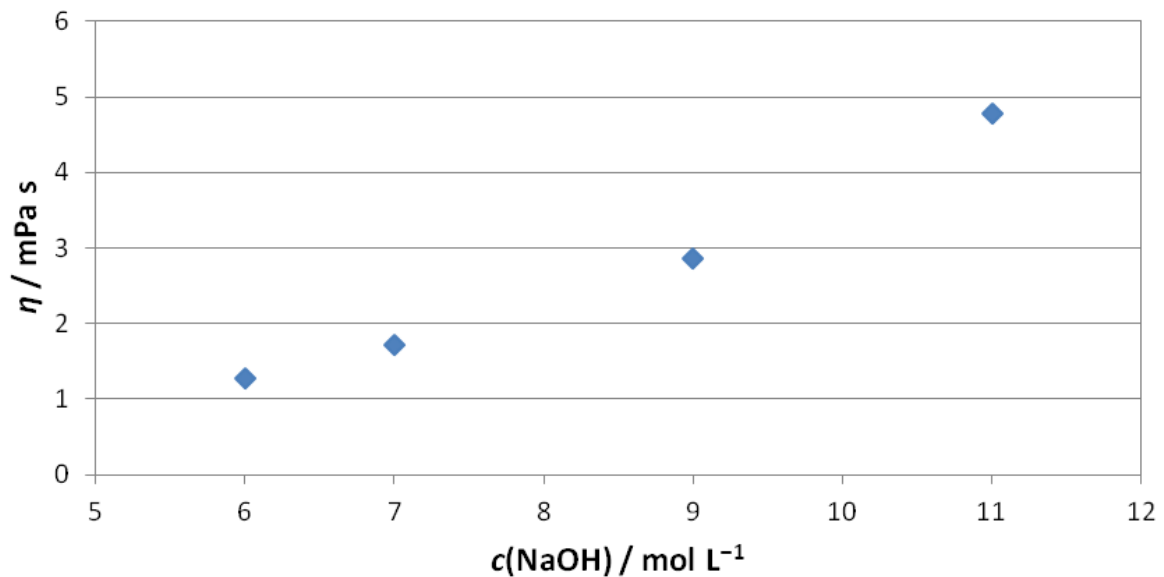


Abbildung 11: Dynamische Viskosität bei 60 °C von ZnO-NaOH-Lösungen aus der Löslichkeitskurve (Abbildung 9).

### 3.1.4 KOH

Das Maximum der ZnO-Löslichkeit in KOH-Elektrolyten findet man bei einer KOH-Konzentration von 8.7 M (36 % KOH) [14]. Die Löslichkeit von ZnO in wässriger KOH (8 M) bei 25 °C liegt bei 0.75 M [78,81]. Durch elektrochemisches Auflösen von Zink können höhere Zinkkonzentrationen erreicht werden als durch das Lösen von ZnO [14,81,82]. Zusätze von Kaliumsilikat können die Stabilität von konzentrierten Zinkat-Lösungen erhöhen [81].

Gemessene Elektrolyteigenschaften (Elektrische Leitfähigkeit, Dichte, Temperatur) sowie Literaturwerte sind in Tabelle 3 aufgelistet. Im Abschnitt 3.5 sind noch weitere Kenndaten (Elektrische Leitfähigkeit, Zink-Ruhepotential) von zinkhaltigen KOH-Elektrolyten zu finden. Gilliam *et al.* zeigten für wässrige KOH-Lösungen die Abhängigkeit der Dichte und elektrischen Leitfähigkeit von Temperatur und KOH-Konzentration [75], eine vergleichbare Arbeit haben See und White angefertigt [83]. Siu und Evans [77] haben zwischen Raumtemperatur und 60 °C Viskosität und Dichte von ZnO-KOH-Lösungen gemessen. Aus den Ergebnissen wurden Funktionen zur Berechnung mittels Tabellenwerten vorgeschlagen. Mit letzteren Funktionen berechnete Werte sind auch in Tabelle 3 gezeigt ([77]: Table 1 „no CRC data“,  $w_{\text{KOH}} = 33.9 \%$ , 60 °C).

Tabelle 3: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$ , Dichte  $\rho$  und dynamische Viskosität  $\eta$  von 8 M KOH-Elektrolyten bei verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  und Temperaturen  $T$ , von Messungen der vorliegenden Arbeit (\*) und aus der Literatur. Abkürzungen von Additiven sind aus Tabelle 10 zu entnehmen;

Additiv	$c(\text{Zn})$ $\text{mol L}^{-1}$	$\sigma$ $\text{mS cm}^{-1}$	$\rho$ $\text{g cm}^{-3}$	$\eta$ $\text{mPa s}$	$T$ $^{\circ}\text{C}$	Referenz
-	-	-	1.326	2.554	25	[76,84]
-	-	597.6	1.334	-	25	[75]
-	-	1082.2	1.319	-	60	[75]
-	0.1	592	1.30	2.23	25	*
-	0.1	-	1.28	1.35	50	*
0.25 mM $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.1	612			25	*
2.5 mM $\text{Bi}_2\text{O}_3$ /10 mM NaG	0.1	605			25	*
1 Gew.% ED	0.1	578			25	*
-	0.2	599	1.30	2.23	25	*
-	0.2	1043	1.283	1.123	60	*
-	0.2	-	1.315	-	60	[77]
-	0.5	543	1.32	2.40	25	*
-	0.5	952	1.306	1.257	60	*
-	0.5	-	1.334	-	60	[77]
0.02 $\text{g L}^{-1}$ TBAB	0.5	501			25	*
0.003 $\text{g L}^{-1}$ TBAB	0.5	512			25	*
0.25 mM $\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.5	532			25	*

Bei Erhöhung der Zinkkonzentration von 0.2 M auf 0.5 M nimmt die Viskosität der Lösung zu, dabei nimmt die elektrische Leitfähigkeit ab (Abbildung 12). Ursächlich für die Abnahme der Leitfähigkeit ist die Abnahme der Ionenmobilität durch die zunehmende Ionenkonzentration, analog den NaOH-Elektrolyten im vorherigen Abschnitt. Ionenpaarbildung kann auch zu diesem Verhalten beitragen [80].

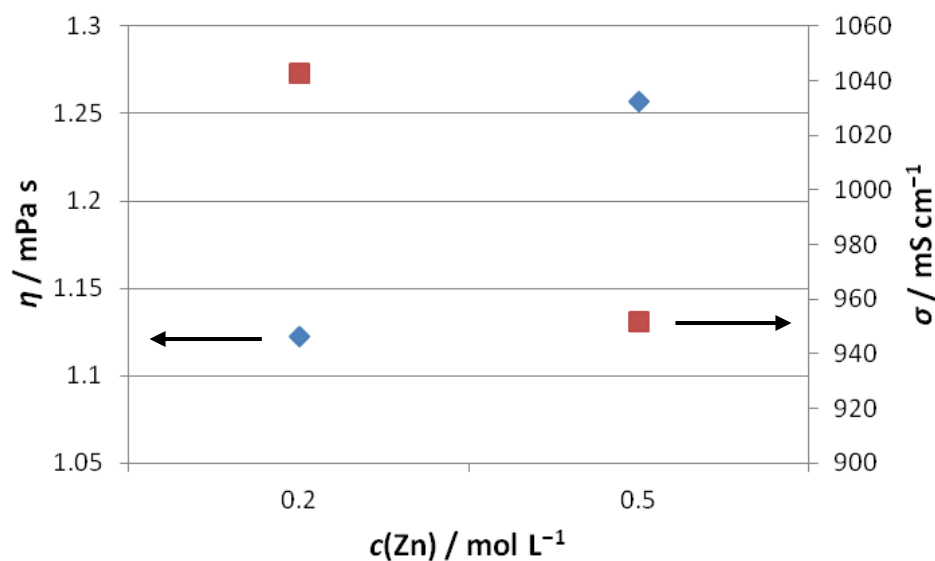


Abbildung 12: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  (rote Punkte) und dynamische Viskosität  $\eta$  (blaue Punkte) von 8 M KOH-Elektrolyten bei 60 °C und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$ .

Verglichen mit LiOH und KOH wurden in NaOH-Elektrolyten durch das Lösen von ZnO die höchsten Zinkkonzentrationen erreicht. In LiOH-Elektrolyten wurde generell eine Löslichkeit von ZnO unter 0.14 M gefunden. In 7 M NaOH können 0.9 M ZnO gelöst werden, in 7 M KOH hingegen weniger als 0.75 M ZnO. Somit können mit NaOH-Elektrolyten in der Zink/Luft-Redoxfließbatterie die höchsten Energiedichten erzielt werden. NaOH-Elektrolyte sind daher gegenüber LiOH- und KOH-Elektrolyte zu bevorzugen. Jedoch wurde  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , ein potentiell Katalysatormaterial für die Lufterlektrode [20], in experimentellen Untersuchungen von NaOH-Elektrolyten stärker korrodiert als von KOH-Elektrolyten [85]. Deshalb wurden in den folgenden Kapiteln neben NaOH-Elektrolyte auch KOH-Elektrolyte weiter untersucht.

---

### 3.2 Der Diffusionskoeffizient von Zinkat in KOH

Die überwiegende Zink-Spezies in alkalischen Lösungen ist das Zinkat-Ion  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  [38,39]. Der Diffusionskoeffizient  $D$  von Zinkat wurde benötigt um die Grenzströme der RCH-Pulsstromversuche in Abschnitt 3.3.2 zu berechnen.  $D$  wurde bestimmt aus Grenzströmen der Reduktion von Zinkat nach Gleichung (4) an der rotierenden Scheibenelektrode bei 60 °C und zwei Zinkkonzentrationen (0.2 M und 0.5 M) in KOH-Elektrolyten (8 M). Die Grenzströme  $j_{\text{lim}}$  wurden nach einer Anleitung von Moshtev und Zlatilova [50] bei einem Potential  $E = -125$  mV gegenüber dem Ruhepotential bestimmt (Abbildung 13). Bei Zinkkonzentrationen von 0.2 M und 0.5 M in 8 M KOH lagen die Ruhepotentiale jeweils bei  $-1.371$  V und  $-1.358$  V vs. Hg/HgO (8 M KOH). Diese Ruhepotentiale sind keine Gleichgewichtspotentiale [44], sondern Korrosions-Mischpotentiale. Gregory *et al.* haben in ähnlichen Elektrolyten bei Temperaturen von 60 °C Zinkkorrosion gefunden [86]. Daher ist auch in den vorliegenden Versuchselektrolyten von Korrosions-Mischpotentialen an der Zinkelektrode auszugehen. Eine Abschätzung der Gleichgewichtspotentiale mittels Nernst-Gleichung ist in Abbildung 42 gezeigt, in dieser Abbildung sind zum Vergleich auch die hier gemessenen Ruhepotentiale gezeigt.

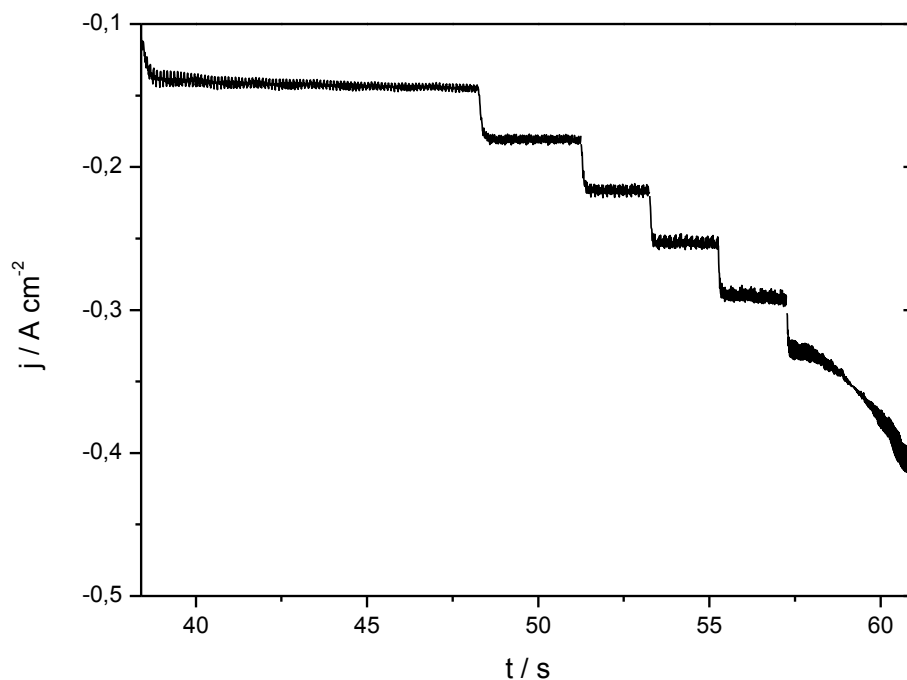


Abbildung 13: Chronoamperometrische Messung der Grenzstromdichten  $j_{\text{lim}}$  für die Zinkabscheidung an der rotierenden Zink-Scheibenelektrode bei Drehzahlen von 610 / 960 / 1380 / 1880 / 2450 / 3000 rpm, bei einem Potential von  $-125$  mV gegenüber dem Ruhepotential, einer Zinkkonzentration von 0.2 M in 8 M KOH und einer Temperatur von 60 °C.

Das Ausmaß der Nebenreaktion ( $\text{H}_2$ -Entwicklung) wurde voltammetrisch untersucht. Die  $\text{H}_2$ -Entwicklung wird erst bei sehr niedrigen Potentialen  $E \leq -1.8$  V vs. Hg/HgO (8 M KOH) bemerkbar



(Abbildung 14). Das niedrigste Potential während der Grenzstrommessungen war  $E = -1.496 \text{ V}$  vs. Hg/HgO (8 M KOH). Daher kann bei der Messung des Grenzstromes die  $\text{H}_2$ -Entwicklung vernachlässigt werden.

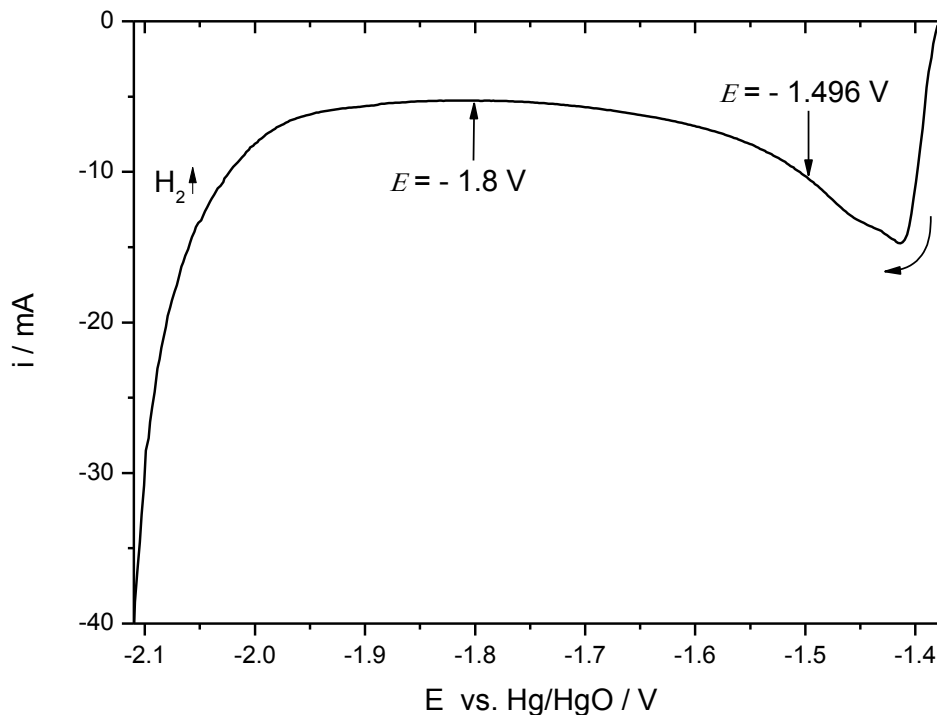


Abbildung 14: Cyclisches Voltammogramm von 0.2 M ZnO in 8 M KOH an einer Arbeitselektrode aus Zink bei einem Spannungsvorschub von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  und  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Der Diffusionskoeffizient  $D$  [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ] wurde mithilfe einer umgeformten Levich-Gleichung (17) (S. 162 in [87]) aus den gemessenen Grenzstromdichten  $j_{\text{lim}}$  berechnet.

$$D = \left( \frac{x \cdot \nu^{1/6}}{0.62 \cdot n \cdot F \cdot c} \right)^{2/3} \quad (17)$$

Aus der linearen Regression von  $j_{\text{lim}}$  [ $\text{mA cm}^{-2}$ ] und der Winkelgeschwindigkeit der rotierenden Elektrode  $\omega^{1/2}$  [ $\text{s}^{-1/2}$ ] wurde die Steigung  $x$  [ $\text{A cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$ ] bestimmt. Für die Zinkkonzentrationen  $c$  von 0.2 M und 0.5 M waren die kinematischen Viskositäten  $\nu$  jeweils  $8.753 \times 10^{-3}$  und  $9.625 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$  betrug 2. Die Werte für  $D$  ergaben sich zu  $6.09 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 2.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $c = 0.2 \text{ M}$ ) und  $6.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \pm 1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $c = 0.5 \text{ M}$ ), die Werte von  $D$  sind Mittelwerte aus jeweils fünf Messserien.

Abbildung 15 zeigt die Auftragung von  $j_{\text{lim}}^{-1}$  gegen  $\omega^{-1/2}$  (Koutecky-Levich-Darstellung [88]). Der sehr kleine Achsenabschnitt der linearen Regression ( $4 \times 10^{-5} \text{ mA}^{-1} \text{ cm}^2$ ) in Abbildung 15 zeigt das Vorliegen einer rein diffusionslimitierten Reaktion. Alle linearen Regressionen hatten ein Bestimmtheitsmaß  $R^2$  (Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten) von mindestens 0.9992.

Die Koutecky-Levich-Darstellung bei einer Zinkkonzentration von 0.5 M ist am Ende dieses Abschnittes zu finden.

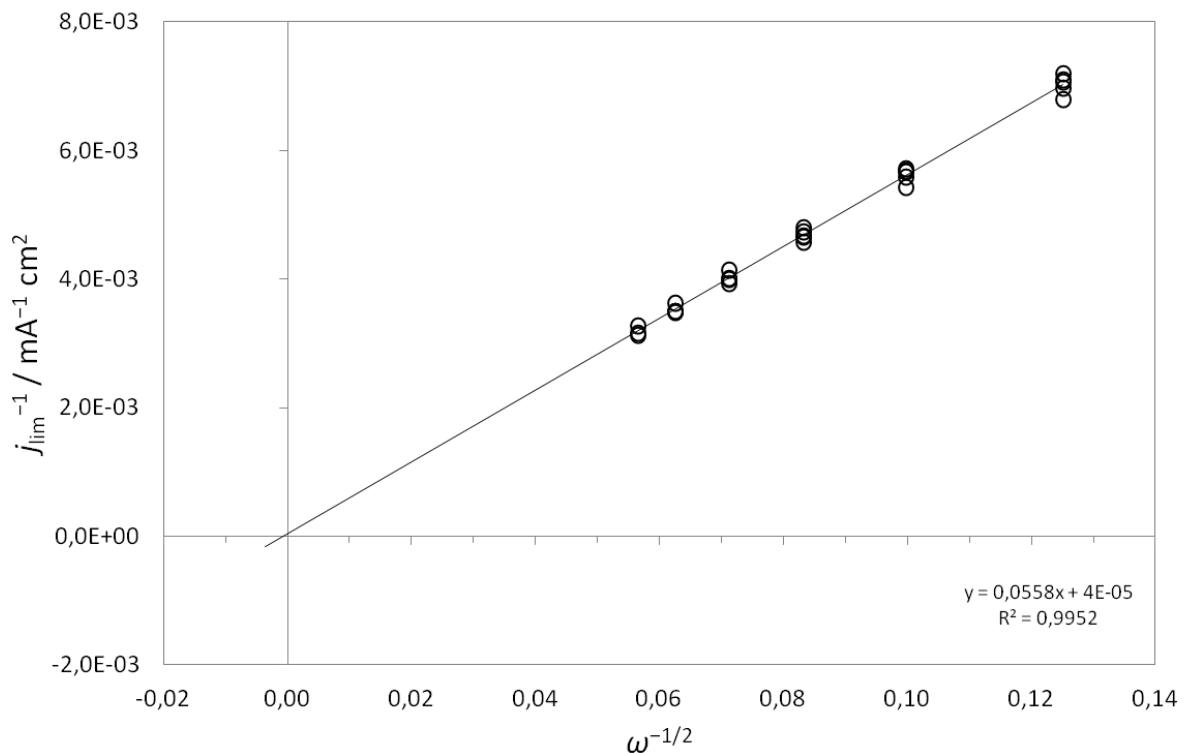


Abbildung 15: Koutecky-Levich Darstellung der Zinkabscheidung in Versuchen mit rotierender Zink-Scheibenelektrode und einer linearen Regression aus 26 Grenzströmen. Der Versuchselektrolyt hatte eine Temperatur von 60 °C und beinhaltete 0.2 M ZnO mit 8 M KOH.

In der Literatur wurden keine Vergleichswerte für  $D$  unter denselben Versuchsbedingungen gefunden. In vergleichbaren Elektrolyten wurde  $D$  bei  $T = 25$  °C und 30 °C bestimmt (siehe Tabelle 4). Pessine *et al.* haben  $D$  bei Temperaturen von 25 °C bis 40 °C in NaOH-Elektrolyten ermittelt [40].

Tabelle 4: Diffusionskoeffizienten  $D$  von Zinkat der vorliegenden Arbeit im Vergleich mit anderen Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen  $T$  und Methoden.

Referenz	$D / 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$T / \text{ °C}$	Elektrolyt(e)	Methode
Moshtev <i>et al.</i> [50]	3.50, 3.65	25	0.13 M ZnO in 8.3 M KOH, 0.34 M ZnO in 8.7 M KOH	Rotierende Scheibenelektrode
Inoue <i>et al.</i> [89]	4.30	30	0.7 M ZnO, 7.3 M KOH	Stationäre Elektrode
Diese Arbeit	6.09, 6.38	60	0.2 und 0.5 M ZnO, 8 M KOH	Rotierende Scheibenelektrode
Pessine <i>et al.</i> [40]	3.10, 5.50	25, 40	0.01 M ZnSO <sub>4</sub> , 4 M NaOH	Rotierende Scheibenelektrode

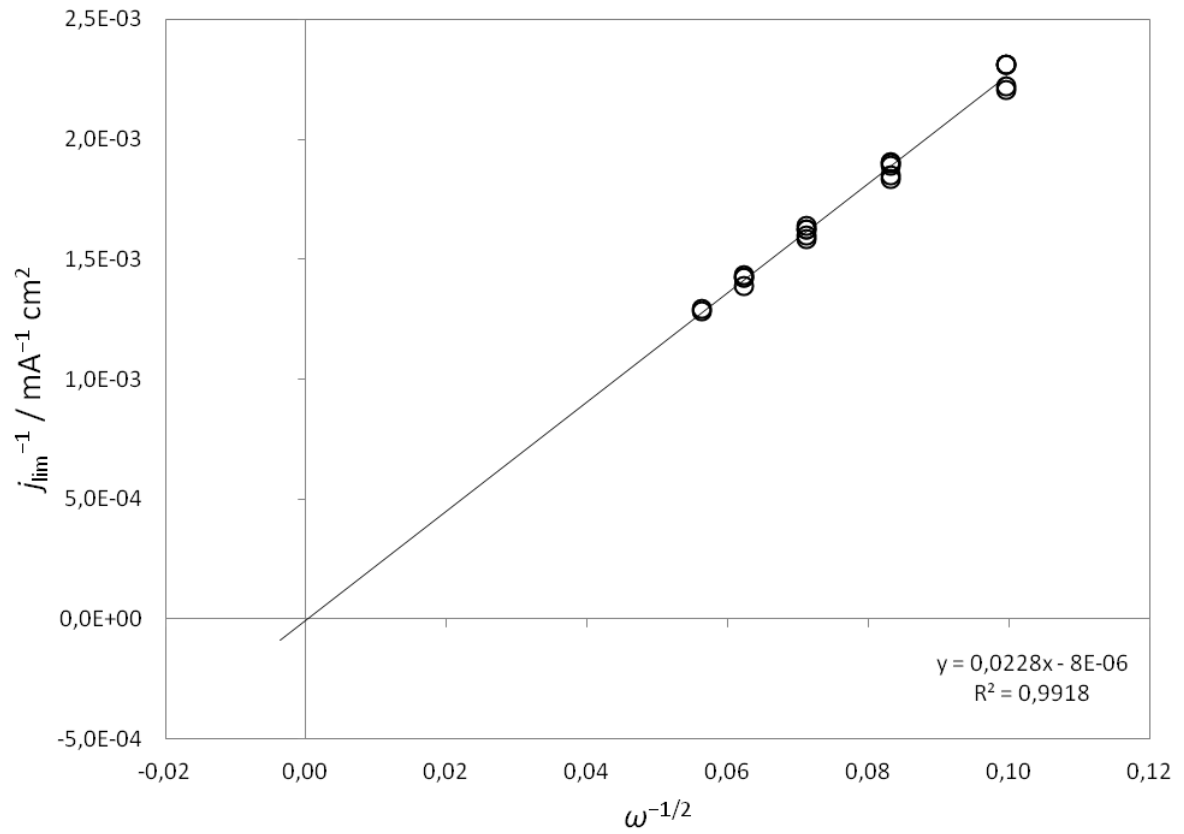


Abbildung 16: Koutecky-Levich Darstellung der Zinkabscheidung in Versuchen mit rotierender Zink-Scheibenelektrode und einer linearen Regression aus 21 Grenzströmen. Der Versuchselektrolyt hatte eine Temperatur von 60 °C und beinhaltete 0.5 M ZnO mit 8 M KOH.

### 3.3 Hullzelle mit rotierender Zylinderelektrode

In Rota-Hull-Abscheidungsversuchen wurde untersucht, welche Zinkmorphologien bei welchen Stromdichten und Versuchsbedingungen (Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten an der Elektrodenoberfläche  $w$ , chemische Zusammensetzung des Elektrolyten, Elektrolyttemperatur  $T$ ) auftreten.

#### 3.3.1 Gleichstrom

##### Additivfreie Elektrolyte

Eine detaillierte Auflistung der Rota-Hull-Experimente mit Ergebnissen ist im Anhang in Tabelle 9 zu sehen, ein Teil der hier gezeigten Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht [59].

Die Zinkschichten auf den RCH-Kathoden zeigen die Zinkmorphologien bei praktischen Stromdichten um die mittlere Stromdichte  $j_m$ . Wenn nicht anders angegeben, betrug  $j_m = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ , mit wenigen Ausnahmen war  $j_m = 16.7 \text{ mA cm}^{-2}$ . Aus  $j_m$  ergibt sich die Verteilung der primären Stromdichte  $j_{\text{prim}}$ . Für  $j_m = 50 \text{ mA cm}^{-2}$  erstreckt sich  $j_{\text{prim}}$  auf der zylindrischen RCH-Kathode von  $5.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (Faktor 0.11) bis  $150 \text{ mA cm}^{-2}$  (Faktor 3). Es wurden NaOH-, KOH-Elektrolyte oder Mischungen davon untersucht. In den vorliegenden Gleichstrom-Abscheidungsversuchen wurden filamentöse, kompakte und dendritische Zinkmorphologien gefunden [46]. In Abbildung 20 ist eine Gleichstrom-Zinkabscheidung auf einer RCH-Kathode aus einem additivfreien Elektrolyten zu sehen, REM-Aufnahmen der verschiedenen Morphologien sind in Abbildung 20 und Abbildung 21 gezeigt. Die filamentöse Zinkmorphologie erscheint dem freien Auge als unebene schwarze Zinkschicht [45], Zinkdendrite sind als nadelförmige Zinkgewächse zu erkennen. Die graufarbige kompakte Zinkmorphologie besitzt eine hohe mechanische Stabilität. Die mechanische Stabilität der verschiedenen Zinkmorphologien sowie dessen Bestimmung (Prüfung) ist in Abschnitt 3.3.2 ausführlich behandelt. Die Bestimmung wurde anstatt mit einem Finger oft auch mit dem Wasserstrahl einer Spritzwasserflasche durchgeführt.

Dendritische Zinkschichten sind wegen der Kurzschlußgefahr in Batterien nicht erwünscht. Durch die geringe mechanische Stabilität von filamentösem Zink (und auch von dendritischem Zink, siehe Abschnitt 3.3.2) kann eine Schicht mit dieser Morphologie von der Elektrode durch den fließenden Elektrolyten abgetragen werden. Dies führt zu Kapazitätsverlusten der Batterie, daher ist auch die filamentöse Zinkmorphologie für die Fließbatterie nicht geeignet. Die kompakte Morphologie hingegen ist für die Fließbatterie geeignet. In bewegten Elektrolyten bei Temperaturen um  $60 \text{ °C}$  und Stromdichten um  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  sind laut Wang *et al.* (Abbildung 9 in [45]) kompakte Zinkschichten möglich.

Die Versuche mit der Zinkkonzentration  $c(\text{Zn}) = 0.1 \text{ M}$  ergaben bei Elektrolyttemperaturen von 24, 30, 50 °C und Drehzahlen  $w$  von 3 bis 16  $\text{cm s}^{-1}$  bei allen primären Stromdichten (5.5 bis 150  $\text{mA cm}^{-2}$ ) dendritische Zinkschichten. Ebenso ergaben die Versuche mit  $c(\text{Zn}) = 0.2 \text{ M}$  bei Elektrolyttemperaturen von 24, 30 °C und Drehzahlen  $w$  von 3 bis 16  $\text{cm s}^{-1}$  bei allen primären Stromdichten (5.5 bis 150  $\text{mA cm}^{-2}$ ) dendritische Zinkschichten. Bei höheren Zinkkonzentrationen als 0.2 M wurden bei Temperaturen unter 50 °C auch filamentöse und kompakte Zinkmorphologien gefunden.

Bei einer Zinkkonzentration von 0.5 M und Temperaturen von 50 °C bis 70 °C wurde bei allen Drehzahlen eine Stromausbeute von 100 % erzielt (siehe Abbildung 17 und Tabelle 9). Ansonsten ist eine Zunahme der Stromausbeute  $B_c$  erkennbar bei:

- a) zunehmender Elektrolyttemperatur (alle anderen Versuchsparameter konstant)
- b) zunehmender Elektrolytbewegung  $w$  (alle anderen Versuchsparameter konstant)

Beide Verhalten sind in Abbildung 17 dargestellt. In vielen Abscheidungsversuchen wurde an der RCH-Kathode die Nebenreaktion der  $\text{H}_2$ -Entwicklung beobachtet. Punkt a lässt sich durch ein abnehmendes Ausmaß der  $\text{H}_2$ -Entwicklung erklären. Eine Zunahme der Elektrolyttemperatur führt zu einer Abnahme der Elektrolytviskosität, was zu einer Zunahme des Diffusionskoeffizienten  $D$  der Zinkspezies führt. Die Zunahme von  $D$  bewirkt während der Elektrodenreaktion eine Zunahme der Zinkkonzentration an der Elektrodenoberfläche. Aus der Butler-Volmer-Gleichung (18) ergibt eine Erhöhung der Konzentration an elektroaktiver Spezies eine Zunahme der Austauschstromdichte. Bei konstanter Stromdichte der Elektrodenreaktion ist bei Erhöhung der Austauschstromdichte eine geringere Überspannung nötig [80]. Bei einer Abnahme der Überspannung nimmt die Partialstromdichte der  $\text{H}_2$ -Entwicklung ab, und somit nimmt die Stromausbeute der Zinkabscheidung zu. Punkt b lässt sich auf eine ähnliche Weise erklären: Eine Zunahme der Drehzahl (Zunahme von  $w$ ) bewirkt eine Zunahme der Zinkkonzentration an der Elektrodenoberfläche (die Diffusionsschicht wird dünner), was laut Butler-Volmer-Gleichung zur Abnahme der Überspannung an der RCH-Kathode führt (siehe Punkt a). Eine Abnahme der Überspannung führt zu einer verminderten  $\text{H}_2$ -Entwicklung und somit zu einer Zunahme der Stromausbeute.

$$j_D = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta\right) \right] \quad (18)$$

$$j_0 = n F k_0 c_{\text{ox}}^\alpha c_{\text{red}}^{(1-\alpha)} \quad (19)$$

Gleichung (18) entspricht der Butler-Volmer-Gleichung [80] zur Berechnung der Stromdichte des Elektronendurchtritts  $j_D$ .  $j_D$  wird berechnet aus der Austauschstromdichte  $j_0$ , dem Durchtritts- oder Symmetriefaktor  $\alpha$ , der Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$ , der Faraday-Konstante  $F = 96485 \text{ A s}$

$\text{mol}^{-1}$ , der Gaskonstante  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , der Temperatur  $T$  und der Überspannung  $\eta$ . Die Austauschstromdichte  $j_0$  (beim Gleichgewichtspotential  $E^0$ ) wird beeinflusst durch  $n$ , den Symmetriefaktor  $\alpha$ , die Standard-Geschwindigkeitskonstante  $k_0$ , die Konzentration der oxidierten elektroaktiven Spezies  $c_{\text{ox}}$  und die Konzentration der reduzierten elektroaktiven Spezies  $c_{\text{red}}$ . Dies ist zu sehen in Gleichung (19) [80].

Jene Rota-Hull-Versuche wo die kompakte Morphologie gefunden wurde sind in Tabelle 5 nochmals gesondert aufgelistet. Die kompakte Zinkmorphologie trat bevorzugt bei hohen Temperaturen und hohen Drehzahlen (hohe  $w$ ) auf. Eine hohe Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w$  in der Fließbatterie erfordert eine hohe Pumpleistung. In der Fließbatterie gilt es den parasitären Energieverbrauch der Elektrolytbewegung so gering wie möglich zu halten. Letzterer Energieverbrauch vermindert die Energieeffizienz des Gesamtsystems. Eine hohe Pumpleistung ist somit unerwünscht.

Aufgrund der erhöhten Aktivität von geeigneten edelmetallfreien Luftpolektroden ist eine Betriebstemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  günstig für eine ZLRFB [20]. Das Auftreten der kompakten Zinkmorphologie in einem breiten praktischen Stromdichtebereich bis zu  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (breiter Ladestrombereich für eine Batterie), bei hohen und niedrigen Zinkkonzentrationen (verschiedene Ladungszustände der Batterie), bei einer Elektrolyttemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und niedrigen Drehzahlen wurde in additivfreien Elektrolyten nicht erreicht, wäre aber wünschenswert für eine ZLRFB. Eine Möglichkeit die Zink-Morphologie zu verbessern ist der Einsatz von Elektrolytadditiven.

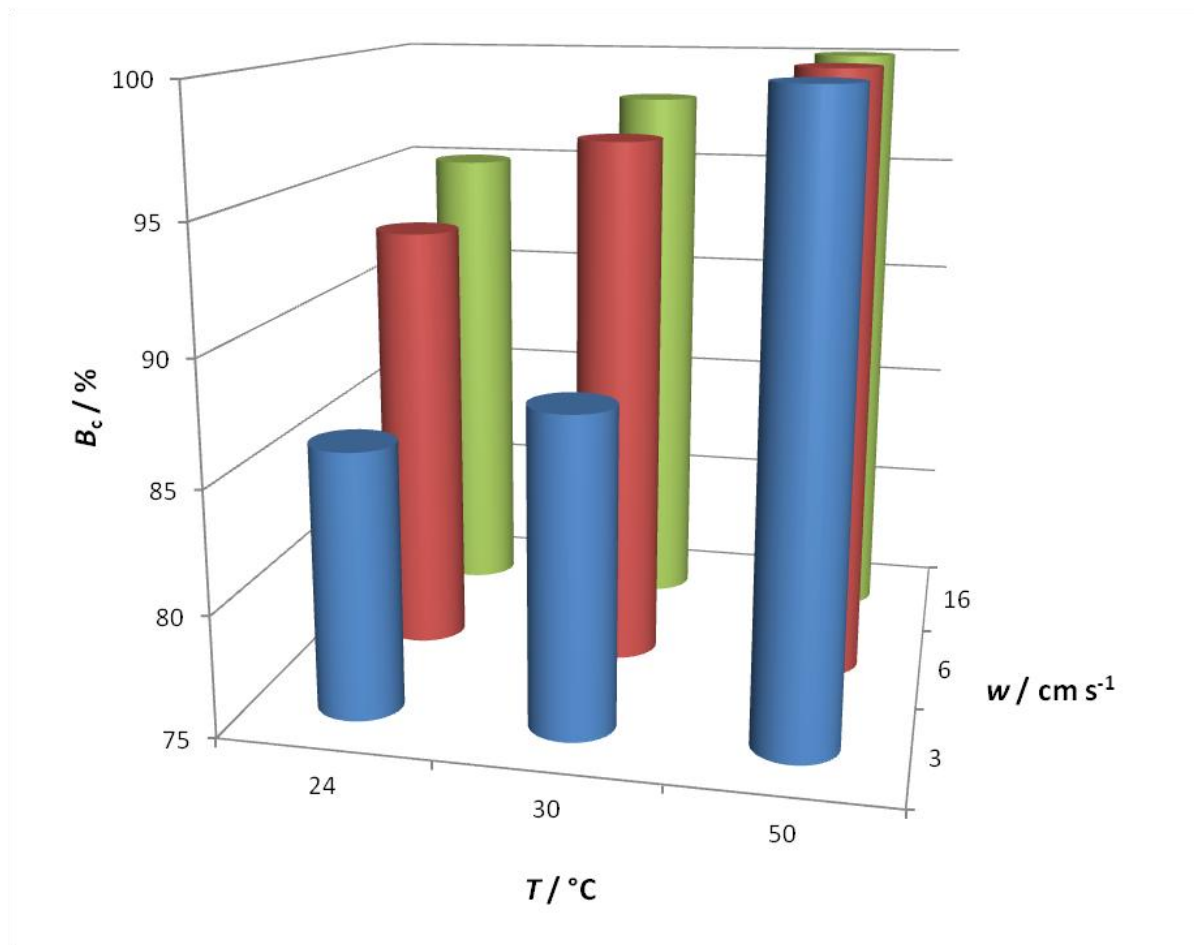


Abbildung 17: Stromausbeute  $B_c$  von Rota-Hull-Zinkabscheidungen bei verschiedenen Temperaturen  $T$  und Drehzahlen (ausgedrückt mit  $w$ ). Der Elektrolyt war eine Kalilauge (8M) mit  $c(\text{Zn}) = 0.5 \text{ M}$ , die Zellstromdichte  $j_m$  betrug  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Tabelle 5: Auszug aus Tabelle 9 (Anhang) mit den Versuchen wo die kompakte Zn-Morphologie auftrat. Bereiche primärer Stromdichten  $j_{\text{prim}}$  der filamentösen (fil), kompakten (kom) und dendritischen (den) Zinkmorphologien in verschiedenen 30-minütigen Rota-Hull-Abscheidungen aus additivfreien Elektrolyten. Die Laugenart (NaOH, KOH) sowie die Laugenkonzentration  $c(\text{Lauge})$  wurden variiert, die Drehzahl ist ausgedrückt als  $w$ , die Kathodenzylinder waren aus Messing.  $c(\text{Zn})$  ... Zinkkonzentration,  $T$  ... Elektrolyttemperatur,  $j_m$  ... Zellstromdichte,  $B_c$  ... Stromausbeute der gesamten RCH-Kathode.

$c(\text{Zn})$ mol L <sup>-1</sup>	$T$ °C	Lauge	$c(\text{Lauge})$ mol L <sup>-1</sup>	$w$ cm s <sup>-1</sup>	$j_m$ mA cm <sup>-2</sup>	$j_{\text{prim}} / \text{mA cm}^{-2}$			$B_c$ %
						fil	kom	den	
0.1	70	KOH	8	16	50	-	5.5 - 13	13 - 150	97
0.2	60	KOH	8	3	16.7	5.5 - 33	33 - 42	42 - 50	100
0.2	70	KOH	8	16	50	-	5.5 - 50	50 - 150	99
0.33	25	NaOH	9	11	50	-	5.5 - 15	15 - 150	-
0.5	70	KOH	8	16	50	5.5 - 75	75 - 150	-	100

### Elektrolyte mit Additiven

Wie bereits im vorherigen Abschnitt (Additivfreie Elektrolyte) und in der Einleitung diskutiert ist auf der Anode der ZLRFB die kompakte Zinkmorphologie geeignet und erwünscht. Der Einsatz von Elektrolytadditiven ist eine Möglichkeit um die Morphologie von elektrochemisch abgeschiedenem Zink zu beeinflussen oder zu verbessern, bzw. um kompakte Zinkschichten in einem breiten Bereich von Versuchsparametern zu erhalten [23]. 21 Additive wurden in NaOH- und KOH-Elektrolyten bei verschiedenen Zinkkonzentrationen und Drehzahlen, einer Zellstromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in der Rota-Hull-Zelle untersucht. Die verwendeten Additive mit zusätzlichen Literaturverweisen und den detaillierten Ergebnissen sind im Anhang in Tabelle 10 und Tabelle 11 aufgelistet. Die Löslichkeiten der Additive in den Versuchselektrolyten für  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  sind in Tabelle 6 gezeigt. Das Vorgehen bei der Bestimmung der Löslichkeiten ist in Abschnitt 2.4 beschrieben. In den vorliegenden Versuchen wurde neben Messing auch Stahl als Substratmaterial versucht (siehe \* in Tabelle 11).

Tabelle 6: Experimentell bestimmte Löslichkeiten von Elektrolytadditiven in ZnO-Elektrolyten mit NaOH oder KOH bei  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ , bei unterschiedlichen Laugenkonzentrationen  $c(\text{Lauge})$  und Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$ . In Versuchen verwendete aber hier nicht aufgelistete Additive zeigten eine sehr hohe Löslichkeit in den Versuchselektrolyten. NaG ... Natrium-D-gluconat, Bi-Cit ... Bismuth(III)citrat, PEG X ... Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von  $X \text{ g mol}^{-1}$ ;

Additiv	Löslichkeit $L$	$c(\text{Zn})$ $\text{mol L}^{-1}$	Laug	$c(\text{Lauge})$ $\text{mol L}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$0.25 < L < 0.5 \text{ mM}$	0.1	KOH	8
	$0.25 < L < 0.49 \text{ mM}$	1.4	NaOH	9
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaG}$	$2.5 + 10 \text{ mM}$	0.1	KOH	8
Bi-Cit	$0.5 < L < 5$	0.1	KOH	8
Bi-Cit + NaG	$50 + 50 \text{ mM}$	0.1	KOH	8
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	$< 1 \text{ mM}$	0.1	KOH	8
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$0.3 < L < 0.6 \text{ M}$	0.33	NaOH	9
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$0.35 < L < 0.4 \text{ M}$	0.8	NaOH	7
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	min. $0.1 \text{ M}$	0.8	NaOH	7
$\text{K}_2\text{SO}_4$	$0.1 < L < 0.5 \text{ M}$	0.8	NaOH	7
PEG 20000	$< 0.01 \text{ g L}^{-1}$	0.8	NaOH	7
PEG 6000	$< 0.01 \text{ g L}^{-1}$	0.8	NaOH	7
PEG 1500	$< 0.01 \text{ g L}^{-1}$	0.8	NaOH	7
PEG 600	$< 0.01 \text{ g L}^{-1}$	0.8	NaOH	7
PEG 200	$< 0.01 \text{ g L}^{-1}$	0.8	NaOH	7

Mit dem Elektrolytadditiv  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  konnte im KOH-Elektrolyt bei  $c(\text{Zn}) = 0.5 \text{ M}$  die erwünschte kompakte Zinkmorphologie in einem breiten Stromdichtebereich erzielt werden, jedoch nicht bei  $c(\text{Zn}) = 0.1 \text{ M}$  (entspricht dem höchsten Ladungszustand der Fließbatterie). Bei niedrigen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  ist generell die dendritfreie Zinkabscheidung schwieriger als bei hohen  $c(\text{Zn})$ . Zinkdendrite treten oberhalb der Grenzstromdichte  $j_{\text{lim}}$  auf [45]. Bei niedrigen  $c(\text{Zn})$  liegt  $j_{\text{lim}}$  niedriger als bei hohen  $c(\text{Zn})$ , dies geht aus Gleichung (21) hervor. Somit ist bei konstanter Drehzahl und Zellstromdichte bei



niedrigen  $c(\text{Zn})$  das Auftreten von Dendriten wahrscheinlicher als bei hohen  $c(\text{Zn})$ . Im NaOH-Elektrolyt wurden auch bei niedrigen Zinkkonzentrationen,  $c(\text{Zn}) = 0.33 \text{ M}$  ( $w = 5 \text{ cm s}^{-1}$ ), kompakte Morphologien erzielt. In den Versuchen mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde die Gegenelektrode braun verfärbt. Nach sechs Versuchen wurden in einer Röntgenfluoreszenzanalyse 9 Massenprozent Bismut auf der Oberfläche der Gegenelektrode gefunden. Diese Bismutoxidablagerungen könnten die Aktivität einer Lufterlektrode eventuell vermindern.

Im NaOH-Elektrolyt bei niedrigen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn}) = 0.33 \text{ M}$  wurde mit **PbO** die kompakte Zinkmorphologie in einem breiteren primären Stromdichtebereich gefunden als mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Kompakte Morphologien wurden bei mittleren und hohen Zinkkonzentrationen (0.5 M / 0.8 M) und Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w$  von 5 und 10  $\text{cm s}^{-1}$  erzielt. PbO könnte an der positiven Elektrode oxidiert werden und sich als  $\text{PbO}_2$  niederschlagen.

In den Versuchen mit **BTMAH** (Benzyltrimethylammoniumhydroxid) wurde die kompakte Zinkmorphologie auch bei niedrigen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn}) = 0.1 \text{ M}$  und Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$  gefunden. Während der Versuche war der Geruch von BTMAH stark in der Umgebungsluft wahrzunehmen. Dafür verantwortlich war einerseits die Gasentwicklung während der Abscheidung, welche das Additiv aus dem Elektrolyten ausgetragen hat. Andererseits verdampfte BTMAH auch wegen der hohen Elektrolyttemperatur ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ), der Siedepunkt von BTMAH liegt bei  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ . BTMAH ist daher bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht verwendbar.

Mit dem kommerziellen Additiv **Protolux 3000** (M, MU) des Herstellers Atotech konnte in KOH-Elektrolyten bei niedriger Zinkkonzentration  $c(\text{Zn}) = 0.1 \text{ M}$  und niedriger Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$  die kompakte Zinkmorphologie erzielt werden. Die Hemmung der Zinkabscheidung durch das Additiv führte jedoch zu einer hohen Überspannung an der Kathode. Die hohe Überspannung führte zu starker  $\text{H}_2$ -Entwicklung und zu sehr niedrigen Stromausbeuten  $\leq 54 \%$ .

Im NaOH-Elektrolyt mit einer Konzentration von  $2 \text{ g L}^{-1}$  erzielte das kommerzielle polyamine organische Additiv **Lugalvan IZE** (LIZE) des Herstellers BASF die kompakte Zinkmorphologie bei niedrigen und hohen Zinkkonzentrationen (0.22 M / 0.9 M) und niedrigen Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w = 1 \text{ cm s}^{-1}$ . Bei dieser Additivkonzentration lag die Stromausbeute zwischen 79 % (0.22 M) und 98 % (0.9 M). Die chemische Stabilität von Lugalvan IZE war aber sehr gering (siehe nächster Abschnitt „Die chemische Stabilität von organischen Additiven“).

Mit einer Konzentration von  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  erzielte auch das kommerzielle polymere organische Additiv **Lugalvan P** (LP) des Herstellers BASF kompakte Zinkmorphologien im NaOH-Elektrolyt bei niedrigen und hohen Zinkkonzentrationen (0.2 M / 0.8 M) und niedrigen Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w = 1 \text{ cm s}^{-1}$  (Abbildung 18). Die monomere Wiederholungseinheit dieses polymeren Additivs ist in Abbildung 19 zu sehen [90,91]. Bei der Konzentration  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  benötigt das Additiv mindestens 24 Minuten um im Elektrolyt bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  gelöst zu werden. Die morphologischen Ergebnisse der

Zinkabscheidung auf den Stahlsubstraten waren vergleichbar zu den Ergebnissen auf Messing. Es wurde gefunden, dass das Stahlsubstrat (Materialtyp C45) im 7 M NaOH-Elektrolyten unter Gasentwicklung korrodiert. Bei der Additivkonzentration von  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  waren die Stromausbeuten 32 % (0.2 M) und 96 % (0.8 M). Die chemische Stabilität von Lugalvan P war wesentlich besser als jene von Lugalvan IZE (siehe nächster Abschnitt, „Die chemische Stabilität von organischen Additiven“).

Die restlichen untersuchten Additive (siehe Tabelle 10 und Tabelle 11 im Anhang), welche in diesem Abschnitt nicht beschrieben sind, erzielten nur selten die kompakte Zinkmorphologie. Bei diesen Additiven trat die kompakte Zinkmorphologie nur bei sehr kleinen primären Stromdichten oder in einem sehr engen primären Stromdichtebereich auf.

Die Elektrolytadditive  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ , Lugalvan IZE und Lugalvan P erzielten in der Rota-Hull-Zelle kompakte Zinkschichten bei einer Elektrolyttemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem breiten Stromdichtebereich bei  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (mittlere Stromdichte) und in einem breiten Zinkkonzentrationsbereich (0.2 M bis 0.8 M mit  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P in 7 M NaOH). Mit diesem Zinkkonzentrationsbereich ist theoretisch eine Energiedichte von  $54 \text{ Wh L}^{-1}$  möglich (elektromotorische Kraft 1.686 V). Mit diesen Elektrolyten kann in einer entladenen ZLRFB beim Wiederaufladen die Zinkkonzentration um 75 % absinken. Die Lugalvan-Additive schafften diese Ergebnisse sogar bei einer niedrigen Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $1 \text{ cm s}^{-1}$ . Aufgrund von starker  $\text{H}_2$ -Entwicklung zeigten die Lugalvan-Additive in den Versuchen niedrige Stromausbeuten. Es kann aber nicht zugeordnet werden, von welchen primären Stromdichten in der Rota-Hull-Zelle die niedrigen Stromausbeuten kommen (das Ausmaß der  $\text{H}_2$ -Entwicklung nimmt mit der Stromdichte zu). In Abschnitt 3.4 wird anhand von Fließzellenversuchen bei bekannter Stromdichte die Stromausbeute näher untersucht.



Abbildung 18: Ergebnisse 30-minütiger Zinkabscheidungen bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  auf Rota-Hull-Zylinderkathoden (Messingsubstrat) aus Elektrolyten mit 7 M NaOH und Zinkkonzentrationen von 0.2 M (oben) und 0.8 M (unten). Die Drehzahl betrug  $31 \text{ rpm}$  ( $w = 1.0 \text{ cm s}^{-1}$ ), die Additivkonzentration (Lugalvan P) betrug  $2.4 \text{ g L}^{-1}$ .

### Die chemische Stabilität von organischen Additiven

Aufgrund der für die ZLRFB geeigneten morphologischen Ergebnisse in der Rota-Hull-Zelle mit Lugalvan IZE und Lugalvan P (siehe vorheriger Abschnitt) wurde die chemische Stabilität dieser Elektrolytadditive in den Versuchselektrolyten näher untersucht. Organische Verbindungen können von stark alkalischen Medien angegriffen werden [92]. Die chemische Stabilität wurde mittels wiederholter Rota-Hull-Zinkabscheidungen untersucht.

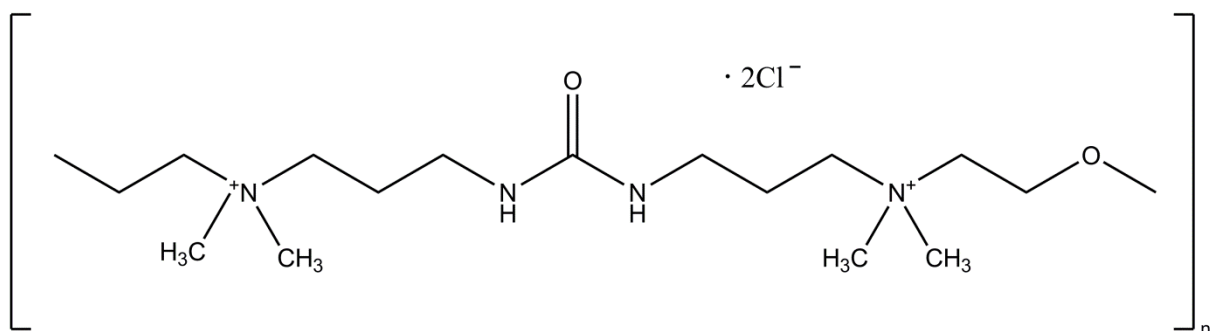


Abbildung 19: Monomere Wiederholungseinheit des polymeren Elektrolytadditivs Lugalvan P [90,91].

Tetraalkylammonium-Verbindungen können durch OH-Ionen auf mehreren Wegen angegriffen werden [92]: Mögliche Mechanismen sind die Hofmann-Eliminierung, die E1-Eliminierung oder die Nucleophile Substitution ( $S_N2$ ) durch OH-Ionen. Über letztere Mechanismen können kleine flüchtige Kohlenstoff- oder Amino-Verbindungen entstehen, auch Methanol. Manche dieser Produkte können toxisch sein.

Ein **Lugalvan P**-Elektrolyt mit 7 M NaOH und 0.22 M ZnO wurde in einer Polyethylen-Flasche bei 60 °C über einen Zeitraum von etwa 22 Monaten gelagert. Die niedrige Zinkkonzentration von 0.22 M entspricht den chemisch aggressivsten Bedingungen für das organische Additiv im vorliegenden Batterieelektrolyt (höchste OH-Ionenkonzentration im Batteriebetrieb, bei vollgeladener Batterie). Daher kann im realen Betrieb einer Batterie eine längere Lebensdauer des Additivs als im vorliegenden Test erwartet werden. Um den Zustand des Elektrolytadditivs zu prüfen wurde ein- oder zweimal im Monat eine Rota-Hull-Zinkabscheidung aus diesem Elektrolyten durchgeführt. Die 30-minütige Kontrollabscheidung wurde bei 60 °C, einer Drehzahl von 31 rpm ( $w = 1.0 \text{ cm s}^{-1}$ ) und einer Zellstromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  auf einem Messingsubstrat ausgeführt. Wenn unterhalb der primären Stromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  die Zinkschicht mechanisch instabil war gegenüber Spritzwasser (Spritzwasserflasche) wurde das Elektrolytadditiv nachdosiert um wieder mechanisch stabile Schichten unterhalb von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (primärer Stromdichte) zu erzielen. Elektrolytverluste wurden regelmäßig mit frischem Elektrolyt ausgeglichen.

Das Experiment dauerte 21 Monate und 21 Tage, in diesem Zeitraum wurde das Additiv 17-mal nachdosiert. Beim Öffnen des Lagerungsbehälters wurde öfters ein Überdruck in der Flasche akustisch wahrgenommen sowie Ammoniak-Geruch. Letztere Beobachtungen sind Anzeichen für den chemischen Abbau des Elektrolytadditivs Lugalvan P. Eine monatliche Additivzugabe von  $1 \text{ g L}^{-1}$  erzielte in den Rota-Hull-Versuchen kontinuierlich dendritenfreie und mechanisch stabile Zinkschichten bei primären Stromdichten  $\leq 50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Ab der 7. Additivzugabe konnte die nachdosierte Additivilösung nicht innerhalb von 90 Minuten unter Rührung bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  vollständig im Elektrolyt gelöst werden. Die Ursache dafür könnte die Anreicherung von Additiv und Additivrückständen im Elektrolyt sein, welche die Löslichkeit von Lugalvan P herabsetzen könnte.

31 Tage nach der 15. Nachdosierung (etwa 20 Monate nach Versuchsbeginn), entsprechend einer Gesamtmenge von  $15.3 \text{ g L}^{-1}$  Additiv, wurden die Elektrolyteigenschaften hinsichtlich elektrischer Leitfähigkeit und Kohlenstoffgehalt untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zu sehen. Der gealterte Elektrolyt wurde mit einem frischen Elektrolyten ( $7 \text{ M NaOH} / 0.2 \text{ M ZnO} / 2.0 \text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P) verglichen.

Tabelle 7: Eigenschaften eines frischen Elektrolyten mit  $2.0 \text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P und eines etwa 20 Monate gealterten Elektrolyten mit einer sukzessiven Gesamtdosierung von  $15.3 \text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P. Die Zinkkonzentration im  $7 \text{ M NaOH}$ -Elektrolyten betrug  $0.2 \text{ M}$ .  $\sigma_{60}$ ... Elektrische Leitfähigkeit bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , TC... total carbon, NPOC... non purgable organic carbon;

Probe	$\sigma_{60} / \text{mS cm}^{-1}$	TC / $\text{g L}^{-1}$	NPOC / $\text{g L}^{-1}$
Frischer Elektrolyt	742	1.8	0.7
Gealterter Elektrolyt	670	4.8	2.6

Theoretisch sollte der Kohlenstoffgehalt des gealterten Elektrolyten 7.6-mal größer sein als der des frischen Elektrolyten ( $15.3 \text{ g L}^{-1}$  dividiert durch  $2.0 \text{ g L}^{-1}$ ). Tatsächlich ist aber der Kohlenstoffgehalt TC des gealterten Elektrolyten nur 2.7-mal größer. Anstatt  $4.8 \text{ g L}^{-1}$  wären theoretisch etwa  $13.8 \text{ g L}^{-1}$  zu erwarten gewesen. Die fehlenden 65 % des zugegebenen Additivs haben den Lagerungsbehälter vermutlich als flüchtige organische Verbindungen verlassen. Es besteht auch die Möglichkeit, dass Teile des polymeren Elektrolytadditivs an der Innenwand der Polyethylen-Lagerflasche adsorbiert waren. Dies wurde aber nicht beobachtet oder überprüft. Der gealterte Elektrolyt zeigte 90 % der elektrischen Leitfähigkeit des frischen Elektrolyten.

Die Elektrolytlagerung ( $64 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und Rota-Hull-Kontrollabscheidungen wurden auch mit **Lugalvan IZE**-NaOH-Elektrolyten unternommen. Die chemische Stabilität des Elektrolytadditivs wurde bei Laugenkonzentrationen von  $7 \text{ M}$  und  $8 \text{ M}$  untersucht, die Zinkkonzentration betrug  $0.22 \text{ M}$ . In beiden Elektrolyten wurde bereits nach 24 Stunden Elektrolytlagerung bei  $64 \text{ }^\circ\text{C}$  eine deutliche Verschlechterung der Rota-Hull-Ergebnisse gefunden. Mechanisch instabile Zinkmorphologien

wurden auch bei primären Stromdichten unter  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  gefunden. Lugalvan IZE ist deshalb als Elektrolytadditiv ungeeignet, da eine Nachdosierung in Zeitabständen kleiner 24 Stunden erfolgen müsste. Dies wäre in einer praktischen ZLRFB wahrscheinlich mit hohen Kosten verbunden.

Diese Untersuchung beschränkte sich auf die chemische Stabilität in einem geschlossenen Behälter. Man bedenke in einer praktischen ZLRFB kommt für das Additiv neben einer chemischen Belastung durch den aggressiven Elektrolyten auch noch eine elektrochemische Belastung hinzu. Außerdem ist die praktische Fließbatterie möglicherweise kein geschlossenes System. In einem nicht-geschlossenen System können flüchtige Abbauprodukte entweichen, womit chemische Gleichgewichte beeinflusst werden könnten. Letztere Umstände können sich wiederum auf die Löslichkeit und die Lebensdauer des Additivs auswirken.

---

### 3.3.2 Pulsstrom

#### Zink-Morphologien

Bei den verschiedenen Zinkkonzentrationen und Drehzahlen in der RCH-Zelle ergaben die Gleichstrom-Zinkabscheidungen hauptsächlich die filamentöse Zinkmorphologie, sonst war die Morphologie dendritisch oder kompakt (Abbildung 20, Abbildung 21). Bei der Anwendung von Pulsstrom wurden die filamentöse und dendritische Morphologie nicht gefunden. Die Zinkabscheidungen mit Pulsstrom zeigten bei niedrigen Stromdichten die kompakte Morphologie und bei hohen Stromdichten die schwammartige Zinkmorphologie (Abbildung 21). Letztere Reihenfolge der Morphologien von niedrigen zu hohen Stromdichten wurde auch von anderen Forschungsgruppen gefunden [45-47].

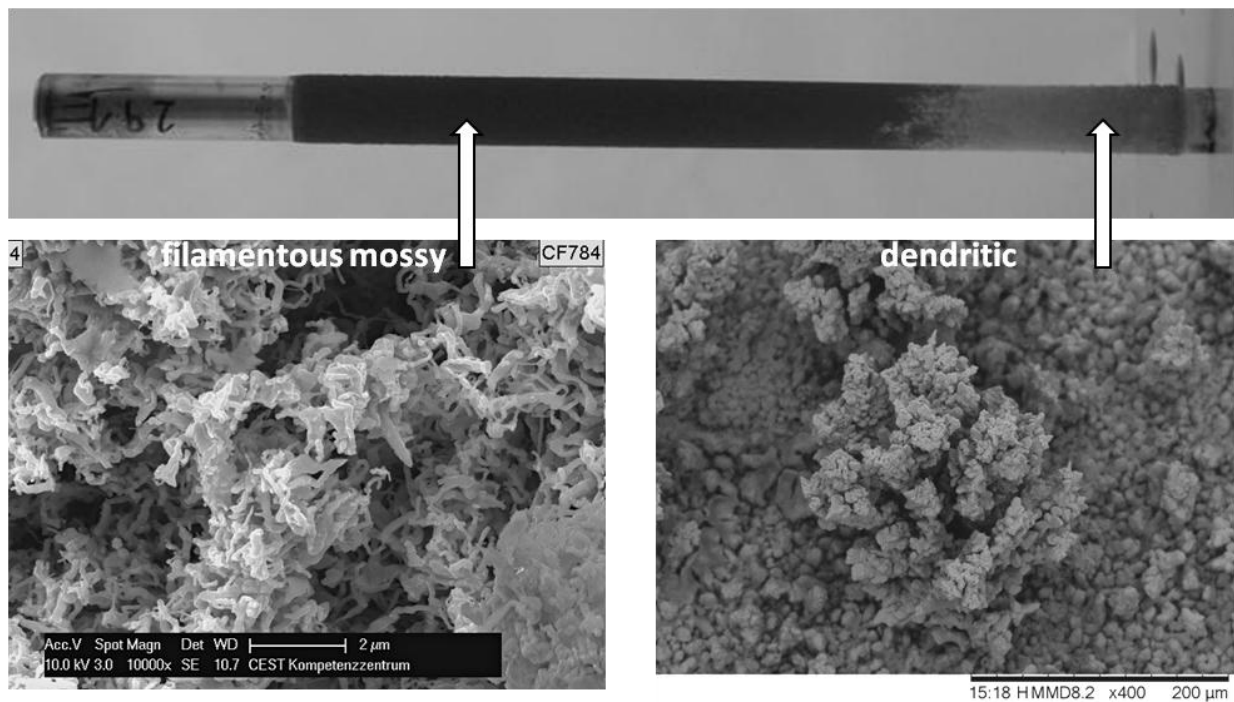


Abbildung 20: Zylinderkathode der RCH-Zelle (oben) mit REM-Aufnahmen der Gleichstrom-Zinkabscheidungen aus einem KOH-Elektrolyt (8 M). Bei niedrigen Stromdichten ist die filamentöse Morphologie zu sehen (unten links), bei hohen Stromdichten ist die dendritische Morphologie zu sehen (unten rechts). Die Zinkkonzentration betrug 0.2 M, die Drehzahl entsprach  $3 \text{ cm s}^{-1}$ .

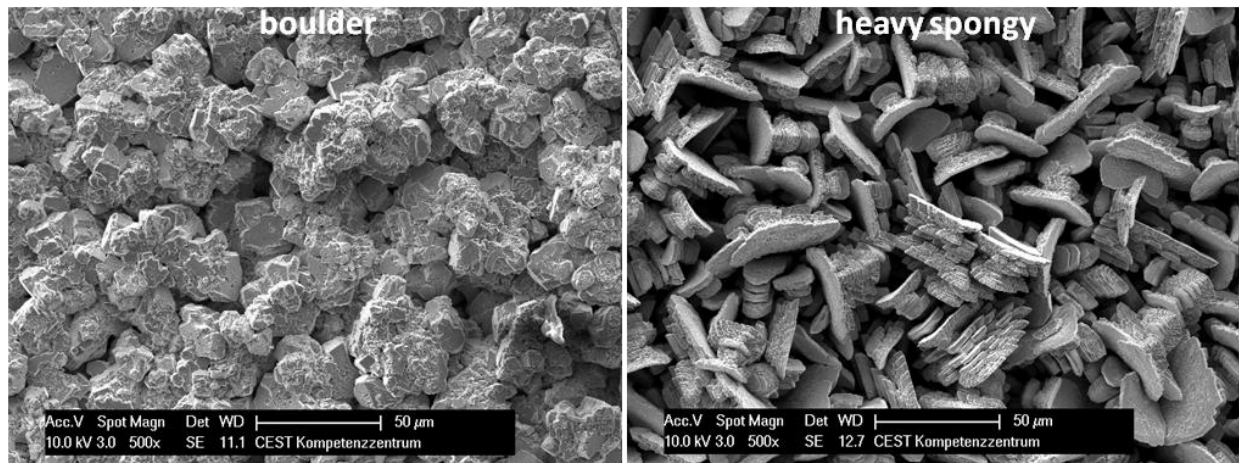


Abbildung 21: REM-Aufnahmen von Pulsstrom-Zinkabscheidungen aus einem KOH-Elektrolyt (8 M) mit der kompakten (boulder, links) und schwammartigen Zinkmorphologie (rechts). Links:  $c = 0.5 \text{ M}$ ,  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$ , Pulszeit 100 ms, Lastzyklus 0.33; Rechts:  $c = 0.2 \text{ M}$ ,  $w = 16 \text{ cm s}^{-1}$ , Pulszeit 50 ms, Lastzyklus 0.05;

### Mechanische Stabilität der Zinkschichten

Ein einfacher Test wurde eingeführt um die mechanische Stabilität der Zinkschichten in der RCH-Zelle zu bewerten. Bei den verschiedenen Stromdichten entlang der Zylinderelektrode wurden die Zinkabscheidungen vorsichtig mit einem Finger berührt und abgerieben, der Finger war mit einem Latexhandschuh bedeckt. Falls während des Tests Teile der Zinkschicht abfielen, wurde die mechanische Stabilität als niedrig bewertet. Falls nichts abfiel, wurde die mechanische Stabilität der lokalen Zinkschicht als hoch eingestuft.

Mit dem beschriebenen Test wurde die mechanische Stabilität bei den verschiedenen primären Stromdichten bewertet. Insgesamt war die mechanische Stabilität der filamentösen, dendritischen und schwammartigen Zinkmorphologien niedrig, die kompakten Morphologien zeigten eine hohe mechanische Stabilität. Eine Auswahl von Ergebnissen der mechanischen Tests sind in Abbildung 22 zu sehen, in letzterer Abbildung werden Gleichstrom- und Pulsstromabscheidungen verglichen. Die grau gefärbten Bereiche der RCH-Zylinder zeigen eine hohe mechanische Stabilität, die weiß gefärbten Bereiche haben eine niedrige mechanische Stabilität. In Abbildung 22 sind auch die verschiedenen Zinkmorphologien angeführt. Pulsstrom-Zinkschichten mit einer niedrigen mechanischen Stabilität zeigten ausschließlich die schwammartige Morphologie. Mittels Pulsstrom konnten Zinkschichten mit einer hohen mechanischen Stabilität bei allen Drehzahlen ( $w$ ) und Zinkkonzentrationen  $c$  erzielt werden (Abbildung 22). Dies war eine große Verbesserung gegenüber Gleichstrom-Zinkabscheidungen, wo hohe mechanische Stabilität nur bei zwei von sechs Versuchsbedingungen gefunden wurde.

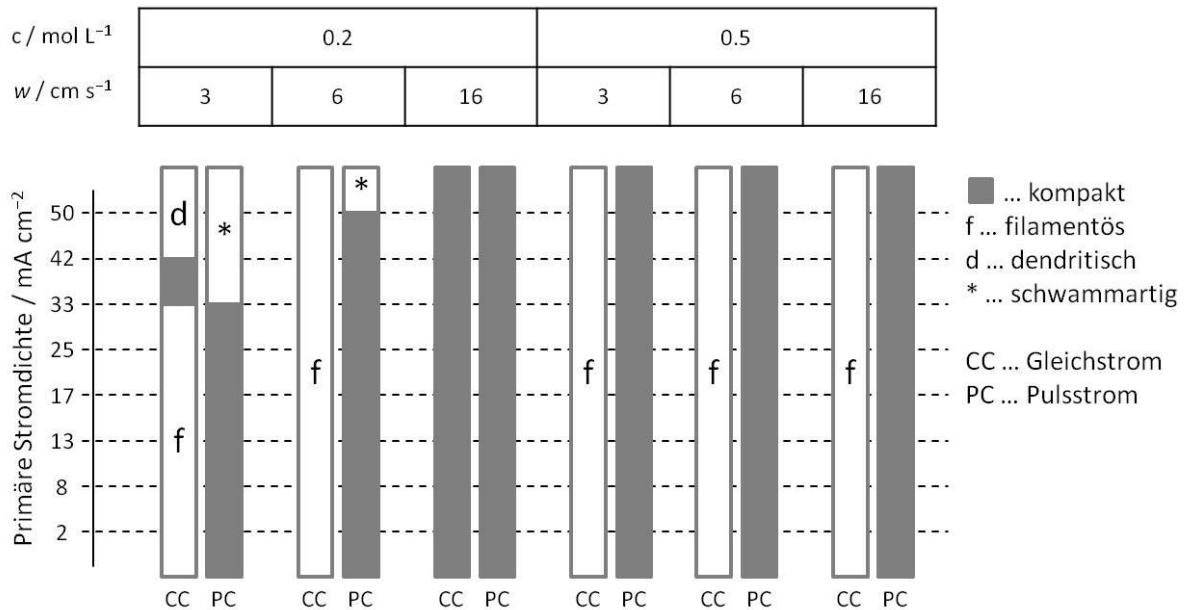


Abbildung 22: Schematische Darstellung verschiedener Zinkmorphologien auf 12 RCH-Zylinderelektroden mit den primären Stromdichte-Verteilungen bei verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c$  und Drehzahlen ( $w$ ). Der KOH-Elektrolyt (8 M) hatte eine Temperatur von 60 °C. Es werden Gleichstromabscheidungen (CC) und Pulsstromabscheidungen (PC) verglichen, die Pulszeit betrug 50 ms bei einem Lastzyklus von 0.33. Alle Experimente hatten eine Dauer von 30 Minuten und eine mittlere Stromdichte von  $16.7 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Die primäre Stromdichte in Abbildung 22 entspricht nicht der praktischen Stromdichte. Die primäre Stromdichte wird nur aus der Geometrie der elektrochemischen Zelle berechnet, Elektronentransferkinetik, Massentransport und Gasentwicklung werden nicht berücksichtigt [93]. Die praktische Stromdichte wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

## H<sub>2</sub>-Entwicklung und Stromausbeute der Puls-Zinkabscheidung

Während der RCH-Experimente wurde Wasserstoffentwicklung als Nebenreaktion beobachtet. H<sub>2</sub>-Entwicklung vermindert die Stromausbeute der Zinkabscheidung und damit die Energieeffizienz der Batterie. Die für die Zinkabscheidung verbrauchte Ladung wurde gravimetrisch ermittelt, indem die trockene Kathode vor und nach dem Versuch gewogen wurde. Die Gesamtladung wurde aus der Abscheidezeit (30 Minuten) und der mittleren Stromdichte ( $16.7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) berechnet. In den Versuchen mit niedriger Zinkkonzentration (0.2 M) und niedrigstem Lastzyklus (0.05) lag die Stromausbeute zwischen 93 % und 97 %. Beim niedrigsten Lastzyklus war die Pulsstromdichte am höchsten. Letztere Versuchsbedingungen begünstigten die H<sub>2</sub>-Entwicklung. Bei allen anderen Versuchsbedingungen lag die Stromausbeute zwischen 96 % und 99 %.

Die stärkste H<sub>2</sub>-Entwicklung erfolgte sehr wahrscheinlich in den Bereichen der schwammartigen Zinkmorphologie. Das sind Bereiche niedriger mechanischer Stabilität und hoher Stromdichte. Die schwammartige Morphologie tritt auf, wenn die Zinkabscheidung massentransportkontrolliert ist



[45]. In diesem Fall kann die H<sub>2</sub>-Entwicklung sehr stark sein. Dieser Punkt wird in den folgenden Abschnitten weitergehend diskutiert.

### Lokale praktische Stromdichten der Puls-Zinkabscheidungen

Die lokale praktische Teilstromdichte der Zinkabscheidung  $j_{xZn}$  [mA cm<sup>-2</sup>] wurde mithilfe des Faraday'schen Gesetzes aus der Zink-Schichtdicke nach Gleichung (20) berechnet. Letztere Gleichung ist eine Umformung einer Gleichung von Madore *et al.* [58].

$$j_{xZn} = \frac{n \cdot F \cdot \rho \cdot d}{10 \cdot M \cdot t} \quad (20)$$

In Gleichung (20) ist die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n = 2$ , die Dichte  $\rho$  von metallischem Zink ist 7.14 g cm<sup>-3</sup>,  $d$  [μm] ist die gemessene Zinkschichtdicke, die Molmasse von Zink  $M = 65.39$  g mol<sup>-1</sup> und die Abscheidezeit  $t = 1800$  s (30 Minuten).

Die Dicke der RCH-Zinkschichten wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ermittelt. Entlang jeder Zylinderelektrode wurden 10 Punkte gemessen, zwischen primären Stromdichten von 2.5 bis 50 mA cm<sup>-2</sup>. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich bei  $j_{xZn}$  um eine lokale Stromdichte handelt, welche über die ganze Abscheidezeit (30 Minuten) gemittelt ist.  $j_{xZn}$  ist also keine Pulsstromdichte. Während der Versuche wurden periodische Strompulse mit einer höheren Stromdichte als die mittlere Stromdichte  $j_m$  an die RCH-Zelle angelegt. Mittels  $j_{xZn}$  werden die Pulsstrom-Versuche jedoch als Gleichstrom-Versuche dargestellt. Weiters entspricht  $j_{xZn}$  nicht der gesamten praktischen mittleren Stromdichte, da sie nicht die Teilstromdichte der H<sub>2</sub>-Entwicklung einschließt. Das genaue Ausmaß der H<sub>2</sub>-Entwicklung ist unbekannt, aber wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, als gering zu betrachten. Außerdem erfolgte der größte Teil der H<sub>2</sub>-Entwicklung wahrscheinlich in den Elektrodenbereichen der schwammartigen Morphologie mit niedriger mechanischer Stabilität. Letztere Morphologie wurde in  $j_{xZn}$  nicht berücksichtigt,  $j_{xZn}$  bezieht sich auf Zinkschichten mit hoher mechanischer Stabilität (kompakte Zinkmorphologien). Deshalb sollte  $j_{xZn}$  eine gute Näherung für die gesamte praktische Stromdichte sein. Abbildung 23 zeigt  $j_{xZn}$  der Puls-Zinkabscheidung bei verschiedenen Versuchsbedingungen. In Abbildung 23 ist auch die Grenzstromdichte  $j_{lim}$  als breite schwarze Linie über dem  $j_{xZn}$ -Bereich zu sehen. Die Ergebnisse in Abbildung 23 werden im folgenden Abschnitt unter Berücksichtigung der Grenzstromdichte  $j_{lim}$  diskutiert.

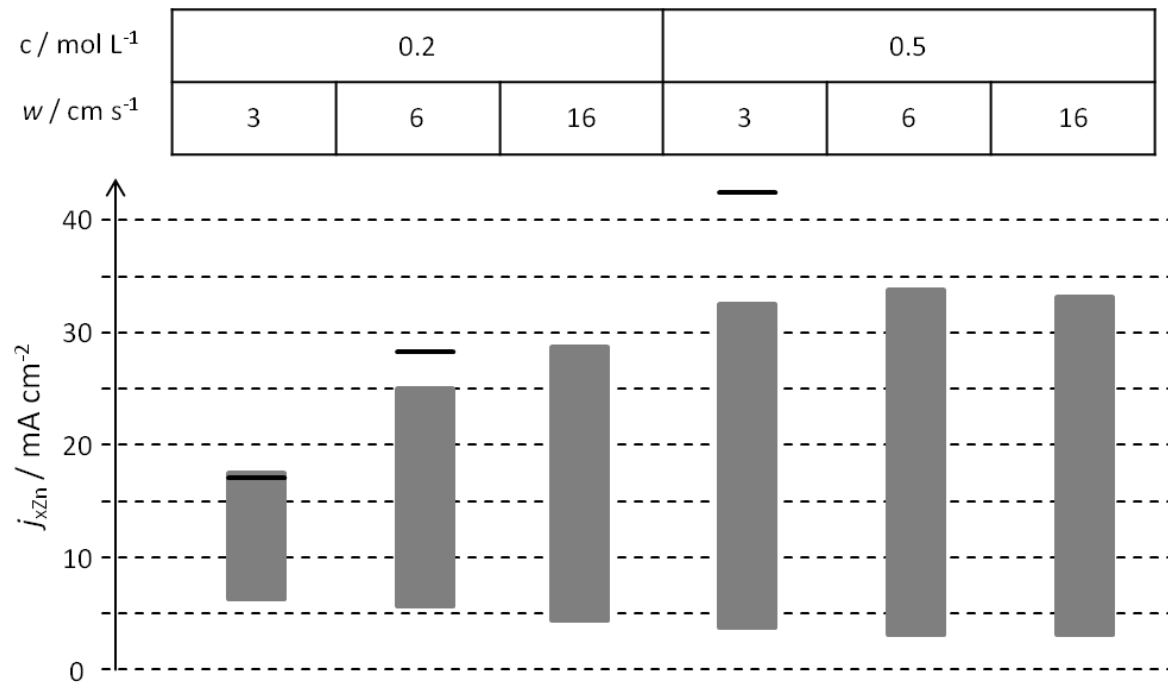


Abbildung 23: Praktische Teilstromdichtebereiche  $j_{xzn}$  der Puls-Zinkschichten mit hoher mechanischer Stabilität bei verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c$  und Drehzahlen ( $w$ ). Die Grenzstromdichte  $j_{lim}$  ist als breite schwarze Linie über dem  $j_{xzn}$ -Bereich dargestellt. Einige Werte für  $j_{lim}$  sind nicht dargestellt da sie oberhalb des gezeigten Stromdichtebereiches liegen. Der Elektrolyt enthielt 8 M KOH.

### Der Grenzstrom der Zinkabscheidung

Die maximale elektrochemische Zinkabscheiderate, auch für Pulsstrom, entspricht dem Grenzstrom der Gleichstromabscheidung  $j_{lim}$  [63]. Für die unterschiedlichen Versuchsbedingungen wurde  $j_{lim}$  mittels Gleichung (21) berechnet (siehe Tabelle 8) [74]. Bei praktischen Stromdichten, welche die Grenzstromdichte  $j_{lim}$  erreichen, nehmen Nebenreaktionen zu, z.B. die  $H_2$ -Entwicklung. Bei Stromdichten  $\geq j_{lim}$  ist mit dem Auftreten der dendritischen und schwammartigen Zinkmorphologien zu rechnen. Diese Morphologien besitzen eine niedrige mechanische Stabilität [45,47].

Gleichung (21) gilt für rotierende Zylinderelektroden unter turbulenten hydrodynamischen Bedingungen. Bei einem rotierenden Zylinder findet der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung bei Reynoldszahlen  $Re$  zwischen 50 und 200 statt [94]. Aufgrund der mittels Gleichung (22) berechneten Reynoldszahlen werden turbulente hydrodynamische Bedingungen für die gezeigten Versuche angenommen (siehe Tabelle 8).

$$j_{lim} = 0.079 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot l^{-0.3} \cdot w^{0.70} \cdot \nu^{-0.344} \cdot D^{0.644} \quad (21)$$

$$Re = \frac{w \cdot l}{\nu} \quad (22)$$

In letzteren Gleichungen wird für die Zinkkonzentration  $c$  die Einheit  $\text{mol cm}^{-3}$  verwendet, die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$  ist gleich 2, der Durchmesser der Zylinderkathode  $d$  beträgt 0.6 cm. Kinematische Viskositäten  $\nu$  und Diffusionskoeffizienten  $D$  sind in Abschnitt 3.2 angeführt.

Tabelle 8: Grenzstromdichten  $j_{\text{lim}}$  und Reynoldszahlen  $Re$  in der Rota-Hull-Zelle bei verschiedenen Drehzahlen ( $w$ ) und Zinkkonzentrationen  $c$  berechnet aus den Gleichungen (21) und (22).

$c / \text{mol L}^{-1}$	0.2			0.5			
	$w / \text{cm s}^{-1}$	3	6	16	3	6	16
$j_{\text{lim}} / \text{mA cm}^{-2}$		17.1	27.8	55.3	42.6	69.4	137.8
$Re$		205	411	1096	186	374	997

Die höchste lokale praktische Stromdichte bei der kompaktes Zink (Zink mit hoher mechanischer Stabilität) bei  $c = 0.2 \text{ M}$  und  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$  abgeschieden wurde (Abbildung 23) liegt 4 % höher als die Grenzstromdichte (Tabelle 8). Die Entwicklung von  $\text{H}_2$ -Gasblasen verstärkt die Elektrolytbewegung und dies führt wahrscheinlich zu einer Erhöhung der Grenzstromdichte für die Zinkabscheidung. Demnach wäre Gasentwicklung die Ursache der vorher genannten Diskrepanz bei  $c = 0.2 \text{ M}$  und  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$ .

Bei den in Abbildung 23 gezeigten Ergebnissen war die angelegte Zellstromdichte immer dieselbe ( $j_m = 16.7 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Eine Zunahme der Zinkkonzentration oder Drehzahl ( $w$ ) führt zu einer höheren Zinkkonzentration an der Kathodenoberfläche und somit zu einer höheren Zinkabscheiderate. Die Zinkabscheidung kann aber nur schneller sein, wenn es die Grenzstromdichte oder die angelegte Zellstromdichte zulässt. Bei  $c = 0.2 \text{ M}$  lagen zwei Grenzstromdichten  $j_{\text{lim}}$  in der Nähe der Zellstromdichte ( $16.7 \text{ mA cm}^{-2}$ ) und sehr nahe an den gemessenen Werten von  $j_{\text{xZn}}$ . Bei zunehmender Drehzahl wurde durch die abnehmende Massentransportkontrolle (zunehmende  $j_{\text{lim}}$ ) eine Zunahme von  $j_{\text{xZn}}$  beobachtet.

Bei  $c = 0.5 \text{ M}$  waren die Grenzstromdichten mindestens doppelt so hoch wie bei  $c = 0.2 \text{ M}$ , deshalb waren bei  $c = 0.5 \text{ M}$  höhere Werte für  $j_{\text{xZn}}$  möglich. Bei  $c = 0.5 \text{ M}$  sind bei allen Drehzahlen die  $j_{\text{xZn}}$ -Bereiche etwa dieselben und  $j_{\text{xZn}}$  liegt immer weit unter  $j_{\text{lim}}$ . Die letzten beiden Tatsachen sprechen für eine Limitierung durch die angelegte Zellstromdichte. Die kleinen Unterschiede in den  $j_{\text{xZn}}$ -Bereichen beruhen sehr wahrscheinlich auf leicht unterschiedlichen Stromdichteverteilungen durch die verschiedenen Drehzahlen. Numerische Simulationen wären sehr hilfreich um die limitierenden Faktoren eindeutig zu identifizieren. Der auf die Rota-Hull-Zelle angelegte Pulsstrom und die Nebenreaktion der  $\text{H}_2$ -Entwicklung machen Simulationen leider sehr schwierig, da die Kinetik der  $\text{H}_2$ -

Entwicklung und der Einfluss der Gasblasen auf die hydrodynamischen Bedingungen zu berücksichtigen sind [95-97].

Die Anwendung von Pulsstrom erlaubte es unter den schwierigsten Bedingungen für die elektrochemische Zinkabscheidung, d.h. niedrige Zinkkonzentration (0.2 M) und langsame Elektrolytbewegung ( $3 \text{ cm s}^{-1}$ ), in einem breiten Stromdichtebereich, von  $j_{\text{Zn}} = 5.9 \text{ mA cm}^{-2}$  bis zur Grenzstromdichte, kompakte Zinkschichten abzuscheiden. Dies zeugt von einer ausreichenden Optimierung der Pulsparameter bei  $c = 0.2 \text{ M}$  und  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$ . Um den Energieverbrauch für die Elektrolytbewegung in Fließbatterien zu minimieren, sind niedrige Fließgeschwindigkeiten wie etwa  $3 \text{ cm s}^{-1}$  erwünscht. Bei den anderen  $c$ - $w$ -Kombinationen in Abbildung 23 wurden die Grenzstromdichten in der Praxis nicht erreicht, jedoch wurden kompakte Zinkschichten in breiten Stromdichtebereichen erzielt und die fragile filamentöse Morphologie wurde vermieden. Weitere Optimierungen der Zellstromdichte und der Pulsparameter sollten die praktisch anwendbaren Stromdichten noch näher an die Grenzstromdichte heranbringen.

### Das Verhältnis zwischen praktischer Stromdichte und Grenzstromdichte

Banerjee *et al.* fanden, dass die Morphologie der Gleichstrom-Zinkschichten ein Merkmal der Abscheidungsstromdichte ist [47]. Jede Morphologie erscheint in einem bestimmten Bereich von  $j/j_{\text{lim}}$  (Verhältnis zwischen praktischer und Grenzstromdichte). In der RCH-Zelle fanden sie kompakte Zinkschichten bei  $0.3 < j/j_{\text{lim}} < 1.2$ , in einer Fließzelle fanden sie kompakte Morphologien bei  $j/j_{\text{lim}} \geq 0.4$  [98]. In beiden Zellen fanden sie bei kleineren Werten von  $j/j_{\text{lim}}$  die filamentöse Morphologie. Analog zu Banerjee *et al.* [47,98] wurden für die vorliegenden Pulsstrom-Zinkabscheidungen das Verhältnis von der praktischen zur Grenzstromdichte berechnet. Alle Versuche dieser Arbeit wurden bei Elektrolyttemperaturen von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. In den Pulsstromversuchen wurden kompakte und schwammartige Zinkmorphologien gefunden. Dieses Kapitel beschäftigt sich ausschließlich mit der kompakten Morphologie. Die lokale praktische Teilstromdichte der kompakten Zinkmorphologie  $j_{\text{Zn}}$ , welche über die Zinkschichtdicke ermittelt wurde, wird näherungsweise als die lokale praktische Gesamtstromdichte verwendet (siehe Abschnitt „Lokale praktische Stromdichten der Puls-Zinkabscheidungen“). Für  $j_{\text{Zn}}/j_{\text{lim}}$  wurden Werte im Bereich von 0.02 bis 1.04 gefunden. Der niedrige Wert von 0.02 ist eine deutliche Verbesserung gegenüber Gleichstromabscheidungen, wo kompakte Zinkmorphologien nur unterhalb von  $j/j_{\text{lim}} = 0.3$  möglich waren [47]. In den vorliegenden Pulsstromversuchen wurde die filamentöse Morphologie nicht gefunden und folglich die untere  $j_{\text{Zn}}/j_{\text{lim}}$ -Grenze für kompakte Zinkschichten nicht erreicht. Die Anwendung von Pulsstrom scheint das Auftreten der filamentösen Morphologie zu verringern. Eine mögliche Erklärung wäre eine hohe praktische Stromdichte während des Pulses, welche bei einer Gleichstromabscheidung

typischerweise zur kompakten Zinkmorphologie führt [65,69]. Die praktische Stromdichte während des Strompulses kann aus  $j_{xzn}$  berechnet werden: die lokalen Pulsstromdichten der kompakten Zinkschichten  $j_{pxzn}$ , welche um die angelegte Pulszellstromdichte  $j_p$  verteilt sind, erhält man über die Division von  $j_{xzn}$  durch den Lastzyklus  $\gamma$ . Der niedrigste Wert für  $j_{pxzn}$  war  $11 \text{ mA cm}^{-2}$ , dabei betrug  $j_{pxzn}/j_{lim} = 0.16$ . Bei solch niedrigen praktischen Stromdichten fanden andere Arbeitsgruppen bei Gleichstromabscheidungen und in bewegten Elektrolyten die filamentöse Morphologie [45,47,68]. Die Ursache für das Verschwinden der filamentösen Morphologie ist somit nicht eine hohe praktische Stromdichte während des Pulses. Durch wiederholte Unterbrechung der Gleichstromabscheidung fanden Wang *et al.* eine Verlängerung der Initiierungszeit der filamentösen Zinkmorphologie [48]. Daher wird die Abwesenheit der filamentösen Zinkmorphologie in den vorliegenden Pulsstromversuchen den Strompausen zugeschrieben, die die Initiierungszeit der filamentösen Morphologie verlängert. Der erste Pulsstromversuch von links in Abbildung 22 wurde mit einer längeren Abscheidedauer von 90 Minuten (anstatt 30 Minuten) wiederholt. Auch nach 90 Minuten Abscheidezeit hat sich die filamentöse Zinkmorphologie noch nicht über der kompakten gebildet. Der Einfluss der Parameter Pulszeit  $t_{on}$  und Lastzyklus auf die Ergebnisse der Abscheidungsversuche kann mithilfe von  $j_p/j_{pL}$  erklärt werden. Letztere Größe ist auch das Verhältnis von einer praktischen zu einer Grenzstromdichte.  $j_p$  ist die praktische Pulszellstromdichte. Für die verschiedenen Lastzyklen von 0.05, 0.09 und 0.33 betrug  $j_p$  jeweils  $-350$ ,  $-183$  und  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Anstatt  $j_{lim}$  wurde die Pulsstromdichte  $j_{pL}$  verwendet. Während  $j_{lim}$  die maximale Geschwindigkeit der elektrochemischen Zinkabscheidung beschreibt, sowohl für Gleichstrom als auch Pulsstrom, ist  $j_{pL}$  jene Pulsstromdichte, bei der am Ende des Strompulses die Konzentration der elektroaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche auf null abgesunken ist. Mit anderen Worten, am Ende eines Strompulses mit  $j_p \geq j_{pL}$  gerät die Elektrodenreaktion unter Diffusionskontrolle [63]. Im Falle der elektrochemischen Zinkabscheidung ist bei  $j_p \geq j_{pL}$  eine erhöhte  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu erwarten, sowie Zinkmorphologien typisch für die Diffusionskontrolle (dendritische und schwammartige Morphologie).  $j_{pL}$  wurde nach Gleichung (23) berechnet [63], die Dicke der Diffusionsschicht  $\delta$  [cm] wurde nach Gleichung (24) berechnet [74].

$$j_{pL} = \frac{j_{lim}}{\sqrt{\frac{4 \cdot D \cdot t_{on}}{\pi \cdot \delta^2} (1 - \gamma)^{1.5} + \gamma}} \quad (23)$$

$$\delta = 12.64 \cdot w^{-0.7} \cdot l^{0.3} \cdot v^{0.34} \cdot D^{0.356} \quad (24)$$

Die Werte für  $j_{lim}$  sind in Tabelle 8 zu finden. Werte für die Pulsdauer  $t_{on}$ , Lastzyklus  $\gamma$ , Diffusionskoeffizient  $D$ , Drehzahl ( $\omega$ ), Durchmesser der Zylinderelektrode  $l$  und die kinematische Viskosität  $\nu$  sind in den vorherigen Abschnitten zu finden.

Abbildung 24 zeigt das abnehmende Verhältnis von Pulszellstromdichte zu Pulsstromdichte  $j_p/j_{pL}$  bei abnehmender Pulszeit und zunehmendem Lastzyklus in den vorliegenden Pulsstromversuchen. Wie bereits vorher in diesem Abschnitt erwähnt, bedeutet für die elektrochemische Zinkabscheidung die Situation  $j_p \geq j_{pL}$  ( $j_p/j_{pL} \geq 1$ ) eine Diffusionskontrolle, die zur Bildung der mechanisch instabilen dendritischen und schwammartigen Zinkmorphologien führt. Durch kleinere Werte von  $j_p/j_{pL}$  verringert sich das Ausmaß von dendritischen und schwammartigen Morphologien. Unterhalb der Stromdichtebereiche, wo dendritische und schwammartige Morphologien auftreten, sind kompakte Zinkmorphologien zu finden [45]. Deshalb sollte bei abnehmendem  $j_p/j_{pL}$  das Auftreten von kompakten Zinkschichten zunehmen. Dieses Verhalten wurde auch experimentell gefunden: bei abnehmendem  $j_p/j_{pL}$ , (abnehmende Pulszeit und zunehmender Lastzyklus) (Abbildung 24), verringert sich die Diffusionskontrolle, weshalb die Fläche der kompakten Zinkschichten  $A_{comp}$  auf den Zylinderelektroden zunimmt (Abbildung 25). Die größten Flächenanteile der kompakten Zinkmorphologie  $A_{comp}$  wurden bei den niedrigsten Werten von  $j_p/j_{pL}$  gefunden.

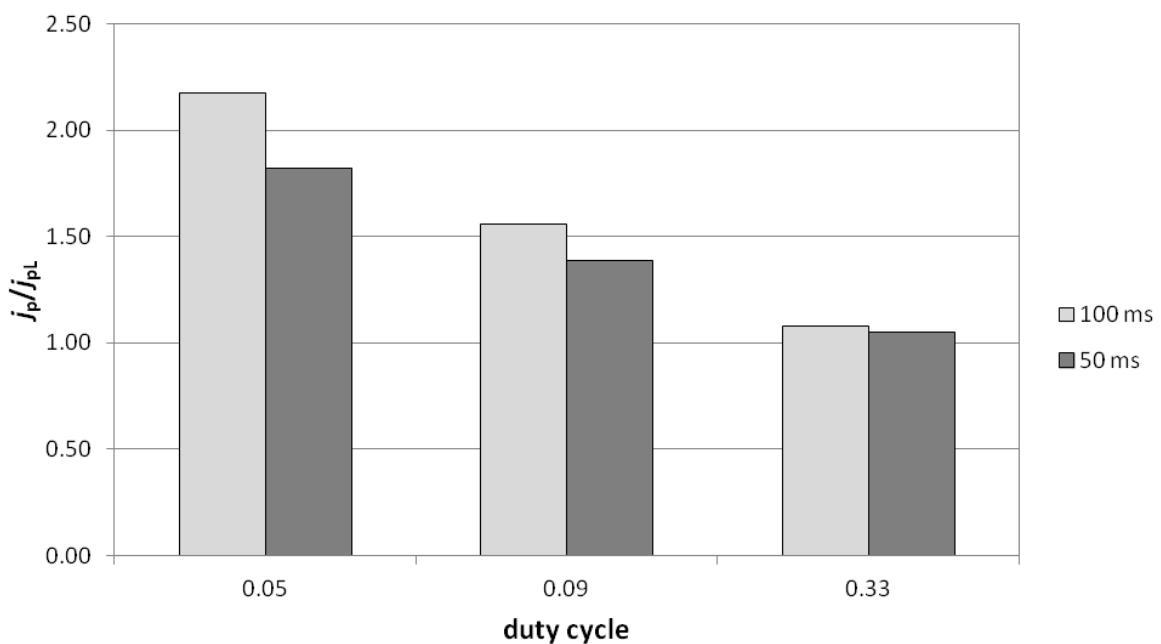


Abbildung 24: Verhältnis der Pulszellstromdichte zur Pulsstromdichte  $j_p/j_{pL}$  der RCH-Pulsstromversuche bei verschiedenen Pulszeiten und Lastzyklen. Die Zinkkonzentration beträgt 0.2 M und die Drehzahl ( $\omega$ )  $3 \text{ cm s}^{-1}$ .

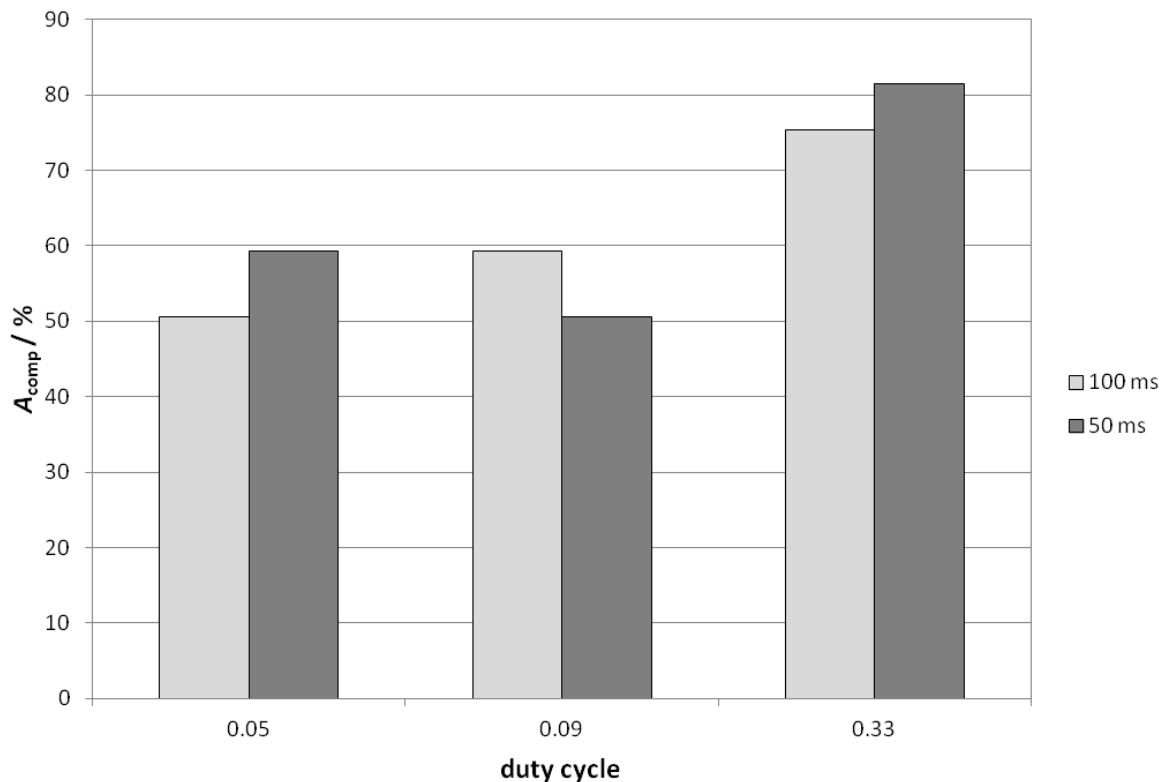


Abbildung 25: Kathodenfläche mit kompakter Zinkmorphologie  $A_{\text{comp}}$  in Pulsstromversuchen mit verschiedenen Pulszeiten und Lastzyklen. Die Zinkkonzentration betrug 0.2 M bei einer Drehzahl ( $w$ ) von  $3 \text{ cm s}^{-1}$ .

### 3.3.3 Zusammenfassung der Rota-Hull-Ergebnisse

Die elektrochemische Gleichstrom-Zinkabscheidung in der Rota-Hull-Zelle aus additivfreien Elektrolyten erzielte die kompakte Zinkmorphologie vorwiegend bei hohen Temperaturen  $\geq 60 \text{ }^\circ\text{C}$  und hohen Elektrolytfließgeschwindigkeiten von 11 bis  $16 \text{ cm s}^{-1}$ . Hohe Elektrolytfließgeschwindigkeiten (hoher Pumpaufwand) führen in der Fließbatterie jedoch zu unerwünschten Effizienzeinbußen.

Mit den Elektrolytadditiven  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ , Lugalvan IZE und Lugalvan P konnten kompakte Gleichstrom-Zinkschichten bei einer Elektrolyttemperatur von  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem breiten Stromdichtebereich um  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  (lokale primäre Stromdichte) und in einem breiten Zinkkonzentrationsbereich (0.6 M in NaOH) erzielt werden. Dieser Zinkkonzentrationsbereich ist für die Kapazität der Fließbatterie nutzbar. Mit den Lugalvan-Additiven konnten diese Ergebnisse sogar bei einer niedrigen Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w = 1 \text{ cm s}^{-1}$  erreicht werden.

Lugalvan IZE zeigte jedoch eine sehr geringe chemische Stabilität im Batterieelektrolyt. Eine Nachdosierung müsste in Zeitabständen von weniger als 24 Stunden erfolgen, um kontinuierlich brauchbare morphologische Ergebnisse in der Zinkabscheidung zu erreichen. Lugalvan P lieferte bezüglich chemischer Stabilität bessere Ergebnisse. Bei einer monatlichen Lugalvan P-Zugabe von

$1 \text{ g L}^{-1}$  konnten über einen Zeitraum von etwa 22 Monaten in Rota-Hull-Versuchen kontinuierlich dendritenfreie und mechanisch stabile Zinkschichten bei primären Stromdichten  $\leq 50 \text{ mA cm}^{-2}$  erzielt werden.

Die elektrochemische Zinkabscheidung mittels Pulsstrom wurde in der Rota-Hull-Zelle bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w$  zwischen  $3$  und  $16 \text{ cm s}^{-1}$  und Zinkkonzentrationen von  $0.2 \text{ M}$  und  $0.5 \text{ M}$  in additivfreien KOH-Elektrolyten ( $8 \text{ M}$ ) untersucht. Gleichstrom-Zinkschichten zeigten hauptsächlich die filamentöse Morphologie mit einer geringen mechanischen Stabilität.

Im Gegensatz zu den Gleichstrom-Abscheidungen zeigten Pulsstrom-Abscheidungen bei denselben Versuchsbedingungen mechanisch stabile, kompakte Zinkschichten bei allen Elektrolytfließgeschwindigkeiten und Zinkkonzentrationen. Bei praktischen Stromdichten zwischen  $3$  und  $34 \text{ mA cm}^{-2}$  konnten mittels Pulsstrom kompakte Zinkschichten erzielt werden, bei den höchsten Stromdichten wurden Stromausbeuten zwischen  $97 \%$  und  $99 \%$  erreicht. Unter den schwierigsten Bedingungen für die Abscheidung von kompakten Zinkschichten in den vorliegenden Versuchen ( $c = 0.2 \text{ M}$  und  $w = 3 \text{ cm s}^{-1}$ ) konnten kompakte Morphologien bis zur Grenzstromdichte erzielt werden. Eine weitere Optimierung der Zellstromdichte und der Pulsparameter könnte es ermöglichen, im gesamten Bereich der Elektrolytfließgeschwindigkeiten (Drehzahlen) und Zinkkonzentrationen kompakte Zinkschichten bis zur Grenzstromdichte abzuscheiden. Mit abnehmender Pulszeit und zunehmendem Lastzyklus konnte der Flächenanteil der kompakten Zinkschichten auf der Zylinderkathode  $A_{\text{comp}}$  vergrößert werden. Dieses Verhalten kann mit dem Verhältnis von praktischer Pulszellstromdichte zu Pulsgrenzstromdichte  $j_p/j_{pL}$  erklärt werden.

Bei einem Verhältnis von praktischer zu Grenzstromdichte  $j_{\text{Zn}}/j_{\text{lim}}$  zwischen  $0.02$  und  $1.04$  konnten kompakte Zinkschichten mittels Pulsstrom erzielt werden. In diesem Stromdichtebereich wurde die filamentöse Zinkmorphologie im Gegensatz zu Gleichstrom-Zinkabscheidungen nicht gefunden. Die Abwesenheit der filamentösen Morphologie wird den Strompausen zugeschrieben, die die Initiierungszeit der filamentösen Morphologie verlängern.



### 3.4 Fließhalbzelle

#### 3.4.1 Halbzelle 30 cm<sup>2</sup>

##### Einfluss der Zinkkonzentration auf die Stromausbeute

Der zuvor in Rota-Hull-Versuchen optimierte NaOH-Elektrolyt (7 M) mit dem Additiv Lugalvan P (2.4 g L<sup>-1</sup>) wurde in der 30 cm<sup>2</sup>-Fließhalbzelle bei 60 °C weiter untersucht. Dabei wurde speziell der Zusammenhang zwischen Zinkkonzentration, Stromausbeute und Elektrolytfließgeschwindigkeit bei der elektrochemischen Gleichstrom-Zinkabscheidung betrachtet (Tabelle 12 im Anhang, Abbildung 26). Es wurden auch verschiedene geometrische Ausrichtungen der Kathode (horizontal/vertikal) versucht. Bei vertikaler Anordnung der Anode kommt es laut Wang *et al.* zu einer Ansammlung von Gasblasen im oberen Bereich der Anode, welche dort die Zinkabscheidung behindern [28]. Dies führt zu einer bevorzugten Zinkabscheidung im unteren Bereich der Anode.

Die Stromausbeute  $B_c$  der Zinkabscheidung auf der Kathode wurde gravimetrisch ermittelt. Die für die Zinkabscheidung verbrauchte Ladung wurde mittels Faraday'schem Gesetz bestimmt, indem die trockene Kathode vor und nach dem Versuch gewogen wurde. Die Gesamtladung wurde aus der Abscheidezeit (eine Stunde) und der Zellstromdichte (50 mA cm<sup>-2</sup>) berechnet.

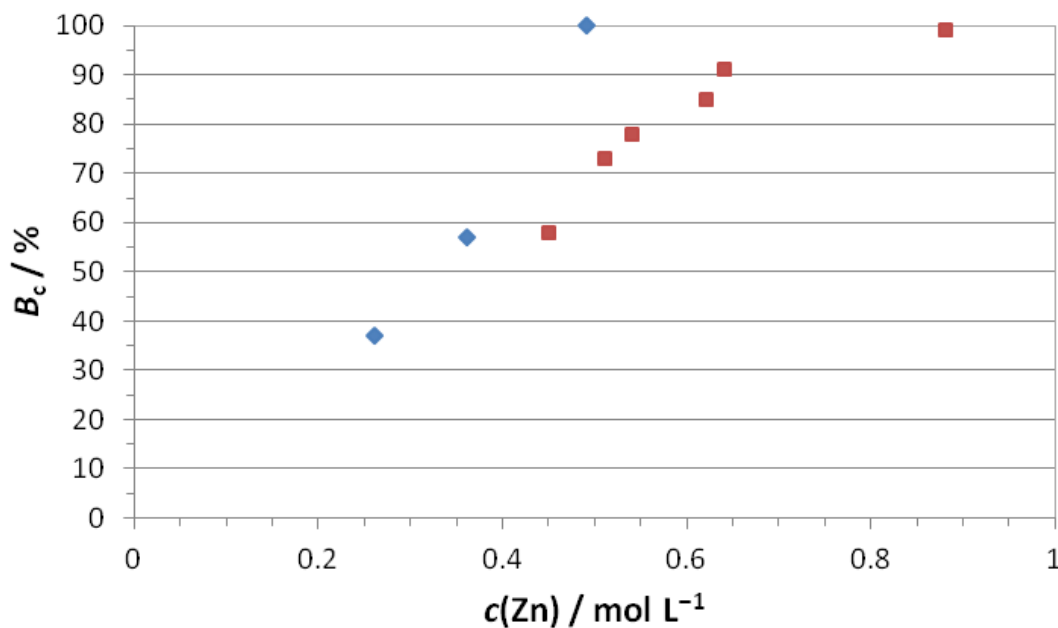


Abbildung 26: Zusammenhang zwischen Zinkkonzentration  $c(\text{Zn})$  und Stromausbeute  $B_c$  aus Tabelle 12. Die Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w$  betrug  $5 \text{ cm s}^{-1}$  (rote Punkte) oder  $15 \text{ cm s}^{-1}$  (blaue Punkte). Die Kathode war oben in der horizontalen Zelle positioniert (Position O);

Die Zinkabscheidungen bei einer Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w = 5 \text{ cm s}^{-1}$  zeigten hauptsächlich unebene raue Oberflächen, öfters wurden auch Zinkdendriten gefunden. Bei  $w = 15 \text{ cm s}^{-1}$  wurden

hauptsächlich ebene glatte Zinkoberflächen erzeugt, Zinkdendriten wurden nicht gefunden. Die bessere Morphologie bzw. die Abwesenheit von Zinkdendriten bei  $w = 15 \text{ cm s}^{-1}$  ergibt sich aus dem erhöhten Grenzstrom bei stärkerem Massentransport.

Bei konstanter Stromdichte wird mit zunehmender Zinkkonzentration eine geringere Überspannung benötigt. Dies führt zu einem geringeren Ausmaß an  $\text{H}_2$ -Entwicklung (Nebenreaktion), und dadurch zur Zunahme der Stromausbeute (Abbildung 26). Eine Erhöhung der Konzentration an elektroaktiver Spezies an der Elektrodenoberfläche erniedrigt die Überspannung, dies ergibt sich aus der Butler-Volmer-Gleichung (18): Eine Erhöhung der Zinkkonzentration erhöht die Austauschstromdichte der Elektrodenreaktion. Bei konstanter Stromdichte der Elektrodenreaktion ist bei Erhöhung der Austauschstromdichte eine geringere Überspannung nötig [80]. Eine Verminderung der Überspannung führt zu weniger  $\text{H}_2$ -Entwicklung und somit zu einer Erhöhung der Stromausbeute.

Bei konstanter Stromdichte und Zinkkonzentration führt eine Verstärkung des Massentransportes (Erhöhung der Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w$ ) während der Elektrodenreaktion ebenfalls zu einer Zunahme der elektroaktiven Spezies an der Elektrodenoberfläche (die Diffusionsschicht wird dünner), was laut Butler-Volmer-Gleichung zur Abnahme der Überspannung führt. Eine Abnahme der Überspannung führt wiederum zu einer verminderten  $\text{H}_2$ -Entwicklung und somit zu einer Zunahme der Stromausbeute (Abbildung 26).

Eine abnehmende Stromausbeute der Zinkabscheidung aufgrund der  $\text{H}_2$ -Entwicklung führt zu einer abnehmenden Energieeffizienz der Batterie, und somit zu einer weniger wirtschaftlichen Situation. Gleichzeitig kann starke  $\text{H}_2$ -Entwicklung zu Sicherheitsproblemen führen (Knallgasreaktion), was die Entfernung des entstehenden Wasserstoffs z.B. mittels Gebläse erfordern würde. Dies würde wiederum zu Energie- und somit Effizienzverlusten der Batterie führen. Daher ist für einen wirtschaftlichen Betrieb der Zink/Luft-Redoxfließbatterie eine Stromausbeute  $\geq 80 \%$  für die Zinkabscheidung empfohlen [8]. Um bei der Zinkabscheidung in der  $30 \text{ cm}^2$ -Fließhalbzelle eine Stromausbeute  $B_c \geq 80 \%$  zu erzielen, musste bei einer Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $15 \text{ cm s}^{-1}$  die Zinkkonzentration mindestens  $0.5 \text{ M}$  betragen (Abbildung 26). Bei einer Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $5 \text{ cm s}^{-1}$  musste eine Zinkkonzentration von mindestens  $0.6 \text{ M}$  vorherrschen. Dieser Zusammenhang wurde in der vertikalen Zelle, sowie in der horizontalen Zelle mit oben positionierter Kathode gefunden.

Bei unten liegender Kathode (horizontale Fließzelle) war die Stromausbeute geringer. Dies lässt sich durch eine erhöhte galvanische Korrosion erklären. Galvanische Korrosion fand an der Rückseite der Kathode statt, welche in Kontakt mit dem Elektrolyten stand. Das galvanische Element wurde durch die Metallkathode (Zink oder Messing) und die Elektrodenkontaktierung (Stahlbalken und/oder Kohlenstoffvlies) gebildet. Dies wurde mit dem freien Auge aufgrund von Gasentwicklung festgestellt. Galvanische Korrosion trat jeweils im Zeitfenster nach der einstündigen Zinkabscheidung

bis zum Öffnen der Zelle auf. Die durch galvanische Korrosion erzeugten Produktgase können bei der unten liegenden Kathode (horizontale Fließzelle) besser entweichen bzw. leichter abtransportiert werden, was das Ausmaß der Korrosionsreaktion gegenüber der oben positionierten Kathode verstärkt.

### Der Einfluss von Turbulenzpromotoren

Gitter aus Polypropylen wurden in den Elektrolytkanal (Zwischenelektrodenraum) als Turbulenzpromotoren eingebaut (Abbildung 27). Ein Turbulenzpromoter kann zu mehreren positiven Effekten führen: Eine Erhöhung der Elektrolytturbulenz bewirkt durch die Verstärkung des Massentransportes einem höheren Grenzstrom ([99] S. 188). Somit sollte bei konstanter Zellstromdichte das Auftreten von Zinkdendriten vermindert werden. Laut Butler-Volmer-Gleichung (18) nimmt gleichzeitig auch die Überspannung der Elektrodenreaktion ab. Dadurch nimmt die  $H_2$ -Entwicklung ab und die Stromausbeute der Zinkabscheidung sowie die Effizienz der Batterie nehmen zu.

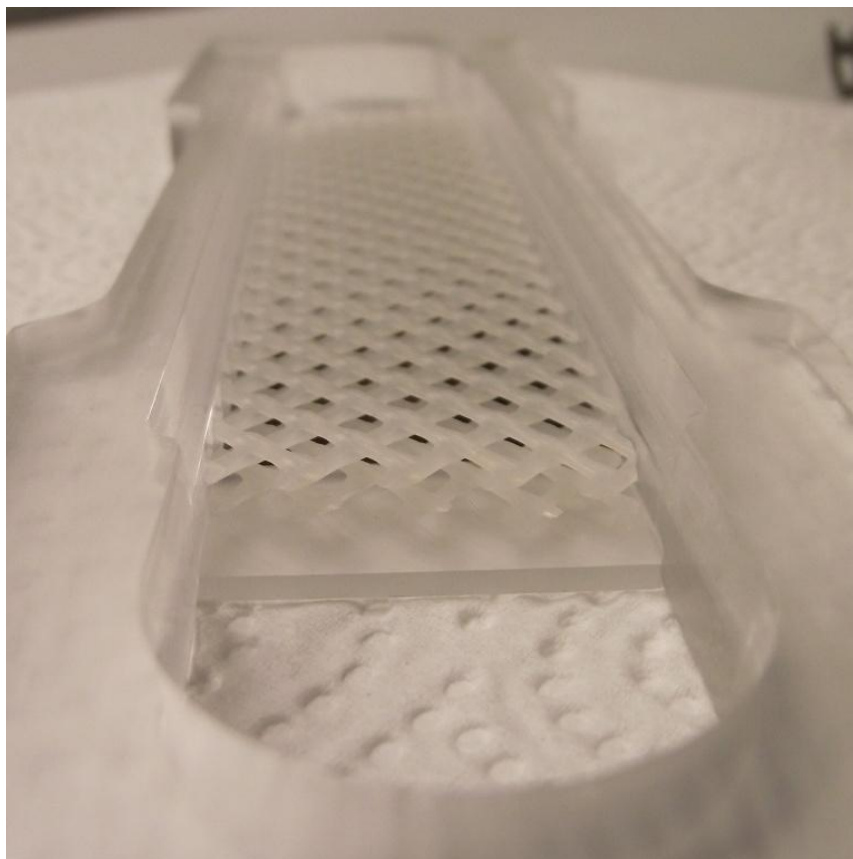


Abbildung 27: Turbulenzpromotor im Elektrolytkanal (Zwischenelektrodenraum) der 30 cm<sup>2</sup>-Fließzelle.

Mit Turbulenzpromotoren wurden in der 30 cm<sup>2</sup>-Fließhalbzelle einstündige Gleichstrom-Zinkabscheidungen auf Zinksubstraten durchgeführt. Die Kathode war in der horizontalen Fließzelle oben positioniert. Die Versuche fanden bei Zinkkonzentrationen von 0.45 M und 0.62 M und einer

---

Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $5.4 \text{ cm s}^{-1}$  statt. Im Turbulenzpromotor-Gitter bildeten sich während der Zinkabscheidung große Gasblasen, der Abtransport der Gasblasen war durch das Gitter gehemmt.

Wie erwartet, wurden im Vergleich zu Versuchen ohne Turbulenzpromotor bei gleichen Versuchsbedingungen höhere Stromausbeuten gefunden. Jedoch wurden nach den Versuchen größere und mehr Zinkdendriten auf der Kathodenoberfläche gefunden. Eine Erhöhung der Elektrolytfließgeschwindigkeit auf  $10 \text{ cm s}^{-1}$  führte nicht zu geringerer Dendritbildung. Vermutlich reduzierte der Turbulenzpromotor für labile Dendrite den mechanischen Stress des bewegten Elektrolyten, wodurch im Vergleich zu Experimenten ohne Turbulenzpromotor weniger Dendrite durch die Elektrolytströmung abgetragen wurden. Somit hatte der Turbulenzpromotor eine schützende Wirkung für mechanisch labile Dendrite.

### **Zinkabscheidung auf Messingsubstrat**

Bei der Zinkabscheidung können unterschiedliche Substrate (Stromableiter) unterschiedliche Überspannungen hervorrufen. Dies kann zu verschiedenen Ergebnissen in der Zinkmorphologie führen [30,45,52]. Daher wurden Gleichstrom-Zinkabscheidungen neben Zinksubstraten auch auf Messingsubstraten durchgeführt. Die Kathode war in der horizontalen Fließzelle oben positioniert, die einstündigen Versuche fanden mit einer Zinkkonzentration von  $0.63 \text{ M}$  und einer Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $5 \text{ cm s}^{-1}$  statt.

Im Vergleich zu Schichten auf Zinksubstraten wurden unter denselben Versuchsbedingungen wesentlich mehr Zinkdendrite gefunden. Bei der elektrochemischen Zinkabscheidung auf Fremdsubstraten (wie Messing) ist für die Keimbildung eine zusätzliche Überspannung nötig. Daher liegt bei der Abscheidung auf Messingsubstraten die Überspannung höher als bei der analogen Abscheidung auf Zinksubstrat. Die temporär erhöhte Überspannung zu Beginn der Zinkabscheidung führt zu einer rascheren Initiierung der Zinkdendrite [14,30], und somit zu einem verstärkten Auftreten von Dendriten.

Anders als beim Zinksubstrat traten die Dendrite auf Messingelektroden nicht gleichmäßig verteilt auf, sondern bevorzugt im Bereich des Elektrolyteinlasses der Fließzelle. Dies wird durch eine erhöhte lokale Stromdichte am Elektrolyteinlass erklärt.

---

### 3.4.2 Halbzelle 100 cm<sup>2</sup>

In der 100 cm<sup>2</sup>-Fließhalbzelle wurden Gleichstrom-Zyklisierexperimente mit je 5 Zyklen durchgeführt. Ein Zyklus begann mit einer elektrochemischen Zinkabscheidung von 135 Minuten auf der Arbeitselektrode, gefolgt von einer Zinkauflösung von 135 Minuten, mit jeweils 50 mA cm<sup>-2</sup> Zellstromdichte (405 C cm<sup>-2</sup>). Die Versuche fanden bei 60 °C in KOH-Elektrolyten (8 M) ohne Elektrolytadditiv oder mit 1.5 g L<sup>-1</sup> des Additivs Lugalvan P statt. Die Zinkkonzentration betrug 0.4 M oder 0.6 M, die Elektrolytfließgeschwindigkeit  $w$  war 5 cm s<sup>-1</sup>. WE und CE waren vertikal orientiert, der Elektrolyt strömte in der elektrochemischen Zelle von unten nach oben. Dies ermöglichte einen besseren Abtransport von Gasblasen mit dem Elektrolyt und verminderte somit Probleme mit Gasansammlungen. Letztere Art von Problemen traten in den Versuchen mit der 30 cm<sup>2</sup>-Fließzelle auf (Abschnitt 3.4.1). Es wurden Versuche mit drei verschiedenen Arten von Turbulenzpromotoren (Abbildung 28, Abbildung 29 und Abbildung 30), sowie ohne Turbulenzpromotor unternommen. Die Turbulenzpromotoren sind in den Abbildungsbeschriftungen näher beschrieben.

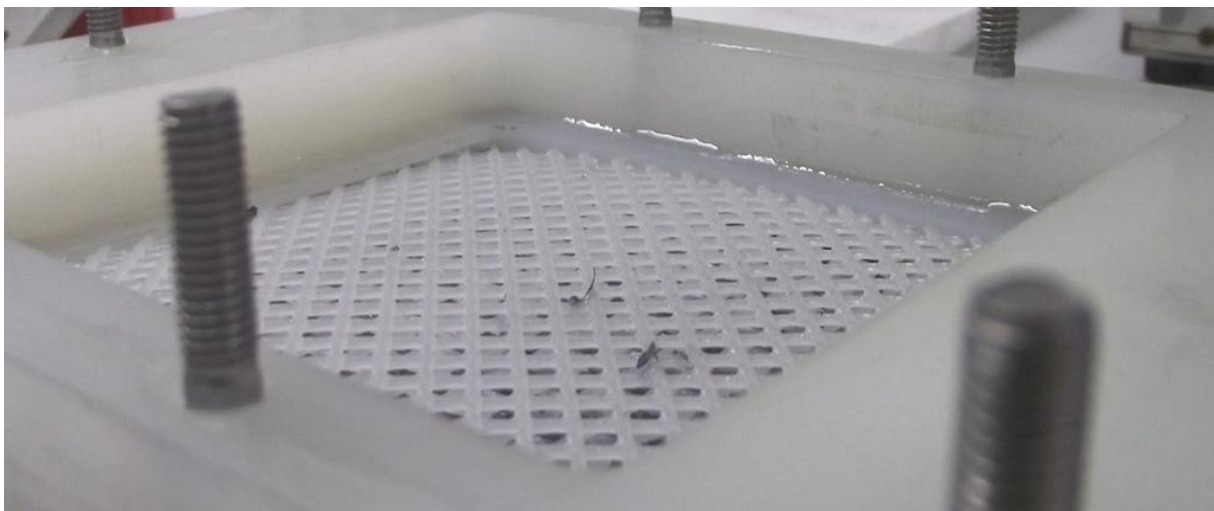


Abbildung 28: Turbulenzpromotor Typ A auf der Arbeitselektrodenseite in der Zelle. Der Turbulenzpromotor bestand aus drei Lagen Polypropylen-Gitter, die an der Arbeitselektrode aufliegenden Gitterfäden waren in der Richtung des Elektrolytflusses ausgerichtet.



Abbildung 29: Turbulenzpromotor Typ B in der Zelle: Polypropylen-Gitter mit Distanzhalter-Rahmeneinlagen; Die Distanzhalterlamellen lagen auf der Arbeitselektrode und waren in der Richtung des Elektrolytflusses ausgerichtet.

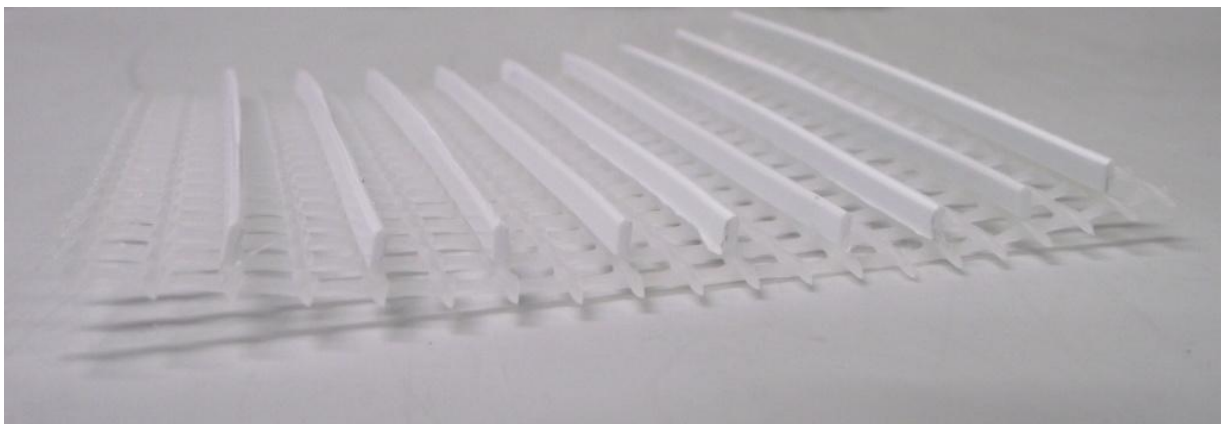


Abbildung 30: Turbulenzpromotor Typ C: Polypropylen-Gitter mit aufgelöteten Polypropylen-Distanzhalterlamellen. Die Distanzhalterlamellen lagen auf der Arbeitselektrode und waren in der Richtung des Elektrolytflusses ausgerichtet.

Nach jeder fünften Zinkabscheidung auf der Arbeitselektrode wurde die Fließzelle geöffnet und die Arbeitselektrode optisch und mechanisch geprüft (Abbildung 31). Der zeitliche Verlauf des Arbeitselektrodenpotentials vom in Abbildung 31 gezeigten Versuch ist in Abbildung 32 dargestellt, im Potentialverlauf sind die Prozesse der Zinkabscheidung, Zinkauflösung und Sauerstoffentwicklung zu erkennen.

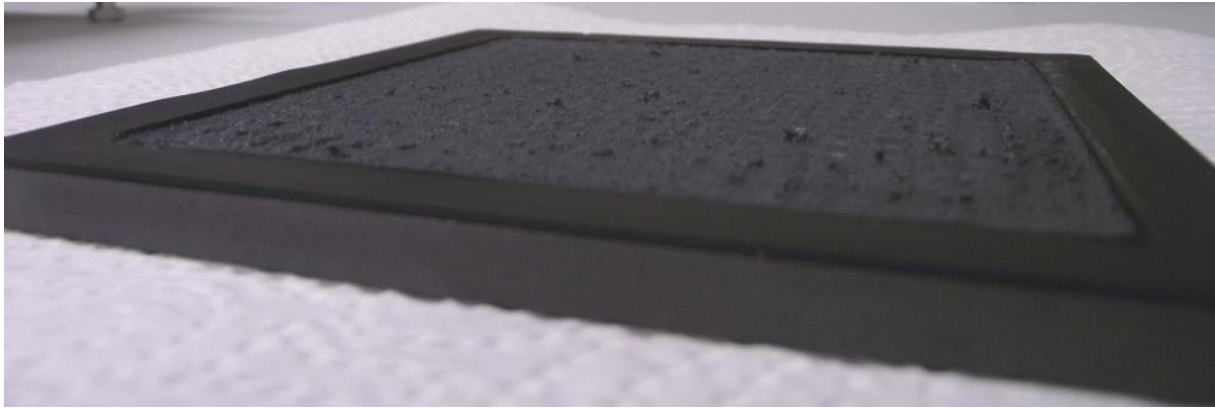


Abbildung 31: Kohlenstoffsubstrat (Arbeitselektrode) mit abgeschiedener Zinkschicht umgeben von einer EPDM-Dichtung nach der 5. Zinkabscheidung. Der KOH-Elektrolyt (8 M) hatte eine Zinkkonzentration von 0.43 M (gemessen mittels RFA am Beginn des Versuches) und enthielt  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  Elektrolytadditiv Lugalvan P, der Turbulenzpromotor Typ A wurde verwendet.

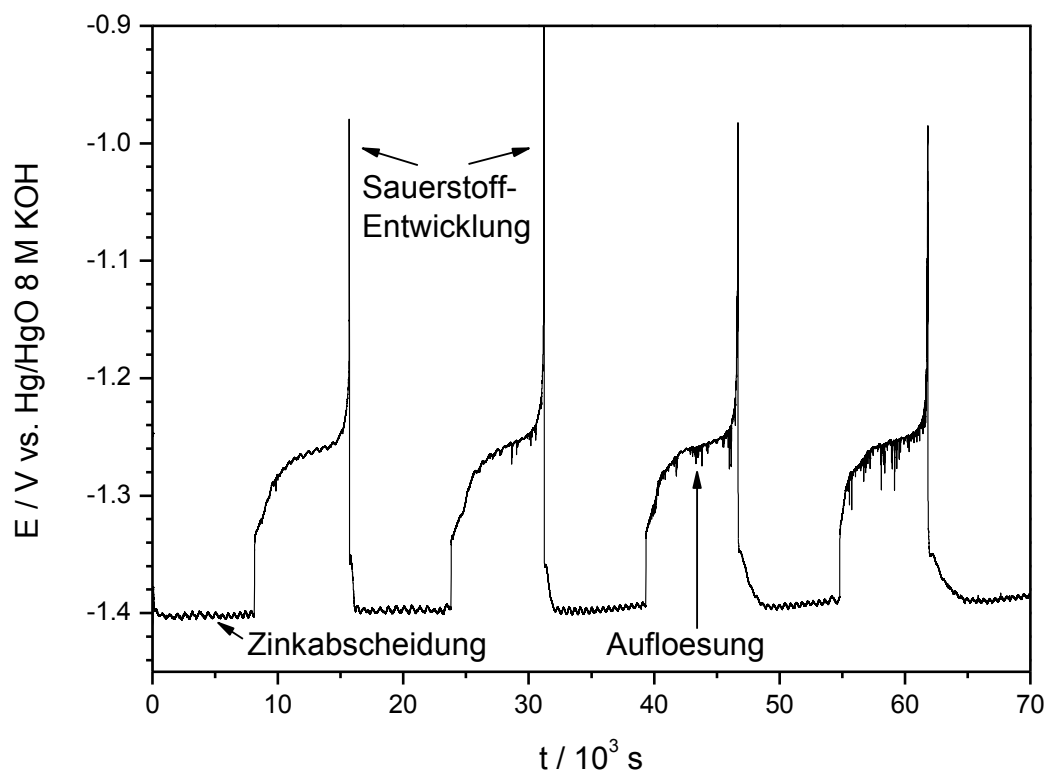


Abbildung 32: Zeitlicher Verlauf des Arbeitselektrodenpotentials  $E$  von der 1. bis zur 5. Zinkabscheidung der in Abbildung 31 gezeigten Zyklisierung.

In allen Experimenten, auch in jenen ohne Elektrolytadditiv, war es möglich das 5-Zyklus-Experiment ohne technisches Versagen der Halbzelle (z.B. elektrischer Kurzschluss zwischen Anode und Kathode) auszuführen. Die **Stromausbeute** der Zinkabscheidung wurde aus den verbrauchten Ladungen während Zinkabscheidung und Zinkauflösung berechnet. In den Experimenten ohne Elektrolytadditiv betrug die Stromausbeute nach dem 1. Zyklus immer 100 %, dabei wurden nach den Versuchen große Zinkdendrite im Turbulenzpromotor-Gitter oder im Zwischenelektrodenraum gefunden. Letzteres Verhalten der Stromausbeute erklärt sich durch elektrisch nicht kontaktierte Zinkdendrite im Zwischenelektrodenraum/Turbulenzpromotor nach dem ersten Zyklus: Ab dem 2. Zyklus wurden letztere Zinkdendrite während der Zinkabscheidung zum Teil wieder mit der Arbeitselektrode elektrisch verbunden, und standen somit als zusätzliche Kapazität für die Zinkauflösung zur Verfügung. Damit stand in den Auflöseschritten nach dem ersten Zyklus immer genügend Zink zur Verfügung um eine Stromausbeute von 100 % zu erreichen. In den Zyklisierungsversuchen mit Elektrolytadditiv wurden durchschnittlich (über 5 Zyklen je Zyklisierungsversuch) Stromausbeuten von 85 bis 94 % erzielt. Nach den Versuchen wurden keine Zinkdendrite im Zwischenelektrodenraum oder im Turbulenzpromotor gefunden. Dies ist auf die inhibierende Wirkung des Additivs zurückzuführen, welche das Entstehen großer Dendrite nicht zulässt. Die einebnende Wirkung des Additivs Lugalvan P auf die Zinkschicht wurde bereits in Rota-Hull-Versuchen gefunden (Abschnitt 3.3.1).

Die Ergebnisse bei beiden Zinkkonzentrationen, 0,4 M und 0,6 M, waren hinsichtlich **Zinkmorphologie** etwa gleich. In allen Experimenten wurden Zinkdendrite auf der Arbeitselektrode gefunden. In den besten Fällen (mit dem Elektrolytadditiv Lugalvan P) wurden neben kompakten Zinkschichten nur kleine Dendrite mit einer hohen mechanischen Stabilität gefunden (Abbildung 31). Letztere kleine Dendrite hielten auch Berührungen mit einem Finger stand. Auf dem Kohlenstoffsubstrat waren die Zinkschichten mit dem Elektrolytadditiv Lugalvan P weniger dendritisch und mechanisch stabiler als in den Versuchen ohne Elektrolytadditiv. Dies erklärt sich, wie im vorherigen Absatz erwähnt, durch die inhibierende Wirkung des Additivs. Höhere Additivkonzentrationen als  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  führten zu keiner Verbesserung der Zinkabscheidung. In den Versuchen ohne Elektrolytadditiv war nach der Zinkauflösung die Haftung der Zinkreste auf dem Kohlenstoffsubstrat (WE) geringer als in den Versuchen mit Additiv.

Als Substratmaterial hat Stahl gute mechanische Eigenschaften und ist preislich günstig. Eine im stark alkalischen Milieu chemisch stabile Edelstahlsorte, Nirosta (EN-Norm 1.4301), wurde für die Versuche ausgewählt. Im Vergleich zum Kohlenstoffsubstrat waren die Zinkabscheidungen auf dem **Stahlsubstrat** dendritischer. Nach der Zinkauflösung zeigten die Zinkreste auf der Stahl-Arbeitselektrode eine auffallend geringe Haftung, wesentlich geringer als die Haftung von Zinkresten auf dem Kohlenstoffsubstrat.

---



Eine Erhöhung der Elektrolytturbulenz durch einen **Turbulenzpromotor** führt über die Verstärkung des Massentransportes zu einem höheren Grenzstrom ([99] S. 188). Somit sollte bei konstanter Zellstromdichte das Auftreten von Zinkdendriten vermindert werden. In der 100 cm<sup>2</sup>-Fließzelle führte die Anwesenheit der Turbulenzpromotoren jedoch nicht zu einem verminderten Auftreten von Zinkdendriten. Sie führten jedoch auch nicht zu einer Verschlechterung der Morphologie. Möglicherweise war die Wirkung der Turbulenzpromotoren hinsichtlich Verstärkung des Massentransportes zu gering. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit wäre der Anstieg der Stromdichte durch die Bildung ausgedehnter Gasblasen im Turbulenzpromotor-Gitter, was bereits in der 30 cm<sup>2</sup>-Fließzelle (Abschnitt 3.4.1) beobachtet wurde. Ausgedehnte Gasblasen verringern die elektroaktive Elektrodenfläche, dadurch nimmt im galvanostatischen Experiment die lokale Stromdichte zu. Die Zunahme der Stromdichte kompensiert die Auswirkung des stärkeren Massentransports auf die Dendritbildung. Die Verteilung der Zinkdendrite über die gesamte Elektrodenoberfläche war bei Anwendung von Turbulenzpromotoren aber gleichmäßiger. Alle drei Typen von Turbulenzpromotoren zeigten in etwa die gleichen Ergebnisse.

---

### 3.5 Bestimmung des Ladungszustandes der Batterie

Die Vorhersage der verfügbaren Energie einer Batterie oder die selektive Ladung von Einzelzellen oder Zellenstacks in einem Batteriesystem erfordern die Kenntnis des Ladungszustandes (state of charge, SOC). Der Elektrolyt einer Zink/Luft-Redoxfließbatterie ist für das Arbeiten in einem bestimmten Zinkkonzentrationsbereich  $c(\text{Zn})$  konzipiert (siehe Abschnitte 3.3.1, 3.4.1 und 0). Minimale und maximale Zinkkonzentrationen grenzen den Arbeitsbereich des Elektrolyten ab, und somit auch den Arbeitsbereich der Zink-Halbzelle. Der SOC der Zink-Halbzelle kann daher über die Zinkkonzentration definiert und bestimmt werden. Eine Möglichkeit den SOC zu bestimmen wäre somit die Erfassung einer Messgröße, welche mit der Zinkkonzentration in Zusammenhang steht. Es gibt mehrere von der Zinkkonzentration abhängige Messgrößen:

- Der Zusammenhang zwischen  $c(\text{Zn})$  und dem Ruhepotential der Zinkelektrode wird durch die Nernst'sche Gleichung (25) beschrieben. Im wässrig alkalischen Milieu kann jedoch unter Umständen Zinkkorrosion auftreten (siehe Abschnitt 3.6) [41]. Dadurch kann an der Zinkelektrode ein Mischpotential entstehen.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \times \ln \frac{a(\text{Zn}^{2+})}{a(\text{OH}^-)^4} \quad (25)$$

- Die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten hängt von der Ionenstärke ab, und somit von  $c(\text{Zn})$ .
- Dichte und Viskosität des Elektrolyten sind abhängig von der Menge an Zink-Ionen im Elektrolyten.
- Der Diffusionsgrenzstrom der Zinkabscheidung ist ein Maß für  $c(\text{Zn})$ , dies ist in Gleichung (21) gezeigt.

Die Veränderung von Temperatur und pH-Wert des Batterieelektrolyten während des Batteriebetriebs sind bei der Ermittlung des SOC zu berücksichtigen, siehe Gleichung (4). Ebenfalls sollte die Anwesenheit von Carbonaten im Elektrolyt berücksichtigt werden (aufgenommenes  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft, siehe Abschnitt 1.2), sowie Abbauprodukte von Elektrolytadditiven.

#### Mikroelektrodenversuche – Grenzstrom der Zinkabscheidung im NaOH-Elektrolyt

Mithilfe einer Mikroelektrode kann der Diffusionsgrenzstrom bei Gleichgewichtsbedingungen erfasst werden. Er ist direkt proportional zur Zinkkonzentration [100] und somit eine potentielle Messgröße für den Ladungszustand der Zink-Halbzelle. Die Mikroelektrodenversuche fanden bei 22 °C in einem

NaOH-Elektrolyt (7 M) mit einer Zinkkonzentration von 0.8 M und  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P statt. Dieser Elektrolyt war in Rota-Hull-Versuchen für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie optimiert worden (Abschnitt 3.3.1).

In kathodischer Scanrichtung bei cyclisch voltammetrischen Untersuchungen an der Platin-Mikroscheibenelektrode begann die Wasserstoffentwicklung bereits vor der Reduktion von Zinkat, bei  $-1.1 \text{ V vs. Hg/HgO}$  (Abbildung 33). Durch den großen überlagerten und oszillierenden Strom der Wasserstoffentwicklung war es nicht möglich die Zinkabscheidung auszuwerten. An der Kohlefaser-Mikroscheibenelektrode hingegen begann starke Wasserstoffentwicklung erst bei niedrigeren Potentialen, unterhalb von  $-1.9 \text{ V vs. Hg/HgO}$ . Deshalb war es möglich in kathodischer Scanrichtung die Reduktion von Zinkat von der Wasserstoffentwicklung getrennt zu beobachten (Abbildung 34).

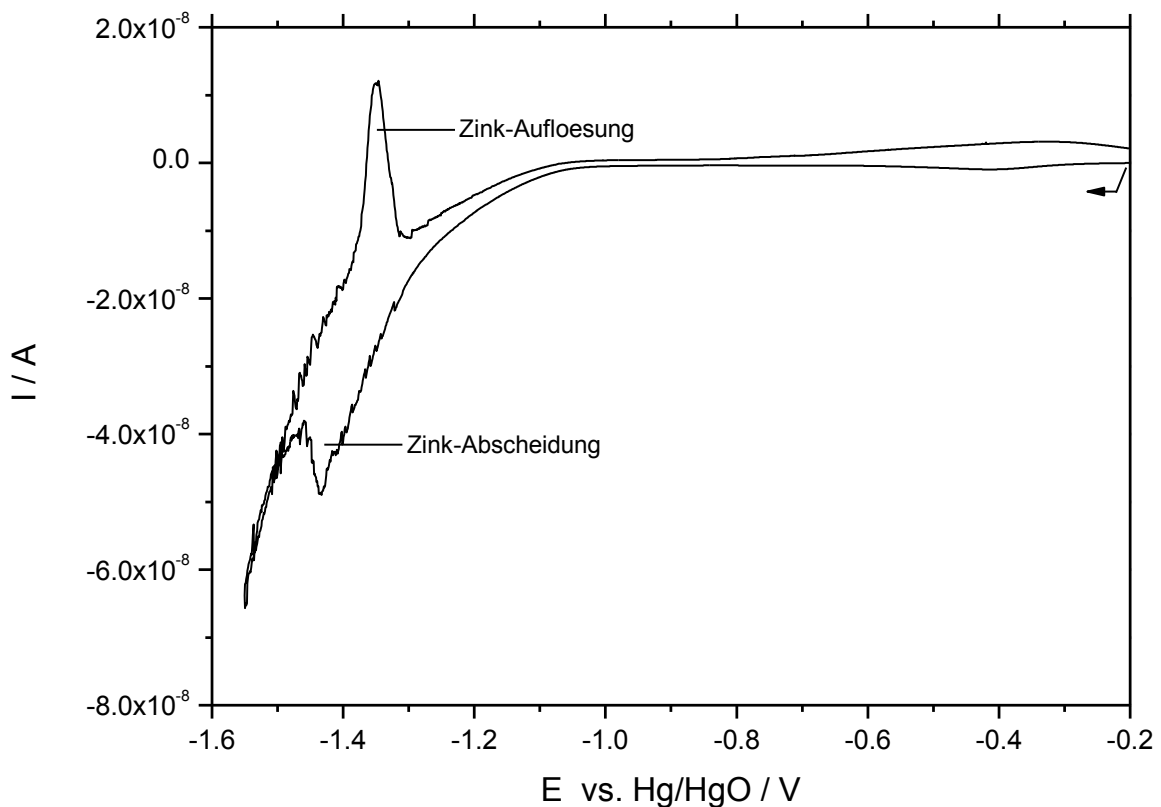


Abbildung 33: Cyclisches Voltammogramm von 0.8 M ZnO in 7 M NaOH mit  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P an einer Mikroscheibenelektrode aus Platin (Durchmesser  $20 \text{ }\mu\text{m}$ ) bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mV s}^{-1}$  und  $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Es wurde ein Zyklus ausgeführt, die Gegenelektrode war ein Platinnetz.

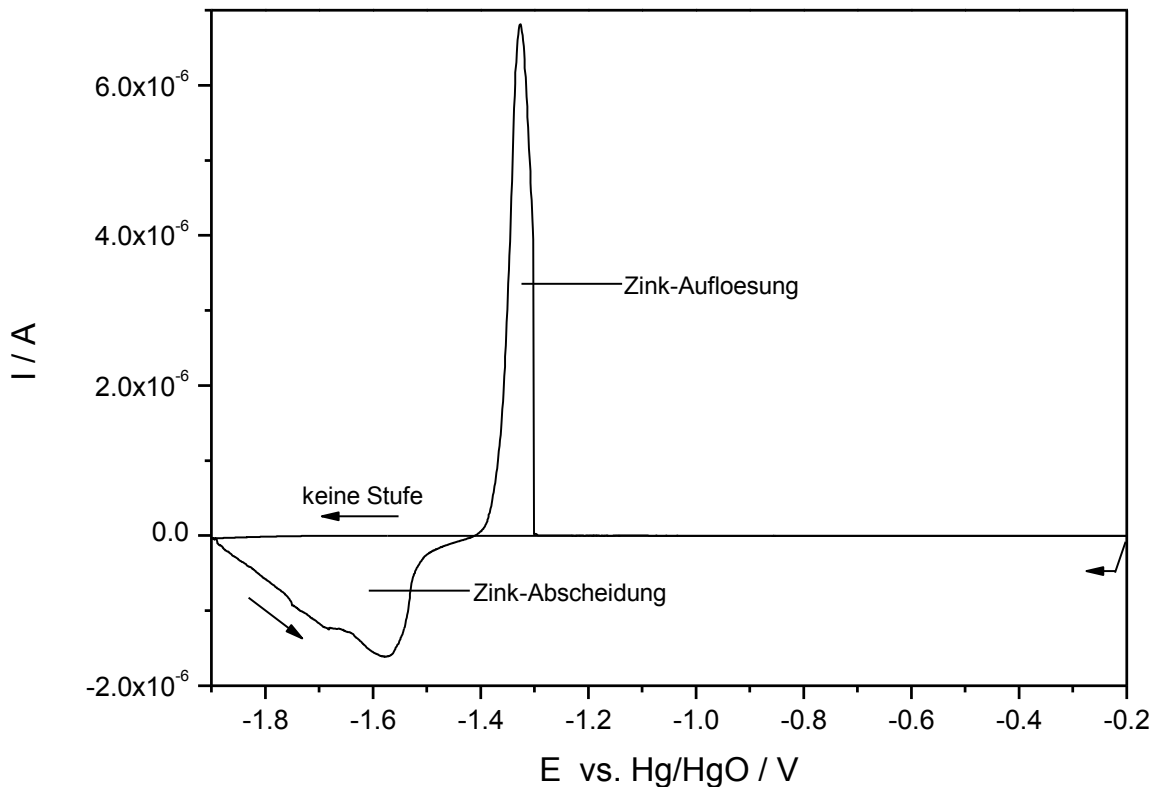


Abbildung 34: Cyclisches Voltammogramm von 0.8 M ZnO in 7 M NaOH mit 2.4 g L<sup>-1</sup> Lugalvan P an einer Mikroscheibenelektrode aus Kohlefaser (Durchmesser 11 µm) bei einem Spannungsvorschub von 10 mV s<sup>-1</sup> und T = 22 °C. Es wurde ein Zyklus ausgeführt, die Gegenelektrode war aus Glaskohlenstoff.

Im Voltammogramm von Abbildung 34 war für die Reduktion von Zinkat an der Mikroscheibenelektrode laut Gleichung (26) ein Grenzstrom  $i_{Gr}$  von etwa 0.34 µA zu erwarten gewesen [100].

$$i_{Gr} = 4 r_0 n F D c^* \quad (26)$$

In Gleichung (26) war der Radius  $r_0$  der Kohlefaserscheibe 5.5 µm, die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n$  betrug 2. Für den Diffusionskoeffizient  $D$  wurde näherungsweise der Wert  $1 \times 10^{-6}$  cm s<sup>-1</sup> verwendet.

Anstelle eines Stromplateaus wurde ein stetig steigender Strom gefunden. Dies ist auf die kontinuierlich zunehmende Arbeitselektrodenfläche durch die Zinkabscheidung zurückzuführen. Dasselbe Verhalten wurde mit anderen Umschaltpotentialen (-1.6, -1.7, -1.8 V vs. Hg/HgO) und anderen Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (5, 20, 50, 100 mV s<sup>-1</sup>) gefunden.

Im selben Elektrolyt bei verschiedenen Umschaltpotentialen und Spannungsvorschubgeschwindigkeiten wurde auch die Ladung der Zinkabscheidung berechnet. Die Ladung der Zinkabscheidung war in Wiederholmessungen nicht reproduzierbar.

Im NaOH-Elektrolyt (7 M) mit einer Zinkkonzentration von 0.8 M und  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P zeigte sich somit der Grenzstrom an der Mikroscheibenelektrode als unzuverlässige Messgröße für den Ladungszustand der Zink/Luft-Redoxfließbatterie.

### **Langzeit-Zinkabscheidung auf rotierender Zylinderelektrode im NaOH-Elektrolyt**

Es wurde eine Zinkabscheidung mit einer Dauer von 27 Stunden auf eine rotierende Zylinderelektrode durchgeführt um das Verhalten von verschiedenen Messgrößen des Ladungszustandes über einen großen Bereich von Zinkkonzentrationen zu beobachten. Der Brechungsindex, die Dichte und elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten, sowie das Ruhepotential der Kathode wurden untersucht. An der Anode, ein platinisiertes Titannetz, fand während des Versuches Sauerstoffentwicklung statt, analog zu einer echten Zink/Luft-Redoxfließbatterie während der Ladung. Deshalb entsprach die Elektrolytzusammensetzung während dieses Versuches realen Bedingungen. Der Versuch fand bei  $60 \text{ °C}$  in einem NaOH-Elektrolyt (7 M) mit  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P statt, dieser Elektrolyt war in Rota-Hull-Versuchen für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie optimiert worden (Abschnitt 3.3.1).

Das Experiment erfolgte in der Rota-Hull-Zelle mit einem Messingsubstrat und einer offenen Maske aus Polypropylen. Durch die offene Maske entstand eine konstante primäre Stromdichte entlang der Kathode. Die Zellstromdichte betrug  $50 \text{ mA cm}^{-2}$ , die Zylinderkathode rotierte mit 160 rpm (entspricht  $5 \text{ cm s}^{-1}$  an der Oberfläche der Kathode). Während des Versuches sank die Zinkkonzentration von den anfänglichen 0.9 M auf 0.18 M ab, die Zinkkonzentration wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse regelmäßig überprüft. Der absolute Brechungsindex wurde mit einem Abbe Refraktometer bei einer Wellenlänge von 589 nm (Gelbe LED) gemessen. Bei letzterer Wellenlänge war der Versuchselektrolyt transparent (Abbildung 35). Die Elektrolytdichte wurde gravimetrisch mithilfe einer Analysenwaage ermittelt. Das Ruhepotential der Kathode wurde gegenüber einer mit 1 M KOH gefüllten Hg/HgO-Referenzelektrode gemessen.

Während des Versuches variierte der absolute Brechungsindex  $n$  in einem sehr kleinen Bereich, Werte zwischen 1.3915 und 1.3960 wurden gefunden (Abbildung 36). Ein physikalischer Zusammenhang zwischen  $n$  und der Zinkkonzentration scheint nicht vorhanden zu sein. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  (Quadrat des Pearson'schen Korrelationskoeffizienten) der linearen Regression

ist sehr klein,  $R^2 = 0.4231$ . Zur Ermittlung des Ladungszustandes über die Zinkkonzentration ist  $n$  somit ungeeignet.

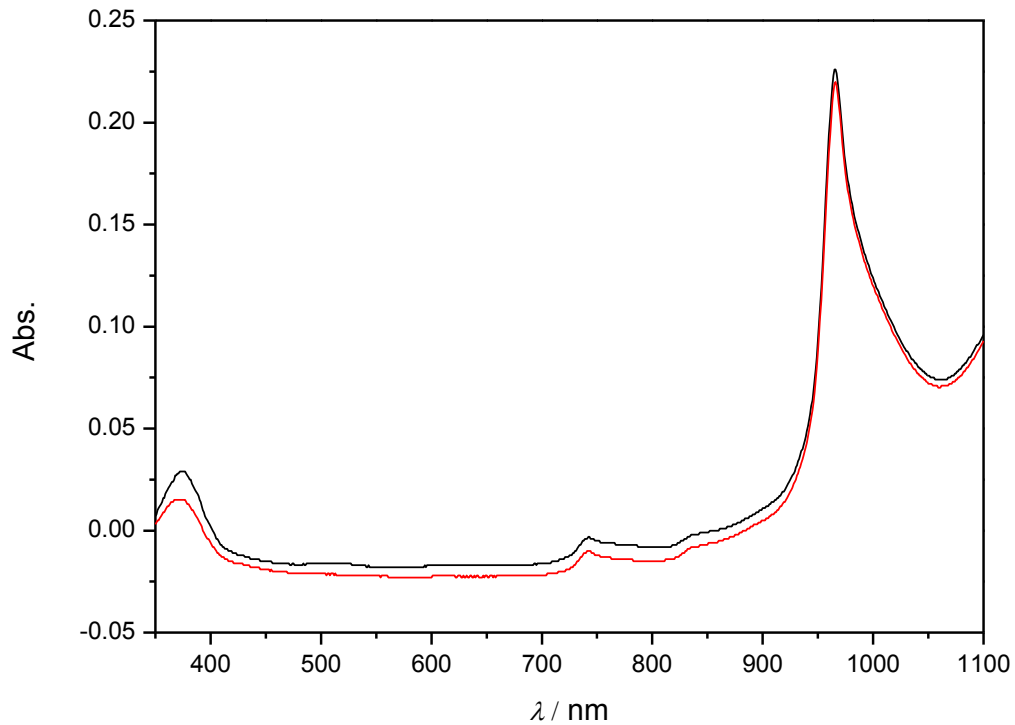


Abbildung 35: UV-Vis-Spektren von NaOH-Elektrolyten (7 M) mit  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P bei  $22 \text{ °C}$  und verschiedenen Zinkkonzentrationen (0.8 M schwarze Linie, 0.2 M rote Linie). Als Hintergrundsignal wurde eine leere Polystyrolküvette vermessen.

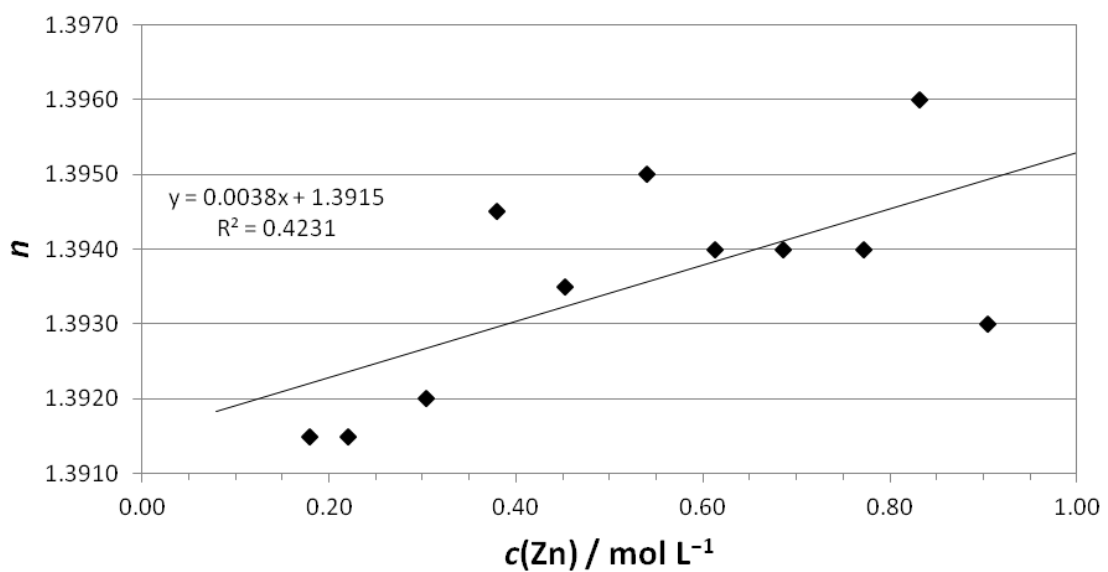


Abbildung 36: Absoluter Brechungsindex  $n$  bei  $60 \text{ °C}$  und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  eines NaOH-Elektrolyts (7 M) mit  $2.4 \text{ g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P.

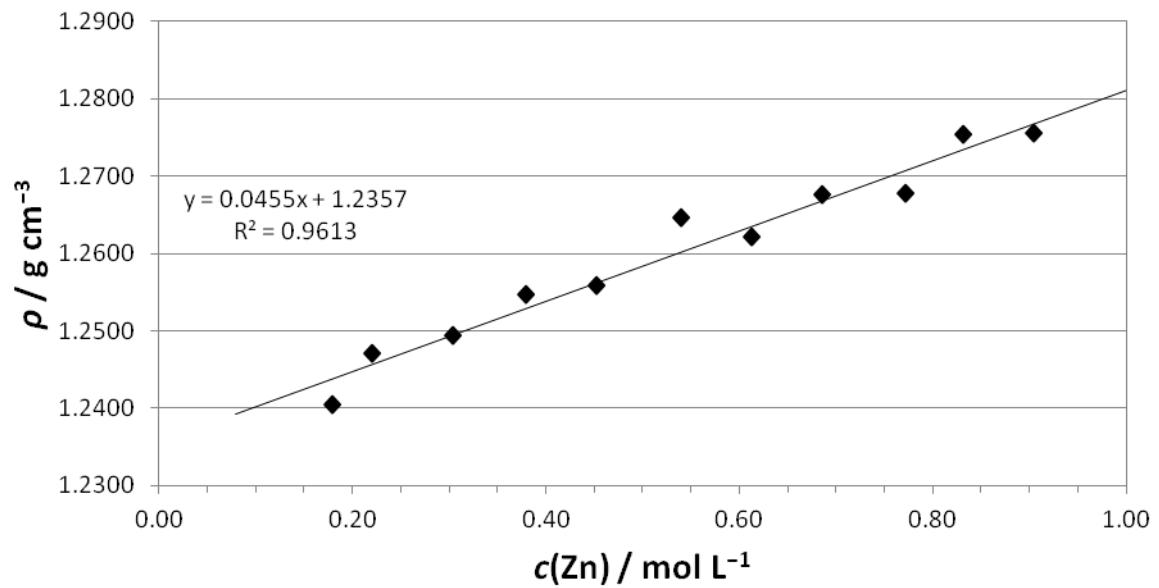


Abbildung 37: Dichte  $\rho$  bei 60 °C und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  eines NaOH-Elektrolyts (7 M) mit 2.4  $\text{g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P.

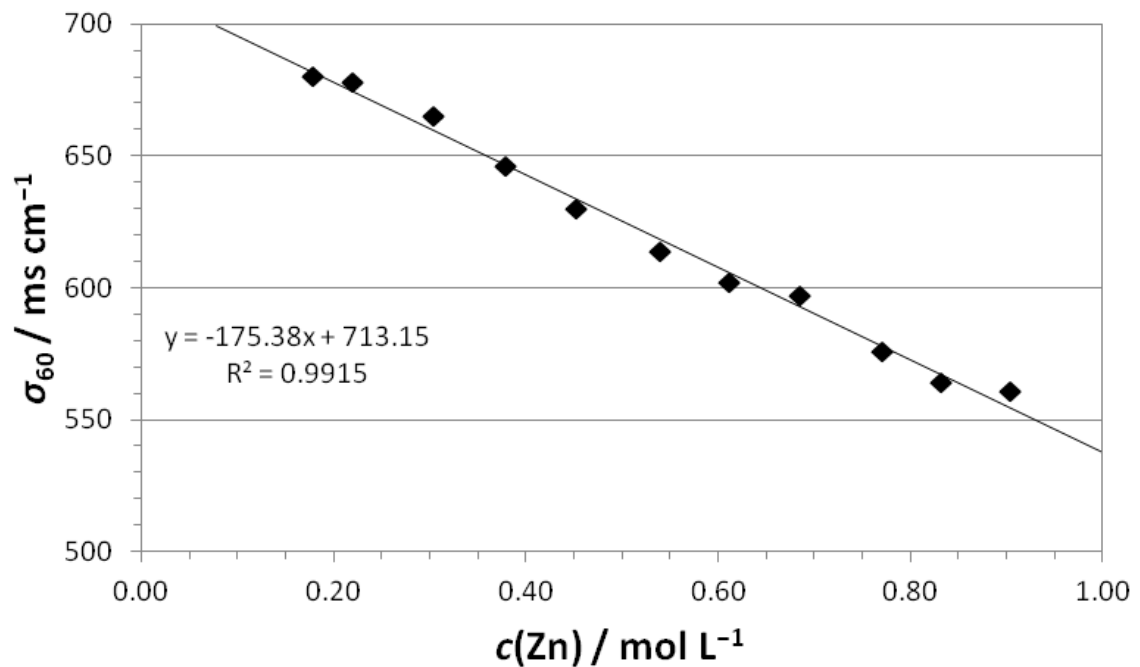


Abbildung 38: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 60 °C und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  eines NaOH-Elektrolyts (7 M) mit 2.4  $\text{g L}^{-1}$  des Additivs Lugalvan P.

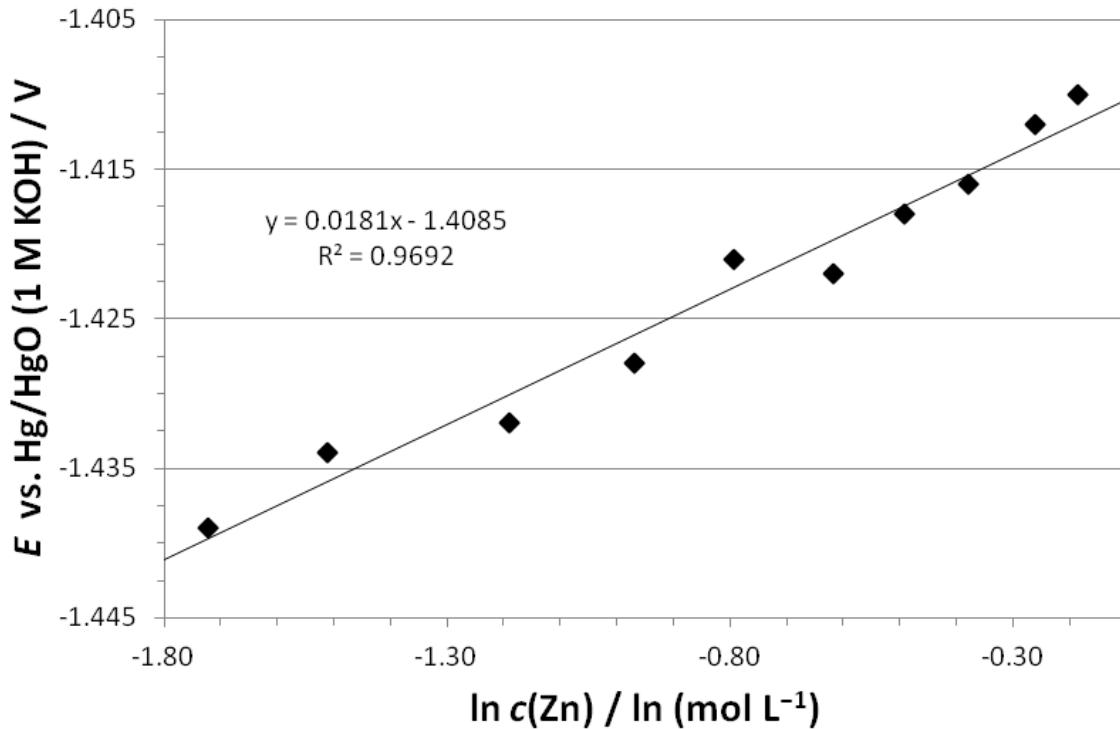


Abbildung 39: Ruhepotential  $E$  der mit Zink beschichteten Zylinderkathode bei 60 °C und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  in einem NaOH-Elektrolyten (7 M) mit 2.4 g L<sup>-1</sup> des Additivs Lugalvan P.

Das Zink-Ruhepotential veränderte sich im Zinkkonzentrationsbereich zwischen 0.83 M und 0.18 M um 29 mV (Abbildung 39). In vorliegenden Versuchselektrolyten (7 M NaOH, 2.4 g L<sup>-1</sup> Lugalvan P, 60 °C) tritt Zinkkorrosion auf, dies wird in Abschnitt 3.6 gezeigt. Das Zink-Ruhepotential ist daher ein Korrosions-Mischpotential aus Anodenreaktion (Zinkauflösung) und Kathodenreaktion(en). Es wäre möglich den Zusammenhang zwischen Mischpotential und Zinkkonzentration über den Korrosionsstrom zu bestimmen (Abschnitt 3.6). Dazu wäre jedoch die Kenntnis der kinetischen Parameter (Austauschstromdichte, Tafelsteigung) von Anodenreaktion und Kathodenreaktion(en) nötig. Im Versuchselektrolyt bei verschiedenen Zinkkonzentrationen und 60 °C ist dieses Wissen aber nicht vorhanden. In Abbildung 40 ist das gemessene Zink-Ruhepotential und das mittels Nernst'scher Gleichung (25) berechnete Zink-Ruhepotential im Vergleich gezeigt. Bei der Berechnung wurde ausgegangen von  $c(\text{Zn}) = 0.9 \text{ M}$  und  $c(\text{OH}^-) = 5.2 \text{ M}$ , dies ergab sich aus Gleichung (13) (Auflösen von ZnO). Der weitere Verlauf von  $c(\text{OH}^-)$  während der Zinkabscheidung wurde aus Gleichung (4) berechnet. Das Standardelektrodenpotential  $E^0 = -1.310 \text{ V}$  wurde bei  $c(\text{Zn}) = 0.83 \text{ M}$  mit dem gemessenen Ruhepotential  $E = -1.410 \text{ V}$  näherungsweise berechnet ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$ ,  $n = 2$ ,  $F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$ ). Die Aktivitäten der gelösten Ionen wurden näherungsweise mit den Konzentrationen gleichgesetzt. Die Differenz zwischen dem gemessenen Potentialverlauf und dem berechneten Nernst'schen Potentialverlauf in Abbildung 40 zeigt etwa die Beiträge vom Korrosions-Mischpotential und von nicht-berücksichtigten Aktivitätskoeffizienten. Mischpotentiale und



Aktivitätskoeffizienten hängen von der Elektrolytzusammensetzung und somit auch von der Zinkkonzentration ab.

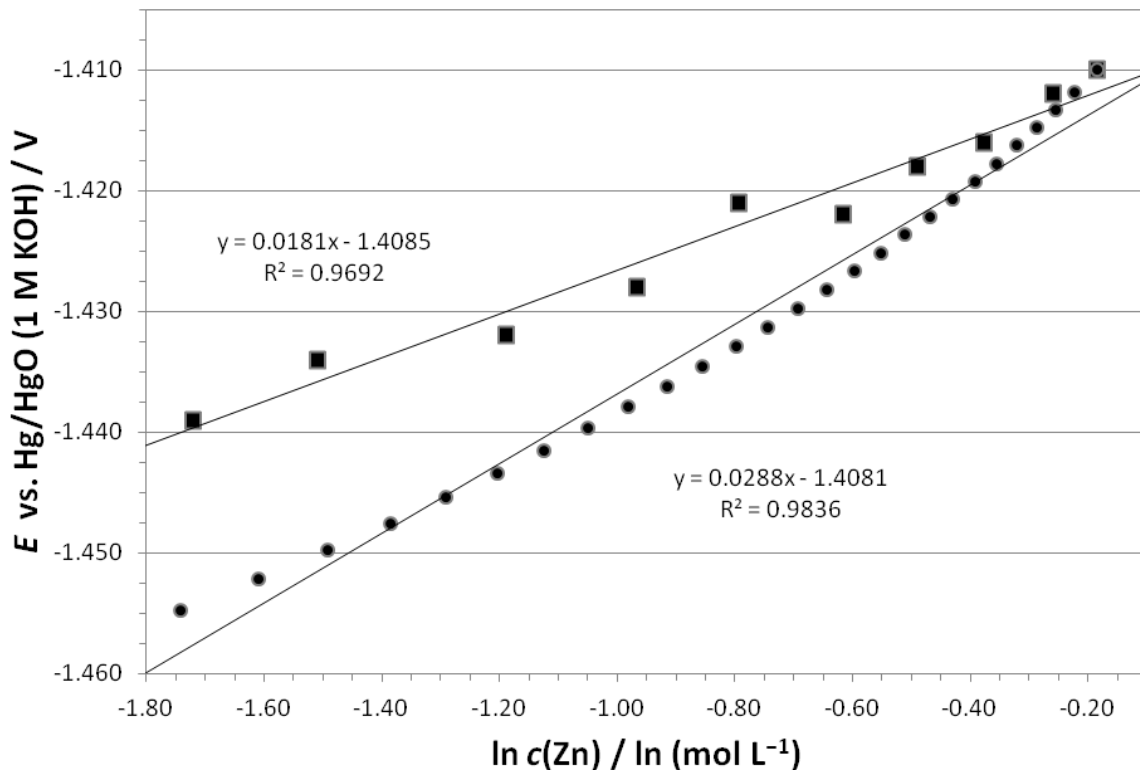


Abbildung 40: Gemessenes Ruhepotential  $E$  der mit Zink beschichteten Zylinderkathode (quadratische Punkte) aus Abbildung 39 und mittels Nernst'scher Gleichung (25) berechnetes Ruhepotential (runde Punkte) bei 60 °C und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  in einem NaOH-Elektrolyten (7 M) mit 2.4 g L<sup>-1</sup> des Additivs Lugalvan P.

Dichte, elektrische Leitfähigkeit und Zinkkonzentration, sowie Kathoden-Ruhepotential und der Logarithmus der Zinkkonzentration zeigten im NaOH-Elektrolyt (7 M) mit 2.4 g L<sup>-1</sup> Lugalvan P lineare Korrelationen mit einem hohen Bestimmtheitsmaß  $R^2 > 0.96$  (Abbildung 37, Abbildung 38, Abbildung 39). Ein linearer Zusammenhang zwischen Messgröße und Zinkkonzentration ermöglicht eine einfache Ermittlung des Ladungszustandes.

### Zink-Ruhepotential und Elektrolytleitfähigkeit im KOH-Elektrolyt

Zur Bestimmung des Ladungszustandes der Zink-Halbzelle mit KOH-Elektrolyten wurden Zinkelektroden-Ruhepotential und Elektrolytleitfähigkeit untersucht (Abbildung 41, Abbildung 43). Die additivfreien Versuchselektrolyte enthielten unterschiedliche Zinkkonzentrationen (0.2 M bis 0.6 M), KOH-Konzentrationen (7.5 M, 8.0 M, 8.5 M) und hatten unterschiedliche Temperaturen (40 °C, 60 °C).

Als Zinkelektrode diente ein Zinkblech (Reinheit 99.99 %, Advent Research Materials, Großbritannien), das wenige Sekunden in Schwefelsäure (10 vol%) bei 24 °C vorbehandelt und anschließend mit reichlich H<sub>2</sub>O gespült wurde. Das Ruhepotential der Zinkelektrode wurde mit dem Präzisions-Digitalvoltmeter DM3061 (Rigol Technologies Inc., China) gegen eine Hg/HgO-Referenzelektrode (gefüllt mit 8 M KOH) gemessen.

Im Unterschied zum vorherigen Experiment (elektrochemische Veränderung der Zinkkonzentration) wurden hier die verschiedenen Zinkkonzentrationen durch Zugabe von ZnO zum Elektrolyten realisiert. Dies ergibt eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung des Elektrolyten: Beim Lösen von 1 mol ZnO werden 2 mol OH<sup>-</sup>-Ionen verbraucht, dies zeigt Gleichung (13). Beim elektrochemischen Auflösen von 1 mol metallischem Zink werden 4 mol OH<sup>-</sup>-Ionen verbraucht, gezeigt in Gleichung (4). Beim elektrochemischen Auflösen von Zink wird somit der Elektrolyt basischer im Vergleich zur Zugabe von ZnO.

Das Zink-Ruhepotential veränderte sich im untersuchten Bereich von Zinkkonzentrationen (0.2 M bis 0.6 M) um 15 bis 20 mV (Abbildung 41). Im selben Konzentrationsbereich änderte sich das Ruhepotential im NaOH-Elektrolyt (vorheriger Abschnitt) um etwa 20 mV. Ob nun auch hier (wie im NaOH-Elektrolyt des vorherigen Abschnittes) durch Zinkkorrosion ein Mischpotential vorliegt könnte man mithilfe von Pourbaix-Diagrammen voraussagen. Aktuell sind jedoch keine Pourbaix-Diagramme des Systems Zink-ZnO-Wasser bei Temperaturen von 40 °C und 60 °C verfügbar. Gregory *et al.* haben in ähnlichen Elektrolyten bei Temperaturen von 40 °C und 60 °C Zinkkorrosion gefunden [86]. Daher ist auch in den vorliegenden Versuchselektrolyten von Korrosions-Mischpotentialen an der Zinkelektrode auszugehen. Wie im vorherigen Abschnitt wurde zum Vergleich das Nernst'sche Ruhepotential mittels Gleichung (25) berechnet (Abbildung 42). Bei der Berechnung wurde ausgegangen von  $c(\text{Zn}) = 0.2 \text{ M}$  und  $c(\text{OH}^-) = 7.6 \text{ M}$ ,  $c(\text{OH}^-)$  ergibt sich aus Gleichung (13) (Auflösen von ZnO). Das Standardelektrodenpotential  $E^0 = -1.234 \text{ V}$  wurde bei  $c(\text{Zn}) = 0.2 \text{ M}$  mit dem gemessenen Ruhepotential  $E = -1.373 \text{ V}$  näherungsweise berechnet ( $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T = 333 \text{ K}$ ,  $n = 2$ ,  $F = 96485 \text{ A s mol}^{-1}$ ). Die Aktivitäten der gelösten Ionen wurden näherungsweise mit den Konzentrationen gleichgesetzt. Die Differenz zwischen dem gemessenen Potentialverlauf der Zinkelektrode und dem berechneten Nernst'schen Potentialverlauf in Abbildung 42 zeigt etwa die Beiträge vom Korrosions-Mischpotential und von nicht-berücksichtigten Aktivitätskoeffizienten.

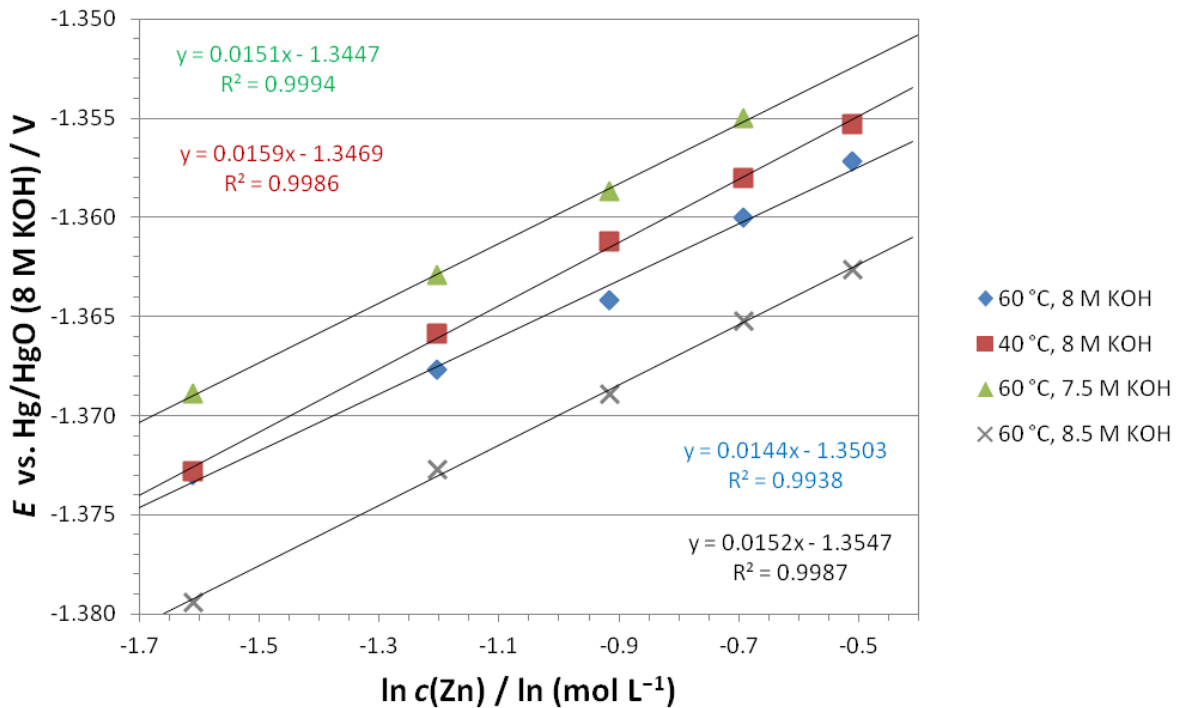


Abbildung 41: Ruhepotential  $E$  der Zinkelektrode in additivfreien Elektrolyten bei verschiedenen Zinkkonzentrationen, KOH-Konzentrationen und Temperaturen.

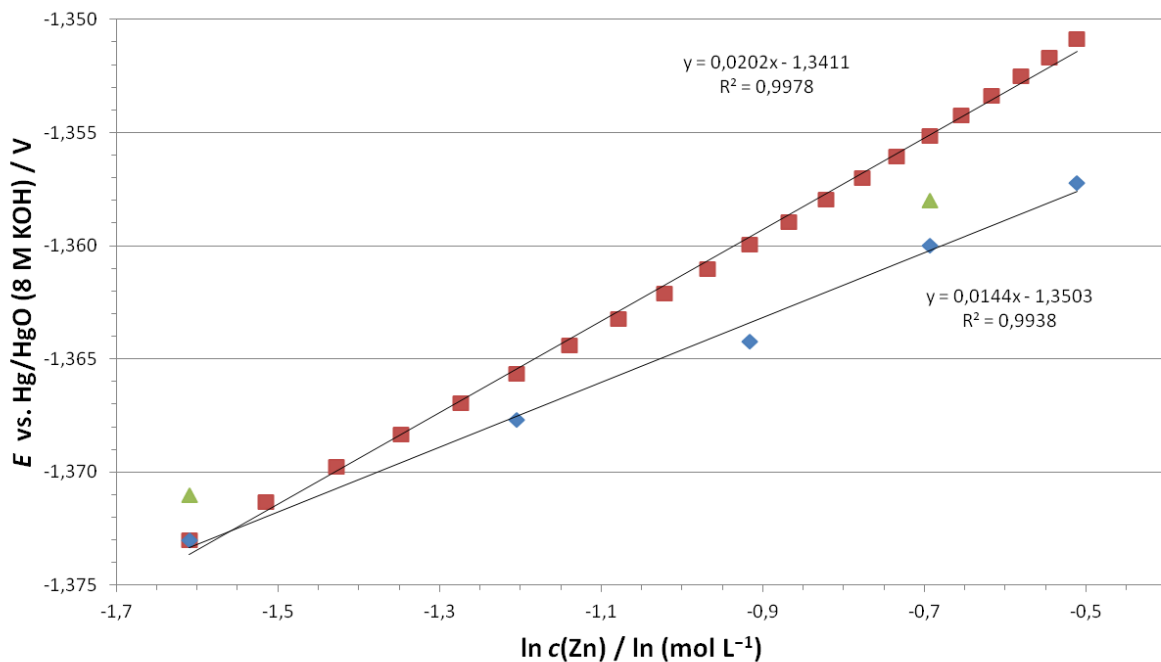


Abbildung 42: Gemessenes Zink-Ruhepotential  $E$  (blaue und grüne Punkte) aus Abbildung 41 und mittels Nernst'scher Gleichung (25) berechnetes Ruhepotential (rote Punkte) bei 60 °C und verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  in einem additivfreien KOH-Elektrolyten (8 M). Die Werte von  $E$  aus der Diffusionskoeffizientbestimmung von Zinkat (Abschnitt 3.2) sind in grüner Farbe dargestellt.

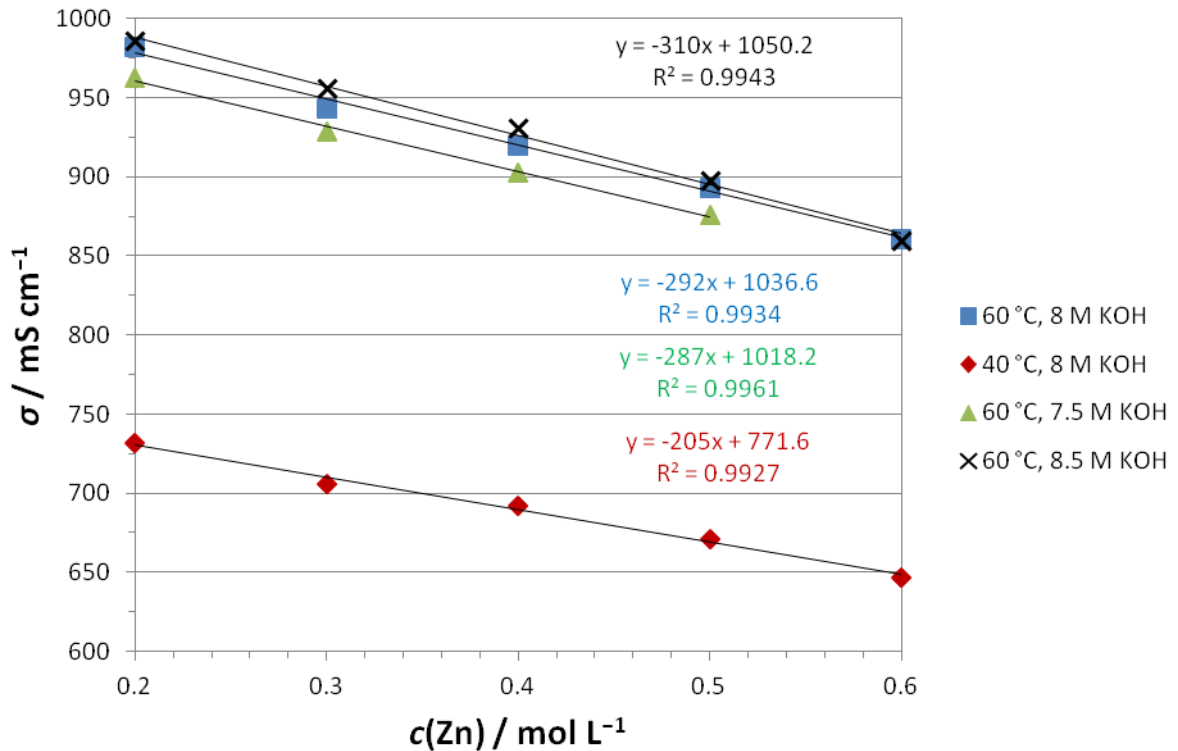


Abbildung 43: Elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  der additivfreien Elektrolyte bei verschiedenen Zinkkonzentrationen, KOH-Konzentrationen und Temperaturen.

Sowohl Elektrolytleitfähigkeit und Zinkkonzentration wie auch das Zink-Ruhepotential und der Logarithmus der Zinkkonzentration zeigten einen linearen Zusammenhang. Die Leitfähigkeit wurde durch die Temperaturveränderung von 20 °C stark beeinflusst, das Ruhepotential hingegen kaum.

Es gibt mehrere Parameter, welche die untersuchten Messgrößen des Ladungszustandes beeinflussen können. Dazu gehören Temperatur, pH-Wert sowie die Konzentration von Carbonaten und Elektrolytadditiven. Die Optimierung der Ladungszustandsermittlung wäre in einem anwendungsnahen Entwicklungsstadium der Batterie zu empfehlen, da in diesem Fall die Einflussparameter besser abgeschätzt werden können.

### 3.6 Korrosion von Zink

Die Korrosionsrate von Zink in einem NaOH-Elektrolyten (7 M) mit einer Zinkkonzentration von 0.2 M und 2.4 g L<sup>-1</sup> Lugalvan P (Additiv) wurde bei 60 °C gravimetrisch bestimmt. Letzterer Elektrolyt war in Rota-Hull-Versuchen für die ZLRFB optimiert worden (Abschnitt 3.3.1).

Ob elektrochemische Korrosion in einem bestimmten Fall auftritt kann aus einem Pourbaix-Diagramm abgelesen werden. Ein Pourbaix-Diagramm für das System Zink-ZnO-Lugalvan P-Wasser bei 60 °C ist aktuell aber nicht verfügbar. Zink kann mit gelösten Spezies Komplexe oder unlösliche Verbindungen bilden [41]. Kapali *et al.* haben in einem ähnlichen NaOH-Elektrolyten (10 M) bei 30 °C elektrochemische Zinkkorrosion festgestellt [101]. Das Auftreten von Zinkkorrosion im vorliegenden Versuchselektrolyten ist daher naheliegend.

Als elektrochemische Korrosion von Zink wird die Auflösung bzw. Oxidation von metallischem Zink in elektrisch leitfähigen Flüssigkeiten nach Gleichung (27) bezeichnet [41]. Der gekoppelte Reduktionsprozess (Kathodenreaktion) in wässrigen alkalischen Lösungen ist typischerweise die Wasserstoffentwicklung oder die Sauerstoffreduktion [41], gezeigt in den Gleichungen (28) und (29). Die angegebenen Standardelektrodenpotentiale  $E^0$  sind Realpotentiale bei pH = 14 [7].



Die elektrochemische Korrosion von metallischem Zink in Gleichung (27) bei offenem Stromkreis, also im Ruhezustand der Zink/Luft-Redoxfließbatterie, führt zum Kapazitätsverlust, mit anderen Worten, zur Selbstentladung der Batterie. Um im Falle einer längeren Inaktivität bzw. Standzeit der Batterie möglichst geringe Energieverluste zu erreichen, ist eine geringe Selbstentladung bzw. Korrosionsrate erwünscht.

Das Experiment wurde mit definierten Zinkblechen (Reinheit 99.99 %, Advent Research Materials, Großbritannien) in einem beheizten 2-Liter-Becherglas durchgeführt (Abbildung 44). Die Oberflächen der Zinkbleche zeigten vor dem Versuch einen arithmetischen Mittenrauhwert (ISO 4287) von  $0.549 \pm 0.107 \mu\text{m}$ . Der Elektrolyt wurde mittels eines teflonummantelten Rührfisches bewegt. Um eventuell auch Korrosion durch Sauerstoffreduktion zuzulassen war der Elektrolyt der Umgebungsluft ausgesetzt. Der Versuchsaufbau erlaubte eine gute Umströmung der stehenden Zinkbleche mit Elektrolyt, sowie ein einfaches Entweichen der auf den Zinkblechen gebildeten Gasblasen.

Die Gewichtsabnahme bzw. der Massenverlust  $\Delta m$  der Zinkbleche über den Zeitraum von 4 Tagen (96 Stunden) ist in Abbildung 45 zu sehen, jeder Messpunkt entspricht einem Zinkblech das zum

gezeigten Zeitpunkt aus der Versuchslösung entfernt und untersucht wurde. Die Messpunkte in Abbildung 45 beschreiben eine nach unten gebeugte Kurve, was auf die Zunahme der Elektrodenfläche während dem Versuch zurückzuführen ist. Der Korrosionsprozess erhöht die Rauigkeit der Elektrodenoberfläche und vergrößert somit die Elektrodenfläche. Die Korrosionsrate  $k = 43 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  entspricht der Steigung der in Abbildung 45 gezeigten linearen Regression. Mittels Gleichung (30) ergibt sich aus  $k$  die Korrosionsstromdichte  $j_{\text{corr}} = 36 \mu\text{A cm}^{-2}$ . In einem ähnlichen Experiment mit einem konzentrierten NaOH-Elektrolyten (10 M) bei 30 °C fanden Kapali *et al.* für  $k$  einen Wert von  $20 \mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  ( $3.41 \times 10^{-4} \text{mg cm}^{-2} \text{min}^{-1}$  [101]), weitere Vergleichswerte sind in einer umfangreichen Arbeit von Zhang zu finden [41].

$$j_{\text{corr}} = \frac{kFz}{3600 \text{ s/h} M} \quad (30)$$

In Gleichung (30) beträgt die Faraday-Konstante  $F = 96485 \times 10^6 \mu\text{A s mol}^{-1}$ , die Anzahl der übertragenen Elektronen  $n = 2$  und die Molmasse von Zink  $M = 65.39 \times 10^6 \mu\text{g mol}^{-1}$ .

Mithilfe von Gleichung (31) kann die Korrosionsstromdichte in eine Schichtdicke  $d$  umgerechnet werden (Annahme 100 % Stromausbeute). Eine Zinkkorrosion von  $36 \mu\text{A cm}^{-2}$  entspricht somit im Zeitraum von einem Monat einem Zinkschichtdickenverlust von 90  $\mu\text{m}$ . Angenommen die Zink/Luft-Redoxfließbatterie trägt bei voller Ladung eine 2 mm dicke Zinkschicht auf der Anode. Die Batterie würde dann während einem Ruhezustand von einem Monat (offener Stromkreis, Elektrolyttemperatur 60 °C) etwa 4 % ihrer Kapazität verlieren. Für eine weitere Verringerung der Zinkkorrosion könnte in einer praktischen Fließbatterie während einem längeren Ruhezustand der Elektrolyt aus der Zelle abgelassen werden (Trockenlauf der Zelle).

$$d = \frac{tMj_{\text{corr}}}{\rho Fn} \quad (31)$$

In Gleichung (31) entspricht  $t$  der Zeit in Sekunden,  $\rho$  ist die Dichte von metallischem Zink ( $7.14 \text{g cm}^{-3}$ ). Alle anderen Größen wurden bereits bei Gleichung (30) beschrieben.

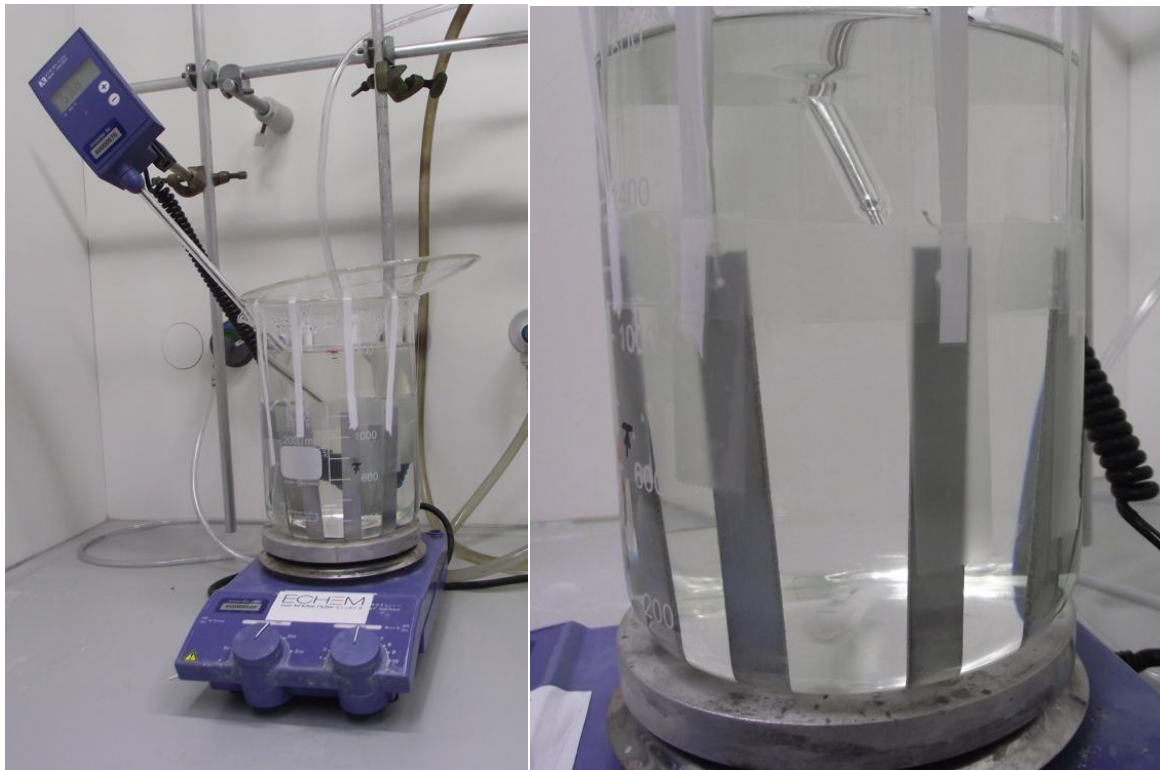


Abbildung 44: Experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Korrosionsrate von Zink bei 60 °C in einem NaOH-Elektrolyt (7 M) mit einer Zinkkonzentration von 0.2 M und 2.4 g L<sup>-1</sup> Lugalvan P.

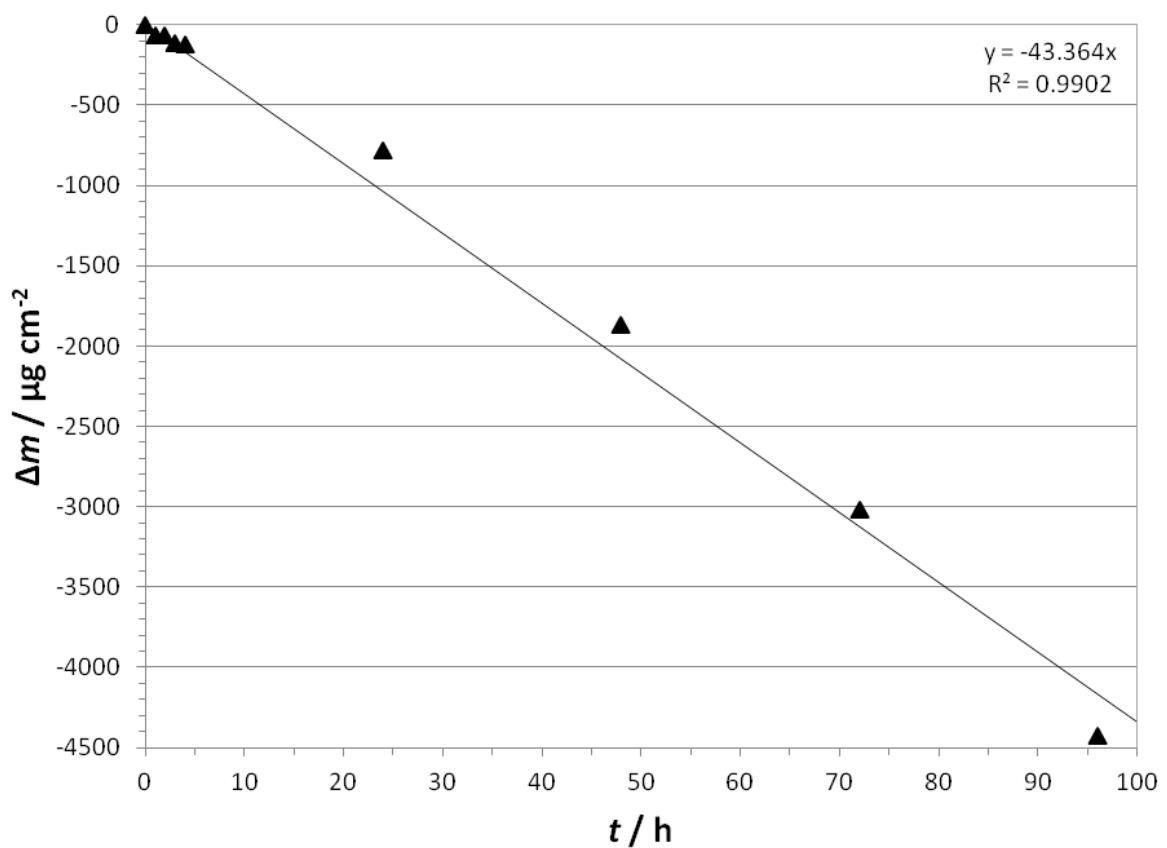


Abbildung 45: Gewichtsabnahme  $\Delta m$  von Zinkblech im Versuchselektrolyt bei 60 °C, mit linearer Regression. Der NaOH-Elektrolyt (7 M) hatte eine Zinkkonzentration von 0.2 M und enthielt 2.4 g L<sup>-1</sup> des Additivs Lugalvan P.





## 4 Zusammenfassung

Eine kommerzielle elektrisch wiederaufladbare Zink/Luft-Redoxfließbatterie ist momentan noch nicht verfügbar. Die Hindernisse sind Schwierigkeiten bei der Zink-Elektrochemie (Elektrodenverformungen, Dendritenbildung) und die Haltbarkeit bzw. Stabilität der Lufterlektrode. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines alkalischen Zinkelektrolyts für eine langlebige Zink/Luft-Redoxfließbatterie mit einer hohen Energiedichte und Energieeffizienz. Für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie geeignete Zinkschichten sollten die kompakte Morphologie aufweisen.

Die physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit von Zinkoxid und verschiedenen Additiven, elektrische Leitfähigkeit, Viskosität, Dichte) von LiOH-, NaOH- und KOH-Elektrolyten wurden bei Temperaturen zwischen 22 °C und 60 °C bestimmt. Verglichen mit LiOH und KOH wurden in NaOH-Elektrolyten durch das Lösen von Zinkoxid die höchsten Zinkkonzentrationen erreicht. Somit können in der Zink/Luft-Redoxfließbatterie mit NaOH-Elektrolyten die höchsten Energiedichten erzielt werden. NaOH-Elektrolyte sind daher zu bevorzugen. NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ein potentielles Katalysatormaterial für die Lufterlektrode, zeigte in KOH-Elektrolyten eine höhere Stabilität als in NaOH-Elektrolyten. Deshalb wurden in dieser Arbeit auch KOH-Elektrolyte weitergehend untersucht.

Auf der Basis von Rota-Hull-Versuchen wurde eine Vorauswahl von geeigneten Elektrolytzusammensetzungen für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie getroffen. Die elektrochemische Gleichstrom-Zinkabscheidung in der Rota-Hull-Zelle aus additivfreien Elektrolyten erzielte die kompakte Zinkmorphologie vorwiegend bei  $T \geq 60$  °C und hohen Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w$  von 11 bis 16 cm s<sup>-1</sup>. Hohe Elektrolytfließgeschwindigkeiten (hoher Pumpaufwand) führen zu unerwünschten Effizienzeinbußen in der Fließbatterie. Kompakte Morphologien sind aufgrund ihrer hohen mechanischen Stabilität erwünscht. Mechanisch labile Zinkmorphologien, wie die filamentöse oder die dendritische, können vom bewegten Elektrolyten mechanisch abgetragen werden. Dies führt zu unerwünschten Kapazitätsverlusten und Effizienzeinbußen in der Fließbatterie.

Aufgrund der erhöhten Aktivität von kompatiblen edelmetallfreien Lufterlektroden ist eine Elektrolyttemperatur von 60 °C für eine preisgünstige Zink/Luft-Fließbatterie geeignet. Zur Berechnung der Diffusionsgrenzströme in der Rota-Hull-Zelle wurde in Versuchen mit der rotierenden Zink-Scheibenelektrode bei 60 °C im Elektrolyten mit 8 M KOH der Diffusionskoeffizient  $D$  der Zinkat-Spezies [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ermittelt. Für  $D$  wurden die Werte  $6.09 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> ( $c_{\text{Zn}} = 0.2$  M) und  $6.38 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> ( $c_{\text{Zn}} = 0.5$  M) gefunden.

In der Rota-Hull-Zelle konnten mittels Pulsstrom in additivfreien KOH-Elektrolyten (8 M) bei 60 °C,  $w$  von 3 bis 16 cm s<sup>-1</sup> und praktischen Stromdichten zwischen 3 und 34 mA cm<sup>-2</sup> kompakte Zinkschichten erzielt werden. Zinkkonzentrationen von 0.2 M und 0.5 M wurden untersucht. Die Abscheidung von kompakten Zinkschichten wird bei abnehmender  $c_{\text{Zn}}$  schwieriger aufgrund der

abnehmenden Diffusionsgrenzstromdichte. Eine Zunahme der praktischen Stromdichte erhöht die Leistung einer Batterie. Mit einer Zunahme der Stromdichte bei konstanter Leistung kann die Konstruktion einer Fließbatterie preisgünstiger werden, bzw. kann die Energiedichte einer Batterie erhöht werden. Bei den höchsten praktischen Stromdichten wurden Stromausbeuten zwischen 97 und 99 % gefunden. Hohe Stromausbeuten führen in Batterien zu hohen Energieeffizienzen. Die Ergebnisse der Pulsstromversuche konnten mit dem Verhältnis von Pulsstromdichte zu Pulsstromgrenzstromdichte erklärt werden.

Mit den Elektrolytadditiven  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ , Lugalvan IZE und Lugalvan P konnten kompakte Gleichstrom-Zinkschichten bei einer Elektrolyttemperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  in einem breiten Stromdichtebereich um  $50\text{ mA cm}^{-2}$  (mittlere Stromdichte) und in einem breiten Zinkkonzentrationsbereich ( $0.2\text{ M}$  bis  $0.8\text{ M}$  mit  $2.4\text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P in  $7\text{ M NaOH}$ ) erzielt werden. Mit diesem Zinkkonzentrationsbereich ist theoretisch eine Energiedichte von  $54\text{ Wh L}^{-1}$  möglich. Mit den Lugalvan-Additiven konnten diese Ergebnisse sogar bei einer niedrigen Elektrolytfließgeschwindigkeit von  $1\text{ cm s}^{-1}$  erreicht werden. Die chemische Stabilität von Lugalvan P in einem optimierten  $\text{NaOH}$ -Elektrolyten wurde untersucht: Bei einer monatlichen Nachdosierung von  $1\text{ g L}^{-1}$  des Additivs über einen Zeitraum von etwa 22 Monaten wurden in Rota-Hull-Kontrollversuchen kontinuierlich kompakte Zinkschichten bei primären Stromdichten  $\leq 50\text{ mA cm}^{-2}$  erzielt. Damit ist dieser optimierte  $\text{NaOH}$ -Elektrolyt für einen bestimmten Zeitraum funktionstüchtig.

In der  $30\text{ cm}^2$ -Fließhalbzelle bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  konnten für die Gleichstrom-Zinkabscheidung aus  $\text{NaOH}$ -Elektrolyten mit dem Additiv Lugalvan P,  $w = 15\text{ cm s}^{-1}$  und  $c_{\text{Zn}} \geq 0.5\text{ M}$ , sowie bei  $w = 5\text{ cm s}^{-1}$  mit  $c_{\text{Zn}} \geq 0.6\text{ M}$  Stromausbeuten  $\geq 80\%$  erzielt werden. Mit  $w = 5\text{ cm s}^{-1}$  war die Zinkmorphologie kompakt oder dendritisch. Bei  $w = 15\text{ cm s}^{-1}$  wurde nur die kompakte Morphologie gefunden. Der Einsatz von Turbulenzpromotoren führte zu einer Verbesserung der Stromausbeute.

In der  $100\text{ cm}^2$ -Fließhalbzelle mit  $\text{KOH}$ -Elektrolyten ( $8\text{ M}$ ) konnten unter allen Versuchsbedingungen fünf Zyklen mit Lade- und Entladeschritten zu je  $405\text{ C cm}^{-2}$  durchgeführt werden (Gleichstrom mit einer Zellstromdichte von  $50\text{ mA cm}^{-2}$ ). Die fünf Zyklen konnten in jedem Fall ohne ein technisches Versagen der Halbzelle (z.B. elektrischer Kurzschluss zwischen Anode und Kathode) durchgeführt werden.  $c_{\text{Zn}}$  betrug  $0.4\text{ M}$  oder  $0.6\text{ M}$ ,  $w$  betrug  $5\text{ cm s}^{-1}$ . Es wurden Stromausbeuten zwischen 85 und 100 % erzielt. Nach jedem Zyklisierungsversuch wurden auf der Zinkelektrode Dendriten gefunden, das geringste Auftreten von Zinkdendriten wurde mit dem Elektrolytadditiv Lugalvan P erzielt.

Zur Abschätzung der Selbstentladung der Zink-Halbzelle wurde die Korrosionsrate von Zink im optimierten  $\text{NaOH}$ -Elektrolyten ( $7\text{ M}$ ) mit  $2.4\text{ g L}^{-1}$  Lugalvan P gravimetrisch bestimmt. Bei einer Elektrolyttemperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  betrug die Korrosionsstromdichte  $j_{\text{corr}} = 36\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ . Diese Korrosionsstromdichte bedeutet für eine geladene Zink-Halbzelle mit einer  $2\text{ mm}$  starken Zinkschicht auf der Anode einen Kapazitätsverlust von etwa 4 % während einem Ruhezustand von einem Monat

(offener Stromkreis, 60 °C Elektrolyttemperatur). Für eine weitere Verringerung der Zinkkorrosion könnte in einer praktischen Fließbatterie während einem längeren Ruhezustand der Elektrolyt aus der Zelle abgelassen werden (Trockenlauf der Zelle).

Anhand der Zinkkonzentration kann der Ladungszustand der Zink-Halbzelle definiert werden. Im optimierten NaOH-Elektrolyten mit dem Additiv Lugalvan P bei 60 °C zeigten Dichte und elektrische Leitfähigkeit lineare Korrelationen zu  $c_{\text{Zn}}$ . Ebenso wurde zwischen dem Zink-Ruhepotential und dem Logarithmus von  $c_{\text{Zn}}$  eine lineare Korrelation gefunden. Ein linearer Zusammenhang zwischen Messgröße und Zinkkonzentration ermöglicht eine einfache Ermittlung des Ladungszustandes.

In dieser Arbeit erzielte ein optimierter NaOH-Elektrolyt (7 M) mit dem organischen Additiv Lugalvan P in der 30 cm<sup>2</sup>-Fließhalbzelle bei einer Temperatur von 60 °C,  $w = 15 \text{ cm s}^{-1}$ , einer Zellstromdichte von 50 mA cm<sup>-2</sup> und  $c_{\text{Zn}}$  zwischen 0.26 M und 0.49 M kompakte Zinkschichten. Somit ist dieser Elektrolyt für eine langlebige Zink/Luft-Redoxfließbatterie geeignet. Ein Nachteil dieses Elektrolyten ist die begrenzte chemische Stabilität des Additivs, was eine regelmäßige Additiv-Nachdosierung erforderlich macht. Um kompakte und dendritenfreie Zinkschichten zu erzielen, als Alternative zum chemisch labilen Additiv, kann die Zinkabscheidung mittels Pulsstrom ausgeführt werden. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal die elektrochemische Zinkabscheidung in der Rota-Hull-Zelle mittels Pulsstrom untersucht, in der Literatur wurde darüber bisher nicht berichtet. In weiterführenden Versuchen sollte die Pulsstrom-Zinkabscheidung in der Fließzelle untersucht werden. Dabei müsste auch überprüft werden, ob die Sauerstoffentwicklung in der Lufterlektrode mittels Pulsstrom zu brauchbaren Ergebnissen führt.

---

---

**Literatur**

- [1] C. J. Barnhart, S. M. Benson, *Energy Environ.Sci.* 6 ( **2013** ) 1083-1092.
- [2] J. P. Meyers, *Electrochem. Soc. Interface* 19 ( **Fall 2010** ) 44.
- [3] Sandia Corporation, *DOE Global Energy Storage Database*, <http://www.energystorageexchange.org>, Retrieved on 02/2016.
- [4] D. Rastler, *Electric Power Research Institute technical report* 1020676 ( **2010** ).
- [5] B. Mellar (Ed.), *European Renewable Energy Network study* IP/A/ITRE/ST/2011-07 ( **2012** ).
- [6] P. Leung, X. Li, d. L. Ponce, L. Berlouis, C. T. J. Low, F. C. Walsh, *RSC Adv.* 2 ( **2012** ) 10125-10156.
- [7] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101st ed., Walter de Gruyter & Co. **1995**.
- [8] C-Tech Innovation Ltd, [www.powair.eu](http://www.powair.eu), Retrieved on 01/2016.
- [9] T. Nguyen, R. F. Savinell, *Electrochem. Soc. Interface* 19 ( **Fall 2010** ) 54-56.
- [10] S. Müller, F. Holzer, O. Haas, *J. Appl. Electrochem.* 28 ( **1998** ) 895-898.
- [11] S. Smedley, G. X. Zhang, In: Garcke J (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 1st ed., Elsevier **2009**, pp. 393-403.
- [12] Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* 43 ( **2014** ) 5257-5275.
- [13] P. Sapkota, H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 ( **2009** ) 445-450.
- [14] J. McBreen, E. Cairns J., In: Gerischer H, Tobias CW (Eds.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **1978**, pp. 273.
- [15] Georg Thieme Verlag KG, [www.roempp.com](http://www.roempp.com), Retrieved on 02/2016.
- [16] G. X. Zhang, *J.Power Sources* 285 ( **2015** ) 580-587.
- [17] M. Xu, D. G. Ivey, Z. Xie, W. Qu, *J.Power Sources* 283 ( **2015** ) 358-371.
- [18] M. Huynh, D. K. Bediako, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 136 ( **2014** ) 6002-6010.
- [19] R. Cao, J. Lee, M. Liu, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* 2 ( **2012** ) 816-829.
- [20] D. Pletcher, X. Li, S. W. T. Price, A. E. Russell, T. Sönmez, S. J. Thompson, *Electrochim. Acta* 188 ( **2016** ) 286-293.
- [21] D. Pletcher, X. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 ( **2011** ) 15089-15104.
- [22] G. F. McLean, T. Niet, S. Prince-Richard, N. Djilali, *Int. J. Hydrogen Energy* 27 ( **2002** ) 507-526.
-

- [23] R. Winand, In: Schlesinger M, Paunovic M (Eds.), *Modern Electroplating*, 5th ed., Wiley **2010**, pp. 285-307.
- [24] J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, 1st ed., Wiley-VCH Verlag GmbH **1999**.
- [25] Y. Sato, H. Niki, T. Takamura, *J. Electrochem. Soc.* **118** ( **1971** ) 1269-1272.
- [26] 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 08/2015.
- [27] S. W. T. Price, S. J. Thompson, X. Li, S. F. Gorman, D. Pletcher, A. E. Russell, F. C. Walsh, R. G. A. Wills, *J. Power Sources* **259** ( **2014** ) 43-49.
- [28] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Xu, P. Li, X. Wang, *J. Power Sources* **271** ( **2014** ) 65-75.
- [29] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Chen, H. Xu, D. Chen, H. Xing, *J. Power Sources* **296** ( **2015** ) 40-45.
- [30] K. Wang, P. Pei, Z. Ma, H. Chen, H. Xu, D. Chen, X. Wang, *J. Mater. Chem. A* **3** ( **2015** ) 22648-22655.
- [31] Y. Wen, J. Cheng, S. Ning, Y. Yang, *J. Power Sources* **188** ( **2009** ) 301-307.
- [32] Y. Wen, J. Cheng, L. Zhang, X. Yan, Y. Yang, *J. Power Sources* **193** ( **2009** ) 890-894.
- [33] J. Pan, L. Ji, Y. Sun, P. Wan, J. Cheng, Y. Yang, M. Fan, *Electrochem. Commun.* **11** ( **2009** ) 2191-2194.
- [34] D. Biello, *Is the Secret to Cheap Energy Storage Hiding in Harlem?* <http://www.scientificamerican.com/article/alkaline-batteries-for-renewable-energy-storage-at-urban-electric-power>, Retrieved on 08/2015.
- [35] D. E. Turney, M. Shmukler, K. Galloway, M. Klein, Y. Ito, T. Sholklapper, J. W. Gallaway, M. Nyce, S. Banerjee, *J. Power Sources* **264** ( **2014** ) 49-58.
- [36] ViZn Energy, <http://www.viznenergy.com>, Retrieved on 08/2015.
- [37] G. G. Graf, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA **2012**, pp. 717-739.
- [38] T. P. Dirkse, *U. S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep.* **753096** ( **1972** ).
- [39] J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, T. W. Chapman, G. Trejo, R. Ortega, E. Chainet, *J. Appl. Electrochem.* **45** ( **2015** ) 67-78.
- [40] E. J. Pessine, S. M. L. Agostinho, H. C. Chagas, *Can. J. Chem.* **64** ( **1986** ) 523-527.
- [41] G. X. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, 1st ed. **1996**.
- [42] I. Arise, Y. Fukunaka, F. R. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.* **153** ( **2006** ) A69-A74.
- [43] J. O. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic, *J. Electrochem. Soc.* **119** ( **1972** ) 285-295.
-

- [44] J. Hendrikx, A. van der Putten, W. Visscher, E. Barendrecht, *Electrochim.Acta* 29 ( **1984** ) 81-89.
- [45] R. Y. Wang, D. W. Kirk, G. X. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 153 ( **2006** ) C357-C364.
- [46] G. X. Zhang, In: Garce J (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 1st ed., Elsevier **2009**, pp. 384-392.
- [47] D. Desai, X. Wei, D. A. Steingart, S. Banerjee, *J. Power Sources* 256 ( **2014** ) 145-152.
- [48] R. Y. Wang, D. W. Kirk, G. X. Zhang, *ECS Trans.* 2 ( **2007** ) 19-27.
- [49] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, B. O. Garcia, Y. P. Mendez, I. F. de, *RSC Adv.* 5 ( **2015** ) 105507-105523.
- [50] R. Moshtev, P. Zlatilova, *J. Appl. Electrochem.* 8 ( **1978** ) 213-222.
- [51] Y. Oren, U. Landau, *Electrochim.Acta* 27 ( **1982** ) 739-748.
- [52] T. Mitsuhashi, Y. Ito, Y. Takeuchi, S. Harada, T. Ujihara, *Thin Solid Films* 590 ( **2015** ) 207-213.
- [53] H. Geduld, *Zinc Plating*, Finishing Publications, Ltd. **1988**.
- [54] J. L. Ortiz-Aparicio, Y. Meas, G. Trejo, R. Ortega, T. W. Chapman, E. Chainet, *J. Appl. Electrochem.* 43 ( **2013** ) 289-300.
- [55] T. C. Franklin, *Surf. Coat. Technol.* 30 ( **1987** ) 415-428.
- [56] F. Ding, W. Xu, G. L. Graff, J. Zhang, M. L. Sushko, X. Chen, Y. Shao, M. H. Engelhard, Z. Nie, J. Xiao, X. Liu, P. V. Sushko, J. Liu, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 135 ( **2013** ) 4450-4456.
- [57] R. O. Hull, *Proc. Am. Electroplat. Soc.* 27 ( **1939** ) 52-58.
- [58] C. Madore, D. Landolt, *Plating Surf. Finish.* 80 ( **1993** ) 73-78.
- [59] A. Gavrilovic-Wohlmuther, A. Laskos, C. Zelger, B. Gollas, A. H. Whitehead, *J. Energy Power Eng.* 9 ( **2015** ) 1019-1028.
- [60] P. Bocage, H. Lavelaine, *Interfinish* 15 ( **2000** ) 61-73.
- [61] Y. Liao, D. R. Gabe, G. D. Wilcox, *Plat. Surf. Finish.* 85 ( **1998** ) 60-66.
- [62] J. L. Cerne, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Quim. Nova* 19 ( **1996** ) 307-310.
- [63] J. Puipe, F. Leaman, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society **1986**.
- [64] R. Ramanauskas, L. Gudavičiūtė, R. Juškėnas, O. Ščit, *Electrochim.Acta* 53 ( **2007** ) 1801-1810.
- [65] E. Djoufac Woumfo, O. Vittori, *J. Appl. Electrochem.* 21 ( **1991** ) 77-83.
- [66] L. Binder, K. Kordesch, *Electrochim. Acta* 31 ( **1986** ) 255-262.
-

- [67] Y. P. Lin, J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 138 ( **1991** ) 3525-3529.
- [68] D. T. Chin, R. Sethi, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* 129 ( **1982** ) 2677-2685.
- [69] N. Shaigan, W. Qu, T. Takeda, *ECS Trans.* 28 ( **2010** ) 35-44.
- [70] M. Zemanová, M. Cocural, *ECS Trans.* 25 ( **2010** ) 51-58.
- [71] A. L. Zhu, D. Duch, G. A. Roberts, S. X. X. Li, H. Wang, K. Duch, E. Bae, K. S. Jung, D. Wilkinson, S. A. Kulinich?, *ChemElectroChem* 2 ( **2015** ) 134-142.
- [72] Roman Wolf, MICON Meßgeräte Vertriebsges.m.b.H, *persönliche Mitteilung*, 30/07/2015.
- [73] G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz, *Handbook of Reference Electrodes*, 1st ed., Springer **2013**.
- [74] C. T. J. Low, E. P. L. Roberts, F. C. Walsh, *Electrochim.Acta* 52 ( **2007** ) 3831-3840.
- [75] R. J. Gilliam, J. W. Graydon, D. W. Kirk, S. J. Thorpe, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 ( **2007** ) 359-364.
- [76] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., CRC Press **2004**.
- [77] S. Siu, J. W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* 144 ( **1997** ) 1278-1280.
- [78] B. K. Bandlish, V. W. Martin, *U.S. Pat. Appl. Publ.* US20030057105 ( **2003** ).
- [79] The Dow Chemical Company, *Caustic Soda Solution Handbook*, **2010**.
- [80] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4th ed., Wiley-VCH **2005**.
- [81] A. G. Briggs, N. A. Hampson, A. Marshall, *J.Chem.Soc., Faraday Trans.2* 70 ( **1974** ) 1978-1990.
- [82] T. P. Dirkse, *J. Electrochem. Soc.* 102 ( **1955** ) 497-501.
- [83] D. M. See, R. E. White, *J.Chem.Eng.Data* 42 ( **1997** ) 1266-1268.
- [84] P. M. Sipos, G. Hefter, P. M. May, *J.Chem.Eng.Data* 45 ( **2000** ) 613-617.
- [85] Derek Pletcher, *persönliche Mitteilung*, 26/11/2013.
- [86] D. P. Gregory, P. C. Jones, D. P. Redfearn, *J. Electrochem. Soc.* 119 ( **1972** ) 1288-1292.
- [87] R. Holze, *Elektrochemisches Praktikum*, 1st ed., B. G. Teubner GmbH **2001**.
- [88] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed. **2001**.
- [89] H. Inoue, M. Kurosaki, S. Nohara, *ECS Meeting Abstracts* MA2008-02 ( **2008** ) 396-396.
- [90] CAS Chemical Abstracts Service, *SciFinder*, <https://scifinder.cas.org>.
-

- [91] F. Dietsche, *Korantin - Corrosion Inhibitors for Cleaner Industry*, [http://www.swopchem.at/\\_data/vortraege/CorrosionInhibitorSEPAWAOesterreich2006.pdf](http://www.swopchem.at/_data/vortraege/CorrosionInhibitorSEPAWAOesterreich2006.pdf), Retrieved on 01/2016.
- [92] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.* 377 ( **2011** ) 1-35.
- [93] D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., Springer **1993**.
- [94] D. R. Gabe, D. J. Robinson, *Electrochim. Acta* 17 ( **1972** ) 1121-1127.
- [95] T. Nierhaus, H. Van Parys, S. Dehaeck, J. van Beeck, H. Deconinck, J. Deconinck, A. Hubin, *J. Electrochem. Soc.* 156 ( **2009** ) P139-P148.
- [96] P. Maciel, T. Nierhaus, S. V. Damme, H. V. Parys, J. Deconinck, A. Hubin, *Electrochem. Commun.* 11 ( **2009** ) 875-877.
- [97] S. Van Damme, P. Maciel, H. Van Parys, J. Deconinck, A. Hubin, H. Deconinck, *Electrochem. Commun.* 12 ( **2010** ) 664-667.
- [98] Y. Ito, X. Wei, D. Desai, D. Steingart, S. Banerjee, *J. Power Sources* 211 ( **2012** ) 119-128.
- [99] M. Volkmar Schmidt, *Elektrochemische Verfahrenstechnik*, 1st ed., Wiley-VCH **2003**.
- [100] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* 32 ( **1993** ) 1268-1288.
- [101] A. R. Suresh Kannan, S. Muralidharan, K. B. Sarangapani, V. Balaramachandran, V. Kapali, *J. Power Sources* 57 ( **1995** ) 93-98.
- [102] J. W. Gallaway, A. M. Gaikwad, B. Hertzberg, C. K. Erdonmez, Y. K. Chen-Wiegart, L. A. Sviridov, K. Evans-Lutterodt, J. Wang, S. Banerjee, D. A. Steingart, *J. Electrochem. Soc.* 161 ( **2014** ) A275-A284.
- [103] F. R. McLarnon, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.* 138 ( **1991** ) 645-656.
- [104] J. M. Wang, L. Zhang, C. Zhang, J. Q. Zhang, *J. Power Sources* 102 ( **2001** ) 139-143.
- [105] G. D. Wilcox, P. J. Mitchell, *J. Power Sources* 32 ( **1990** ) 31-41.
- [106] B. Dingwerth, *Met. Finish.* 107 ( **2009** ) 31-40.
- [107] J. Hsieh, C. Hu, T. Lee, *Surf. Coat. Technol.* 203 ( **2009** ) 3111-3115.
- [108] F. Dietsche, R. Friedrich, H. Witteler, M. J. Anchor, *Proc. - AESF SUR/FIN Annu. Int. Tech. Conf.* **2006** ) 401-413.
- [109] L. E. Morón, A. Méndez, J. C. Ballesteros, R. Antaño-López, G. Orozco, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, *J. Electrochem. Soc.* 158 ( **2011** ) D435-D444.
- [110] S. J. Banik, R. Akolkar, *J. Electrochem. Soc.* 160 ( **2013** ) D519-D523.
- [111] S. J. Banik, R. Akolkar, *Electrochim. Acta* 179 ( **2015** ) 475-481.
-



## Anhang

Tabelle 9: Bereiche primärer Stromdichten  $j_{\text{prim}}$  der filamentösen (fil), kompakten (kom) und dendritischen (den) Zinkmorphologien in verschiedenen 30-minütigen Rota-Hull-Abscheidungen aus additivfreien Elektrolyten. Die Laugenart (NaOH, KOH, N+K = NaOH und KOH) sowie die Laugenkonzentration  $c(\text{Lauge})$  wurden variiert, die Drehzahl ist ausgedrückt als  $w$ , die Kathodenzylinder waren aus Messing.  $c(\text{Zn})$  ... Zinkkonzentration,  $T$  ... Elektrolyttemperatur,  $j_m$  ... Zellstromdichte,  $B_c$  ... Stromausbeute der gesamten RCH-Kathode.

$c(\text{Zn})$ mol L <sup>-1</sup>	$T$ °C	Lauge	$c(\text{Lauge})$ mol L <sup>-1</sup>	$w$ cm s <sup>-1</sup>	$j_m$ mA cm <sup>-2</sup>	$j_{\text{prim}} / \text{mA cm}^{-2}$			$B_c$ %
						fil	kom	den	
0.14	60	NaOH	6	3	50	-	-	5.5 - 150	-
0.14	60	NaOH	6	11	50	5.5 - 15	-	15 - 150	-
0.1	70	KOH	8	3	50	-	-	5.5 - 150	92
0.1	70	KOH	8	6	50	-	-	5.5 - 150	94
0.1	70	KOH	8	16	50	-	5.5 - 13	13 - 150	97
0.2	50	KOH	8	3	50	-	-	5.5 - 150	93
0.2	50	KOH	8	6	50	-	-	5.5 - 150	97
0.2	50	KOH	8	16	50	5.5 - 20	-	20 - 150	98
0.2	60	KOH	8	3	16.7	5.5 - 33	33 - 42	42 - 50	100
0.2	60	KOH	8	6	16.7	5.5 - 50	-	-	100
0.2	60	KOH	8	16	16.7	5.5 - 50	-	-	98
0.21	60	N+K	4/4	1	50	-	-	5.5 - 150	-
0.21	60	N+K	4/4	5	50	-	-	5.5 - 150	-
0.2	60	NaOH	7	5	50	5.5 - 10	-	10 - 150	-
0.2	60	NaOH	7	10	50	5.5 - 7.5	-	7.5 - 150	-
0.2	70	KOH	8	3	50	5.5 - 15	-	15 - 150	96
0.2	70	KOH	8	6	50	5.5 - 25	-	25 - 150	98
0.2	70	KOH	8	16	50	-	5.5 - 50	50 - 150	99
0.33	25	NaOH	9	3	50	-	-	5.5 - 150	-
0.33	25	NaOH	9	11	50	-	5.5 - 15	15 - 150	-
0.33	60	NaOH	9	3	50	5.5 - 15	-	15 - 150	-
0.33	60	NaOH	9	11	50	5.5 - 38	-	38 - 150	-
0.5	24	KOH	8	3	50	5.5 - 10	-	10 - 150	86
0.5	24	KOH	8	6	50	5.5 - 15	-	15 - 150	93
0.5	24	KOH	8	16	50	5.5 - 15	-	15 - 150	95
0.5	30	KOH	8	3	50	5.5 - 20	-	20 - 150	88
0.5	30	KOH	8	6	50	5.5 - 20	-	20 - 150	97
0.5	30	KOH	8	16	50	5.5 - 25	-	25 - 150	98
0.5	50	KOH	8	3	50	5.5 - 44	-	44 - 150	100
0.5	50	KOH	8	6	50	5.5 - 50	-	50 - 150	100
0.5	50	KOH	8	16	50	5.5 - 63	-	63 - 150	100
0.5	60	KOH	8	3	16.7	5.5 - 50	-	-	-
0.5	60	KOH	8	6	16.7	5.5 - 50	-	-	-
0.5	60	KOH	8	16	16.7	5.5 - 50	-	-	-
0.5	60	KOH	8	3	50	5.5 - 38	-	38 - 150	100

0.5	60	KOH	8	6	50	5.5 - 50	-	50 - 150	100
0.5	60	KOH	8	8	50	5.5 - 75	-	75 - 150	100
0.5	60	KOH	8	11	50	5.5 - 75	-	75 - 150	100
0.5	60	NaOH	7	1	50	5.5 - 25	-	25 - 150	-
0.5	60	NaOH	7	5	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-
0.5	60	NaOH	7	10	50	5.5 - 50	-	50 - 150	-
0.5	70	KOH	8	3	50	5.5 - 50	-	50 - 150	100
0.5	70	KOH	8	6	50	5.5 - 63	-	63 - 150	100
0.5	70	KOH	8	16	50	5.5 - 75	75 - 150	-	100
0.8	60	NaOH	7	5	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-
0.8	60	NaOH	7	10	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-
0.9	24	NaOH	7	1	50	5.5 - 25	-	25 - 150	-
0.9	24	NaOH	7	5	50	5.5 - 25	-	25 - 150	-
0.9	60	NaOH	7	1	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-
0.9	60	NaOH	7	5	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-
1.4	24	NaOH	9	3	50	5.5 - 25	-	25 - 150	-
1.4	24	NaOH	9	5	50	5.5 - 25	-	25 - 150	-
1.4	60	NaOH	9	3	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-
1.4	60	NaOH	9	5	50	5.5 - 75	-	75 - 150	-

Tabelle 10: Bereiche primärer Stromdichten  $j_{\text{prim}}$  wo die kompakte Zinkmorphologie auftritt in verschiedenen 30-minütigen Rota-Hull-Versuchen aus KOH-Elektrolyten und Mischelektrolyten aus KOH und NaOH (\*) bei einer Zellstromdichte von  $50 \text{ mA cm}^{-2}$  und bei  $60 \text{ °C}$ . Die Drehzahl ist ausgedrückt als  $w$ , die Kathodenzylinder waren aus Messing.  $c(\text{A})$  ... Additivkonzentration,  $c(\text{Zn})$  ... Zinkkonzentration,  $c(\text{Laug})$  ... Laugenkonzentration,  $B_c$  ... Stromausbeute der gesamten RCH-Kathode, NaG ... Natrium-D-gluconat, TBAB ... Tetrabutylammoniumbromid, ED ... Ethylendiamin, BTMAH ... Benzyltrimethylammoniumhydroxid, TPAH ... Tetrapropylammoniumhydroxid, M ... Modifier-Lösung (Protolux 3000), MU ... Make-Up-Lösung (Protolux 3000), LP ... Lugalvan P;

Additiv	$c(\text{A})$	$j_{\text{prim}}$ $\text{mA cm}^{-2}$	$w$ $\text{cm s}^{-1}$	$B_c$ %	$c(\text{Zn})$ $\text{mol}^{-1}$	$c(\text{Laug})$ $\text{mol}^{-1}$	Literatur
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.25 mM	-	3/11	-/82	0.1	8	[102-104]
	0.25 mM	5.5 - 100	3	99	0.5	8	
	0.25 mM	-	11	100	0.5	8	
	0.25 mM	-	1	-	0.21	4/4*	
	0.25 mM	5.5 - 38	5	-	0.21	4/4*	
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{NaG}$	2.5/10 mM	-	3/11	99/-	0.1	8	
TBAB	$0.02 \text{ g L}^{-1}$	-	3/11	-/97	0.5	8	[105]
	$0.003 \text{ g L}^{-1}$	-	3/11	98/99	0.5	8	
ED	0.22 M	-	3/11	-/92	0.1	8	
BTMAH	1 mM	-	3/11	-	0.1	8	[105]
	10 mM	5.5 - 100	3/11	86	0.1	8	
TPAH	0.1 mM	-	3/11	-	0.1	8	[105]
	1 mM	-	3	-	0.1	8	
	2 mM	5.5 - 10	3	-	0.1	8	
	5 mM	-	3	-	0.1	8	

MU	4 mL/L	5.5 - 150	3	28	0.1	8	[106]
M+MU	15/2 mL L <sup>-1</sup>	5.5 - 50	3	35	0.1	8	
	15/3 mL L <sup>-1</sup>	5.5 - 50	3	54	0.1	8	
	15/4 mL L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	3/11	26/28	0.1	8	
LP	1.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	3	92	0.5	8	[91,107,108]

Tabelle 11: Bereiche primärer Stromdichten  $j_{\text{prim}}$  wo die kompakte Zinkmorphologie auftritt in verschiedenen 30-minütigen Rota-Hull-Versuchen aus NaOH-Elektrolyten bei einer Zellstromdichte von 50 mA cm<sup>-2</sup> und bei 60 °C. Die Drehzahl ist ausgedrückt als  $w$ , die Substratzylinderkathoden waren aus Messing oder Stahl (\*).  $c(A)$  ... Additivkonzentration,  $c(\text{Zn})$  ... Zinkkonzentration,  $B_c$  ... Stromausbeute der gesamten RCH-Kathode, TMAH ... Tetramethylammoniumhydroxid, LIZE ... Lugalvan IZE, PEG X ... Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von X g mol<sup>-1</sup>, alle weiteren Abkürzungen sind in Tabelle 10 angeführt;

Additiv	$c(A)$	$j_{\text{prim}}$ mA cm <sup>-2</sup>	$w$ cm s <sup>-1</sup>	$B_c$ %	$c(\text{Zn})$ mol <sup>-1</sup>	$c(\text{NaOH})$ mol L <sup>-1</sup>	Literatur
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21 mM	-	1	-	0.33	9	[102-104]
	0.21 mM	5.5 - 50	5	-	0.33	9	
PbO	0.05 mM	5.5 - 7.5	10	-	0.2	7	[32,101]
	0.1 mM	5.5 - 15	10	-	0.2	7	
	1 mM	-	10	-	0.2	7	
	0.05 mM	5.5 - 10	1	-	0.33	9	
	0.1 mM	5.5 - 7.5	1	-	0.33	9	
	1 mM	5.5 - 15	1	-	0.33	9	
	10 mM	-	1	-	0.33	9	
	0.067 mM	5.5 - 75	10	100	0.5	7	
	0.1 mM	5.5 - 50	10	100	0.5	7	
	1 mM	5.5 - 100	10	98	0.5	7	
	5 mM	-	10	-	0.5	7	
	0.05 mM	5.5 - 75	10	100	0.8	7	
	0.1 mM	5.5 - 100	10	100	0.8	7	
	1 mM	5.5 - 100	10	100	0.8	7	
1 mM	5.5 - 75	5	-	0.8	7		
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.01/0.1/0.45 M	-	10	-	0.5	7	[32]
	0.01/0.1/0.35 M	-	10	-	0.8	7	
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1/1/10/100 M	-	10	-	0.5	7	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1/1/10/100 M	-	10	-	0.5	7	
TMAH	0.1 mM	-	1	-	0.33	9	[105]
	1 mM	5.5 - 10	1	-	0.33	9	
	10 mM	5.5 - 15	1	-	0.33	9	
	100 mM	-	1	-	0.33	9	
LIZE	2 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 25	1	79	0.22		[107]
	0.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 15	1	-	0.33		
	1 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 50	1	85	0.33		
	2.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	1	81	0.33	8	
	5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	1	44	0.33	9	
	0.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 25	1	-	0.9	9	

	1 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 25	1	-	0.9	9	
	2 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 100	1/5	98	0.9	9	
	1 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 38	1	94	1.4	9	
	2 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 10	1/4	93	1.4	9	
	3.5 g L <sup>-1</sup>	-	1	99	1.4	9	
LP	0.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 7.5	1	83	0.21	7	[91,107,108]
	1 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	1	47	0.21	7	
	1.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	1	37	0.21	7	
	1.5 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150*	1	32	0.21	7	
	2.4 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	1	32	0.20	7	
	0.5 g L <sup>-1</sup>	-	1	99	0.8	7	
	0.9 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 25	1	94	0.8	7	
	1.4 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 38	1	100	0.8	7	
	1.9 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 50	1	100	0.8	7	
	2.4 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150	1	96	0.8	7	
	2.4 g L <sup>-1</sup>	5.5 - 150*	1	96	0.8	7	
PEG 200	Gesättigt	-	10	100	0.5	7	[109-111]
PEG 600	Gesättigt	-	10	100	0.5	7	
PEG 1500	Gesättigt	-	5/10	-/94	0.5	7	
PEG 6000	gesättigt	-	10	-	0.5	7	
PEG 20000	gesättigt	-	10	-	0.5	7	

Tabelle 12: Stromausbeute  $B_c$  von einstündigen Zinkabscheidungen auf Zinksubstraten aus NaOH-Elektrolyten (7 M) mit 2.4 g L<sup>-1</sup> Lugalvan P bei 60 °C, verschiedenen Zinkkonzentrationen  $c(\text{Zn})$  und Elektrolytfließgeschwindigkeiten  $w$  in der Fließhalbzelle (30 cm<sup>2</sup>). Die Zellstromdichte betrug 50 mA cm<sup>-2</sup>, P ... Position der Kathode: O = oben bei horizontalem Elektrolytfluss, U = unten bei horizontalem Elektrolytfluss, V = vertikaler Elektrolytfluss, \* ... mit Turbulenzpromotor;

$c(\text{Zn}) / \text{mol L}^{-1}$	P	$w = 5 \text{ cm s}^{-1}$	$w = 15 \text{ cm s}^{-1}$
		$B_c / \%$	$B_c / \%$
0.26	O	-	33
	O	-	37
0.36	O	-	53
	O	-	57
	V	-	54
	V	-	58
0.45	O	54	-
	O	58	-
0.49	O	-	98
	O	-	100
	U	-	77
	U	-	83
0.51	O	66	-
	O	73	-
0.54	O	75	-
	O	78	-
0.62	O	84	-
	O	85	-
	O	100*	-

	O	100*	-
0.64	V	90	-
	V	91	-
	O	91	-
	O	91	-
	U	88	-
	U	99	-
	0.69	U	90
U		93	-
0.88	O	97	-
	O	99	-

## Christian Zelger

Anschrift: Bürgergasse 2  
 A-8010 Graz  
 Email: christianzelger@rocketmail.com  
 Geburtsdatum: 27. Juli 1982, Bozen, Italien (Südtirol)  
 Nationalität: Italien  
 Familienstand: ledig

### Berufserfahrung

1/2012 – 11/2015 Projektmitarbeiter (EU-Projekt POWAIR, [www.powair.eu](http://www.powair.eu)) am CEST K1 Zentrum für elektrochemische Oberflächentechnologie in Wiener Neustadt  
 7/2006 – 9/2006 Praktikant bei ANALYTIKUM GmbH in Grambach, Lebensmittelchemie  
 5/2002 – 9/2004 Techniker im Bereich Produktion und Service bei TechnoAlpin AG, Italien-Bozen (dazwischen Militärdienst), Beschneidungssysteme  
 3/2002 – 4/2002 Praktikant bei Microgate Srl, Italien-Bozen, Zeitmessung und Teleskop-elektronik

### Schul- und Berufsbildung

12/2011 – 3/2016 Doktorarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Bernhard Gollas, Technische Universität Graz: „Die Entwicklung eines Zinkelektrolyts für die Zink/Luft-Redoxfließbatterie“  
 4/2010 – 11/2011 Masterarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Bernhard Gollas, Technische Universität Graz: “Das Elektrochemische Verhalten von  $K_2ReCl_6$  in 1-butyl-3-methylimidazolium-basierenden Ionischen Flüssigkeiten”  
 10/2008 – 11/2011 Masterstudium Technische Chemie, Technische Universität Graz  
 10/2004 – 10/2008 Bachelorstudium Chemie, Technische Universität Graz  
 9/1996 – 7/2001 Gewerbeoberschule „Max Valier“, Italien-Bozen, Schwerpunkt Elektronik und Nachrichtentechnik

### Sprachkenntnisse

Italienisch Fließend in Wort und Schrift  
 Englisch Fließend in Wort und Schrift  
 Deutsch Muttersprache

### Publikation in Journal

Gavrilović-Wohlmuther A, Laskos A, Zelger C, Gollas B, Whitehead A: Effects of Electrolyte Concentration, Temperature, Flow Velocity and Current Density on Zn Deposit Morphology, *Journal of Energy and Power Engineering* 9 (2015) 1019-1028

### Vorträge auf Konferenzen

Zelger C, Laskos A, Gavrilović-Wohlmuther A, Gollas B: Zincate Electrolyte Optimization for the Zinc-Air Redox Flow Battery, Materials Day 2013, Graz, am 24.10.2013

Zelger C, Laskos A, Gavrilović-Wohlmuther A, Gollas B: Zincate Electrolyte Optimization for the Zinc-Air Redox Flow Battery, 15. Österreichische Chemietage, Graz am 23.09.2013.

Gollas B, Zelger C, Gavrilović-Wohlmuther A, Laskos A: Zinc-air redox flow batteries: the zinc electrode, Wissenschaftsforum Chemie 2013, Darmstadt am 01.09.2013

Gollas B, Wu M, Zelger C, Avdic A, Lugstein A, Bertagnolli E, Pobelov I, Wandlowski T, Leonhardt K, Denuault G: Cone-Shaped Nanoelectrodes for AFM and SECM Imaging, 7<sup>th</sup> Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy and Related Techniques, Ein Gedi am 17.02.2013

#### Posterpräsentationen auf Konferenzen

Laskos A, Zelger C, Gollas B, Gavrilović-Wohlmuther A: Highly Efficient, Dendrite-Free Zinc Deposition in the Alkaline Zinc-Air Flow Battery, The Fifth International Flow Battery Forum, Hamburg 2014

Gavrilović A, Laskos A, Whitehead A, Zelger C, Gollas B: Dendrite-free Zn deposition in the Zn-Air flow battery for the electrical power distribution networks, The Third International Flow Battery Forum, München 2012

Zelger C, Laskos A, Gavrilović A, Gollas B: The Effect of Additives on Zinc Electrodeposition from Alkaline Zincate Electrolytes, 63<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Prag 2012

Zelger C, Gollas B: The Electrochemical Behaviour of  $K_2ReCl_6$  in Ionic Liquids, 14. Österreichische Chemietage, Linz 2011

#### Kurse und Fortbildungen

- |                 |   |
|-----------------|---|
| 1/2015          | “Electrochemical Doctoral School in Corrosion”, Arbeitsgruppe SURF, Vrije Universiteit Brüssel, Belgien                       |
| 7/2011          | „International Summer School 2011 – Efficient Energy Storage and Smart Grids“, Styrian Academy for Sustainable Energies, Graz |
| 9/2001 – 4/2002 | Kurs mit Praktikum im Bereich Automatisierungstechnik, Italien-Bozen  |
-