

# **Elektrochemische Untersuchungen zur galvanischen Abscheidung von Zink aus alkalischer Lösung im Rahmen des ZAC+-Projektes**

## **Zielsetzung:**

In den folgenden Experimenten werden geeignete Reaktionsbedingungen für die elektrochemische Regeneration von Zink aus Zinkoxid in alkalischer Lösung für den Einsatz im des ZAC+-Projekt bestimmt. Das erforderliche Equipment und das experimentelle Vorgehen werden erläutert und die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Verschiedene Elektrodenmaterialien und Elektrolytzusammensetzungen werden getestet und Empfehlungen für die Konstruktion des Recyclers abgeleitet.

## **Elektrotechnik:**

Die Versuche wurden mit einem analogen regelbaren Gleichstromnetzteil (IKA Bj. 1985 mit Selengleichrichter :D ) durchgeführt. Es lässt sich allerdings auch durch ein nahezu beliebiges altes Schaltnetzteil eines Haushaltsgerätes oder Computers und einen DC Step-Down Spannungswandler (bspw. XL4015) ersetzen.

Zur Messung der Spannung und Stromstärke und Verarbeitung der Daten wurde ein Arduino nano mit ATmega328 Chipsatz verwendet. Zur Spannungsmessung wurde ein Spannungssensor, der nach dem Prinzip des Spannungsteilers funktioniert verwendet. Zur Messung der Stromstärke wurde ein ACS712 Stromsensor verwendet. Die Daten wurden über die serielle Schnittstelle ausgegeben.

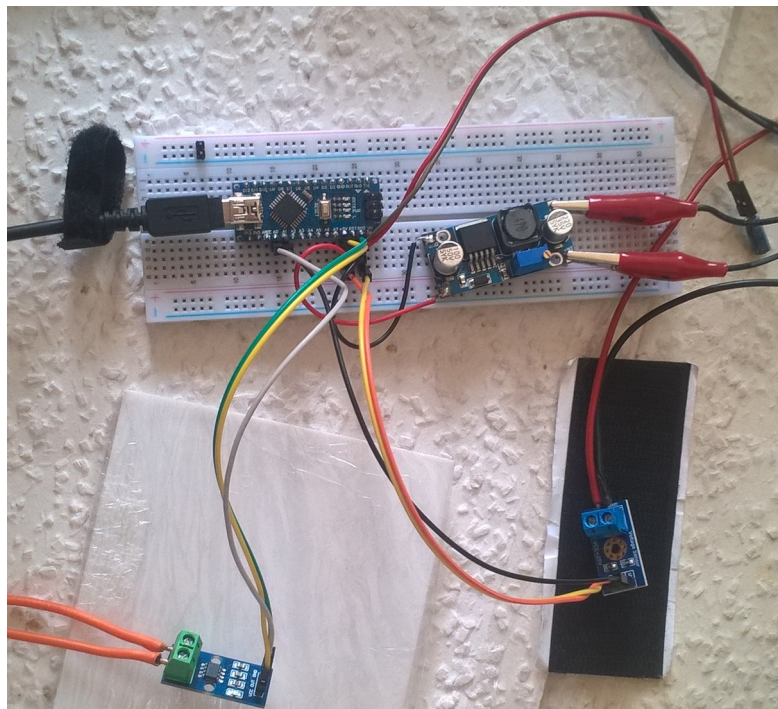
Bedingt durch das Konstruktionsprinzip reagiert der Spannungssensor empfindlich auf eine Abweichung der Betriebsspannung. Da die Versorgungsspannung des USB-Ports des zur Datenverarbeitung verwendeten Computers nur 4,8V beträgt, wird der Arduino zusätzlich über eine externe Stromquelle mit einer Spannung von 5.0V versorgt. Hierzu wurde ein altes 5 V Gleichspannungsnetzteil eines Haushaltsgerätes verwendet. Dieses lieferte eine Spannung von 4,6 Volt. Mit Hilfe eines XL6009 Step-Up Spannungswandlers wurde diese auf 5V angepasst, zusätzlich wurde ein Glättungskondensator (33 Mikrofara, von der Platine eines alten Schaltnetzteils) parallel geschaltet.

Es zeigte sich, dass das Signal des Stromsensors nicht mit der Versorgungsspannung korreliert, aber mit der Temperatur. Das ist nicht überraschend, da der Sensor zur Messung den temperaturabhängigen Hall-Effekt. Der Sensor wurde daher vor jeder Messung kalibriert. Der Stromsensor und Spannungssensor wurden an 5.0V Versorgungsspannung angeschlossen und über die analogen Eingängen A0 und A1 mit dem Arduino nano verbunden.

Die Versorgungsspannung wurde mit einem preisgünstigen Multimeter ermittelt. Zusätzlich wurde das analoge Voltmeter des Gleichstromnetzteils genutzt um die Spannung zu bestimmen. Um den Aufbau zu testen und die Messergebnisse abzusichern, wurde ein Widerstand mit 1,5 Ohm und einer Toleranz von 5% in den Stromkreis eingesetzt. Der Sensor wurde zuvor so kalibriert, dass ein Stromfluss von 0.00 A bei unterbrochenem Stromkreis ausgegeben wird. Es wurde bei einer Spannung von 1.50V tatsächlich ein Stromfluss von 0,99A gemessen. Die gleiche Messung wurde mit einem 6,8 Ohm Widerstand durchgeführt. Auch hier wurden bei 6,80 V 0,99 A gemessen.

Der Arduino nano wurde so programmiert, dass er 300 Messungen der Stromstärke sowie Spannung im Abstand von jeweils 4 ms durchführt, und die Mittelwerte ausgibt. Da die Sensoren nur eine begrenzte Genauigkeit aufweisen, sollten unsystematische Messfehler reduziert werden, indem der Mittelwert vieler theoretisch zufällig um den wahren Wert schwankenden Messungen genutzt wird. Die Messfehler sollte so mit der Wurzel der Anzahl der Messungen abnehmen. Zusätzlich wurde über die Funktion `millis()` die Zeit seit Beginn der Messungen in Millisekunden ausgegeben. Es wurden die kumulierte geflossene Ladungsmenge [As], Energie in [Ws] sowie [Wh] berechnet und ausgegeben. Der Code ist angehängt.

Die Daten werden so formatiert über die serielle Schnittstelle ausgegeben, dass eine Logdatei der erhaltenen Daten automatisch im \*.csv-Format vorliegt. Mittels PuTTY kann eine Terminalsitzung gestartet und die Daten gespeichert werden. Die Grafiken wurden Hilfe von SciDAVis erstellt, einer Open-Source Software zur Visualisierung und Verarbeitung wissenschaftlicher Daten.



Setup zur Messung: Stromsensor unten links, Spannungssensor rechts

## **Auswahl des Elektrodenmaterials:**

### **Anode:**

Das Anodenmaterial sollte möglichst resistent gegen Korrosion sein und keine Metallionen an den Elektrolyten abgeben. Zudem sollte es eine möglichst geringe Sauerstoffüberspannung aufweisen und in 8M KOH stabil sein. Eine hohe Verfügbarkeit ist ein weiteres wichtiges Kriterium, weshalb die neusten Entwicklungen der Nanostrukturtechnologie oder komplexe Verfahren wie beispielsweise die Abscheidung von  $\text{PtCoO}_2$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  auf Platin oder Nickelanoden nicht in die nähere Wahl fallen. Eine weitere Möglichkeit wäre die galvanische Beschichtung einer Nickelanode mit Silber, diese wurde allerdings nicht durchgeführt, da in Tabellenwerken eine deutlich höhere Sauerstoffüberspannung als bei Nickel angegeben ist. Es wurden folgende Werkstoffe untersucht:

- Eisen
- Nickel
- chem. modifizierte Nickelanode
- Edelstahl Werkstoff 1.4571
- Edelstahl 18/10 (vermtl. 1.4301)
- Titan

### **Kathode:**

Das Kathodenmaterial sollte in konzentrierter Kaliumhydroxidlösung stabil sein und eine möglichst hohe Wasserstoffüberspannung aufweisen, damit die Abscheidung von Zink gegenüber der Reduktion von  $2 \text{H}_2\text{O}$  zu Wasserstoff unter Freisetzung von  $4 \text{OH}^-$  Ionen bevorzugt ist. Es wurden untersucht:

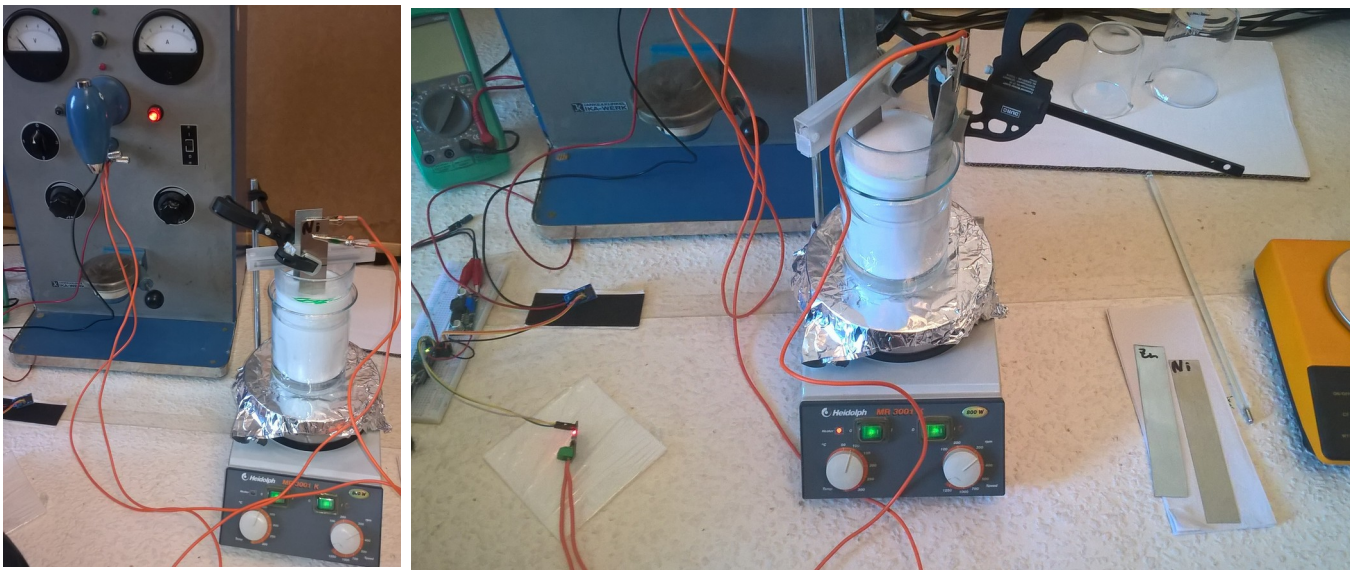
- Titanzink
- Nickel

## **Herstellung der Elektroden:**

Die Zink- und Nickelelektroden wurden aus Blechen hergestellt. Zur Herstellung der Eisenelektrode wurde die Zinkschicht eines feuerverzinkten Flachstahls mit Hilfe von Salzsäure weggeätzt und der Stahl dann geschliffen. Es wurden Elektroden mit den Maßen  $15\text{cm} \times 2,5\text{cm}$  gefertigt. Für die Titanelektrode wurde Streckmetall als Halbzeug aus China bezogen. Dieses hatte die Maße  $17\text{cm} \times 5,4\text{cm}$ . Bei den Versuchen wurde jeweils  $38,0\text{ cm}^2$  Elektrodenfläche in die Lösung eingetaucht. Als Edelstahlanode Werkstoff 1.4571 wurde eine Schutzhülse für den Geräteeinbau aus der chemischen Industrie bzw. Lebensmittelindustrie verwendet. Als zweite Edelstahlanode wurde ein Edelstahlöffel verwendet, in den die Bezeichnung 18/10 eingestanz war, beim verwendeten Werkstoff handelt es sich vermutlich um 1.4301. Die oberflächenbehandelte Nickelelektrode wurde wie später näher beschrieben hergestellt.

## Durchführung der Experimente:

Die Versuche wurden in einem 300ml Glasgefäß mit Magnetrührstäbchen durchgeführt. Dieses befand sich in einem Wasserbad auf einem Magnetrührer (Heidolph MR3001K). Dieser wurde mit Aluminiumfolie abgedeckt um zu verhindern, dass die Oberfläche der Heizplatte aus Silumin durch Kontakt mit dem Elektrolyten beschädigt wird. Die Lösung im Gefäß wurde auf eine Temperatur von 50°C bzw. 60°C erwärmt und mit 400-500 U/min gerührt. Die Ionenbeweglichkeit und somit Leitfähigkeit der Lösung steigt mit der Temperatur, ebenfalls löst sich mehr ZnO in der Kaliumhydroxidlösung, hauptsächlich als  $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$ . Die Elektroden wurden eingespannt und in einem Abstand von 24 mm parallel zueinander in die Lösung eingetaucht und über Krokodilklemmen an die Spannungsquelle angeschlossen. Der Spannungssensor wurde zum Netzteil parallel und der Stromsensor in Reihe geschaltet.



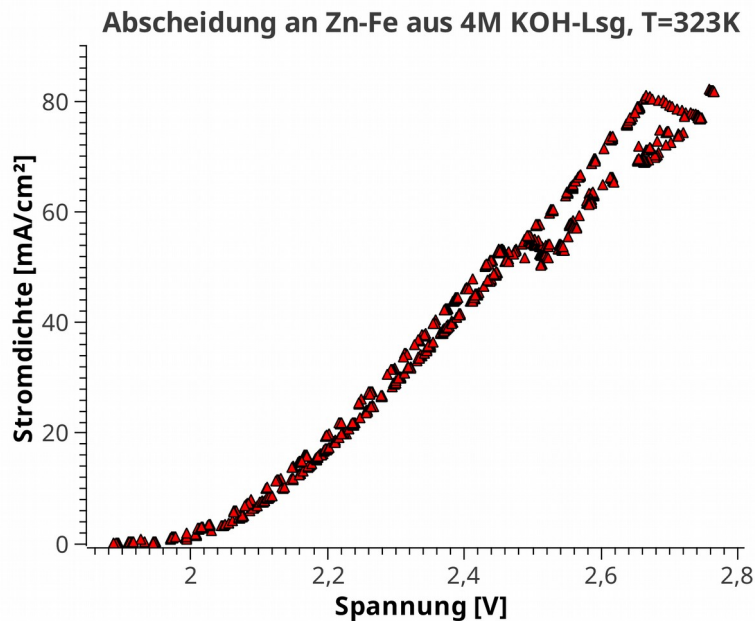
experimenteller Aufbau.

## Das Kathodenmaterial bei der galvanischen Abscheidung von Zink

Es wurde untersucht, ob die Wahl des Kathodenmaterials Auswirkungen auf die Abscheidung des Zinks hat. Es zeigt sich, dass anfängliche geringe Unterschiede der Stromdichte schon nach kurzer Zeit verschwinden. Die Abscheidung einer Zinkschicht auf der Kathode sorgt dafür, dass die Messwerte einer Nickelnkathode sich denen einer Zinkkathode angleichen. Als Material sollte daher Zink oder Nickel ausgewählt werden. Da der abgeschiedene Zinkschwamm mechanisch abgetrennt werden muss, bietet sich die Verwendung von Zinkkathoden an, da der Zinkschwamm so nicht mit anderen Metallen verunreinigt wird. Zudem ist es ein verhältnismäßig günstiges Metall mit hoher Verfügbarkeit ist, das sich leicht verarbeiten lässt. Alle folgenden Untersuchungen wurden mit Zinkkathoden durchgeführt.

## Untersuchung der Anoden:

Zunächst wurde die Abscheidung von Zink am Elektrodenpaar Zn-Fe in 4M KOH-Lösung untersucht. Zusätzlich wurden zwei weitere Effekte untersucht. Bei einer Spannung von 2,45V wurde einmal mit und einmal ohne Rühren die Spannung bis auf ca. 2,7V erhöht.

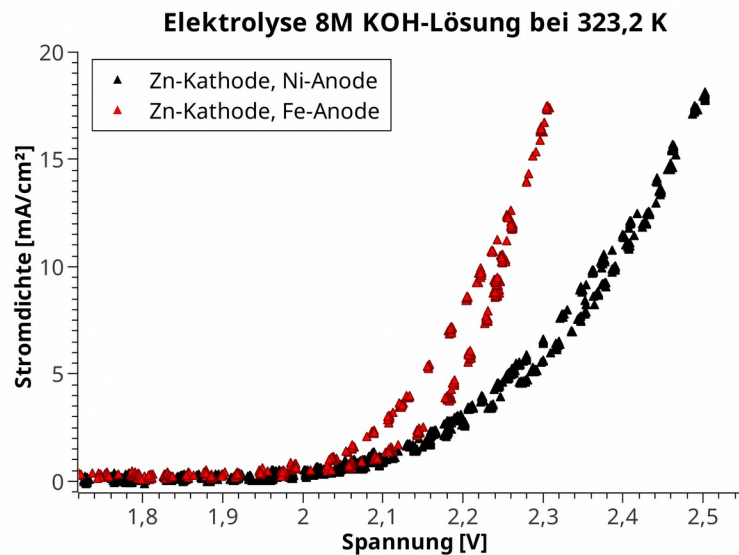


Die Stromdichte sinkt ohne Rühren jeweils um ca. 10% ab. Schon geringe Rührgeschwindigkeiten führten zu einer deutlichen Zunahme der Stromdichte. Dieser Effekt lässt sich durch eine Erhöhung der Temperatur abschwächen. Dies liegt vermutlich an der höheren Diffusionsgeschwindigkeit. Bei höheren Stromdichten ist eine Durchmischung des Elektrolyten allerdings generell empfehlenswert.

Im Versuchsteil ohne Rühren kann die Gasentwicklung an den Elektroden beobachtet werden, da sich das Zinkoxid am Boden absetzt und die Lösung klar wird. Bis zu einer Spannung bis zu 2,3V ist ausschließlich an der Anode eine Gasentwicklung zu beobachten. Ab 2,4V ist auch an der Kathode eine Gasentwicklung zu beobachten, die mit steigender Spannung zunimmt. Das Entstehen von Wasserstoff begünstigt die Bildung explosionsfähiger Gasgemische und senkt die Effizienz der Abscheidung. Daher werden im folgenden Versuchsteil die Eigenschaften der Elektroden bei der Elektrolyse ohne galvanische Abscheidung näher untersucht.

### **Elektrolyse einer 8M KOH-Lösung mit den Elektrodenpaaren Zn-Fe sowie Zn-Ni**

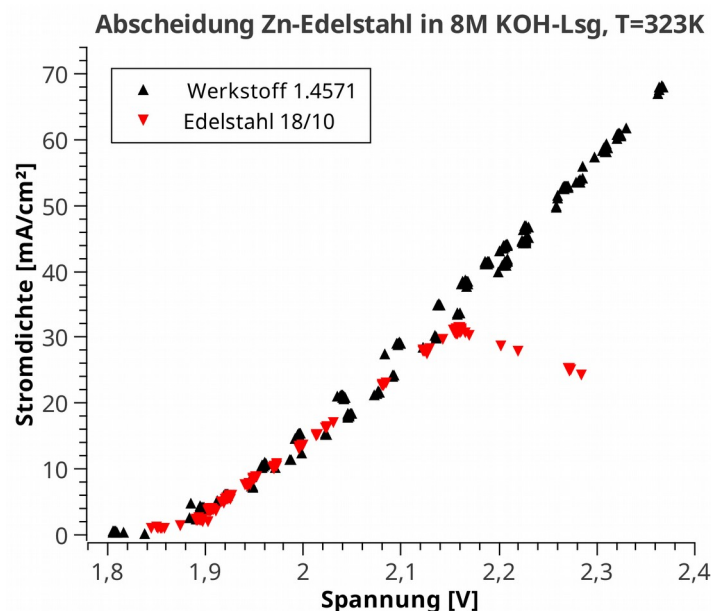
Es wurde eine Strom-Spannungskurve aufgenommen, dazu wurde jeweils manuell die Spannung in kleinen Schritten erhöht und nach Erreichen einer Stromstärke von ca. 0,7A wieder schrittweise gesenkt. Während des Einsatzes des Zn-Fe Elektrodenpaares ist auffällig, dass nach dem Erreichen der Maximalspannung und dem folgenden Absenken der Spannung höhere Stromdichten gemessen werden. Die Lösung zeigte bei Anlegen der Maximalspannung eine leichte für  $\text{Fe}^{3+}$  typische Färbung. Es ist davon auszugehen, dass die Eisenanode unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist und Metallionen an die Lösung abgibt, die sich auf der Kathode abscheiden, was aufgrund einer geringeren Wassertstoffüberspannung des Eisens höhere Stromdichten zur Folge hat. Im Abscheidungsexperiment konnte dieses Verhalten nicht beobachtet werden, da sich auf der Kathode kontinuierlich Zink abscheidet. Eine weitere Verfälschung der Messergebnisse, die sich in der Auftragung andeutet, kommt durch eine Oberflächendegradation der Titanzinkelektrode zustande. Mehr dazu im Teil: "Veränderung der Zinkkathode während der Elektrolyse". In diesem Experiment wurde eine neue Zink-Elektrode verwendet.



Eisenabscheidung auf Titanzinkkathode

### Abscheidung von Zink unter Verwendung von Edelmetallanoden

Ein gut verfügbares Material mit hoher Korrosionsbeständigkeit ist Edelstahl. Da unter diesem Begriff eine sehr große Anzahl verschiedener Legierungen bzw. Werkstoffe zusammengefasst sind, wurden hier zwei verschiedene Edelstahlsorten getestet. Als Anode wurde eine Schutzhülse für den Geräteeinbau aus der chemischen Industrie verwendet, es sollte sich hierbei um den Werkstoff 1.4571 handeln. Bei der zweiten getesteten Anode handelt es sich um einen Edelstahlöffel. In diesen war die Bezeichnung 18/10 eingestanzt. Es handelt sich vermutlich um den Werkstoff 1.4301. Mit beiden Anoden wurden die Zinkabscheidung an einer Zinkkathode in mit ZnO gesättigter 8M KOH-Lösung bei 323K untersucht. Edelstahl 1.4571 zeigt eine insgesamt gute Performance unter den Reaktionsbedingungen und akzeptable Stromdichten.



Die Spannung wird bei den Versuchen nicht über 2,4V erhöht. Dies entspricht einer Stromstärke von 2 Ampere. Der an der Anode entstehende Sauerstoff erzeugt Gasblasen, die aus der Lösung aufsteigen und dabei den Elektrolyten mitreißen. Es entsteht ein feiner Nebel aus 8M KOH-Lösung. Die ist ein Problem, dem bei der Konstruktion des Recyclers Rechnung getragen werden muss. Die Anode aus 18/10 Edelstahl zeigt bis zu einer Spannung von 2,15V eine ähnliche Performance. Beim weiteren Erhöhen der Spannung verfärbt sich der Elektrolyt und weist eine charakteristisch violette Färbung auf.

Die Anode korrodiert stark und der Legierungsbestandteil Mangan wird im alkalischen Elektrolyten zum Permanganat oxidiert. Eine weitere Erhöhung der Spannung führt zu einer Steigerung der Korrosionsrate und sinkender Stromdichte.

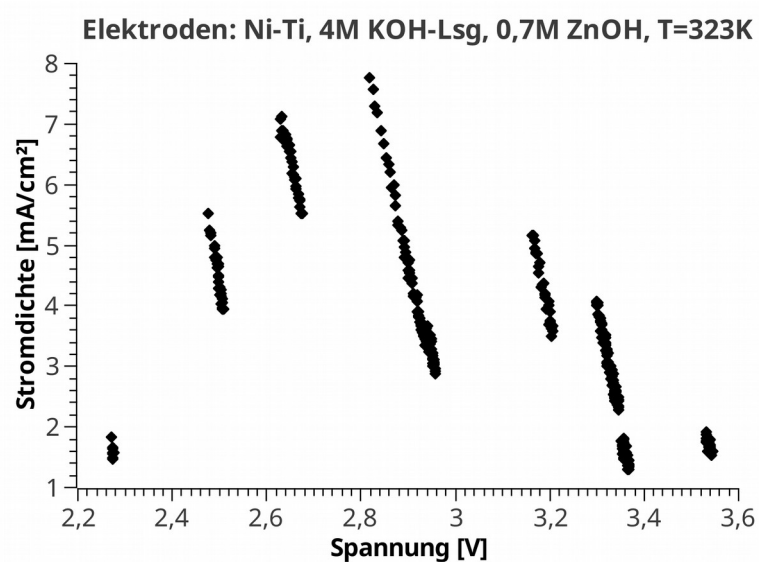
Edelstahl ist prinzipiell als Anodenmaterial geeignet. Es sollte allerdings ein besonders korrosionsresistenter hochlegierter Stahl mit hohem Nickelanteil sowie Molybdänzusatz verwendet werden. Da Edelstahl 1.4301 neben 18% Chrom und 10% Nickel bis zu 2% Mangan als Legierungsbestandteil aufweist, liegt nahe, dass die Anode aus diesem Werkstoff besteht. Es ist unwahrscheinlich, dass für die Produktion eines günstigen Haushaltsartikel ein kostenintensiver Stahl mit Molybdän-, Niob-, Titan-, Vanadium- oder Wolframzusatz verwendet wurde, der einen erhöhten Verarbeitungsaufwand mit sich bringt.



links: charakteristische Farbe des Elektrolyten nach Korrosion der Elektrode; rechts: korrodierte Anode

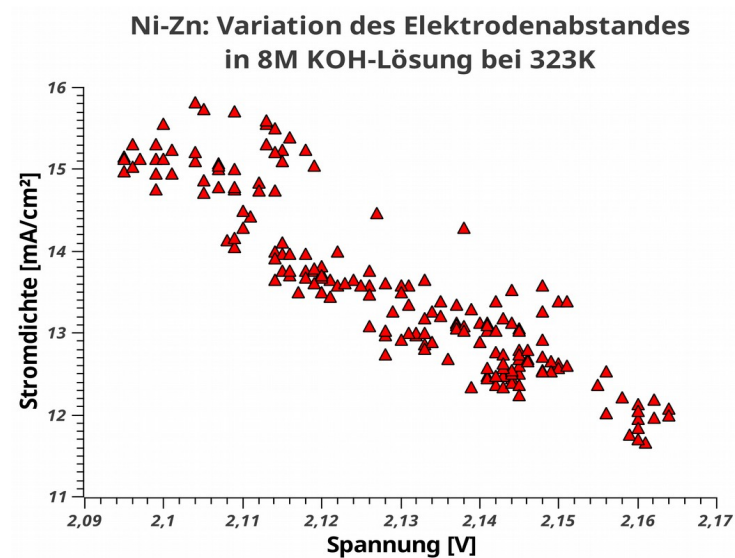
### **Abscheidung von Zink unter Verwendung einer Titananode:**

Die Abscheidung von Zink unter Verwendung einer unbeschichteten Titananode in 8M KOH wurde getestet. Es zeigt sich eine zunehmende Passivierung des Titans durch Ausbilden einer Oxidschicht. Einer Erhöhung der Spannung führt zu einer kurzzeitigen Zunahme der Stromdichte, die daraufhin stark abfällt. Im Prinzip wurde eine Anodisierung durchgeführt, bei der die Stärke der Oxidschicht auf der Titanelektrode auf elektrochemischem Wege erhöht wurde. Unbehandelte Titananoden zeigen eine äußerst schlechte Performance. Es wäre allerdings prinzipiell möglich diese als Träger für ein galvanisch aufzutragendes Edelmetall (z.B. Pt, Ag) zu verwenden. Die so hergestellten Elektroden könnten eine gute Performance zeigen.



### Variation des Elektrodenabstandes

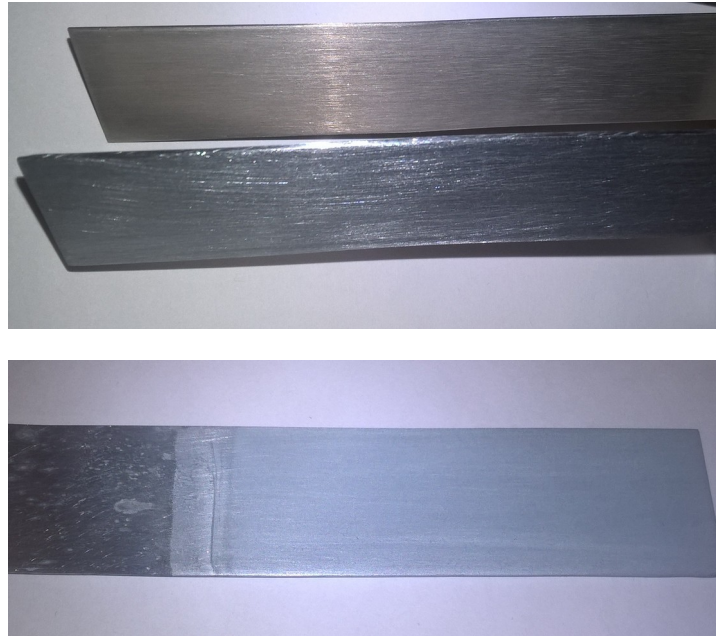
Es wurde untersucht welche Auswirkungen eine Variation des Elektrodenabstandes auf die Stromstärke während des Prozesses der Zinkabscheidung hat. Hierzu wurde das Potentiometer des analogen Gleichstromnetzteils auf einen konstanten Wert eingestellt. Der Abstand der Anode zur Kathode wurde daraufhin manuell zwischen 1 und 6cm variiert. Die Stromstärke nahm mit geringerem Abstand deutlich zu. Der Effekt ist zwar ausgeprägt, allerdings führt im gewählten Messbereich schon eine geringfügige Erhöhung der Spannung zu einer starken Zunahme des Stromflusses. Es sollten daher vor allem konstruktive Gesichtspunkte den Elektrodenabstand bestimmen, insbesondere die Vermeidung von Kurzschlüssen.



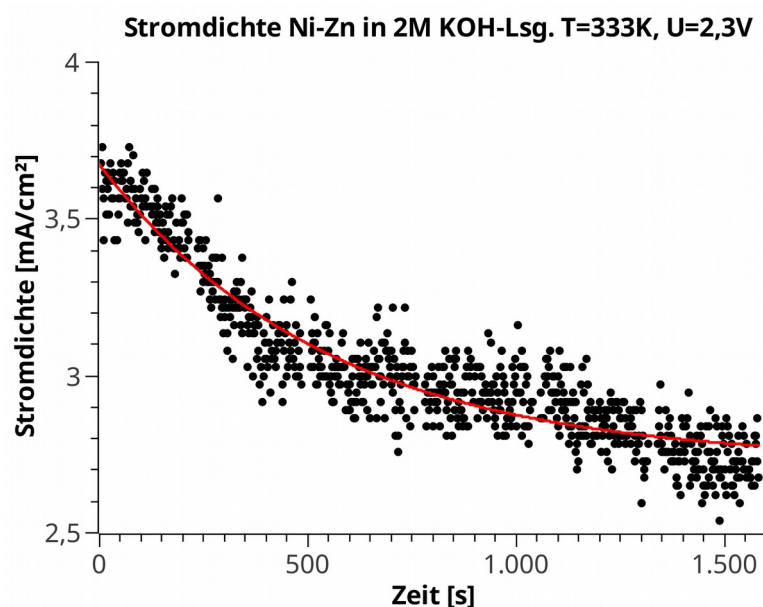
### Veränderung der Zinkkathode während der Elektrolyse

Die Titanzinkkathode zeigt eine auffällige Veränderung der Oberfläche sowie Verfärbung während der Elektrolyse von H<sub>2</sub>O sofern keine galvanische Abscheidung durchgeführt wird. Die Messergebnisse, die sich mit einer neu hergestellten Titanzinkkathode erreichen lassen, sind nicht

reproduzierbar, die Stromdichte ist bei erneuter Messung stets niedriger. Daher wurde eine Messung mit dem Elektrodenpaar Zn-Ni durchgeführt, in der eine Spannung von 2,3 V eingestellt wurde und die Stromstärke über die Zeit gemessen wurde. Vor dem Beginn der Messungen werden die Elektroden kurze Zeit betrieben um sicherzustellen, dass sich die elektrochemischen Doppelschichten ausgebildet haben.



oben: Elektrodenpaar Zn-Ni(mod) (Zinkelektrode vorne)  
unten: Zn-Elektrode nach 30min Elektrolyse in 2M KOH

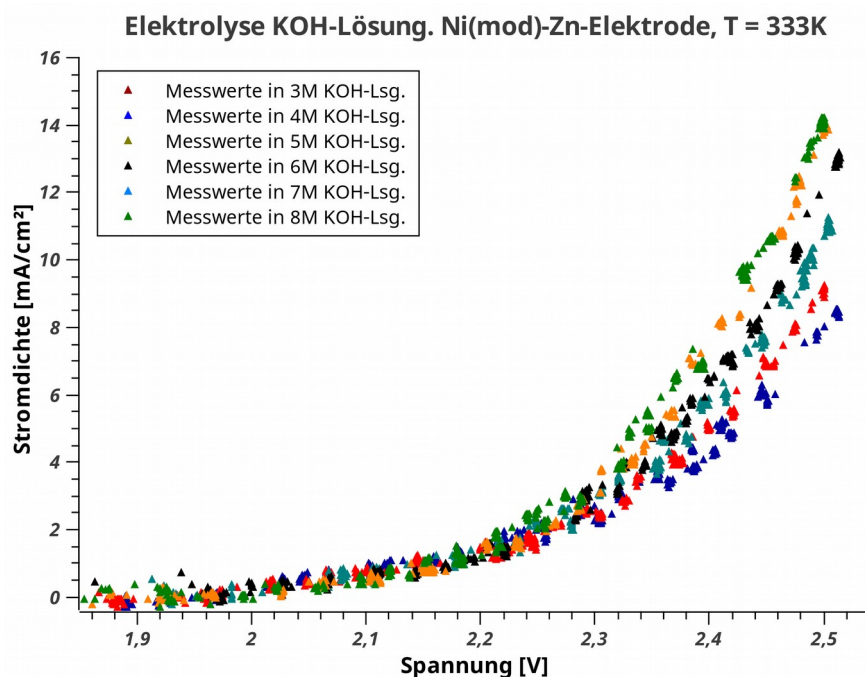


Es ist ein deutlicher Abfall der Stromdichte über die Zeit zu erkennen, der mit der Degradation der Oberfläche einhergeht. Es wurde eine Kurvenanpassung  $A_0 \cdot \exp(-x/t)$  durchgeführt (rote Linie), da man annehmen könnte, dass die Degradation ein Prozess 1. Ordnung ist. Es handelt sich bei der verwendeten Elektrode um Titanzink, das mit 0,06-0,2% Titan und ähnlichen Anteilen von Kupfer legiert ist. Es kann daher unklar, ob der Effekt auch bei reinem Zink auftritt.

Während sich eine abgeschiedene Zinkschicht problemlos mit Hilfe verdünnter Salzsäure von Elektroden ätzen lässt (Titanzink ist deutlich korrosionsbeständiger als das abgeschiedene Reinzink), lässt sich die entstandene Oberflächenschicht so nicht entfernen, es tritt allenfalls eine weitere Verfärbung ein. Nur durch Schleifen der Oberfläche lässt sich der ursprünglich Zustand wiederherstellen. Daher könnte der Effekt eine Folge der Wasserstoffentwicklung sein, der in die Oberflächenschicht eindiffundiert ist, oder es ist möglicherweise die Folge einer Zunahme der Konzentration von Kupfer und Titan an der Oberfläche. Bei der Abscheidung von Zink ist dieser Effekt allerdings nicht zu beobachten, da sich die Zinkoberfläche kontinuierlich erneuert. Bei Untersuchungen ohne gleichzeitige Abscheidung ist dieser Effekt zu berücksichtigen. An der Nickelanode ist nach zwei Stunden keine Veränderung der Oberfläche festzustellen.

### Abhängigkeit der Stromdichte von der Konzentration des Elektrolyten

Um die optimale Konzentration der KOH-Lösung für den Recycling-Prozess zu bestimmen wurde die Elektrolyse von Wasser mit dem Elektrodenpaar Ni(mod)-Zn bei verschiedenen KOH-Konzentrationen durchgeführt. Die Elektrode wurde zuvor 30 Minuten bei einer Spannung von 2,3V betrieben um sicherzustellen, dass die Stromdichte während der Messung nicht durch Degradation der Kathode beeinflusst wird. Es zeigt sich, dass die Stromdichte bei gegebener Spannung mit der Konzentration der KOH steigt. Ab einer Konzentration von 7M ist ein Deckeneffekt zu beobachten.



Ab einer Spannung von ca. 2,3 V steigt die Stromdichte deutlich an, was auf die Zersetzungsreaktion des Wassers zurückzuführen ist. Dies deckt sich mit zuvor gemachten Beobachtungen bei der Abscheidung, hier wurde eine Gasentwicklung an der Kathode ab ca. 2,4V festgestellt. Daher sollte diese Spannung zur Vermeidung von Effizienzverlusten sowie der Bildung eines Knallgasgemisches nicht deutlich überschritten werden.

## Abscheidung von Zink mit dem Elektrodenpaar Zn-Ni:

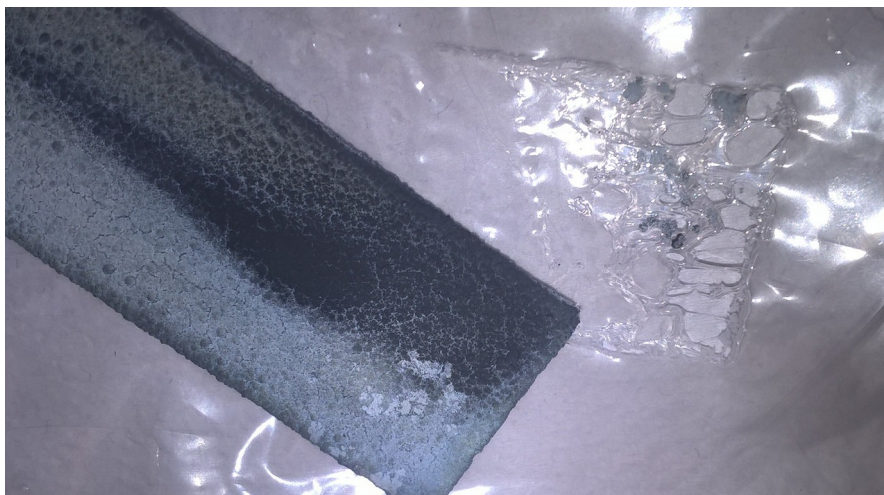
Zur Untersuchung der Effizienz der Zinkabscheidung wird über einen Zeitraum von 5h Zink aus einer mit Zinkoxid gesättigten 8M KOH-Lösung abgeschieden. Die Spannung wird auf 2,07V eingestellt und ein Stromfluss von 1,09A erreicht, dieser bleibt über mehrere Stunden nahezu konstant und sinkt in Verlauf um ca. 30 mA. Auf der Kathode scheidet sich Zink in Form eines voluminösen Zinkschwamms ab. Die insgesamt geflossene Ladungsmenge beträgt 19350 Coulomb, dabei wurde Energie von 11,15 Wh aufgewendet. Der Zinkschwamm auf der zur Anode zeigenden Seite der Kathode weist eine deutlich höhere Schichtdicke (ca. 1cm) als auf deren Rückseite. Generell ist der Zinkschwamm sehr voluminös. Dies erhöht die Gefahr eines Kurzschlusses, der mit einem entsprechenden Design des Recyclers sowie der regelmäßigen Entfernung des abgeschiedenen Zinks begegnet werden muss. Die Ausbeute konnte bei diesem Experiment nicht zuverlässig bestimmt werden, sie liegt vermutlich über 95%. Im folgenden Kapitel hierzu einige Anmerkungen.



ca. 6g abgeschiedener Zinkschwamm auf Zn-Elektrode

## Zur Reaktivität des galvanisch abgeschiedenen Zinkschwamms

In mehreren Vorversuchen wurde auf Zinkelektroden Zinkschwamm abgeschieden. Die Elektroden wurden nach der Elektrolyse mit demineralisiertem Wasser gewaschen und auf einer LDPE-Folie zum Trocknen abgelegt. Als die Elektrode am Folgetag für einen Einsatz vorbereitet werden sollte, zeigte sich, dass das LDPE geschmolzen war und sich auf dem Zink eine Oxidschicht gebildet hatte. Dies lässt auf eine signifikante Wärmeentwicklung innerhalb eines kurzen Zeitraums schließen. Das Zinkoxid zeigt eine gelbliche Färbung, die auf eine Reaktion mit Sauerstoff in Überschuss hindeutet und durch Fehlstellen im Kristallgitter verursacht wird.



Reaktionsprodukte an Oberfläche der Elektrode, durch Reaktionswärme geschmolzenes LDPE

Bei einem weiteren Versuch geriet beim Spülen der Elektrode ein ca.  $3\text{mm}^3$  großes Stück Zinkschwamm auf ein Papiertuch. Nach ca. 15min war eine Rauchentwicklung zu beobachten und das Papiertuch begann zu glimmen.

Bei einem Versuch mit Abscheidung von ca. 2g Zink konnte die Reaktion sogar beobachtet werden. Nach dem Abspülen des Elektrolyten und dem Trocknen der Elektrode wurde diese auf einem Becherglas abgelegt. Kurze Zeit später verdampfte das Wasser und es konnte eine starke Hitzeentwicklung unter Bildung weiß-gelblichen Zinkoxids beobachtet werden. Die Elektrode erwärmte sich so stark, dass sie mit Handschuhen nicht mehr angefasst werden konnte und sich verformte. Auf auf die Elektrode aufgebrachtes Wasser verdampfte sofort. Der Vorgang wurde auf Video aufgezeichnet, das angehängt ist.

Die durch die große Oberfläche bedingte hohe Reaktivität stellt ein Problem beim Umgang mit dem abgeschiedenen Zink dar. Sobald das Wasser so weit verdampft ist, dass eine hinreichend große Oberfläche dem Luftsauerstoff ausgesetzt ist, setzt eine exotherme Reaktion ein, die sich forsetzt, bis die Zinkoxidschicht eine Stärke aufweist, die einen weiteren Kontakt zwischen den Reaktionspartnern unterbindet.

In dem im Kapitel "Abscheidung von Zink mit dem Elektrodenpaar Zn-Ni" beschriebenen Experiment wurde versucht die Elektrode samt anhaftendem Zinkschwamm zu spülen und zu trocknen. Dies war aufgrund der geringen mechanischen Stabilität des Zinkschwamms nicht möglich. Beim Spülen und jeder stärkeren Erschütterung lösen sich bereits Teile von der Elektrode. Es wurde daher versucht das abgeschiedene Metall mechanisch zu entfernen, unter demineralisiertem Wasser zu sammeln, in einen zuvor gewogenen Filter zu überführen es und unter Schutzgas mit einem Trockenmittel zu trocknen. Diese Versuche verliefen leider unbefriedigend, da als Schutzgas nur Butan zur Verfügung stand und ein kompletter Ausschluss des Luftsauerstoffs mangels geeigneter apparativer Ausstattung nicht möglich war. Die Oberfläche des Zinks zeigte deutliche Oxidationsspuren. Das getrocknete Zink wies ein höheres Gewicht auf als theoretisch möglich. Statt der bei Annahme einer Effizienz von 100% zu erwartenden 6,56g wurden nach der Abscheidung 7,12g korrodiertes Zink erhalten. Es ist möglich, dass das feine Zinkpulver noch Restfeuchte aufweist, da es aufgrund der fortschreitenden Reaktion mit Sauerstoff nur vergleichsweise kurz getrocknet wurde.

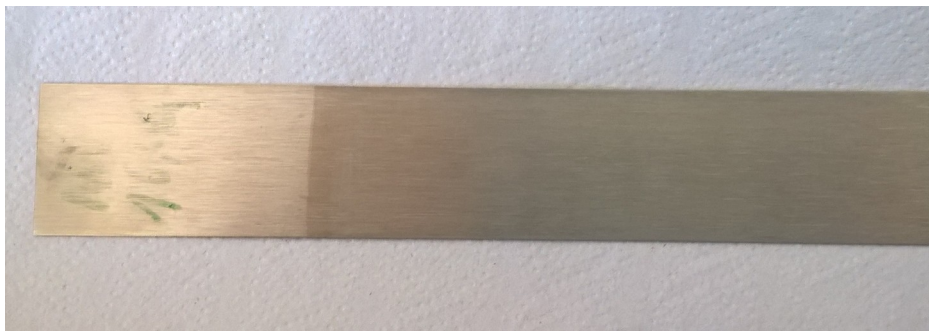
### **Bestimmung der Effizienz der Zinkabscheidung**

Um die Effizienz der Abscheidung zuverlässig bestimmen zu können wurde Zink an dem Elektrodenpaar Zn-Ni bei 323 K aus einer Zinkoxid enthaltenden 8M KOH-Lösung mittels einer Ladungsmenge von 3140 Coulomb abgeschieden. Bei einer Spannung von 2,09 V stellte sich ein Strom von ca. 1A ein. Die theoretische Ausbeute beträgt 1,064g Zink. Das Zink bildete nur einen dünnen Zinkschwamm auf der Kathode, deren Gewicht zuvor auf 0,01g genau bestimmt wurde. Die Elektroden wurden allerdings nicht von der Spannungsquelle getrennt. Die Anode wurde abgespült, und auf eine PTFE-Folie gelegt. Die Kathode wurde zunächst gründlich mit demineralisiertem Wasser abgespült und dann ca. 1min in einem Becherglas mit demineralisiertem Wasser stehen gelassen. Die Kathode wurde dann mit Isopropanol und schlussendlich mit Aceton gespült und auf einem Becherglas abgelegt und trocknen gelassen. Erst dann wurde sie von der Spannungsquelle getrennt und gewogen. Das Metall wies zu diesem Zeitpunkt keine signifikanten Oxidationsspuren auf. Auf der Kathode wurden 1,05g Zink abgeschieden. Dies entspricht einer Ausbeute von 99% (im Rahmen der Messungenauigkeiten). Die theoretische Effizienz des Abscheidungsprozesses beträgt unter den genannten Bedingungen 76%. Wenn man berücksichtigt, dass die Spannung, die sich beim Einsatz einer Zn/Luft Brennstoffzelle erreichen lässt, nicht bei den theoretischen 1,6V sondern bei

1,16V liegt, ergibt sich eine Effizienz von 53%. In der Praxis muss man zusätzlich die Energie, die für den Betrieb des Recyclers notwendig ist (Rühren, Spannungstransformation) mit einbeziehen.

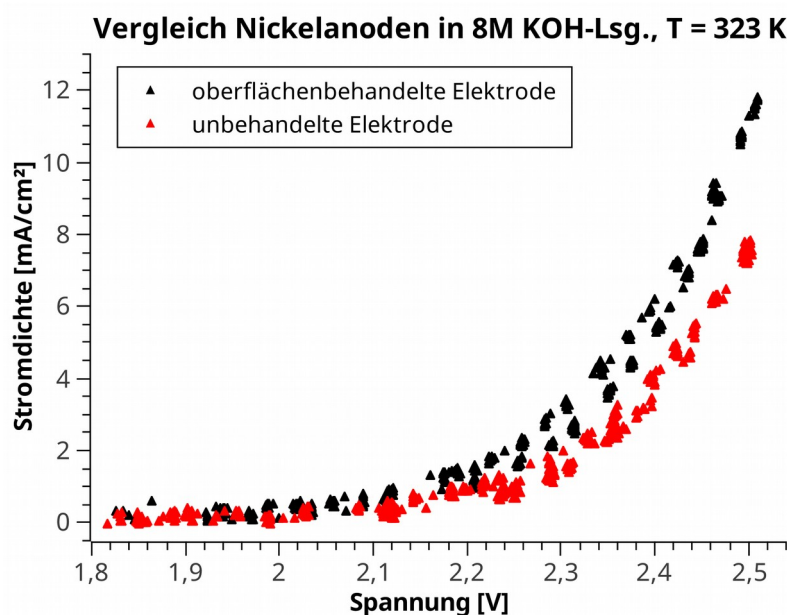
### Erhöhung der Effizienz durch Modifikation der Nickelelektrode

Gemäß dem Artikel "Remarkably enhanced water splitting activity of nickel foam due to simple immersion in a ferric nitrate solution" von Zhao et al. erschienen in Nano Research 2018, 11(8): 3959–3971 ist es möglich, die Sauerstoffüberspannung an Elektroden aus Nickelschwamm durch Behandlung mit 20mM Lösungen von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  bei Raumtemperatur unter spezifischen Bedingungen um bis zu 175 mV zu senken. Bei dieser Oberflächenbehandlung entsteht eine Schicht aus amorphem Nickel-Eisenhydroxid, die in KOH-Lösung stabil ist. Da die Sauerstoffüberspannung bei der anodischen Oxidation der OH-Ionen einen großen Teil der irreversibel bei der Elektrolyse aufzuwendenden Energie ausmacht, wurde dieser Ansatz getestet. Eine geschliffene Nickelanode wurde in eine 20mM Lösung von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  in demineralisiertem Wasser eingetaucht und für ca. 2 Minuten in der Lösung belassen. Die Anode wurde daraufhin abgespült und getrocknet. Das abgeschiedene Nickel-Eisenhydroxid ließ sich als leicht ockerfarbene Schicht auf der Anode erkennen. Die Schicht haftet fest auf der Oberfläche und lässt sich nicht durch Reiben mit einem Papiertuch beschädigen.



Ni-Elektrode nach der Oberflächenbehandlung

Es wurde daraufhin die Elektrolyse einer 8M KOH-Lösung bei 323K mit einer modifizierten sowie einer unbehandelten Nickelanode und einer Zinkkathode durchgeführt.



Wie in dem Artikel beschrieben kann eine deutlich Verbesserung der Eigenschaften erreicht werden, bei einer Spannung von 2,5V kann eine Erhöhung der Stromstärke um ca. 50% im Vergleich zur unbehandelten Elektrode gemessen werden. Außerdem kann die Zersetzungsspannung um ca. 50mV gesenkt werden. Da die Kathode im Experiment nicht modifiziert wurde, ist dies auf eine Abnahme der Sauerstoffüberspannung an der Anode zurückzuführen.

Es wurden mehrere Versuche mit der oberflächenbehandelten Elektrode durchgeführt, es ist über die Zeit keine Veränderung der Oberfläche zu beobachten. Die Nickelanode zeigt insgesamt eine hervorragende Beständigkeit und ist für den Einsatz in Recyclingprozess zu bevorzugen. Die Oberflächenbehandlung ist sehr einfach durchzuführen und hat einen deutlich messbaren Effekt. Da zum Zeitpunkt dieser Versuche kein Zinkoxid mehr vorhanden war, konnte keine Abscheidung mit den modifizierten Elektroden durchgeführt werden. Diese Messung sollte in Zukunft noch einmal durchgeführt werden um die maximal zulässigen Stromdichten unter Einsatzbedingungen für den Recycler zu bestimmen.

### **Schlussfolgerungen für die Konstruktion des Recyclers**

Elektrolyt: Als Elektrolyt sollte 7-8 molare KOH-Lösung verwendet werden. Da dieser die beste Performance bei der Abscheidung zeigt. Es ist der gleiche Elektrolyt, der auch in der Brennstoffzelle genutzt wird.

Kathode: Es sollte eine Zinkkathode bzw. eine Nickelkathode eingesetzt werden, aus Kostengründen ist eine Zinkkathode zu bevorzugen. Die mechanische Langzeitstabilität konnte leider nicht untersucht werden. Andere Materialien sind möglich, diese sollten allerdings zuvor auf Stabilität im Elektrolyten getestet werden. Außerdem sollte sichergestellt sein, dass beim mechanischen Entfernen des Zinkschwamms kein störender Eintrag von Kathodenmaterial in die Brennstoffzelle stattfindet.

Anode: Eine mit Nickel-Eisenhydroxid beschichtete Nickelanode zeigt die höchsten Stromdichten bei den geringsten Spannungen. Als Alternative bietet sich eine Edelstahlsorte mit hohem Chrom- und Nickelanteil sowie Molybdänzusatz an.

### **Abscheidungsprozess:**

-Eine Spannung von über 2,5V ist bei der Abscheidung zu vermeiden, im Optimalfall sollte die Spannung im Einsatz kleiner als 2,4V sein.

- Es lässt sich eine Stromausbeute von >95% bei der Abscheidung von Zink erreichen.

- Die Abscheidung sollte bei Temperaturen zwischen 40 und 80 °C durchgeführt werden. Die Betriebstemperatur wird sich wahrscheinlich aus den Einsatzbedingungen ergeben, da ein Teil der aufgewendeten Energie unvermeidlich in Wärme umgewandelt wird. Generell führt eine höhere Temperatur zu einer besseren Ionenbeweglichkeit im Elektrolyten sowie einer höheren Löslichkeit des Zinkoxids.

- Es ist auch möglich Zink bei 60°C aus einer 8M KOH-Lösung abzuscheiden, die gesättigt ist, aber keinen Bodensatz ungelösten Zinkoxids enthält. Theoretisch wäre es möglich, den Recycler kontinuierlich mit einer gesättigten Zinkoxidlösung zu versorgen und den an Zinkoxid verarmten Elektrolyten in einem separaten Tank, der Zinkoxid enthält zu regenerieren.

- Eine Durchmischung des Elektrolyten ist bei höheren Stromdichten zu empfehlen

- Beim Austreten des Sauerstoffs aus dem Elektrolyten entsteht ein feiner Nebel aus konzentrierter KOH-Lösung. Es sind konstruktive Maßnahmen zu ergreifen, die eine Freisetzung des Nebels verhindern.
- Das Zink scheidet sich als voluminöser, feinkörniger Metallschwamm bevorzugt auf der zur Anode zeigenden Seite der Kathode ab. Die Abstände zwischen Kathode und Anode sind so zu wählen, dass Kurzschlüsse möglichst vermieden können. Zusätzlich sollte man auf elektrotechnischer Seite dafür sorgen, dass der Stromfluss bei spontan abfallendem Zellwiderstand sofort unterbrochen wird. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität des Metallschwamms kann nie ausgeschlossen werden, dass sich dieser im Einsatz von der Kathode löst und einen Kurzschluss der Zelle verursacht.
- Der Zinkschwamm sollte aufgrund seines hohen Volumens gelegentlich mechanisch von den Kathoden entfernt werden. Grob geschätzt sollten vermutlich nicht mehr als 3-5Kg pro m<sup>2</sup> Kathodenoberfläche abgeschieden werden. (nach ca. 5,5 bis 7,0kWh aufgewendeter Energie pro m<sup>2</sup>)
- Der Zinkschwamm ist hochreaktiv. Luftkontakt sollte vermieden werden, notfalls sollte ein aktiver Korrosionsschutz eingesetzt werden. Der Zinkschwamm könnte allerdings auch zerkleinert und in Elektrolytlösung aufbewahrt werden. Es wäre generell empfehlenswert die Brennstoffzelle so zu konstruieren, dass diese mit Zinkschwamm betrieben werden kann, da dann auf ein aufwendiges Einschmelzen zu Zinkbarren sowie eine Spülung zur Entfernung des anhaftenden Elektrolyten verzichtet werden kann. Es wäre wünschenswert, den Anwender möglichst wenig Situationen auszusetzen, in denen ein potentieller Kontakt mit dem Elektrolyten möglich ist.
- Es sollten sich unter den Betriebsbedingungen Stromdichten von 750A/m<sup>2</sup> Elektrodenfläche erreichen lassen, was einer Leistung von mind. 1,6 kW pro m<sup>2</sup> Elektrodenfläche entspricht. Um die Werte genauer zu bestimmen, sollte eine erneute Messung der Abscheidung mit Nickel-Eisenhydroxid-anode und Zinkkathode in 8M KOH bei 60° C durchgeführt werden.