

# Entwicklung funktionalisierter Zinkpartikel als Anodenmaterial für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften  
der Universität Bayreuth  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Manuela Schmid

aus

Nürnberg

Erstgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos
Zweitgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel
Tag der mündlichen Prüfung:	18. April 2017

Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung  
Universität Bayreuth  
2017



*Für*

*Prof. Dr. rer. nat. Monika Willert-Porada*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Persönliche Dankesworte</b>	<b>vii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xii</b>
<b>1. Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1. Hintergrund und Ziele der Arbeit . . . . .	1
1.2. Konzeption der Arbeit . . . . .	3
<b>2. Theoretische Zusammenhänge</b>	<b>6</b>
2.1. Zinkbasierte elektrochemische Zellsysteme . . . . .	6
2.1.1. Thermodynamische Grundlagen . . . . .	6
2.1.2. Kinetische Prozesse . . . . .	7
2.1.3. Wässrige Elektrolytsysteme . . . . .	8
2.1.4. Zink-Luft-Zellen . . . . .	9
2.2. Degradationsmechanismen der Zinkanode . . . . .	11
2.2.1. Passivierung . . . . .	11
2.2.2. Dendritenbildung . . . . .	12
2.2.3. Shape Change . . . . .	12
2.2.4. Nasskorrosion . . . . .	13
2.3. Stand der Technik von Batteriezink . . . . .	15
2.3.1. Herstellung und Eigenschaften partikulärer Zinkmorphologien . . . . .	15
2.3.2. Maßnahmen zur Verringerung der Zinkdegradationen . . . . .	17
2.4. Elektrochemische Grundlagen . . . . .	19
2.4.1. Mechanismen und Prozesse bei Konstantstromverfahren . . . . .	19
2.4.2. Galvanostatic Intermittent Titration Technique . . . . .	21
2.4.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	22
2.4.4. Zyklovoltammetrie . . . . .	23
2.5. Grundlagen von Gläsern und Gelen . . . . .	24
<b>3. Experimentelle Durchführung</b>	<b>26</b>
3.1. Zinkmorphologien . . . . .	26
3.2. Herstellung bismutoxidhaltiger Funktionsoxide . . . . .	29
3.2.1. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-CaO-Systeme unterschiedlicher Kristallstruktur . . . . .	29
3.2.2. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO-SiO <sub>2</sub> -Gläser . . . . .	30
3.3. Mechanische Beschichtung von Zinkpartikeln mit bismutoxidhaltigen Funktions- oxiden . . . . .	31

3.4.	Beschichtung von Zinkpartikeln mit silikatbasierten Funktionsoxiden . . . . .	33
3.4.1.	Chemische Gasphasenabscheidung an Luft . . . . .	33
3.4.2.	Chemische Lösungsabscheidung in reduzierender Atmosphäre . . . . .	34
3.4.3.	Modifikation der Zinkkomposite mit Kaliumhydroxid . . . . .	34
3.5.	Analytische Charakterisierungsmethoden . . . . .	34
3.5.1.	Zusammenfassung der verwendeten Methoden . . . . .	34
3.5.2.	Abschätzung der Texturierung, Kristallitgrößen und -Verspannungen durch Röntgenbeugung . . . . .	36
3.5.3.	Bestimmung des mittlerer Korndurchmessers durch optische Methoden . .	37
3.5.4.	As-prepard und post-mortem Untersuchungen . . . . .	37
3.5.5.	Volumetrische Messung der Wasserstoffentwicklung . . . . .	38
3.6.	Elektrochemische Charakterisierungsmethoden . . . . .	39
3.6.1.	Zellsysteme und Elektrodenpräparation . . . . .	39
3.6.2.	Galvanostatische Methoden und Berechnungen . . . . .	41
3.6.3.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie . . . . .	44
3.6.4.	Abschätzung der Ohm´schen Polarisation . . . . .	45
3.6.5.	Zyklovoltammetrie: Messprozeduren und abgeleitete Auswertungen . . . .	46
3.7.	Thermodynamische Berechnungen . . . . .	48
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
4.1.	Partikuläre Zinkmorphologien . . . . .	49
4.1.1.	Strukturanalyse . . . . .	49
4.1.2.	Nasskorrosion . . . . .	54
4.1.3.	Elektrochemische Performance und post-mortem Analysen . . . . .	55
4.2.	Bismutoxidhaltige Funktionsoxide . . . . .	59
4.2.1.	Analysen der Kristallstrukturen unterschiedlicher Oxidsysteme . . . . .	59
4.2.2.	Quell- und Laugungsverhalten . . . . .	62
4.3.	Analytische Charakterisierung bismutoxidbasierter Zinkkomposite . . . . .	67
4.3.1.	Mechanisch beschichtete Zinkpartikel . . . . .	67
4.3.2.	Wärmebehandlungen . . . . .	68
4.3.3.	Nasskorrosion . . . . .	69
4.4.	Elektrochemische Performance bismutoxidbasierter Zinkkomposite . . . . .	71
4.4.1.	Funktionelle Eigenschaften und post-mortem Analysen . . . . .	71
4.4.2.	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO-Beschichtungen unterschiedlicher Kristallstruktur . . . .	76
4.4.3.	Beschichtete Zinkpartikel unterschiedlicher Morphologie und Partikelgröße	79
4.4.4.	Unterschiedliche Beschichtungsanteile . . . . .	82
4.4.5.	Verhalten bei unterschiedlichen Stromraten . . . . .	83
4.5.	Silikatbeschichtete Zinkpartikel . . . . .	84
4.5.1.	Thermodynamisch stabile Phasen während der Synthese . . . . .	84
4.5.2.	Analytische Charakterisierung der Elektrodenmaterialien . . . . .	85
4.5.3.	Nasskorrosion . . . . .	89
4.5.4.	Elektrochemische Eigenschaften und post-mortem Analysen . . . . .	90
4.5.5.	Untersuchungen zur Dendritenbildung . . . . .	94

<b>5. Diskussion</b>	<b>95</b>
5.1. Einflüsse der Elektrodenmaterialien auf das elektrochemische Verhalten . . . . .	95
5.1.1. Morphologie unbeschichteter Zinkpartikel . . . . .	95
5.1.2. Funktionsweise der unterschiedlichen Oxidbeschichtungen . . . . .	98
5.1.3. Oberflächenbelegung von Zinkgrießen mit bismutoxidbasierten Oxiden . . .	99
5.1.4. Morphologie bismutoxidbasierter Zinkkomposite . . . . .	100
5.1.5. Vergleich Zinkmorphologien und funktionalisierte Zinkpartikel . . . . .	102
5.2. Auswirkungen der mechanischen und thermischen Behandlungen . . . . .	105
5.3. Einflüsse der Elektrodenmaterialien auf die Nasskorrosion . . . . .	106
5.4. Untersuchung der Morphologieänderung . . . . .	108
5.4.1. Post-mortem Analysen durch mikroskopische Methoden . . . . .	108
5.4.2. Qualitative Analyse der Dendritenbildung mittels Zinkplating . . . . .	111
5.5. Bewertung der Zinkelektrodenmaterialien . . . . .	112
5.5.1. Elektroden mit verbesserter Zinkausnutzung . . . . .	112
5.5.2. Elektroden für elektrische Wiederaufladung . . . . .	113
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>116</b>
<b>Summary</b>	<b>121</b>
<b>A. Geräteliste</b>	<b>126</b>
<b>B. EDV-Liste</b>	<b>128</b>
<b>C. Chemikalienliste</b>	<b>129</b>
<b>D. Ergänzende Angaben und Untersuchungen</b>	<b>130</b>
<b>E. Ergänzende Berechnungen</b>	<b>136</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>141</b>
<b>Veröffentlichungen</b>	<b>143</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>



## PERSÖNLICHE DANKESWORTE

Zu Beginn möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Ralf Moos dafür bedanken, dass er das Erstgutachten meiner Arbeit übernahm. Nach dem unerwarteten Tod meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. rer. nat. Monika Willert-Porada im Dezember 2016 erklärte er sich sofort bereit, das Erstgutachten meiner bereits eingereichten Arbeit zu übernehmen. Das ist nicht selbstverständlich und ich danke ihm sehr dafür! Ebenso gilt mein herzlicher Dank Herrn Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel für das Zweitgutachten. Ich danke ihnen außerdem sehr für die Gespräche und fachlichen Diskussionen! Auch bei den weiteren Mitgliedern des Prüfungsausschusses, Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Danzer und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Thomas Scheibel, möchte ich mich in aller Form bedanken.

Mein tiefster Dank gilt Frau Prof. Monika Willert-Porada, die meine Arbeit bis zu ihrem Tod betreute. Sie war die Initiatorin des Forschungsbereichs Zink-Luft-Batterien an ihrem Lehrstuhl und ich bedanke mich dafür, dass Sie mir die Möglichkeit gab, über dieses Thema zu promovieren. Ihre konstruktiven Hinweise und Ratschläge eröffneten mir immer wieder einen neuen Blick auf meine Ergebnisse und lenkten die Arbeit in die finalen Bahnen. Ihre wissenschaftliche Neugierde und Begeisterung sorgten dafür, dass meine Motivation nie verloren ging. Dadurch, dass sie mich an der Lehre teilhaben ließ und ich neben der Forschung an meinem Promotionsthema auch tiefen Einblick in andere Projekte erlangte, konnte ich viele nützliche Erfahrungen sammeln. Für ihr entgegengebrachtes Vertrauen bin ich sehr dankbar! Ich danke ihr auch für sehr viele andere Sachen, die ich während meiner Zeit als Doktorandin von ihr lernen durfte.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an Thorsten Gerdes, der mir geduldig meine Fragen über das Erstellen und Einreichen von Projektanträgen und Kostenaufstellungen und noch vieles Weitere beantwortete. Vor allem zum Ende meiner Arbeit war er eine große Stütze. Auch Andreas Rosin danke ich sehr für seine fachlichen Ratschläge und umfassenden Hilfestellungen.

Ich bedanke mich bei all meinen Kollegen für das tolle Arbeitsklima am Lehrstuhl. Meinen langjährigen Bürokollegen Peter Pontiller-Schymura, Karina Mees und Ulrich Schadeck danke ich für ihre Unterstützung, fachlichen Diskussionen sowie der Nervennahrung, die in unserem Büro oft die Runde machte. Ebenso ein großes Danke an Olga Isakin und Johanna Zimmermann für die intensiven, zielführenden und sehr hilfreichen Diskussionen! Auch an Kanat Kyrgyzbaev, Michael Fink und Tobias Michlik: Danke für Eure Unterstützung! Nicht zu vergessen sei Kerstin Söllner für ihre Hilfe bei vielen organisatorischen Dingen. Weiterhin danke ich unseren Technikern, Peter Kostolansky und Ingrid Otto, für ihre unermüdliche Hilfe was Probenpräparationen, Umgang mit unserer Zoz-Mühle sowie zahlreichen BET- und Hg-Poro-Messungen angeht. Danke an Birgit Brunner vom CVT-Lehrstuhl für ihre Hilfe bei den ICP-Messungen. Ebenfalls danke ich Martina Heider für ihre Unterstützung am FE-REM und Herrn Drexler für TEM-Messungen. Außerdem danke ich meinem langjährigen HiWi Dominik Helling, auf den man sich immer verlassen konnte.

Der Bayerischen Forschungsstiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes ZiBa (AZ 1025-12) und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für den finanziellen Support im Rahmen von PrintEnergy (Fkz. 13XP5015A). Ich danke unseren Projektpartnern für die konstruktive Zusammenarbeit, regen Diskussionen und Materialaustausch. Weiterhin danke ich dem Zentrum für Energietechnik für die finanzielle Unterstützung.

Ein großes Danke gilt natürlich meinem Freund, meinem Kater, meiner Katze sowie meinen Eltern und Großeltern, die mich in allen Zeiten unterstützten und Verständnis in arbeitsreichen Phasen zeigten. Ihr trugt stets meine Entscheidungen mit, dafür danke ich Euch! Ohne Euch wäre die Arbeit nicht möglich gewesen. Ihr seid die Besten!



# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
Abb.	Abbildung
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
Ar	Argon
at.-%	Atomprozent
a. u.	willkürliche Einheit ( <i>engl.: arbitrary unit</i> )
BET	Modell nach BRUNAUER, EMMETT, TELLER zur Analyse spezifischer Oberflächen
BSZ	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -ZnO
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bismutoxid
BFS	Bayerische Forschungstiftung
BSE	Rückstreuelektronen ( <i>engl.: backscattered electrons</i> )
CaO	Calciumoxid
CSD	Chemische Lösungsabscheidung ( <i>engl.: chemical solution deposition</i> )
CV	Zyklovoltammetrie ( <i>engl.: cyclic voltammetry</i> )
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung ( <i>engl.: chemical vapour deposition</i> )
d	Tage
DEG	Diethylenglykol
diH <sub>2</sub> O	destilliertes Wasser
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie ( <i>engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy</i> )
Entl	Entladung
Fa.	Firma
Fe	Eisen
FE-REM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie
FO	Funktionsoxide
GBFO-a	Gelbildende Funktionsoxide amorpher Struktur Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-ZnO
GBFO-BCZ	Gelbildende Funktionsoxide: Pulvermischung Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-ZnO
GBFO-kr	Gelbildende Funktionsoxide kristalliner Struktur Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-ZnO
Gew.-%	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
h	Stunden
hex.	hexagonal
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ( <i>engl.: high resolution transmission electron microscopy</i> )
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas ( <i>engl.: inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> )

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
Kap.	Kapitel
KOH	Kaliumhydroxid
Lad	Ladung
LE	Ladeeffizienz
LF	Ladefaktor
LM	Lichtmikroskopie
LSWV	Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung
M	Metall
max.	maximal
Max.	Maximum
min	Minuten
mLeg	mit Legierungselemente (500 ppm Pb, 300 ppm In, 300 ppm Bi)
mol.-%	Molprozent
MW	Mittelwert
NiOOH	Nickelhydroxid
NI	Normliter
o. A.	ohne Angabe
OCV	Leerlaufspannung ( <i>engl. Open Circuit Voltage</i> )
o. E.	ohne Einheit
oLeg	ohne Legierungselemente
PEEK	Polyetheretherketon
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskopie
s	Sekunden
s.	siehe
SE	Sekundärelektronen ( <i>engl.: secondary electrons</i> )
SOC	Ladezustand ( <i>engl.: state of charge</i> )
synth. Luft	synthetische Luft
TEOS	Tetraethylorthosilicat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
XRD	Röntgendiffraktion ( <i>engl.: X-ray diffraction</i> )
Znges	Gesamtzinkausnutzung
ZnO	Zinkoxid
Zykl./zykl.	zykliert bzw. Zyklierung

# Symbolverzeichnis

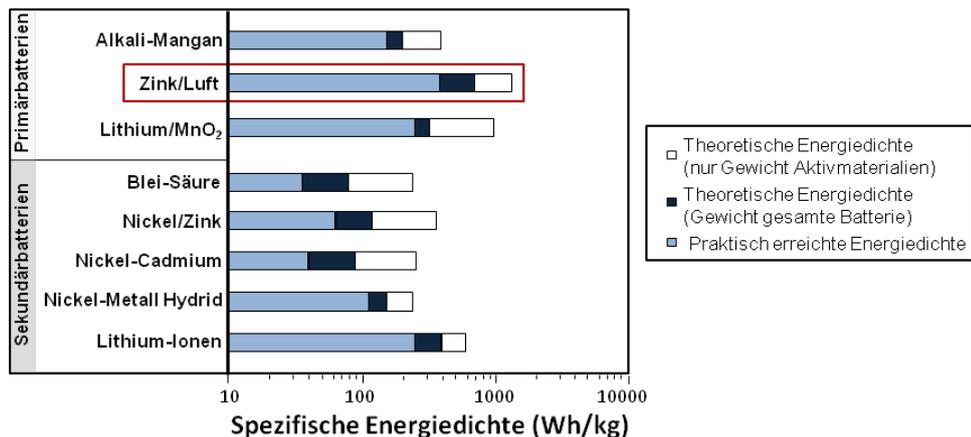
Symbol	Bezeichnung	Einheit
$A$	Fläche ( <i>engl.</i> : <i>area</i> )	$\text{m}^2$
$B$	Oberflächenbelegung	$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
$B_r$	Peakbreite	nm
$c$	spez. Kapazität	$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
$C$	Kapazität	Ah
$c_{\text{th}}$	theoretische spez. Kapazität (bzg. auf das Gewicht von Zink)	$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
$D$	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$d_F$	Partikelgrößenfraktion	$\mu\text{m}$
$d_K$	mittlerer Kristallitdurchmesser	$\mu\text{m}$
$d_Q$	Schichtdickenzunahme durch Quellung	nm
$d_{50}$	mittlerer Korndurchmesser	$\mu\text{m}$
$E$	Potential	V
$E^0$	Potential unter Standardbedingungen	V
$E^A$	Anodenpotential	V
$E^{0,A}$	Anodenpotential unter Standardbedingungen	V
$E_{\text{A,el.chem.}}$	elektrochemische Aktivierungsenergie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$E_{\text{el}}$	elektrische Energiedichte	J
$E^K$	Kathodenpotential	V vs. H/H <sup>+</sup>
$E^{0,K}$	Kathodenpotential unter Standardbedingungen	V vs. H/H <sup>+</sup>
$E_{\text{OCV}}$	Ruhepotential	V
$E^1, E^2$	Potential am Umkehrpunkt 1 bzw. 2 bei CV-Messungen	V vs. H/H <sup>+</sup>
$F$	Faraday-Konstante ( $F = 96485.3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta G$	Gibbs'sche freie Enthalpie	J
$\Delta G_{\text{m}}$	molare Gibbs'sche freie Enthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta G_{\text{m}}^0$	molare Gibbs'sche freie Standardenthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\Delta H_{\text{m}}$	molare Enthalpie	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
$K$	Gleichgewichtskonstante	o. E.
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
$L$	Kristallitgröße / -länge	nm
$l$	absolute lineare Ausdehnung	m
$l_0$	Probendicke im Ausgangszustand	m
$m$	Masse	kg
$m_{\text{FO}}$	Masse der Funktionsoxidbeschichtung	kg
$n$	Zyklenzahl	-

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$n$	Stoffmenge	mol
$n_{\text{Zn}}$	Zinkausnutzung	mol
$p_{\text{O}_2}$	Sauerstoffpartialdruck	bar
$Q$	Ladung	As = C
$R$	Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$	$\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$
$R_i$	Innenwiderstand	$\Omega$
$R_{\text{ohm}}$	Ohm'sche Polarisation	$\Omega$
$s$	Schichtdicke	m
$\Delta S_m$	molare Entropie	$\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$
$T$	Temperatur	K
$T_g$	Glasübergangstemperatur	K
$T_m$	Schmelztemperatur	K
$t$	Zeit	s
$TC$	Texturierungskoeffizient ( <i>engl.: texture coefficient</i> )	o. E.
$U$	Klemmspannung	V
$U_{\text{OCV}}$	Ruhespannung (Leerlaufspannung)	V
$U_{\text{GGW}}$	Gleichgewichtsspannung	V
$U_{\text{GGW}}^0$	Gleichgewichtsspannung unter Standardbedingungen	V
$V_0$	H <sub>2</sub> -Gasungsvolumen von 250-Grieße (mLeg)	ml
$V_P$	Volumen des Pulvers	$\text{cm}^{-3}$
$V_S$	Schüttvolumen	$\text{cm}^{-3}$
$W$	Arbeit, Energieeintrag	J
$z$	Ladungsträgerzahl	o. E.
$\alpha$	Durchtrittsfaktor (zwischen 0 und 1)	o. E.
$v$	Scanrate	$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
$\eta$	Überspannung	V
$\eta_{\text{Ak.}}$	Überspannung durch Aktivierungspolarisation	V
$\eta_{\text{IR}}$	Überspannung durch IR-Drop	V
$\eta_{\text{Konz.}}$	Überspannung durch Konzentrationspolarisation	V
$\eta_{\text{H}_2}$	Wasserstoffüberspannung	V
$\theta_a$	elektrischer Leitwert (aus dem anodischen Bereich einer CV-Messung)	S
$\theta_0$	Vorfaktor	S
$\rho_{\text{Schütt}}$	Schüttdichte	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\sigma$	elektrische Durchtrittsleitfähigkeit	$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

# 1 Motivation und Zielsetzung

## 1.1. Hintergrund und Ziele der Arbeit

Aufgrund der zunehmenden Bedeutung der Elektromobilität nimmt die Forderung nach elektrochemischen Energiespeichern in Form von Batterien mit hohen Energiedichten immer mehr zu. Um die prognostizierten Kostenreduktionen für Batterien auch langfristig zu erreichen, ist die Verwendung von Aktivmaterialien entscheidend, deren Verfügbarkeit keiner erwartbaren Verknappung unterliegt. Neben der Entwicklung ressourceneffizienter Stromspeicher ist es wichtig, auf Materialien zurückzugreifen, deren Eignung als Aktivmaterial für Batterien bekannt ist. Im Gegensatz zu Lithium-Ionen-Batterien, welche aktuell nahezu konkurrenzlos als elektrochemisches Speichersystem mit hohen Energiedichten für Elektrofahrzeuge angesehen werden [1], besitzen Batteriesysteme auf Basis der Redox-Partner Zink und Luftsauerstoff eine höhere Sicherheit durch Einsatz eines wässrigen Elektrolyten sowie durch Verwendung nicht brennbarer Aktivmaterialien [2, 3, 4]. Derzeit sind jedoch nur primäre Zink-Luft-Batterien kommerziell erhältlich, welche hauptsächlich als Knopfzellen in Hörgeräten verwendet werden [5, 6]. Aber nicht nur die theoretischen gravimetrischen Energiedichten von Zink-Luft-Primärbatterien ( $1353 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  [7, S. 1.12]) liegen höher als die von Lithium-Ionen-Batterien, sondern auch die bislang praktisch erreichten Werte (vgl. Abb. 1.1.1).



**Abbildung 1.1.1.:** Theoretische und praktische gravimetrische Energiedichten von Primär- und Sekundärbatterien. Die Energiedichten von primären Zink-Luft-Batterien besitzen höhere Werte als die von primären und sekundären Lithium-Ionen-Batterien. Daten des Diagramms nach [7, S. 1.15] [8, S. 23.12].

Hauptursache für die Begrenzung der *elektrischen Wiederaufladbarkeit* von Zink-Luft-Zellen ist die Passivierung des Aktivmaterials Zink durch Bildung des schlechter elektrisch leitfähigen

## 1. Motivation und Zielsetzung

Zinkhydroxids oder Zinkoxids bei der Entladung. Dies führt vor allem bei hohen Stromdichten zu unvollständiger Zinkausnutzung. Bei geringen Stromstärken wird zwar eine nahezu vollständige Zinkausnutzung gewährleistet, jedoch erfolgt in alkalischen Medien eine Umwandlung von Zink zu gelösten Zinkaten, welche eine Wiederbeladung stark einschränken. Zudem führen bei Wiederaufladung Zink-Dendritenbildung und Umlagerung der Elektrodenstrukturen (sog. *Shape Change*) sowie Wasserstoffentwicklung durch Zinkkorrosion im wässrigen Elektrolyten zur Verringerung der Lebensdauer [2, 5, 9, 10]. Weiterhin sind bislang keine ausgereiften bifunktionalen Katalysatoren an der Kathodenseite verfügbar, welche die Reduktion von Luftsauerstoff als auch die Oxidationsreaktionen ermöglichen [4, 11, 12].

Um die Begrenzungen der elektrischen Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Batterien zu umgehen, sind *mechanisch* und *hydraulisch wiederaufladbare* Zink-Luft-Zellen entwickelt worden. Bei mechanisch wiederaufladbaren Zellen wird das oxidierte Aktivmaterial nach dessen Entladung durch frisches Zinkmetall ersetzt [13]. Hydraulisch wiederaufladbare Systeme funktionieren ähnlich wie Brennstoffzellen: Be- und Entladeprodukte werden der Zelle kontinuierlich zu- bzw. abgeführt [14, 15, 16]. Elektrisch und mechanisch wiederaufladbare Zink-Luft Zellen der Fa. Zoxy Energy Systems mit einer Energiedichte von  $150 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  sind in den 90er Jahren für mobile Anwendungen entwickelt worden [17]. Diese Batterie konnte ca. 10 Ladevorgänge absolvieren bevor Dendriten-Wachstum zu Kurzschlüssen führte und die Zinkelektroden regeneriert werden mussten [18]. Mit elektrisch wiederaufladbaren, jedoch nur teilzyklierten Zink-Luft-Zellen mit einer praktisch erreichten Energiedichte von  $120 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  wurden ca. 200 Zyklen erreicht [10]. Die Firma Tesla Motors, Inc. veröffentlichte im Jahr 2013 ein Patent, in dem eine Hybrid-Variante aus Metall-Luft- und Lithium-Ionen-Batterien eine erhöhte Reichweite in Elektroautos ermöglichen soll [19]. Bislang wurden jedoch noch keine elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien mit einer partikulären Zinkanode entwickelt, die sich durch eine verbesserte Energiedichte aufgrund hoher Zinkausnutzung und eine geeignete Zyklenstabilität auszeichnen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Wiederaufladbarkeit von partikulärem Zink als Anode von Zink-Luft-Batterien in einem wässrigen KOH-Elektrolyten zu erzielen. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht darin, eine hohe Energiedichte durch hohe Aktivmaterialausnutzung zu erreichen. Daher werden hohe Entladetiefen (*depth of discharge*, DOD), d. h. vollständige Entladungen sowie auch Beladungen, gewählt. Diese Ziele sollen durch Funktionalisierung von partikulärem Batteriezinke erreicht werden, indem dadurch die Degradationen der Anode reduziert werden. Für primäre Zinkbatterien sind gemäß dem gegenwärtigen Stand der Technik bereits verschiedene Zinkformen und Morphologien als Anodenmaterialien bekannt, z. B. plättchen- oder faserförmiges Zink. Zinkpulver finden zudem im industriellen Prozess zur Herstellung von Zink-Luft-Knopfzellen Anwendung, was somit einen Vorteil gegenüber anderen Elektrodenkonzepten, wie schaumförmige Anoden, darstellt. Daher werden in dieser Arbeit unterschiedliche Zinkmorphologien für den Einsatz in Sekundärzellen untersucht und durch Beschichtungen funktionalisiert.

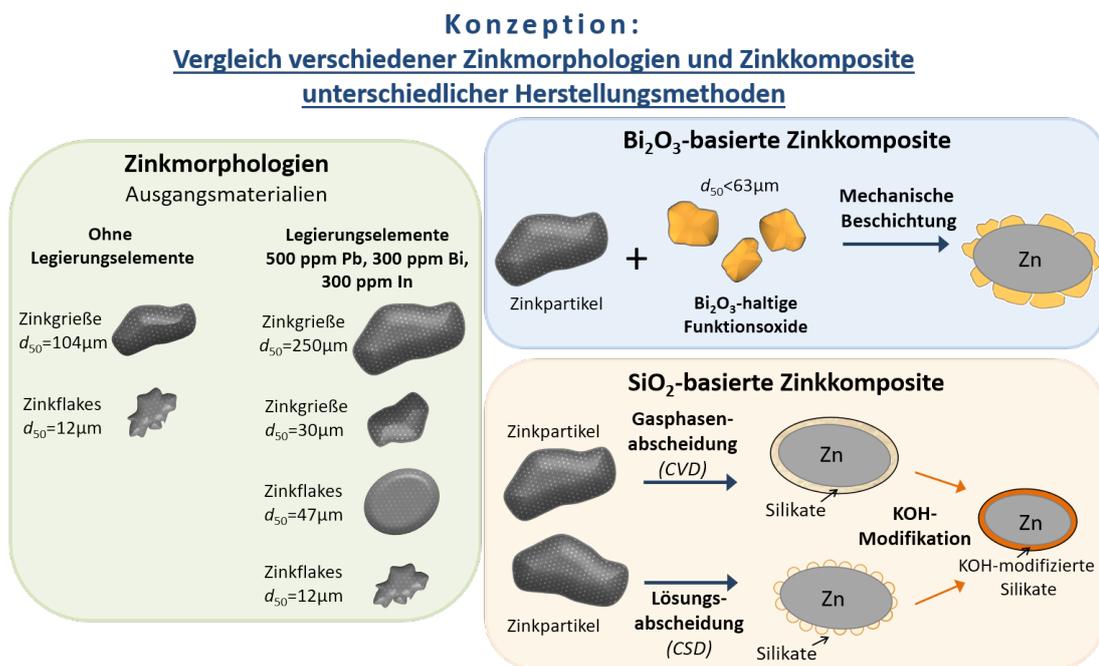
Additive, die in die Elektrode oder den Elektrolyten gegeben werden, verbessern die Zinkausnutzung, erhöhen die Wasserstoff-Überspannung oder steuern die Kinetik der Zinkoxidation. Bisher wurden vorwiegend einzelne Zusätze untersucht, welche meist nur zur Unterdrückung eines einzelnen Degradationsmechanismus eingesetzt wurden. Dabei konnte bei Zinkanoden bisher keine hohe Reversibilität bei gleichzeitig hoher Aktivmaterialausnutzung und Energiedichte erzielt werden. Bei Zugabe mehrerer verschiedener Additive können die Einflüsse, die zu einer Verbes-

serung der elektrochemischen Performance führen, nicht voneinander getrennt werden. In dieser Arbeit wird daher auf Additivzugabe verzichtet, um die Mechanismen der Funktionalisierungen zu erarbeiten.

Durch diese Arbeit soll ein Verständnis erlangt werden, welche Einflüsse die morphologischen und funktionellen Struktureigenschaften der untersuchten Anodenmaterialien auf die elektrochemische Performance ausüben. Somit kann beurteilt werden, welche Zinkmorphologie und welcher Beschichtungswerkstoff die besten elektrochemischen Eigenschaften und die geringsten Alterungsmechanismen für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien bieten. Für einen Vergleich der Ergebnisse und zur Bewertung der Funktionalisierungen dient ein internes Referenzmaterial, welches im Stand der Technik in primären Zink-Luft-Zellen eingesetzt wird.

## 1.2. Konzeption der Arbeit

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Erforschung von partikulären Zinkanodenmaterialien mit Kalilauge als Elektrolyt. Das Ziel ist, die Zinkdegradation zu reduzieren, durch eine Verringerung der Passivierung, Korrosion, Dendritenbildung und Formänderungen während der Zyklierung. Dadurch soll die Zyklenstabilität erhöht sowie die gravimetrische und volumetrische Kapazität verbessert werden. Die untersuchten Konzepte zur Zinkmaterialentwicklung sind in Bild 1.2.1 zusammengefasst.



**Abbildung 1.2.1.:** Schematische Darstellung der untersuchten partikulären Zinkanodenmaterialien: legierungshaltige und legierungsfreie Zinkmorphologien verschiedener Geometrie; bismutoxid- und silikathaltige Zinkkomposite und deren Herstellung.

Der erste Ansatz besteht darin, legierungsfreie als auch legierte Zinkpulver verschiedener Morphologien und Geometrien hinsichtlich Aktivmaterialausnutzung, irreversibler Zinkpassivierung, Wiederbeladungen sowie Korrosionsverhalten zu charakterisieren. Durch eine deutlich erhöhte spezifische Oberfläche von Zinkplättchen im Vergleich zu Granalien mit elliptischem Querschnitt soll die Zinkausnutzung und die Reversibilität während einer Zyklierung verbessert werden.

## 1. Motivation und Zielsetzung

Der zweite Ansatz zielt auf eine Verbesserung der Wiederaufladbarkeit durch bismutoxidbasierte Zinkkomposite ab. Hierbei steht die Beschichtung von Zinkpartikeln mit bismutoxidhaltigen Glaspulvern im Vordergrund. Der amorphe Zustand bietet Vorteile hinsichtlich Homogenität der Elementverteilung. Die verwendeten Gläser bestehen aus einem Oxidnetzwerk, dessen Oxidbestandteile bereits einzeln als Additive zur Anode bekannt sind und bestimmte Degradationen verringern sollen. Der gewählte Lösungsansatz sieht durch den Einsatz eines einzigen komplexen aufgebauten Beschichtungswerkstoffes eine Vielzahl an positiven Eigenschaften realisierbar:

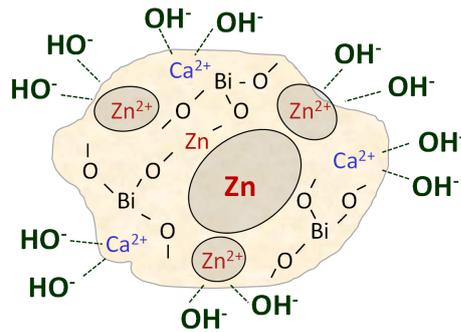
- Ausbildung eines Gelelektrolyten aus dem glasartigen Funktionsoxid-Anteil des Komposits durch Quellung im alkalischen Elektrolyten
- Ausreichender elektrischer Kontakt zwischen Aktivmaterial und der Beschichtung auch nach hohen Zyklenzahlen
- Hohe Wasserstoff-Überspannung (geringe Zinkkorrosion bzw.  $H_2$ -Entwicklung)

Im Einzelnen sind folgende Funktionen erwünscht:

- Beibehaltung einer hohen elektrischen Leitfähigkeit für Zinkionen im Gelelektrolyten und damit vollständige Aktivmaterialausnutzung
- Verhinderung der Ausbildung einer passivierenden ZnO-Schicht nach der Entladung durch Einbindung von Zinkionen in die gelbildende Netzwerkstruktur des Elektrolyten
- Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes aus ionisch leitfähigen Pfaden im Gelelektrolyten und elektronisch leitfähigen Pfaden basierend auf halbleitenden Bi-dotiertem ZnO oder metallischem Bismut, um eine stabile Wiederbeladung zu ermöglichen
- Immobilisierung des Zinkats durch die schützende Gelhülle, so dass Dendritenwachstum und Shape Change bei Rückbildung des Zn-Metalls vermieden werden

Ein Bestandteil dieser Funktionsoxide ist das Oxid des Aktivmaterials, Zinkoxid ( $ZnO$ ). Dadurch soll zum einen der Anteil an Aktivmaterial erhöht und zum anderen sollen elektrochemisch aktive Zentren in der Schicht erhalten bleiben. Als Netzwerkbildner dient Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ). Dessen halbleitende Eigenschaften sowie Reduktionsneigung soll die Leitfähigkeit des Komposits verbessern und Zinkpassivierung nach der Entladung verringern, wodurch ein interpenetrierendes Netzwerk aus einem Halbleiter und dem Elektrolyten ermöglicht wird. Zudem soll durch  $Bi_2O_3$ -Zugabe eine erhöhte Wasserstoffüberspannung erzielt werden. Ein weiteres Oxid in der Matrix soll im wässrigen Elektrolyten quellfähig sein und somit für eine Ausbildung eines Gelelektrolyten sorgen, wodurch die Dissipation von Zinkat-Ionen in den Elektrolyten verringert wird. Hierzu wird in dieser Arbeit der Netzwerkwandler Calciumoxid ( $CaO$ ) eingesetzt, welches auch dem Shape Change entgegen wirken soll. Bei einer weiteren Glaszusammensetzung wird  $CaO$  mit  $SiO_2$  ersetzt und der Einfluss der unterschiedlichen Gläser untersucht. Die Anzahl der Oxide im Glassystem sollte dabei möglichst gering gehalten werden, um parasitäre Effekte, wie elektrochemische Korrosion, zu vermeiden. Der Fokus in dieser Arbeit liegt dabei auf dem System  **$Bi_2O_3$ -ZnO-CaO** (schematische Darstellung der Funktionsweise in Abb. 1.2.2).

Die Kompositherstellung erfolgt durch eine mechanische Beschichtungsmethode in Rührwerkskugelmöhlen. Zusätzlich wird der Einfluss unterschiedlicher Kristallstrukturen der Funktionsoxide auf die funktionellen Eigenschaften der Komposite untersucht.



**Abbildung 1.2.2.:** Schematische Darstellung der in alkalischen Lösungen gebildenden bismutoxidhaltigen Zink-Glas-Komposite (Glasmatrix  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO}$ ) während der Entladung.

Weitere Verbesserungen der elektrochemischen Performance sollen durch  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen von Zinkpulvern erzielt werden. Ein Ziel hierbei ist die Verringerung von Zinkkorrosion, indem die  $\text{SiO}_2$ -Schichten das Zinkmetall vor direktem Kontakt mit dem Elektrolyten schützen. Weiterhin soll eine Erhöhung der Zinkausnutzung während der Entladung durch kontrollierte Oxidation erfolgen, welche vor allem bei hohen Stromdichten aufgrund der Bildung von Passivierungsschichten limitiert ist. Durch Verringerung von Zinkat-Diffusion in den Elektrolyten soll stengel- bzw. dendritenförmiges Wachstum der Entlade- bzw. Ladeprodukte gehemmt werden. Silikatbasierte Schichten für Korrosionsschutzanwendungen sowie  $\text{SiO}_3^{2-}$ -Ionen als Additiv im Batterieelektrolyten zur Verringerung von Zinkpassivierung sind bekannt. Die Neuheit in dieser Arbeit ist die Synthese von Silikatbeschichtungen auf Zink durch chemische Gasphasenabscheidung an Luft (*engl.: Chemical Vapour Deposition CVD*) und nasschemische Lösungsabscheidung in reduzierender Atmosphäre (*engl.: Chemical Solution Deposition CSD*). Die Beschichtungen auf Zink werden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, des Nasskorrosionsverhaltens, der Zinkat-Immobilisierung und elektrochemischer Performance untersucht. Zur Erhöhung der chemischen Stabilität werden die  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit Kaliumhydroxid modifiziert und der Einfluss auf das elektrochemische Verhalten untersucht.

Zur Charakterisierung der funktionellen Eigenschaften der pulverförmigen Anodenmaterialien werden analytische und elektrochemische Methoden angewandt. Zudem sollen Zusammenhänge zwischen den geometrischen und mikroskopischen Eigenschaften verschiedener Zinkmorphologien (spez. Oberfläche, Schüttdichte, Porosität, Partikelform, -Größe) und deren elektrochemischer Performance in 6 M KOH erarbeitet werden. Zur elektrochemischen Charakterisierung der Zinkkomposite werden u. a. Polarisierungen, Ladungsträgerzahlen, Diffusionskoeffizienten oder elektrochemische Aktivierungsenergien der Zinkoxidation bestimmt. Die Zyklenstabilität und die maximal mögliche Aktivmaterialausnutzung der verschiedenen Anodenmaterialien werden ermittelt. Diese Werte hängen von den eingesetzten Materialien, aber auch stark vom gewählten Zellaufbau, der Elektrolytmenge und der Elektrodenbalancierung ab. In dieser Arbeit wird die Menge an Anodenmaterial limitiert und diese vorwiegend mittels Vollzyklen be- und entladen, um maximale Ausnutzungen zu ermitteln. Die Messungen erfolgen in Halbzellen mit Elektrolytüberschuss. Zur Charakterisierung von Zinkplating sowie von Zyklenfestigkeiten der Anode unter Elektrolytbegrenzung werden Messungen mit einer reversiblen Kathode im Überschuss - eine Nickel-Elektrode - in Vollzellenaufbauten durchgeführt.

# 2 Theoretische Zusammenhänge

## 2.1. Zinkbasierte elektrochemische Zellsysteme

### 2.1.1. Thermodynamische Grundlagen

Nachfolgend sind die thermodynamischen Zusammenhänge zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes eines elektrochemischen Systems zusammengefasst [20, S. 14] [21, S. 11-16] [22, S. 9-15]. Gleichung 2.1.1 beschreibt die GIBB'S HELMHOLTZ-Beziehung mit der molaren freien Gibbs'schen Enthalpie  $\Delta G_m$  in  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , der molaren Enthalpie  $\Delta H_m$  in  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , der molaren Entropie  $\Delta S_m$  in  $\text{J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$  sowie der Temperatur  $T$  in K:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.1.1)$$

Dabei ist  $\Delta H_m$  die aufgenommene oder abgegebene molare Energie,  $\Delta G_m$  die maximal elektrisch nutzbare molare Energie und  $T \cdot \Delta S_m$  der Wärmeeffekt [22, S. 11]. In Gl. 2.1.2 ist der nach ARRHENIUS bekannte Zusammenhang zwischen  $\Delta G_m$ , der molaren freien Gibbs'schen Standardenthalpie  $\Delta G_m^0$ , der Gaskonstante  $R = 8.314 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ , der Gleichgewichtskonstante  $K$  und der Temperatur  $T$  aufgeführt:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^0 + RT \cdot \ln K \quad (2.1.2)$$

Die Ladung  $Q$  in C entspricht der Kapazität des Elektrodenmaterials  $C$  in Ah und berechnet sich nach dem Faraday-Gesetz [22, S. 10] mit der Stoffmenge  $n$ , der Ladungsträgerzahl  $z$ , und der FARADAY-Konstante  $F = 96485.3 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ , siehe Gleichung 2.1.3:

$$Q = n \cdot z \cdot F \quad (2.1.3)$$

Die Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{GGW}}^0$  ergibt sich aus der Differenz der Redoxpotentiale unter Standardbedingungen ( $p = 101.3 \text{ kPa}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , Aktivitäten = 1)  $E^{0,\text{A}}$  und  $E^{0,\text{K}}$  der Anoden- und Kathodenmaterialien, siehe Gleichung 2.1.4:

$$U_{\text{GGW}}^0 = E^{0,\text{K}} - E^{0,\text{A}} \quad (2.1.4)$$

Die theoretische elektrische Energiedichte  $E_{\text{el}}$  in J wird aus dem Produkt der Ladung bzw. Kapazität und der Gleichgewichtsspannung  $U_{\text{GGW}}$  berechnet:

$$E_{\text{el}} = Q \cdot U_{\text{GGW}} \quad (2.1.5)$$

Mit Hilfe des Zusammenhangs aus Gleichung 2.1.6

$$\Delta G = -E_{\text{el}} \quad (2.1.6)$$

kann die Gibbs'sche Enthalpie  $\Delta G$  in J wie folgt umgerechnet werden:

$$\Delta G = n \cdot \Delta G_m = -Q \cdot U_{\text{GGW}} = -n \cdot z \cdot F \cdot U_{\text{GGW}} \quad (2.1.7)$$

Der selbe Zusammenhang gilt ebenfalls für Standardbedingungen. Durch Einsetzen von Gleichung 2.1.7 in Gleichung 2.1.2 ergibt sich die NERNST-Gleichung zur Berechnung der Gleichgewichtsspannung  $U_{GGW}$  nach Gleichung 2.1.8:

$$U_{GGW} = U_{GGW}^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln K \quad (2.1.8)$$

Unter Berücksichtigung der Redox-Reaktionen des Prinzips  $Ox + e^- \rightarrow Red$  und entsprechender Angabe der Gleichgewichtskonstante kann die NERNST-Gleichung aus 2.1.8 umgeschrieben werden zu Gleichung 2.1.9:

$$U_{GGW} = U_{GGW}^0 - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{Red}{Ox} \quad (2.1.9)$$

Zur Berechnung des Elektrodenpotentials  $E^A$  von Zink, deren Redox-Reaktionen nach Gl. 2.1.18 bei 25°C ablaufen, gilt für die NERNST-Gleichung folgender Zusammenhang [23, S. 20]:

$$E^A = E^{0,A} - 0.059 \cdot pH \quad (2.1.10)$$

Die Abhängigkeit des Zink-Redoxpotentials vom pH-Wert wird durch Pourbaix-Diagramme ausgedrückt. In Anhang E6 sind mittels der Software *HSC Chemistry* (Kapitel 3.7) berechnete Diagramme für Zink bei 21°C, 40°C und 60°C aufgeführt.

## 2.1.2. Kinetische Prozesse

### Polarisationsüberspannungen

Die NERNST-Gleichung (vgl. Abschnitt 2.1.1, Gl. 2.1.9) gilt nur für den Fall, dass sich das elektrochemische System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Ruhespannung  $U_{OCV}$  (Leerlaufspannung OCV, *engl.: open circuit voltage*) ist dabei die Spannung einer Zelle mit offenem Stromkreis und unterscheidet sich von der Gleichgewichtsspannung  $U_{GGW}$  (s. Abschnitt 2.1.1) darin, dass in der Zelle Nebenreaktionen, wie z. B. Selbstentladungen, auftreten können [22, S. 16-17]. Die Ruhespannung von Zink-Luft-Batterien liegt bei etwa 1.42-1.47 V und ist daher geringer als die Gleichgewichtsspannung (Abschnitt 2.1.4). Weiterhin liegt der Spannungsabfall auch in der Luft-Seite begründet, da die Anzahl der übertragenen Elektronen an den eingesetzten Katalysatoren meist niedriger ist als einen 2- oder 4-Elektronenübergang entsprechend [12].

Sobald ein Strom durch die Zelle fließt, treten sog. *Polarisationsüberspannungen* auf. Diese führen dazu, dass ein Teil der theoretisch nutzbaren Energie nicht in elektrische Energie umgewandelt werden kann, sondern in Form von Joulescher Wärme dissipiert wird. Dadurch sinkt die Klemmspannung  $U$  im Betrieb gegenüber der Ruhespannung  $U_{OCV}$  ab. Die Differenz zwischen der Ruhespannung und der Klemmspannung wird als Überspannung  $\eta$  bezeichnet [22, S. 13-17]. Dabei unterscheidet man verschiedene Arten von Polarisationen, die zur Überspannung beitragen: *Aktivierungsverluste*  $\eta_{Ak.}$ , *Ohm'sche Polarisation*  $\eta_{IR}$  und *Konzentrationspolarisation*  $\eta_{Konz.}$  (bzw. Massentransportverluste), Gl. 2.1.11:

$$U = U_{OCV} - \eta_{Ak.} - \eta_{IR} - \eta_{Konz.} \quad (2.1.11)$$

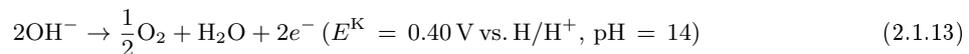
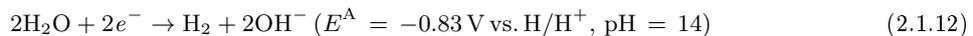
Näheres dazu wird in Kap. 2.4.1 erläutert. Unter Last wird bei Zink-Luft-Zellen aufgrund dieser Polarisationsüberspannungen meist nur eine Klemmspannung von 0.9 - 1.3 V erreicht [12].

### Wasserstoffüberspannung

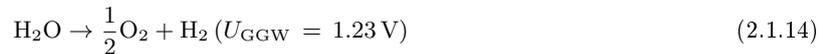
Neben den Polarisationsüberspannungen spielt auch die *Wasserstoffüberspannung*  $\eta_{H_2}$  eine große Rolle. Das mittels der NERNST-Gleichung berechnete Gleichgewichtspotential, bei dem Wasserstoffentwicklung stattfindet, beträgt  $-0.83\text{ V vs. H/H}^+$  bei  $\text{pH} = 14$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (Abschnitt 2.1.3, Gleichung 2.1.12). Die  $\text{H}_2$ -Bildung erfolgt somit schon bei weniger negativen Potentialen als die Redox-Reaktion von Zink (Abschnitt 2.1.4, Gleichung 2.1.16). Damit eine Zinkanode überhaupt reduziert oder oxidiert werden kann, muss jedoch eine erhöhte Wasserstoffüberspannung vorliegen, was zum einen direkt durch das Zinkmetall, aber zum anderen auch durch den Einsatz spezieller Legierungselemente (siehe Abschnitt 2.3.1) erreicht wird. Dadurch verschieben sich die Redoxreaktionen  $\text{H/H}^+$  zu negativeren Spannungswerten. Die Differenz zwischen der tatsächlichen Spannung, bei der Wasserstoffentwicklung stattfindet, und der Gleichgewichtsspannung wird als Wasserstoffüberspannung bezeichnet [23, S. 45]. Dieser Zusammenhang muss sowohl zur Verringerung von elektrochemischer Korrosion ohne äußeren Stromfluss (Abschnitt 2.2.4) als auch zur Gewährleistung der Wiederaufladung von Zinkbatterien anstatt Wasserzersetzung (Abschnitt 2.1.3) berücksichtigt werden.

#### 2.1.3. Wässrige Elektrolytssysteme

Zink-Luft-Batterien basieren im Stand der Technik meist auf wässrige KOH-Elektrolyten mit einer Molarität von etwa 2 bis 9, was einen pH-Bereich von etwa 14.3 - 14.95 entspricht [12, 2, 24]. Ein großer Vorteil wässriger Systeme ist deren höhere ionische Leitfähigkeit ( $\sim 0.5\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) im Vergleich zu Batteriesysteme mit organischen Elektrolyten ( $\sim 10^{-2} - 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [21, S. 144] [24]. Weiterhin ist die Gefahr der Entflammbarkeit bei Einsatz von organischen Lösemitteln in einer Batterie höher als bei wässrigen Systemen. Wässrige Lösungen zersetzen sich jedoch aufgrund der Wasserelektrolyse bei der Ladung schon ab einer Gleichgewichtsspannung von  $1.23\text{ V}$  [25] [26, S. 100-101]. Wie in Gleichung 2.1.12 beschrieben ist, erfolgt in basischen Elektrolyten an Zink als Elektrode die kathodische Reduktion von Wasser zu Wasserstoff, während an der Luft-Seite die Oxidation von Hydroxid-Ionen zu Sauerstoff stattfindet (Gl. 2.1.13) [8, S. 23.30]:



Als Gesamtgleichung ergibt sich somit Gleichung 2.1.14:



Wie anhand des Pourbaix-Diagramms (Anhang E6, Abb. E.0.1) ersichtlich ist, findet thermodynamisch gesehen schon bei positiveren Potentialen als dem Redoxpotential von Zink Wasserstoffentwicklung an der Anode statt. Da aber Zink eine relativ hohe Wasserstoffüberspannung  $\eta_{H_2}$  aufweist (vgl. Abschnitt 2.1.2), wird die Wasserstoffentwicklung kinetisch gehemmt. Dennoch findet eine gewisse Oxidation des Zinks im wässrigen Medium unter Bildung von  $\text{H}_2$  statt, welche auch als elektrochemische Korrosion oder im Folgenden auch als *Nasskorrosion* bezeichnet wird (vgl. Abschnitt 2.2.4). Im Pourbaix-Diagramm ist weiterhin zu sehen, dass die nötige  $\text{H}_2$ -Überspannung an Zink im basischen Bereich geringer ist als im sauren Milieu. Aufgrund dieser kinetischen Hemmungen an der Zinkelektrode zersetzt sich Wasser erst bei Spannungen größer

als 1.23 V, weshalb es erst ermöglicht wird, dass Redox-Reaktionen von Zink und Sauerstoff bei Gleichgewichtsspannungen von 1.61 V stattfinden können (Abschnitt 2.1.4, Gl. 2.1.21). Wichtige Maßnahmen zur Erhöhung der Wasserstoffüberspannung werden in Abschnitt 2.3.2 zusammengefasst.

#### 2.1.4. Zink-Luft-Zellen

Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben ist, existieren im gegenwärtigen Stand der Technik keine elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien mit ausreichend hoher Energiedichte. Aktuell sind Zink-Luft-Energiespeicher meist als Primärbatterien mit alkalischen Elektrolyten (wässrige KOH-Lösung) erhältlich. Die Irreversibilität des Zellsystems liegt neben den in Abschnitt 2.2 behandelten Degradationsmechanismen von Zink auch an dem noch unzureichenden bifunktionalen Verhalten der Katalysatoren auf der Luft-Seite begründet.

Zink-Luft-Primärbatterien werden hauptsächlich in Form von Knopfzellen eingesetzt. Dadurch kann eine große Menge an aktivem Anodenmaterial, welches aus Zinkpulver in wässriger Kalilauge als Elektrolyt besteht, eingesetzt und während der einmaligen Entladung hohe Kapazitäten gewonnen werden. Gemäß dem Stand der Technik liegt das Zinkpulver in Knopfzellen meist in Form von Granalien mit elliptischem Querschnitt der Partikelgröße 75 - 500  $\mu\text{m}$  vor und beinhaltet Legierungselemente, wie Bi, In oder Pb (siehe auch Abschnitt 2.3.1) [27]. Der Stromkollektor auf der Anodenseite besteht aus Kupfermetall. Dem Zinkpulver werden meist noch Additive zugegeben, wie im alkalischen Elektrolyten gelbildende Polymerpulver [12].

Die spezifische Kapazität von Zink beträgt  $820 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  [7, S. 1.10]. Weitere relevante Kennwerte von Materialien, welche in einer Zinkbatterie eingesetzt werden, sind in Tabelle 2.1.1 aufgeführt. Das Aktivmaterial der Kathode ist Sauerstoff aus der Luft, welcher theoretisch unbegrenzt verfügbar ist und dadurch die Vorteile der hohen theoretischen spezifischen Energiedichte von  $1353 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Abschnitt 1.1, Bild 1.1.1) und der hohen theoretischen spezifischen Gesamtkapazität  $c_{th.} = 820 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  von Zink-Luft-Zellen zu tragen kommen [7, S. 1.12]. Der Sauerstoff wird an einer hochporösen, katalytisch aktiven Gasdiffusionsschicht (meist  $\text{MnO}_2$ , C) durch Reaktion mit Wasser zu  $\text{OH}^-$ -Ionen umgesetzt. Der Luftzutritt an der Kathode wird durch ein Nickelstreckmetallgitter gewährleistet [6]. Als Separatoren werden meist mikroporöse Cellulosevliese eingesetzt, welche zwischen den Elektroden elektronisch isolierend wirken, jedoch Permeabilität für Ionen im Elektrolyten aufweisen.

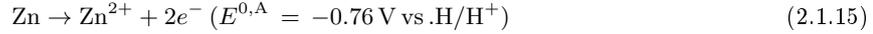
**Tabelle 2.1.1.:** Relevante Materialkennwerte von Zinkbatterieanoden.

Eigenschaft	Kennwert
Dichte von Zink bei 25°C	7.14 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [10]
Spezifische Kapazität von Zink	820 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [7, S. 1.12]
Elektrische Leitfähigkeit von Zink bei 25°C an Luft	$1.7\cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (nach [10])
Elektrische Leitfähigkeit von Zinkoxid bei 25°C an Luft	$1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [23, S. 95]
Elektrische Leitfähigkeit von 6 M KOH bei 25°C	$0.6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [28]
Molares Volumenverhältnis ZnO:Zn	1.54 [10]

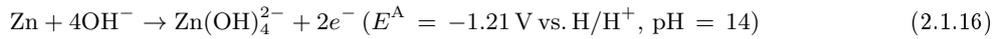
Nach IUPAC [29, S. 59] wird als *Anode* die Elektrode bezeichnet, welche während der Entladereaktion unter Abgabe von Elektronen oxidiert wird. Dies entspricht bei einer Zink-Luft-Zelle der *Zinkelektrode* (Minuspol). Die Oxidationsreaktion von Zink ist in Gleichung 2.1.15 für Stan-

## 2. Theoretische Zusammenhänge

Standardbedingungen ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 1 bar) gezeigt. Das Standard-Redoxpotential  $E^{0,A}$  von  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  liegt bei  $-0.76 \text{ V vs. H}/\text{H}^+$  [23, S. 20]:



In basischen Lösungen spielt jedoch der Einfluss des pH-Wertes hinsichtlich Ausbildung des Entladeprodukts und der resultierenden Spannungen eine entscheidende Rolle [30, 31]. Die pH-Wert abhängigen Redoxpotentiale  $E^A$  und  $E^K$  werden mit Hilfe der NERNST-Gleichung (siehe Gl. 2.1.9) bei  $25^\circ\text{C}$  beschrieben. Bei einem pH-Wert von 14 reagiert Zink mit  $\text{OH}^-$ -Ionen zu löslichen Zinkat-Ionen  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  ( $c = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ , 1 bar) [32, 33, 34] bei stark negativen Redoxpotentialen, wie anhand Gleichung 2.1.16 dargestellt ist [23, S. 20]:



Bei Übersättigung des Elektrolyten mit Zinkat-Ionen fällt, neben der Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$ , das Entladeprodukt  $\text{ZnO}$  auf der Zinkoberfläche aus:



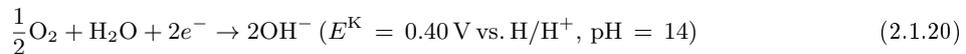
Die Überschreitung des Löslichkeitsproduktes der Zinkat-Ionen nahe der Elektrodenoberfläche wird bei hohen Strömen aufgrund ausgeprägter Zinkat-Bildung und Verarmung an  $\text{OH}^-$  eher erreicht (vgl. Abschnitt 2.2.1).

Bei zunehmender Entladung bzw. abnehmender  $\text{OH}^-$ -Konzentration wird Zink zu  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  bzw. zu Zinkhydroxid  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  oxidiert (Gl. 2.1.18). Durch Dehydratisierung von Zinkhydroxid bildet sich Zinkoxid (Gl. 2.1.19) [32]:

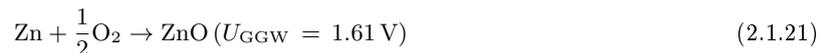


Auf der Oberfläche von  $\text{ZnO}$  bildet sich durch erneute Reaktion mit Wasser ein Gel aus  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , welches eine starke passivierende Wirkung zeigt und die Aktivmaterialausnutzung minimiert (vgl. auch Abschnitt 2.2.1) [32].

Die *Kathode* entspricht nach IUPAC [29, S. 59] der Elektrode, welche während der Entladung reduziert wird - im Falle einer Zink-Luft-Batterie also der *Luft-Seite* mit dem Aktivmaterial Sauerstoff (Pluspol). Dort findet folgende Entladereaktion statt [12]:



Aus Gleichungen 2.1.16, 2.1.17 sowie 2.1.20 ergibt sich die Gesamtreaktion während der Entladung einer Zink-Luft-Zelle im basischen Milieu bei  $\text{pH} = 14$  und  $T = 25^\circ\text{C}$  [12]:



Die Gleichgewichtszellspannung von  $U_{GGW} = 1.61 \text{ V}$  bei  $\text{pH} = 14$  wird jedoch praktisch nicht erreicht, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben ist. Ein schematischer Aufbau einer Zink-Luft-Zelle mit ablaufenden Reaktionen während der Entladung ist in Bild 2.1.1 gezeigt. Bei einer elektrischen Ladung würden die entgegengesetzten Reaktionen ablaufen, so dass an der ursprünglichen Anodenseite (Minuspol) Zink gebildet und an der ursprünglichen Kathodenseite (Pluspol) Sauerstoff frei wird.

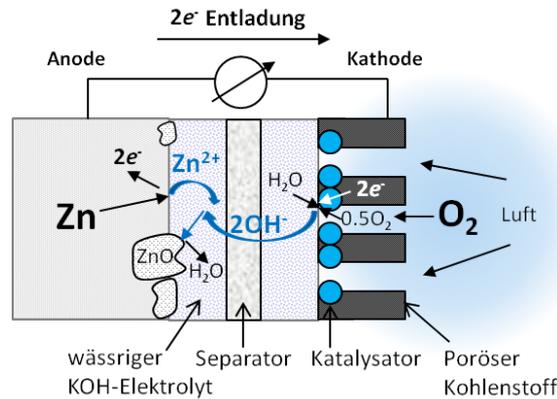


Abbildung 2.1.1.: Schema einer Zink-Luft-Batterie mit ablaufenden Reaktionen während der Entladung (nach [5]).

## 2.2. Degradationsmechanismen der Zinkanode

Zink als Anodenmaterial in Batteriesystemen mit alkalischem Elektrolyt weist verschiedene Degradationen auf, weshalb nur eine geringe Lebensdauer bei zyklischer Belastung erreicht wird [9, 10, 12]. Diese Degradationsprozesse werden nachfolgend zusammengefasst.

### 2.2.1. Passivierung

Die Ausbildung passivierender  $\text{ZnO}$ - und  $\text{Zn(OH)}_2$ -Schichten auf dem Zink während der Entladung (s. Abschnitt 2.1.4) erschwert die Reversibilität, da sich diese Oxide auf Grund der schlechten Leitfähigkeiten während der Ladung nicht vollständig zu metallischem Zink reduzieren lassen. Die Reduktion von Zinkoxid zu Zink erfolgt erst bei hohen Überspannungen, was mit Wasserzersetzung in der Zelle einhergeht. Die Passivierung des Zinks hängt zudem auch von den Entladebedingungen, wie Entladezustand, Stromstärke sowie Entladedauer ab [5, 6, 9]. Die Passivierung ist eine der Hauptursachen, weshalb Zink-Luft-Zellen nur eine geringe Zyklenfestigkeit besitzen [2, 10, 24].

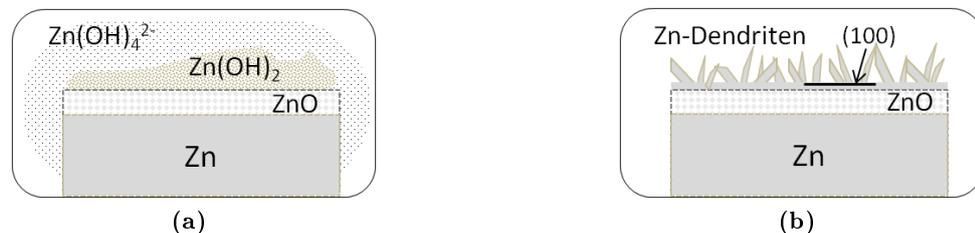
Weiterhin steht aufgrund der Ausbildung von Passivierungsschichten ungenutztes Zink für eine weitere Ausnutzung nicht mehr zur Verfügung, da die Diffusion von Zinkionen durch die Zinkoxidschichten geringer ist und daher der Oxidationsprozess limitiert wird [12]. Vor allem bei hohen Entladeströmen ist die Zinkausnutzung aufgrund vorzeitiger Ausbildung der Passivierungsschichten limitiert: Bei hohen Stromdichten löst sich pro Zeiteinheit ein erhöhter Anteil an Zinkaten im wässrigen Elektrolyten. Dadurch entsteht ein großer Konzentrationsgradient zwischen Zinkat-Ionen an der Oberfläche und  $\text{OH}^-$ -Ionen in der Lösung. Nur durch Massentransport können die Konzentrationen ausgeglichen werden, welcher jedoch aufgrund der Diffusionslimitierung behindert wird. Dies führt dazu, dass das Löslichkeitsprodukt der Zinkate rasch überschritten wird und  $\text{ZnO}$  bzw.  $\text{Zn(OH)}_2$  ausfällt. Aus [35] wird als Löslichkeitsgrenze der Zinkspezies in 30%iger KOH-Lösung (6.9 M KOH) eine Konzentration von  $0.7 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  berechnet, wobei die Konzentration übersättigter Zinkate nach einer Entladung die Löslichkeitsgrenze um den 3fachen Wert übersteigen kann [35]. Bei geringen Stromdichten lösen sich hingegen pro Zeiteinheit weniger Zinkate. Dadurch bleibt mehr Zeit, dass sich der Konzentrationsgradient von  $\text{OH}^-$  in der Nernst'schen Diffusionsschicht durch Massentransport ausgleicht. Folglich können während einer Entladung mit geringen Strömen insgesamt mehr Zinkate gelöst werden bis eine Übersättigung

## 2. Theoretische Zusammenhänge

der Zinkate eintritt [36, 37]. Somit wird eine hohe Ausnutzung gewährleistet, wobei die Zinkate, welche sich nicht mehr nahe der Elektrodenoberfläche befinden, für eine Wiederbeladung nicht zur Verfügung stehen. Weiterhin ist zu erwähnen, dass sich für eine Wiederbeladung erst ZnO- oder  $\text{Zn(OH)}_2$ -Schichten zu Zinkat-Ionen lösen müssen. Da diese im Elektrolyten löslich sind, kann die Oberfläche so an reduktionsfähigen Zinkaten verarmen.

### 2.2.2. Dendritenbildung

Während der Aufladung einer Zinkbatterie bilden sich auf der Anode bei hohen Stromdichten durch Reduktion der im alkalischen Elektrolyten gelösten Zinkate vermehrt Zink-Dendriten, wohingegen sich bei geringen Stromdichten eher moosartige Abscheidungen ergeben [10]. Dendritenbildung und -wachstum erfolgt bei der Verarmung an Reaktanden an der Oberfläche bei hohen Ladeströmen. Dabei scheiden sich während der Ladung die bei vorherigen Entladungen gelösten Zinkat-Ionen an thermodynamisch bevorzugten Stellen, d. h. an bereits gebildeten Zinkkeimen, zu Zink ab [24, 35, 38]. Die Reduktion zu Zink auf diesen bevorzugten Stellen und somit stengelförmiges Wachstum ist gegenüber einer gleichmäßigen Abscheidung und Wanderung von Zink parallel zur Oberfläche des Substrates begünstigt. Dendritenwachstum erfolgt bevorzugt auf der (100)-Ebene mit der Wachstumsrichtung [110] bzw. [100] [10]. Sobald die Dendriten durch den Separator stoßen und die Kathode mit der Anode kontaktieren kommt es zum Kurzschluss der Zelle [24].



**Abbildung 2.2.1.:** Schemata zur Veranschaulichung **a:** eines Zinkpartikels mit  $\text{ZnO}$ -,  $\text{Zn(OH)}_2$ -Passivierungsschichten, welche nach Übersättigung von gelösten  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  während Oxidationsreaktionen entstehen, sowie **b:** von Zink-Dendriten im geladenen Zustand, welche sich auf Zinkkeimen während der Reduktion von  $\text{Zn(OH)}_2$  bzw.  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  zu  $\text{Zn}$  bilden (bevorzugte Abscheidung auf (100)- Ebenen).

### 2.2.3. Shape Change

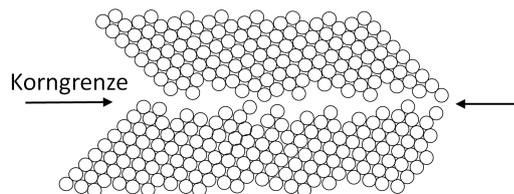
Weiterhin liegt die geringe Reversibilität von Zinkelektroden darin begründet, dass die Zinkpartikel während der Zyklisierung ihre Morphologie und Form ändern (sog. *Shape Change*) und sich die Zinkanode lokal umverteilt: Zink vom Rand der Elektrode sammelt sich während der Entladung in der Elektrodenmitte an. Dies erfolgt daher, da sich während der Entladung zunächst lösliche Zinkate bilden, bevor sich  $\text{ZnO}$  - bevorzugt in der Mitte der Elektrode - abscheidet. Shape Change hat eine Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Zinkelektrode zur Folge [39]. Die Zinkmorphologie, welche im Ausgangszustand eine hohe Oberfläche zeigt, kann also bei einer möglichen Wiederbeladung nicht mehr rückgebildet werden und erhöhter Aktivmaterialverlust vor allem bei hohen Stromstärken erfolgt [8, S. 23.4] [40].

Shape Change kann zum einen aufgrund des Separators verursacht werden, welcher einen ungleichmäßigen Massentransport auf Grund des elektroosmotischen Effekts verursacht. Bei Ein-

satz von mikroporösen Separatoren ist dieser Effekt jedoch weniger stark ausgeprägt [41]. Zum anderen erfolgt Shape Change bei ungleichmäßigen Stromdichteverteilungen, welche durch Konzentrationsgradienten der Zinkionen im Elektrolyten oder aufgrund von Inhomogenitäten in der Elektrode entstehen, bei höheren Entladetiefen und hohen KOH-Konzentrationen. Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor des Shape Changes liegt darin begründet, dass generell höhere Entladeals Ladekapazitäten erfolgen. Der Transport von Zink erfolgt über die Elektrodenoberfläche. Die Richtung des Materialtransports ist während der Ladung entgegengesetzt von derjenigen, während der Entladung. Daher tritt mehr Zinkmigration über die Elektrode in Entladerichtung auf [40, 42]. Zudem scheidet sich während der Entladung ZnO bevorzugt auf bereits oxidiertem Zink ab, wohingegen sich Zink während der Ladung auf Zinkkeime niederschlägt (vgl. Abschnitt 2.2.2), was eine deutliche Morphologieänderung während der Zyklisierung zur Folge hat [35].

#### 2.2.4. Nasskorrosion

Die Oxidation von Zink in wässrigen Medien ist thermodynamisch bevorzugt. Nur aufgrund einer relativ hohen Wasserstoffüberspannung bei Einsatz von hochreinem Zink, Zinklegierungen oder speziellen Zusätzen zu Zink kann Nasskorrosion von Zink kinetisch limitiert sein (siehe auch Abschnitt 2.1.3). Dennoch kommt es abhängig von der Lagerungsdauer in wässrigen Lösungen, der Basizität und Temperatur zur Oxidation von Zink und somit zur Wasserstoffentwicklung. Auch bei rauen Oberflächen oder katalysierenden Verunreinigungen wie Eisen ist die  $H_2$ -Überspannung geringer. Weiterhin erfolgt die Zinkkorrosion in wässrigen Medien bevorzugt entlang von Gitterfehlern und Bereichen erhöhter Spannungskonzentrationen, wie Versetzungen und Korngrenzen (*interkristalline Korrosion*) [43, S. 22-25]. Eine Korngrenze stellt dabei einen Bereich mit geringerer Bindungsdichte (vgl. schematische Darstellung in Bild 2.2.2) und einer gewissen Grenzflächenenergie dar. Diese offenere Kristallstruktur ermöglicht schnellere Diffusion von  $H^+$  - bzw. nach dessen Reduktion von atomarem Wasserstoff - als im Kristallit selbst [44, S. 16-17]. Dadurch erfolgt verstärkte Korrosion entlang der Korngrenzen [45].



**Abbildung 2.2.2.:** Schematische Darstellung des Aufbaus einer Korngrenze: die Atome in der Korngrenze sind weniger dicht gepackt und daher besonders anfällig für interkristalline Korrosion (nach [44, S. 17]).

Die Zinkkorrosion wirkt sich während der Strombelastung der Zelle nachteilig auf die Zellspannung aus. Dies liegt darin begründet, dass die während der Korrosion von Zink im Elektrolyten auftretende Gasentwicklung auf der Anodenoberfläche zu Spannungsverlusten aufgrund der Ausbildung eines zusätzlichen Elektrolytwiderstandes führt. Als Folge dessen erfolgt ungleichmäßiges Auflösen oder Abscheiden von Zink auf der Elektrodenoberfläche [46, S. 188-189, S. 238]. Bei einer möglichen Wiederbeladung verringert sich durch Selbstentladung der Zelle außerdem der Ladefaktor (Gl. 2.4.3, Kap. 2.4.1). Maßnahmen zur Verringerung von Zinkkorrosion in wässrigen Medien werden in Abschnitt 2.3.2 vorgestellt.

In wässrigen Lösungen findet unterhalb von  $pH = 4$  ausgeprägte Zinkkorrosion mit starker

## 2. Theoretische Zusammenhänge

Wasserstoffentwicklung statt. Auch bei pH-Werten zwischen 13 und 14 erfolgt erhöhte Zinkkorrosion unter Bildung von Oxiden bzw. Hydroxiden. Am geringsten ist die Korrosion im Wässrigen hingegen bei pH-Werten zwischen ca. 4 und 12. Aufgrund geringerer Sauerstofflöslichkeit in stark basischen Lösungen über  $\text{pH} = 14$  sinkt die Korrosionsrate wieder [30, 47, 48].

In wässrigen basischen Lösungen sind OH-Gruppen die adsorbierten Spezies auf der Zinkoberfläche, weshalb sich sowohl  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  als auch  $\text{ZnO}$  unter Bildung von  $\text{H}_2$  auf dem Zink bildet. Durch die Bildung von  $\text{ZnO}$  kommt es zur Selbstentladung der Zelle. Dieser Korrosionsmechanismus wird in vorliegender Arbeit auch als *Nasskorrosion* bezeichnet. Zusätzlich steigt die Korrosionsrate im teilentladenen Zustand durch  $\text{ZnO}$ -Bildung auf der Oberfläche an [45, 49]. Elektrochemische Korrosion von Zink erfolgt wie in Gleichungen 2.2.1 - 2.2.5 beschrieben [48]. Dabei kann Zink im basischen Milieu sowohl nach Gl. 2.2.2 als auch nach Gl. 2.2.3 oxidieren. Die bei diesen Reaktionen freigesetzten Elektronen werden vom  $\text{H}^+$  des dissoziierten Wassers aufgenommen und bilden molekularen Wasserstoff (Gleichung 2.2.1):



Die Kombination von Gleichung 2.2.1 und 2.2.2 ergibt:



sowie Gleichung 2.2.1 und 2.2.3:



Die Oxidationsmechanismen von Zink in alkalischen Medien sind dabei noch komplexer als die in Gl. 2.2.1 - 2.2.5 dargestellten. Es bilden sich zunächst Zwischenstufen aus Zinkat-Ionen  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  oder  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  [32, 50]. Erst nach Übersättigung der Zinkate tritt Ausfällung von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  auf. Eine dichte  $\text{ZnO}$ -Schicht wird nach Dehydration von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  an der Metallinnenseite gebildet, während die OH-haltigen Verbindungen an der äußeren Oberfläche der Korrosionsschicht verbleiben und sich so eine poröse  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schicht auf  $\text{ZnO}$  bildet [51, 52, 53].

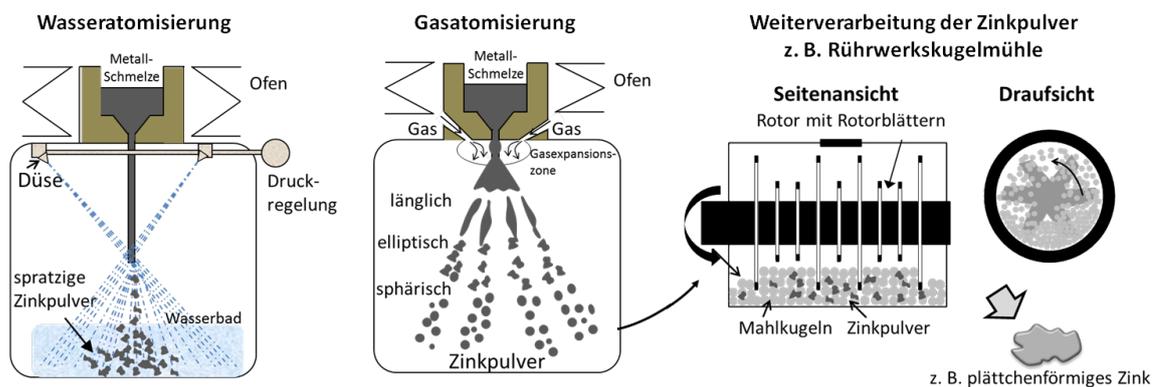
Hinsichtlich der Bildung von molekularem Wasserstoff an der Elektrodenoberfläche (vgl. Gl. 2.2.1) müssen mehrere Prozessschritte katalytisch aktiviert werden: Zunächst werden im Elektrolyten gelöste  $\text{H}^+$ -Ionen des Wassers durch eine Grenzschicht an die Metallfläche transportiert und an einer katalytisch aktiven Fläche durch Aufnahme von Elektronen adsorbiert ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ). Weiterhin müssen zwei Atome  $\text{H}_{\text{ad}}$  ein  $\text{H}_2$ -Molekül bilden, bevor diese bei Überschreiten eines gewissen Partialdruckes als Gasblasen aufsteigen können. Bei einer hohen Wasserstoffüberspannung ist einer oder mehrerer dieser Schritte begrenzt und limitiert die  $\text{H}_2$ -Bildung und somit die Nasskorrosion [54, 55] [56, S. 217]. In wässrigen Medien werden hingegen oftmals Legierungselemente wie Blei, Indium, Bismut oder Aluminium gewählt, welche die Wasserstoffüberspannung erhöhen [35, 45].

## 2.3. Stand der Technik von Batteriezinke

Um Einflüsse bei der Herstellung von Batteriezinkepulver auf dessen morphologische und mikroskopische Struktur zu verstehen, geht Abschnitt 2.3.1 auf die Herstellungsverfahren von partikulärem Zinke ein. Beschichtungen von Zinke, Legierungselemente oder einzelne Zusätze zum Elektrolyten, die entweder die  $H_2$ -Überspannung, die Zyklierbarkeit oder die Dendritenbildung und Shape Change bei der Wiederaufladung beeinflussen, sind aus der gegenwärtigen wissenschaftlichen Literatur bekannt [33, 39, 40, 57, 58, 59, 60]. Es konnten jedoch noch nicht alle Degradationen auf einmal verringert werden, um Wiederaufladbarkeit sowie eine hohe Aktivmaterialausnutzung zu erzielen. Dies bedeutet, dass Reversibilität von Zinkanoden bisher nur erzielt wurde, wenn lediglich Teilzyklierungen (z. B. 5% DOD [57], 40% DOD [61]) erfolgten, poröse Zinkschäume oder ZnO-Pulver anstatt von Batteriezinkepulver eingesetzt wurden [61, 62, 63], gleichzeitig eine Vielzahl an Additiven in Elektrode bzw. Elektrolyt gegeben und die Anode überdimensioniert wurde [2, 24, 61, 64]. Einen Überblick über Maßnahmen einzelne Degradationen von Zinkanoden zu verringern gibt Abschnitt 2.3.2.

### 2.3.1. Herstellung und Eigenschaften partikulärer Zinkmorphologien

#### Herstellung



**Abbildung 2.3.1.:** Schematische Darstellung der Pulververdüsung aus der schmelzflüssigen Phase zur Herstellung von Zinkgranalien durch Wasseratomisierung (links) nach [65, S. 104] [66, S. 76], durch Gasatomisierung (Mitte) nach [65, S. 106] [66, S. 72] mit unterschiedlich resultierenden Partikelformen. Die Zinkpulver können durch Vermahlung z. B. in Kugelmöhlen in plättchenförmiges Zinke überführt werden (rechts) nach [67, 68].

Die Herstellung von Zinkpulvern erfolgt in der Regel durch Verdüsung einer Metallschmelze unter Druck, mittels Gasatomisierung [65, S. 105-106] [66, S. 69-75] [69, S. 113-129] [70, S. 413] oder Wasseratomisierung [65, S. 104-105] [66, S. 75-78] [69, S. 102-113] [70, S. 414-416]. Dies ist in Bild 2.3.1 schematisch gezeigt. Spratzige Partikelformen werden durch Wasseratomisierung hergestellt [69, S. 104-112]. Bei der Gasatomisierung dient ein  $N_2$ -, Ar- oder Luft-Strahl zur Zerstäubung des Metallschmelzestrals. Das Verhältnis Gas zu Schmelze hat Einfluss auf die resultierende Partikelgröße. Dabei bilden sich bevorzugt Partikel mit länglichem bzw. elliptischem Querschnitt oder sphärische Pulver. Um Oxidation zu vermeiden, kann die Verdüsung unter Inertgas erfolgen [69, S. 113-114]. Zur Reduzierung von Zinkoxidation bei der Herstellung werden dem Zinke bei der Schmelzverdüsung oft Legierungselemente, wie Al, Ca oder Mg, hinzugegeben [71].

### Morphologische und mikroskopische Eigenschaften

Bei der Auswahl von Zinkpulvern als Anodenmaterial für Sekundärbatterien muss ein geeigneter Kompromiss zwischen folgenden Eigenschaften gefunden werden: Volumetrische und gravimetrische Kapazität, Stabilität gegenüber Korrosion, hohe Aktivmaterialausnutzung sowie Beibehaltung elektrischer Kontakte nach der Entladung (d. h. keine vollständige Passivierung durch Gewährleistung ausreichender Leitfähigkeit) [10, 72, 73].

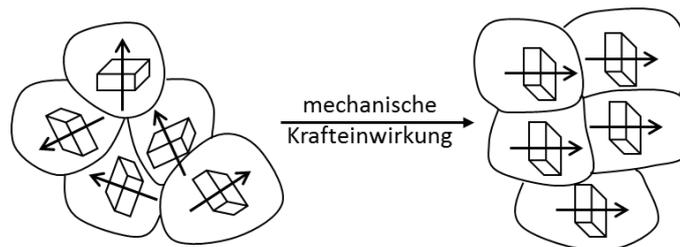
Als Anodenmaterialien für Zinkbatterien werden im Stand der Technik vorwiegend *Zinkgranalien* mit elliptischem bzw. ungleichmäßigem Querschnitt (Korndurchmesser 75 - 500  $\mu\text{m}$ ) und einer hohen *Schüttdichte* von ca.  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  eingesetzt (Berechnung der Schüttdichte s. Anhang E1, Gl. E.0.1). Hohe Schüttdichten gewährleisten bei hoher Ausnutzung hohe gravimetrische Kapazitäten. Durch die ungleichmäßige Partikelform und hohen spezifischen Oberflächen von ca.  $0.4 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  wird eine erhöhte Anzahl an Kontaktpunkten in einer Pulverschüttung gewährleistet, weshalb der Innenwiderstand der Elektrode geringer ist als bei sphärischen Partikeln, welche eine geringere Oberfläche (ca.  $0.3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) besitzen [10, 27, 74]. Als Anodenmaterialien für Zink-Luft-Primärbatterien sind außerdem *faserförmige* oder *dendritische* Zinkpulver aufgrund ihrer hohen Oberflächen und Porositäten gut geeignet, da dadurch eine hohe Zinkausnutzung erreicht werden kann [75]. Jedoch nimmt dabei auch die elektrochemische Korrosion in der Zelle zu. Faserförmige Partikel werden durch Zerspannung bzw. Gießen, dendritisches Pulver durch elektrolytische Abscheidung hergestellt [10]. Durch mechanische Methoden (s. nächster Abschnitt) kann eine Überführung von Zinkgranalien in andere Morphologien, wie z. B. in *Plättchen* mit Oberflächen von ca.  $1.2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , Dicken von ca. 25  $\mu\text{m}$  und Aspektverhältnissen von typischerweise 20:1 bis 80:1 erfolgen. Somit werden Zinkpartikel mit höheren Oberflächen als die von Zinkgranalien erzielt, wodurch das eingesetzte Zinkvolumen unter Aufrechterhaltung einer hohen Stromdichte (bei gleicher Oberfläche) verringert werden kann. Hierbei muss ein Kompromiss zwischen hohen erzielbaren Strömen und ausreichender *Rieselfähigkeit* zur Gewährleistung der Verarbeitbarkeit, welche bei Aspektverhältnissen  $< 80:1$  eingehalten werden kann, gefunden werden [74]. Plättchenförmiges Zink weist aufgrund des hohen Aspektverhältnisses eine schlechtere Rieselfähigkeit auf als Zinkgranalien. Die Rieselfähigkeit kann durch den *Schüttwinkel* (s. Anhang D2, Abb. D.0.3) charakterisiert werden, welcher von der Partikelform und -Größe sowie Kohäsionskräften abhängt. Kleinere Partikel besitzen eine bessere Rieselfähigkeit, also geringeren Schüttwinkel, als größere Partikel gleicher Morphologie [76, S. 39, 40].

Zur Verringerung der Nasskorrosion von Batteriezink (Abschnitt 2.3.2) werden meist Bi, In, Pb oder Al als Legierungselemente eingesetzt. Bei der Herstellung der legierungshaltigen Zinkpartikel bilden sich durch gerichtete Erstarrung der Schmelze Dendritenarme durch heterogene Keimbildung (z. B. an Legierungselementen). Zwischen den Dendritenstämmen sind globulare Körner, die sog. *Freckles*, kettenförmig angeordnet. Dies kann durch Dichteunterschiede in der Schmelze während der Abkühlung erklärt werden (konstitutionelle Unterkühlung). Legierungselemente reichern sich in den kleinen globularen Körnern an, wobei das Material in den Dendritenarmen schneller abkühlt [43, S. 413]. Legierungselemente mit großem Atomradius wie Blei, Indium und Bismut bilden nahezu keine Mischkristalle mit Zink bei hohen Zink-Gehalten (siehe Phasendiagramme [77, 78, 79]). Daher scheiden sich diese Elemente bevorzugt an den Korngrenzen von Zink aus und schützen dort vor Oxidation. Bei Anwesenheit von Bismut und Indium bilden sich Bi-In-Phasen ( $\text{BiIn}$ ,  $\text{BiIn}_2$ ,  $\text{Bi}_3\text{In}_5$  [71, 80]), bzw. bei Blei und Bismut entsprechend Bi-Pb-Phasen [81]. Aluminium als Legierungselement bleibt aufgrund des kleineren Atomradius

hingegen homogen in der Zinkmatrix verteilt und kann somit verstärkt vor Volumenkorrosion schützen [45]. Zu erwähnen ist weiterhin, dass sich nach [45] die Legierungselemente während der Entladung an der Grenzfläche Zink / Zinkoxid anreichern.

### Mechanische Behandlungen von Zinkpulvern

Zinkpartikel können in Kugelmöhlen bearbeitet werden, wie z. B. in Rührwerkskugelmöhlen oder Planetenkugelmöhlen [82] [83]. Durch unterschiedliche Energieeinträge in das Mahlgut erfolgen Zerkleinerungen der Partikel, plastische Verformungen oder Beschichtungen mit anderen Werkstoffen. Der Mahlprozess beruht auf Reib- und Scherbeanspruchungen bei niedrigen Umdrehungsgeschwindigkeiten (z. B. zur mechanischen Beschichtung, Kap. 3.3) oder auf Schlag- und Prallbeanspruchungen bei hohen Umdrehungen (plastische Verformungen). Eine Zerkleinerung von Zinkpartikeln hängt hauptsächlich von der Mahldauer ab, aber auch zu einem gewissen Teil von der Rotordrehzahl. Plättchenherstellung aus Zinkgranalien erfolgt bei hohen Umdrehungen und langer Mahldauer, was neben Prallbeanspruchungen auch mit Scherkräften verbunden ist [82, S. 47-62] [84, S. 7-9]. Durch mechanische Behandlungen werden Versetzungen in das Material eingetragen, was zu Verspannungen der Kristallite führt. Durch Abscherung bevorzugter Ebenen während der mechanischen Krafteinwirkung kommt es zu Versetzungsgleiten bis zur Aufstauung dieser an Hindernissen, z. B. an Korngrenzen. Dadurch können Spannungsrisse entstehen, entlang derer verstärkte Oxidation erfolgt. Eine Abscherung entlang bevorzugter Ebenen führt zur Textur, d. h. zu Vorzugsorientierungen bestimmter Ebenen, siehe Abb. 2.3.2. Weiterhin nimmt durch den Energieeintrag die Anzahl an Keimbildungszentren zu, wodurch viele kleine Körner wachsen und Kornverfeinerung auftritt. Durch Kristallerholung und Rekristallisation werden Verspannungen, Versetzungen und Keimbildungszentren wieder ausgelöscht. Die Rekristallisationstemperatur liegt für reine Metalle bei  $0.4 \cdot T_m$ , für Legierungen meist höher [43, S. 53]. Dabei wird die Grenzflächenenthalpie reduziert und Kornvergrößerung erfolgt. Eine kontinuierliche, stetige Kornvergrößerung ist durch ein monomodales Korngefüge gekennzeichnet [43, S. 61].



**Abbildung 2.3.2.:** Veranschaulichung der intrinsischen Texturierung: Durch mechanische Krafteinwirkung auf ein quasiisotrop orientiertes, polykristallines Material entsteht ein neues, anisotrop ausgerichtetes Gefüge mit Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften.

### 2.3.2. Maßnahmen zur Verringerung der Zinkdegradationen

#### Verringerung von Passivierung: Erhöhung der Reversibilität

Eine Möglichkeit die Reversibilität zu erhöhen besteht darin, Zinkate in der Anode zu immobilisieren, indem eine hohe Porosität der Elektrode gewährleistet wird [61, 63]. Dies geht jedoch auf Kosten der volumetrischen Energiedichte. Bei Auswahl von Additiven zur Verringerung der Passivierung und Verbesserung der Ausnutzung (Leitfähigkeitssteigerung) muss berücksichtigt

## 2. Theoretische Zusammenhänge

werden, dass diese keine anderen Degradationen, wie Korrosion oder Shape Change, hervorrufen. Lösungsansätze sind Zugaben von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zur Zinkelektrode oder zum Elektrolyten zur Verringerung der Zinkpassivierung. Wie in [85] beschrieben ist, kann Bismutoxid noch vor einer Zinkabscheidung zu metallischen, nadelförmigen Bismut reduziert werden, wobei eine leitfähige Bi-Matrix entsteht. Durch die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Zugabe wird eine kontrollierte Zink-Abscheidung, bevorzugt auf Bi, beobachtet. In [59] kann bei Einsatz von  $\text{ZnO}/\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ -Kompositen eine erhöhte Zyklenstabilität von Ni-Zn-Zellen erreicht werden, was aufgrund verbesserter Leitfähigkeit durch das Komposit erklärt wird. Auch Bismut-Zink-Legierungen verringern die Passivierung durch Erhöhung der Leitfähigkeit [86, 87]. Der positive Einfluss von ZnO als Additiv im alkalischen Elektrolyten - wodurch sich Zinkat-Ionen bilden - auf die Zyklenstabilität von Zinkanoden wird in [88, 89, 90] gezeigt. Weiterhin schützen Glasbeschichtungen (Lithium-Boroxid) auf Zink vor Passivierung sowie auch vor Korrosion [39].

### Verringerung von Passivierung: Verbesserung der Zinkausnutzung

Zur Erzielung einer verbesserten Zinkausnutzung mit geringen Massentransportverlusten bei hohen Strömen (Abschnitt 2.4.1) sollte die Elektrode eine Porosität von etwa 70% aufweisen. Dies kann durch Einsatz von faser- und dendritenförmigen Zinkpartikeln oder durch eine 3D-strukturierte Anode [91] erfolgen. Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Ausnutzung ist die Verwendung von Gelierzusätzen, welche zusammen mit dem Elektrolyten ein Gel bilden und dadurch die Anzahl elektrisch aktiver Oberflächenzentren erhöhen, d. h. ausreichenden Dreiphasenkontakt zwischen Aktivmaterial und Elektrolyt gewährleisten [10]. Durch Zugabe von oberflächenaktiven Stoffen in den Elektrolyten kann ebenfalls die Entladekapazität erhöht werden, z. B.  $\text{SiO}_3^{2-}$ -Ionen, welche die Zinkpassivierung während der Entladung verringern [73].

### Verringerung von Nasskorrosion

Um elektrochemische Korrosion (Abschnitt 2.1.3) zu verringern, werden dem Zink oft Legierungselemente [35, 45, 80, 92, 93, 94] zugesetzt, wobei im Zinkpulver für Primärbatterien aktuell hauptsächlich In, Bi, Al oder Pb eingesetzt werden [2] (Abschnitt 2.3.1). Eine weitere Möglichkeit die Wasserstoffüberspannung  $\eta_{\text{H}_2}$  an der Zinkanode zu erhöhen, besteht darin, dem Elektrolyten bestimmte oberflächenaktive Additive hinzuzugeben [58, 60, 95]. Zudem wurde Polyethylenglycol [33] oder ZnO [88] als Additiv im Elektrolyten eingesetzt, welche Korrosion vermindern und zusätzlich Entladekapazitäten erhöhen. Weiterhin können Beschichtungen auf den Zinkpartikeln die Korrosion verringern, da der direkte Kontakt des Metalls mit dem wässrigen Elektrolyten vermindert wird: Einzelne Oxide, wie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Beschichtung von Zink werden in [57, 86, 96, 97] untersucht. Vor allem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber ebenfalls  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , erhöhen die  $\text{H}_2$ -Überspannung von Zinkelektroden mit Polyacrylsäure als Binder, wodurch neben einer geringeren Selbstentladung auch die Entladekapazität erhöht wird [57].  $\text{In}_2\text{O}_3$  verbessert die  $\text{H}_2$ -Überspannung auch im teilentladenen Zustand der Anode, da sich Indium während der Entladung homogen auf der Oberfläche verteilt [49, 93]. In [39] werden Lithium-Boroxid-Gläser als Beschichtungen auf Zinkpartikeln vorgestellt, welche die Korrosion reduzieren. Von einem  $\text{SiO}_2$ -basierten Schutz vor elektrochemischer Korrosion von Zink berichtet PEPE *et al.* [97], wobei es sich um Hybrid-Beschichtungen aus  $\text{SiO}_2$  und Zn-Partikeln handelt. Huot [98] stellt ebenfalls verringerte elektrochemische Zinkkorrosion fest, wenn  $\text{SiO}_3^{2-}$ -Ionen im Elektrolyten vorhanden sind. Weiter-

hin wird  $\eta_{\text{H}_2}$  durch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verbessert, was durch Bildung von Calciumzinkaten ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ) erklärt wird [86, 96]. Eisenverunreinigungen durch den Herstellungsprozess müssen vermieden werden, da Fe die  $\text{H}_2$ -Überspannung stark verringert [12].

### Reduzierung der Dendritenbildung

Neben angepassten Lademethoden bzw. Pulszyklierungen [2, 10] können Additive, die an der Anodenoberfläche adsorbieren, eine lokale Zn-Keimbildung limitieren. Dadurch wird Dendritenwachstum verringert. Eine gleichmäßige Zinkabscheidung parallel zur Oberfläche erfolgt. Dies wird bisher meist durch anorganische ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oder polymere Zugaben erreicht [2, 99, 100].

### Verringerung von Shape Change

Zur Reduzierung von Shape Change werden in der Literatur eine Vielzahl an Additiven untersucht, welche eine leitfähige, stabile und poröse Elektrodenstruktur ermöglichen und Formänderungen während der Zyklisierung verringern. Indem metallische Additive oder Oxide eingesetzt werden, welche vor der Reduktion von Zinkaten selbst zu Metallen reduziert werden, wird die Leitfähigkeit und Polarisierbarkeit der Elektrode erhöht, daher die Stromdichteverteilung gleichmäßig und Shape Change verringert [101]. Durch Zugabe von Pb wird neben Verringerung der Gasung auch weniger Shape Change erreicht [40, 102]. Wie in [86, 103, 104] beschrieben ist, verringert die Zugabe von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Zinkbatterien durch Bildung von Calciumzinkaten die Umverteilung von Zink während der Zyklisierung. Dies wurde bereits als Additiv in Ni-Zn-Zellen eingesetzt [8, S. 23.10-23.11]. Durch Ausbildung von Calciumzinkatschichten wird die Diffusion der Zinkate in den Elektrolyten verringert. Nachteilig ist jedoch, dass sich dabei die Leitfähigkeit in der Elektrode und die Ratenstabilität verringert. Eine mögliche Abhilfe ist z. B. eine Dotierung mit Leitzusätzen, wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [105].  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , welches oft zur Unterdrückung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung bzw. Erhöhung der Zinkausnutzung eingesetzt wird, hilft jedoch nicht dabei, die Stromdichteverteilung zu verändern und Shape Change entgegenzuwirken [85, 102]. Elektrochemisch gesteuerte Lösungsansätze bestehen darin, Konstantstrom-Ladefahrer durch Pulsströme zu ersetzen, um in den Ladepausen ( $I=0$ ) an der Zinkoberfläche erneut Zinkate anzureichern, wodurch Shape Change und auch Dendritenbildung verringert wird [38].

## 2.4. Elektrochemische Grundlagen

### 2.4.1. Mechanismen und Prozesse bei Konstantstromverfahren

#### C-Rate und Ladefaktor

Bei Konstantstromverfahren werden elektrochemische Zellen mit einem konstantem Strom, der *C-Rate*, entladen bzw. beladen [20, S. 36-37]. Die Berechnung der C-Rate ist in Gl. 2.4.1 dargestellt, mit der Zeit  $t$ , dem Strom  $I$  und der theoretischen Kapazität  $C$  (nach [21, S. 16]):

$$C - \text{Rate} = \frac{1}{t} = \frac{I}{C} \quad (2.4.1)$$

Die theoretische Kapazität  $C$  berechnet sich mittels Gl. 2.1.3, bzw. aus der spezifischen Kapazität  $c$  in  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (für Zink:  $820 \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) und der Masse  $m$  nach Gleichung 2.4.2:

$$C = n \cdot z \cdot F = \frac{z \cdot F}{M} \cdot m = c \cdot m \quad (2.4.2)$$

## 2. Theoretische Zusammenhänge

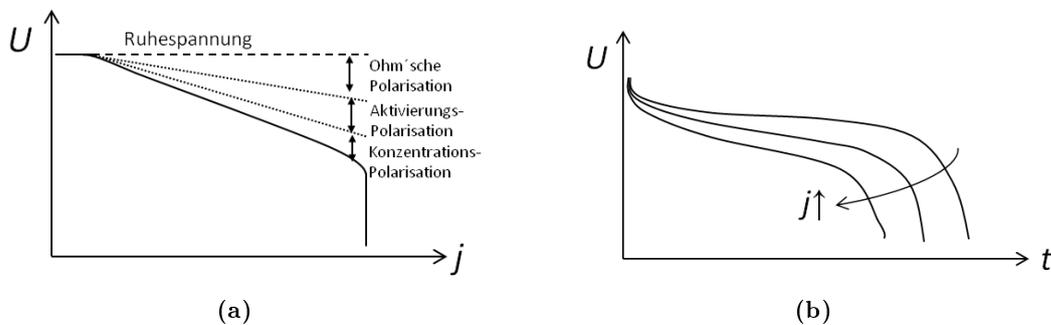
In den einfachsten Fällen wird als Abbruchkriterium der Ladung bzw. Entladung entweder eine festgelegte Zeit oder eine Spannung gewählt, bei deren Über- bzw. Unterschreitung die Messung beendet wird. Die gesamte theoretische Kapazität  $C$  wird aufgrund unterschiedlichster Polarisationsmechanismen sowie Alterung der Elektrodenmaterialien (Kap. 2.2) meist nicht ausgenutzt. Bei sekundären Batterien muss während der Ladung wegen verschiedenster Verlustmechanismen eine größere Ladungsmenge  $C_{\text{lad},n}$  in Ah aufgebracht werden als die nachfolgende Entladung  $C_{\text{entl},n+1}$  in Ah wieder frei gibt (mit Zyklenzahl  $n \geq 1$ ; erster Schritt der Zyklierung: Entladung). Aus diesem Zusammenhang ergibt sich der Ladefaktor  $LF$  zu größer als 1, dargestellt in Gl. 2.4.3 nach [22, S. 179-180]:

$$LF = \frac{C_{\text{lad},n}}{C_{\text{entl},n+1}} \quad (2.4.3)$$

### Polarisationsmechanismen

Die Anode wird während der Entladung der Zelle unter Elektronenabgabe oxidiert und die Kathode unter Elektronenaufnahme reduziert [20, S. 12-13]. Sobald bei einem Konstantstromverfahren die Entladung beginnt, d. h. ein konstanter Strom  $I$  aufgegeben wird, sinkt die Ruhespannung  $U_{\text{OCV}}$  zwischen Anode und Kathode aufgrund von *Aktivierungsverlusten*  $\eta_{\text{Ak}}$  des Ladungsübertritts zunächst stark ab. Bei weiterer Entladung bildet sich ein Spannungsplateau aus, jedoch mit zunehmendem Spannungsrückgang, welcher durch den Innenwiderstand hervorgerufen wird. Dieser Polarisationsmechanismus nennt sich *Ohm'scher Spannungsverlust*  $\eta_{\text{IR}}$ . Im Falle von Zinkanoden wird dieser durch die Bildung schlecht leitfähiger Passivierungsschichten auf dem Zink hervorgerufen. Der Innenwiderstand der Zelle hängt von vielen verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. Temperatur, Alterung, Ladezustand, Kontaktwiderstände, Präparation und Größe der Zelle. Der Spannungszusammenbruch am Ende der Entladekurve ist auf eine Verarmung an Reaktanden auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen und wird auch als *Konzentrationspolarisation*  $\eta_{\text{Konz}}$  bzw. *Massentransportverlust* bezeichnet [20, S. 14-15] [21, S. 14-15]. Eine schematische Darstellung einer Entladekurve bei konstantem Strom mit eingezeichneten Polarisationsmechanismen ist in Abschnitt 3.6.3, Bild 3.6.3 dargestellt.

Zudem gilt eine starke Abhängigkeit der Polarisierungen von der Stromstärke [106, S. 2.1-2.3]. Wie schematisch in Abb. 2.4.1a zu sehen ist, nehmen die Polarisationsmechanismen bei höheren Stromdichten  $j$  zu, wodurch die Entladezeit  $t$  und somit die entnehmbare Kapazität geringer wird (Abb. 2.4.1b) [21, S. 18-19].



**Abbildung 2.4.1.:** Schematische Darstellung des Einflusses der Stromdichte auf **a:** Zellspannung und Polarisationen nach [21, S. 15] und **b:** Zellspannung und Entladezeit nach [21, S. 18].

Vor allem fällt auf, dass das Spannungsplateau bei höheren Strömen auf einem niedrigeren Niveau verläuft (Ohm'sche Polarisation) und zudem die Spannung schon nach geringerer Entladezeit zusammenbricht (Konzentrationspolarisation). Der Zusammenhang zwischen Entladestrom und tatsächlicher Kapazität wird durch die Peukert-Gleichung (siehe Gl. 2.4.4) beschrieben.

### Peukert-Gleichung

Die entnehmbare Kapazität hängt von verschiedenen Faktoren ab, wie z. B. von Polarisationsmechanismen, der Temperatur, der Vorgeschichte der Zelle, Alterungen der Elektrodenmaterialien oder der Zellbestandteile sowie der Stromstärke. Zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher C-Raten auf die Kapazitätsausbeute kann die Peukert-Gleichung 2.4.4 herangezogen werden [22, S. 49-52]. Die verfügbare Kapazität nimmt mit zunehmendem Entladestrom ab (vgl. Bild 2.4.1b). Den Zusammenhang zwischen der entnehmbaren Kapazität, dem Entladestrom und der Entladezeit beschreibt die Peukert-Gleichung (nach [22, S. 27]):

$$C = I^{pc} \cdot t \quad (2.4.4)$$

Bei  $pc$  handelt es sich um den Peukert-Koeffizienten. Dabei gilt für ideale Batterien  $pc = 1$ . Praktisch werden jedoch Werte zwischen 1.01 und 1.4 erreicht [22, S. 27]. Für die Berechnung des Peukert-Koeffizienten werden die Zahlenwerte des Stroms ( $I_n, I_{n1}$ ) und der Entladezeit ( $t_n, t_{n1}$ ) für zwei Entladungen mit je konstanten, aber unterschiedlichen Strömen benötigt. Nach 2.4.5 gilt für zwei Entladungen mit verschiedenen Stromstärken folgender Zusammenhang:

$$I_n^{pc} \cdot t_n = I_{n1}^{pc} \cdot t_{n1} \quad (2.4.5)$$

Der Peukert-Koeffizient errechnet sich durch Umstellen von Gl. 2.4.5, siehe Gl. 2.4.6:

$$pc = \frac{\ln(t_{n1}) - \ln(t_n)}{\ln(I_n) - \ln(I_{n1})} \quad (2.4.6)$$

Nach Umstellung von Gl. 2.4.5 ergibt sich für die Peukert-Gleichung eine Form, mit der die entnehmbaren Kapazitäten für unterschiedliche Entladestromstärken berechnet werden können, siehe Gleichung 2.4.7:

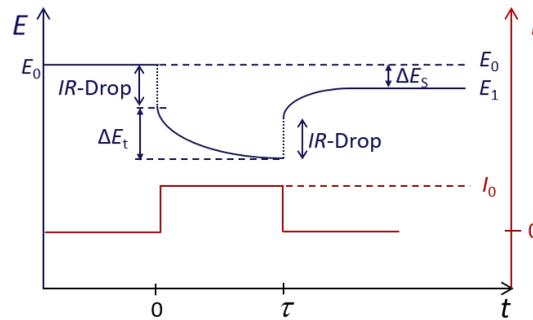
$$C_{n1} = C_n \left( \frac{I_n}{I_{n1}} \right)^{pc-1} \quad (2.4.7)$$

Die Peukert-Gleichung wird mit steigender Entladestromstärke zunehmend ungenauer, da eine deutlich höhere Kapazität prognostiziert wird als tatsächlich zur Verfügung steht [22, S. 49].

### 2.4.2. Galvanostatic Intermittent Titration Technique

Während der GITT-Methode (*engl.: Galvanostatic Intermittent Titration Technique*) [21, S. 238-239] werden Strompulse unterschiedlicher Stärke nach definierten Pauseschritten aufgegeben. Mittels dieser Methode kann der Diffusionskoeffizient der Ladungsträger  $D$  in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  direkt nach dem Strompuls nach Gleichung 2.4.8 berechnet werden. Dabei werden die Strompulszeit  $\tau$ , die Potentialänderung  $\Delta E_s$  nach dem Strompuls, die Potentialänderung  $\Delta E_t$  während des Strompulses ohne  $IR$ -Drop, die Masse  $m$ , Dichte  $\rho$  und Oberfläche  $S$  des dem Elektrolyten ausgesetzten Aktivmaterials berücksichtigt:

$$D = \frac{4}{\pi \cdot \tau} \cdot \frac{m^2}{(\rho \cdot S)^2} \cdot \frac{\Delta E_s^2}{\Delta E_t^2} \quad (2.4.8)$$

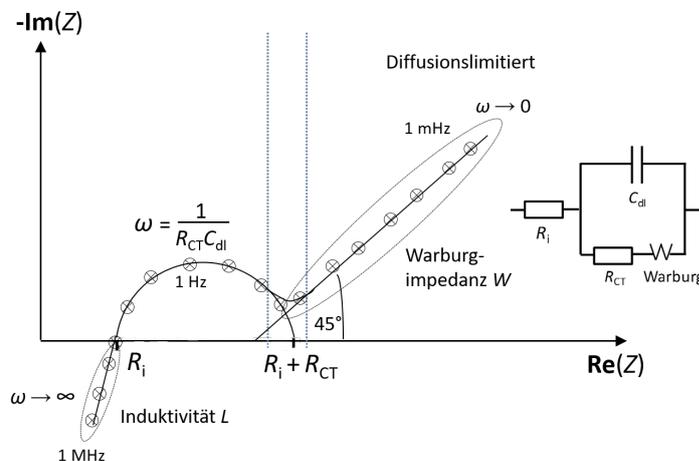


**Abbildung 2.4.2.:** Schema zur Veranschaulichung der GITT-Methode: Auftragung Elektrodenpotential  $E$  über Zeit  $t$  (nach [21, S. 238]).

### 2.4.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) können Aussagen über Ionentransportvorgänge in elektrochemischen Systemen getroffen oder auch die elektrische Leitfähigkeit von Materialien bestimmt werden. Das System wird entweder mit einer Wechselspannung oder einem Wechselstrom unterschiedlicher Frequenz angeregt und die resultierende Strom- bzw. Spannungsantwort gemessen, welche um einen bestimmten Phasenanteil verschoben ist [107, S. 2-7].

In einer graphischen Darstellung im Nyquist-Plot wird der negative Imaginärteil  $-\text{Im}(Z)$  der komplexen Impedanz  $Z$  gegen den Realteil  $\text{Re}(Z)$  der komplexen Impedanz dargestellt, wobei die Frequenzen zum Ursprung hin zunehmen. Die ermittelten Impedanzspektren können durch elektrische Ersatzschaltlemente beschrieben werden. Durch die Ersatzschaltbilder können physikalische Eigenschaften wie das elektrochemische Verhalten, Passivierung oder Beschaffenheit der Probe abgeleitet werden. Solche Elemente können Widerstände  $R$ , Kapazitäten  $C$  oder Warburgimpedanzen  $W$ , welche Diffusionsvorgänge in der Elektrode oder im Elektrolyten beschreiben, darstellen. Schnittpunkte mit der reellen Achse kennzeichnen Widerstände in der Zelle. In elektrochemischen Zellen bilden sich im Nyquist-Plot oft ein Halbkreis mit einem Durchmesser von  $R_{CT}$  aus, welcher durch ein  $RC$ -Glied beschrieben wird und aus einer Parallelschaltung der elektrochemischen Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  und dem Charge transfer-Widerstand  $R_{CT}$  zwischen Elektrodenoberfläche und Elektrolyt besteht (siehe Bild 2.4.3).

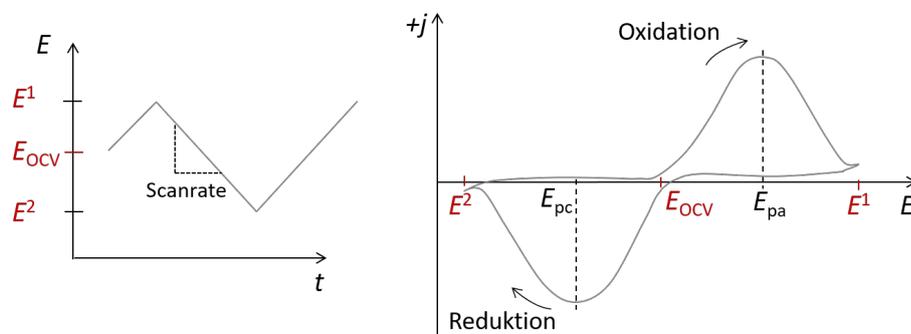


**Abbildung 2.4.3.:** Schematische Darstellung eines Nyquist-Plots einer elektrochemischen Zelle; der Plot kann durch das Ersatzschaltbild nach Randles beschrieben wird (nach [108]).

Zu niedrigen Frequenzen hin schließt sich die Warburgimpedanz  $W$  mit einer charakteristischen Steigung von  $45^\circ$  an. Der Schnittpunkt mit der reellen Achse bei hohen Frequenzen wird dem Ohm'schen Innenwiderstand der Zelle  $R_i$  zugeordnet, welcher sich aus den Widerständen der Elektrodenmaterialien, des Elektrolyten und der Stromableiter sowie den Kontaktwiderständen zusammensetzt. Da an den Elektroden in Vollzellen ähnliche elektrochemische Prozesse stattfinden und die Impedanzglieder in der gleichen Größenordnung liegen, können die Elektroden nur schlecht getrennt voneinander untersucht werden und die Halbkreise der beiden Elektroden überlagern sich [107, S. 444-451].

#### 2.4.4. Zyklovoltammetrie

Mittels der Zyklovoltammetrie (*engl.: Cyclic Voltammetry, CV*) können u. a. Informationen über Redoxpotentiale sowie Ladungsträgerkoeffizienten (siehe auch Abschnitt 3.6.5) ermittelt werden. Wie anhand des Schemas in Abb. 2.4.4a und b ersichtlich ist, wird durch eine definierte Spannungsrampe, einer sog. Scanrate  $\nu$  in  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , das Potential linear mit der Zeit zwischen den Potentialgrenzen  $E^1$  und  $E^2$  variiert. Die Potentialgrenzen werden so gewählt, dass das Ruhepotential  $E_{\text{OCV}}$  dazwischen liegt. An Zinkanoden, welche als Arbeitselektrode verschaltet werden, erfolgt die Oxidation in Richtung positiverer Potentiale, die Reduktion in Richtung negativer Werte. Nach Überschreiten des Redoxpotentials  $E^A$  nimmt die Stromdichte  $j$  in  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  zu. Während der Oxidation werden positive und während der Reduktion negative Stromdichten gemessen. Der Strom steigt so lange an, bis die Diffusionslimitierung einsetzt. Dies bedeutet, dass keine Ladungsträger mehr zur Verfügung stehen, welche die Reduktionen oder Oxidationen aufrechterhalten.



**Abbildung 2.4.4.:** Schematische Darstellung einer zyklischen Voltammetrie-Messung: Auftragung Elektrodenpotential  $E$  über Zeit  $t$  (links) und Stromdichte  $j$  über Elektrodenpotential  $E$  (rechts), nach [109, S. 29].

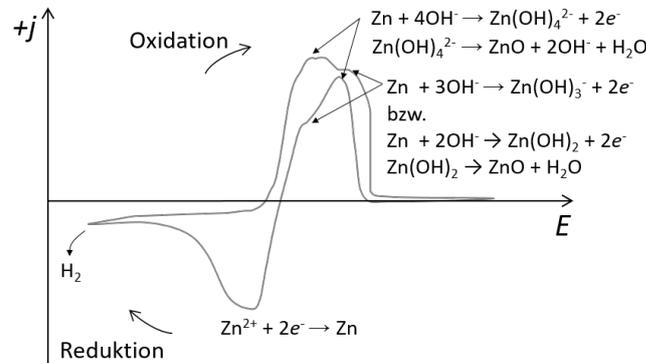
Bei zunehmenden Scanraten verschieben sich die Oxidations- bzw. Reduktionspeaks weiter in Richtung höherer bzw. niedrigerer Spannungen, da Überspannungen vor allem durch Transportverluste an der Elektrodenoberfläche ansteigen [109, S. 28-36]. Die Bedingungen für reversible Systeme ( $j_{\text{pa}} \cdot j_{\text{pc}}^{-1} = 1$ ,  $\Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 59 \cdot z^{-1} \text{ mV}$  [109, S. 31]) sind für die in vorliegender Arbeit erforschten Zinkmaterialien nicht gegeben.

Ladungsträgerzahlen  $z$  des untersuchten Redoxsystems wurden mit Hilfe der RANDLES-SEVCIK-Gleichung für irreversible Systeme [109, S. 31-32] bestimmt (siehe Abschnitt 3.6.5).

Ein beispielhaftes Zyklovoltammogramm von Zinkanoden in 1 M KOH ist in Abb. 2.4.5 dargestellt, zusammen mit ablaufenden Redox-Reaktionen. Zunächst findet die Oxidation, anschlie-

## 2. Theoretische Zusammenhänge

ßend die Reduktion an der Oberfläche statt. Bei der Oxidation bildet sich vorwiegend  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , wohingegen die Reaktion zu  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  bei abnehmender  $\text{OH}^-$ -Konzentration auftritt. Sobald die Diffusionslimitierung bei der Oxidation einsetzt, bilden sich aus den Zinkaten zum Teil  $\text{ZnO}$ - bzw.  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten auf der Oberfläche. Typischerweise ist ein weiterer Oxidationspeak im Reduktionszweig ersichtlich, welcher der Oxidation von  $\text{Zn}$  zu  $\text{Zn}^{2+}$ -Spezies zugeordnet wird, die sich unter den zuvor ausgefallenen  $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Schichten bilden [110].



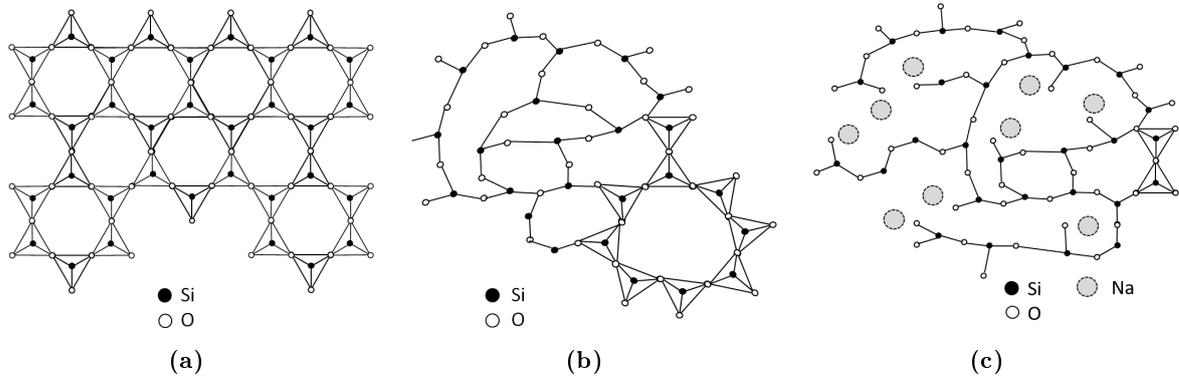
**Abbildung 2.4.5.:** Zyklovoltammogramm einer polierten, polykristallinen Zinkelektrode in 1 M KOH (nach [110]), mit möglichen ablaufenden Redox-Reaktionen nach Gl. 2.1.12, 2.1.16, 2.1.17, 2.1.18 und 2.1.19.

## 2.5. Grundlagen von Gläsern und Gelen

Als **Gläser** werden amorphe Feststoffe bezeichnet, welche aus einer unterkühlten Schmelze gewonnen werden. Glasartige Netzwerke besitzen eine makroskopische Nahordnung. Im Gegensatz zu den Gläsern weisen kristalline Materialien eine Fernordnung, Symmetrie und Periodizität auf [111, S. 19-20]. Nach der Netzwerktheorie von ZACHARIASEN [112, S. 10-11] [113, S. 44] werden als kleinste Baueinheiten für Silikatgläser  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder angenommen, welche aber nur eine Nahordnung und keine Fernordnung bzw. Symmetrie besitzen. Kristalline Materialien besitzen einen energetisch niedrigeren Zustand als amorphe Werkstoffe, wobei jedes Material bestrebt ist, diesen thermodynamisch stabilen, energiearmen Zustand zu erreichen. Wenn eine Glasschmelze schnell unterkühlt wird, ist die Umlagerung der Moleküle kinetisch gehemmt und der thermodynamisch stabile Zustand wird nicht erreicht, weshalb Gläser auch als metastabile, eingefrorene Flüssigkeit bezeichnet werden [111, S. 15]. Erst nach Überwinden einer gewissen Energiebarriere, z. B. durch Temperaturerhöhung, kann der glasartige in einen kristallinen Zustand überführt werden, indem nach Überschreiten eines kritischen Keimradius Keimbildung und Keimwachstum folgt [44, S. 57-62] [114, S. 449]. Keimbildung kann auch auftreten, wenn die Abkühlung der Schmelze zu langsam erfolgt [111, S. 24-28].

Nach ZACHARIASEN [111, S. 20] [115, S. 32-35] beträgt die Koordinationszahl des Netzwerkbildners in glasigen Netzwerken 3 oder 4 (z. B.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [116],  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), die des sog. Netzwerkwandlers 6 (z. B.  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ) und die der Zwischenoxide 4 bis 6 (z. B.  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Das Sauerstoff-Ion darf dabei an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein. Netzwerkwandler brechen das durch die Netzwerkbildner erzeugte Oxidnetzwerk auf, wodurch die Viskosität und Schmelztemperatur sinkt [44, S. 145-146] [111, S. 29] [117, S. 7]. Zwischenoxide beeinflussen die Kristallstruktur - entweder durch netzwerkbildende oder netzwerk wandelnde Eigenschaften. Ge-

nerell sorgt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für eine erhöhte Viskosität, wohingegen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  diese verringert [111, S. 30]. Die Stabilität  $\text{SiO}_2$ -basierter Gläser nimmt in wässrigen Lösungen ab pH-Werten von größer als 9 ab. Dabei binden sich  $\text{OH}^-$ -Gruppen aus der Lösung mit den  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen aus der Oberfläche der Silikatgläser. Bei lokaler Übersättigung bildet sich lösliche Kieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [113, S. 82-83].



**Abbildung 2.5.1.:** Netzwerkstruktur von **a:** Quarzkristall (kristallines  $\text{SiO}_2$ ), **b:** Quarzglas (amorphes  $\text{SiO}_2$ ) sowie **c:** Natronsilikatglas (rechts), nach [115, S. 33, 34] [117, S. 6].

Unter der **Gelbildung** von Gläsern wird verstanden, dass sich in dem dreidimensionalen Netzwerk eine flüssige Phase einschließt und das System dadurch quillt. Generell gilt, dass bei *physikalischen Gelen* die Partikel, aus denen das Netzwerk besteht, mit van-der-Waals-, Wasserstoff-, oder Hydroxid-Gruppen des Lösemittels wechselwirken. Diese Gele können wieder desolvatisiert werden, weshalb sie auch *reversible Gele* genannt werden. *Irreversible Gele* bezeichnen hingegen *chemische Gele*, welche auf chemischen Reaktionen beruhen und nicht mehr desolvatisiert werden können. Wenn ein physikalisches Gel durch Verdampfen des Lösemittels trocknet, bricht das Gelnetzwerk zusammen und Schrumpfung erfolgt (Ausnahme: Aerogele). Dabei können amorphe oder kristalline Zustände eingestellt werden [118].

# 3 Experimentelle Durchführung

## 3.1. Zinkmorphologien

Als Ausgangsmaterialien wurden partikuläre Zinkgranalien mit elliptischem, ungleichmäßigem Querschnitt, im Folgenden als *Grieße* bezeichnet, sowie Zinkplättchen, sog. *Flakes*, eingesetzt. Diese Zinkpulver wurden mit Blei, Indium und Bismut legiert [119], wobei auch legierungsfreie Zinkpulver [27] untersucht wurden.

Die Hersteller der Materialien sind in Tabelle 3.1.1 aufgeführt. Die Herstellung der Zinkgrieße bei der Fa. Grillo Werke AG erfolgte mittels Gasatomisierung, die Zinkflakes durch Vermahlen der Grieße bei der Fa. Eckart GmbH (siehe auch Abschnitt 2.3.1). Das Herstellungsverfahren der Grieße bei der Fa. Eckart GmbH ist nicht bekannt. Durch Vermahlung der Grieße in Kugelmöhlen der Fa. Eckart wurden 12  $\mu\text{m}$  Flakes mit einem sehr hohen Aspektverhältnis von ca. 120:1 hergestellt (sog. 12-Flakes (mLeg), Tabelle 3.1.1), welche eine sog. *cornflake-ähnliche* Struktur aufweisen. Durch geringeren Energieeintrag konnten auch plättchenförmige Strukturen hergestellt werden, welche ein geringeres Aspektverhältnis von etwa 10:1 aufweisen (sog. 47-Flakes (mLeg), Tabelle 3.1.1) und im Folgenden als *talerförmig* beschrieben werden.

Einen Überblick über die eingesetzten Materialien, sowie die für vorliegende Arbeit festgelegte Nomenklatur, gibt Tabelle 3.1.1. Dabei werden im Folgenden legierungshaltige 250  $\mu\text{m}$  Zinkgrieße als Referenzmaterial herangezogen, da diese dem Batteriezinke für primäre Knopfzellen aus dem Stand der Technik (Abschnitt 2.3.1) entsprechen.

Um Korrosion zu limitieren, bestehen hohe Reinheitsanforderungen an das Zink. Vor allem Eisen, welches u. a. durch Abrieb einer eisenhaltigen Auskleidung des Mahlaggregats oder der Mahlkugeln in das Mahlgut eingetragen werden könnte, muss vermieden werden. In nachfolgender Tabelle sind daher die durch ICP-OES-Messungen (Kapitel 3.5) ermittelten Werte von Eisen aufgelistet. Zudem sind auch die Schüttdichten (Berechnung siehe Anhang E1) und spez. Oberflächenwerte (BET) aufgeführt, welche am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung (LSWV) bestimmt wurden. Aus der Schüttdichte kann der Elektrolytanteil in der Elektrode nach Gl. E.0.2 berechnet werden (siehe Anhang E1). In Anhang D2 (Abb. D.0.3) sind zudem die Schüttwinkel einiger Zinkmorphologien aufgeführt (Messungen erfolgten am LSWV).

**Tabelle 3.1.1.:** Zinkhaltige Ausgangsmaterialien und deren Bezeichnung in vorliegender Arbeit: Informationen über Partikelgröße  $d_{50}$  (bei den Ausgangsmaterialien der Fa. Grillo Werke AG zusätzlich  $d_{10}$ ,  $d_{90}$ ), Legierungselemente, Hersteller und Lieferant, Schüttdichte, spezifische Oberfläche (BET) und Fe-Verunreinigungen.

Material (Partikelgrößen, Legierungselemente) <sup>1</sup>	Bezeichnung	Hersteller	Schüttdichte <sup>2, 3</sup> / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	spez. Oberfläche <sup>2</sup> / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Fe / ppm
Zinkgrieße <sup>4</sup> , $d_{50} = 250 \mu\text{m}$ , ( $d_{10} = 130 \mu\text{m}$ , $d_{90} = 430 \mu\text{m}$ )	250-Grieße (mLeg)	Grillo	3.3	0.02	5
Zinkgrieße <sup>4</sup> , $d_{50} = 30 \mu\text{m}$ , ( $d_{10} = 20 \mu\text{m}$ , $d_{90} = 60 \mu\text{m}$ )	30-Grieße (mLeg)	Grillo	3.4	0.04	5
Zinkflakes <sup>4</sup> , $d_{50} = 47 \mu\text{m}$ , ( $d_{10} = 30 \mu\text{m}$ , $d_{90} = 80 \mu\text{m}$ )	47-Flakes (mLeg)	Grillo	3.6	0.13	0
Zinkflakes <sup>4</sup> , $d_{50} = 12 \mu\text{m}$ , ( $d_{10} = 4 \mu\text{m}$ , $d_{90} = 40 \mu\text{m}$ )	12-Flakes (mLeg)	Grillo	1.4	3.84	5
Zinkgrieße <sup>5</sup> , $d_{50} = 104 \mu\text{m}$	104-Grieße (oLeg)	Eckart	3.3	0.06	36
Zinkflakes <sup>5</sup> , $d_{50} = 12 \mu\text{m}$	12-Flakes (oLeg)	Eckart	1.1	1.88	7

<sup>1</sup> Angaben der Hersteller; <sup>2</sup> Messungen erfolgten am LSWV; <sup>3</sup> Berechnung s. Anhang E1, Gl. E.0.1;

<sup>4</sup> mit Legierungselemente (mLeg): 300 ppm Bi, 300 ppm In, 500 ppm Pb; <sup>5</sup> ohne Legierungselemente (oLeg)

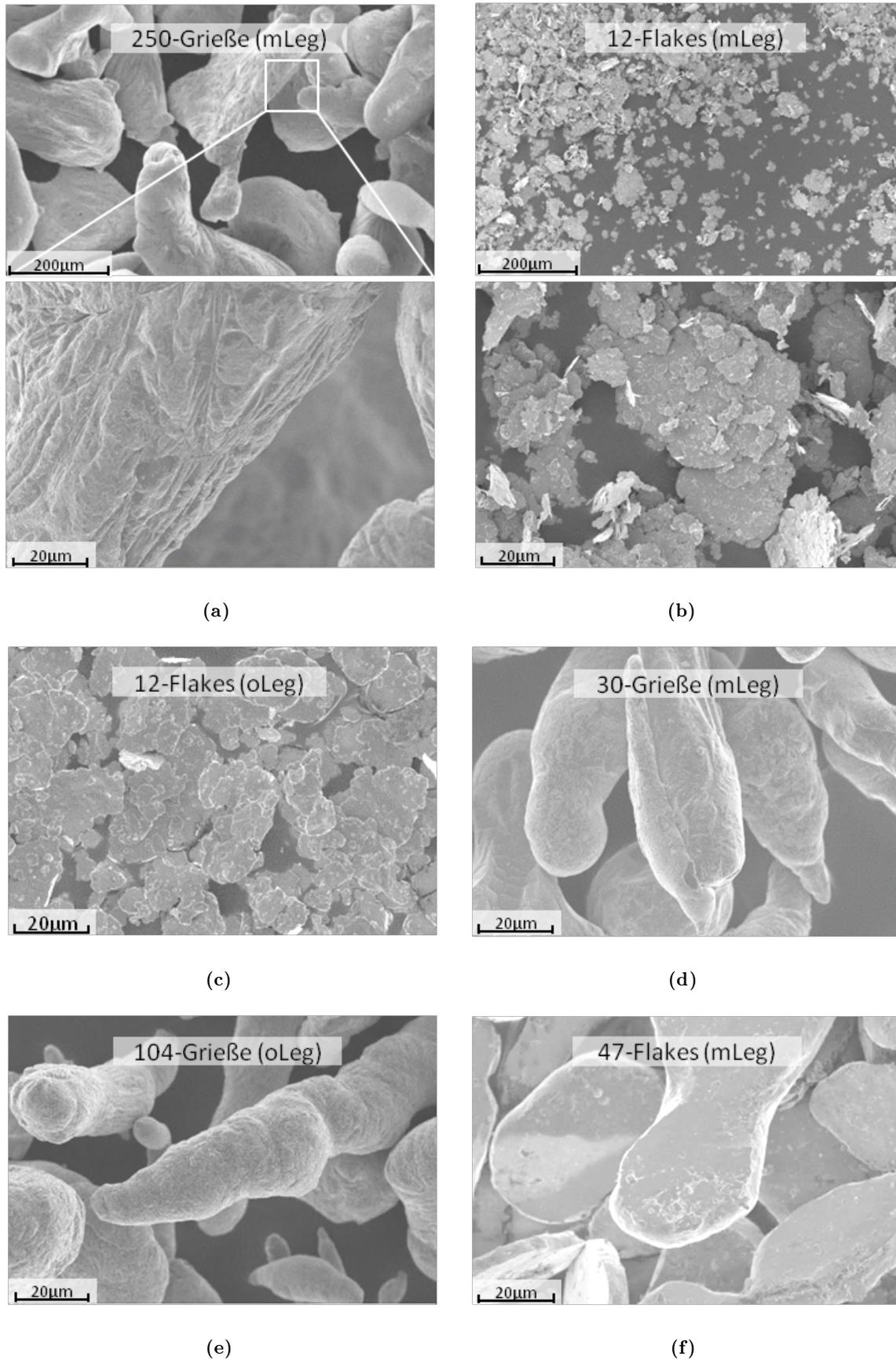
Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben ist, werden bei mechanischer Beanspruchung Versetzungen in das Material eingebracht. Es entstehen zudem Eigenspannungen in den Kristalliten sowie Kornverfeinerung. Für definierte Veränderungen der Kristallstruktur wurden 250-Grieße (mLeg) und 104-Grieße (oLeg) für 20 min bei 400 rpm in einer Rührwerkskugelmühle am LSWV mit  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln (vgl. Kap. 3.3) vermahlen (Bezeichnung *250-Grieße (mLeg)\_400rpm\_20min*, analog für andere Zinkmorphologien).

Um die bei der Mahlung eingebrachten Versetzungen auszulöschen, wurden sowohl 250-Grieße (mLeg)\_400rpm\_20min und 104-Grieße (oLeg)\_400rpm\_20min als auch 12-Flakes (mLeg) in Argon-Atmosphäre in einem Quarzrohrföfen (HST 12/400, Carbolite) warmausgelagert (300°C, 72 h). Dadurch soll Kristallerholung und Rekristallisation sichergestellt werden (Bezeichnung *250-Grieße (mLeg)\_400rpm\_20min\_300°C\_72h*, analog für andere Materialien).

Mittels Lichtmikroskopie wurden Querschnitte dieser Pulver untersucht (vgl. Abschnitt 3.5). FE-REM-Aufnahmen der Zinkpulver mit den Legierungselementen Pb, In und Bi sowie von 104-Grieße (oLeg) sind in Abbildung 3.1.1 dargestellt. Die Dicke der 12  $\mu\text{m}$  Flakes, ermittelt durch TEM-Hellfeldaufnahmen, beträgt etwa 50 - 200 nm (vgl. Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1.6b).

Weiterhin wurden Pulvermischungen aus 250-Grieße (mLeg) und 12-Flakes (mLeg) im Gewichtsverhältnis von 95 : 5 durch Mörsern hergestellt und als Elektrodenmaterial untersucht.

### 3. Experimentelle Durchführung



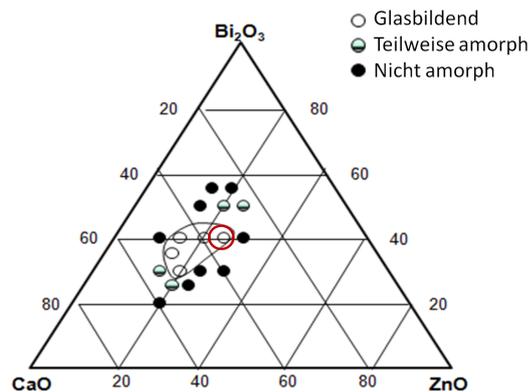
**Abbildung 3.1.1.:** FE-REM-Aufnahmen (Inlens-Detektor) der Ausgangsmaterialien der verwendeten Zinkmorphologien; **a:** 250-Grieße (mLeg), **b:** 12-Flakes (mLeg), **c:** 12-Flakes (oLeg), **d:** 30-Grieße (mLeg), **e:** 104-Grieße (oLeg), **f:** 47-Flakes (mLeg).

## 3.2. Herstellung bismutoxidhaltiger Funktionsoxide

Nachfolgend ist die Herstellung und Zusammensetzung verschiedener bismuthoxidbasierter Gläser aufgezeigt, welche als Beschichtungen von partikulärem Batteriezin in dieser Arbeit eingesetzt wurden. Mittels der Software *SciGlass 7.0* können verschiedene Glaseigenschaften (Glasübergangstemperatur  $T_g$ , Dichte, etc.) bestimmt werden. Die Funktionsoxide wurden zudem in 6 M KOH gequollen (25°C), anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen (Trocknung bei 80°C an Luft) und mittels analytischer Charakterisierungen auf mikroskopische Strukturänderungen hin untersucht.

### 3.2.1. $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO-Systeme unterschiedlicher Kristallstruktur

Zur Gewährleistung eines größtmöglichen ZnO-Anteils wurde die Zusammensetzung des Glases  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO zu 40-25-35 mol.-% gewählt. Das zugehörige Dreieckskoordinatensystem mit Kennzeichnung von Zusammensetzungen, welche amorphe Systeme ermöglichen, ist in Abbildung 3.2.1 aufgeführt [120].



**Abbildung 3.2.1.:** Dreieckskoordinatensystem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO mit Kennzeichnung des glasbildenden Bereichs. Markierung der in dieser Arbeit gewählten Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-% mit maximal möglichem Zinkoxidanteil (nach [120]).

Zur Herstellung des bismutoxidhaltigen Volumenkörpers (*Bulkmaterial*) wurden zunächst die pulverförmigen Ausgangsmaterialien  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Reinheit 99.975%, spez. Oberfläche (BET):  $0.41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , monoklin; Alfa Aesar), CaO (reagent grade, spez. Oberfläche (BET):  $10.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , kubisch; Sigma Aldrich) und ZnO (Reinheit 99.9%, spez. Oberfläche (BET):  $5.16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , hexagonal; Chempur) in einem Taumelmischer (Turbula, T2F) für 30 Minuten homogenisiert. Die homogenisierte Pulvermischung der Oxide (*as-delivered*) wird als **GBFO-BCZ** (*gelbildende Funktionsoxide Bi-Ca-Zn-Oxide*) bezeichnet.

Zur Herstellung des Bulkmaterials wurde die Pulvermischung in einem Aluminiumoxid- bzw. Platintiegel gegeben und in einem Hochtemperaturofen von Nabertherm (H108/17) aufgeschmolzen. Die Schmelztemperatur wurde nach Fu *et al.* [120] zwischen 1050°C und 1200°C variiert. Da in diesem Temperaturbereich keine strukturellen Unterschiede des resultierenden Bulkmaterials festgestellt wurden, wurde eine Schmelztemperatur von 1100°C mit einer Haltezeit von 30 Minuten für nachfolgende Versuche festgelegt. Die Schmelze wurde auf eine Kupferplatte ausgegossen und mit einem Kupferstempel abgeschreckt.

### 3. Experimentelle Durchführung

Bei Verwendung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels wurde ein nahezu röntgenamorphes Material gebildet. Im Folgenden werden diese Werkstoffe als *gelbildende Funktionsoxide (amorph) (GBFO-a)* bezeichnet. Bei Einsatz eines Platintiegels entstand ein kristalliner Volumenkörper. Diese Materialien werden als *gelbildende Funktionsoxide (kristallin) (GBFO-kr)* betitelt (Tabelle 3.2.1). Der Einfluss der bismutoxidhaltigen Oxide mit gleicher Zusammensetzung aber unterschiedlicher Kristallstruktur soll herausgearbeitet werden.

Während der Aufschmelzung von GBFO-BCZ im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel löst sich etwas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Schmelze (Anhang D1, Abb. D.0.2), welches die Glasbildung unterstützt. Die Menge an gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde mit Hilfe von ICP-OES-Elementaranalyse berechnet. Zur Charakterisierung des Einflusses der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe auf die Glasbildung dieses Systems wurde zu der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO-Pulverschüttung eine definierte Menge an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , kubisch; Merck) zugegeben, im Platin-Tiegel aufgeschmolzen und mittels Röntgenbeugung untersucht, ob das Material amorph vorliegt. Der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil betrug dabei: 0,5, 1, 1,68, 2, 3 und 4 Gew.-%. Eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Kristallstrukturen und der Herstellparameter der bismutoxidhaltigen Funktionsoxide ist in Tabelle 3.2.1 aufgelistet.

Die Bulkmaterialien wurden in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5, Fritsch) in Achat-Mahlbehältern mit Achat-Kugeln für 30 Minuten mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 170 rpm gemahlen und durch Sieben (Analysensiebe, Retsch) fraktioniert. Mittlere Partikelgrößen von  $d_F < 63 \mu\text{m}$  wurden für weitere Versuche verwendet.

**Tabelle 3.2.1.:** Übersicht der gelbildenden Funktionsoxide (GBFO)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-%: Tiegelmaterialien, Herstellparameter, Bezeichnung in vorliegender Arbeit.

Zusammensetzung; Kristallstruktur	Bezeichnung	Herstellung
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-%; röntgenamorph	GBFO-a	Einschmelzung im $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel (1100°C), Mahlen und Sieben (< 63 $\mu\text{m}$ )
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-%; kristallin	GBFO-kr	Einschmelzung im Platin-Tiegel (1100°C), Mahlen und Sieben (< 63 $\mu\text{m}$ )
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-%	GBFO-BCZ	Mischung kommerzieller Pulver, Homogenisierung im Taumelmischer

#### 3.2.2. $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-SiO<sub>2</sub>-Gläser

Ein röntgenamorphes Oxidsystem der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-SiO<sub>2</sub> 40-25-35 mol.-% (SiO<sub>2</sub>: Reinheit 99.9%, spez. Oberfläche (BET): 0.85 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, Chempur) wurde bei einer Schmelztemperatur von 1200°C bei 1 h Haltezeit sowohl in einem Pt- als auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel hergestellt und, wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, abgeschreckt, gemahlen und fraktioniert ( $d_F < 63 \mu\text{m}$ ). Bei 1100°C ergaben sich keine amorphen Oxidsysteme, weshalb die Schmelztemperatur auf 1200°C erhöht wurde. Es wurde die gleiche Zusammensetzung gewählt, wie die des Glassystems aus Abschnitt 3.2.1, um einen Vergleich ziehen zu können: Der Einfluss von SiO<sub>2</sub> als Netzwerkbildner im Gegensatz zu CaO, welches als Netzwerkwandler wirkt, soll untersucht werden.

Um den optischen Unterschied in der Farbe zwischen dem Glas aus dem Pt- sowie aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel zu validieren, wurden die Gläser bei 420°C für 30 min wärmebehandelt ( $T_g = 403^\circ\text{C}$ , berechnet mittels *Sciglass*). Das Glassystem, welches im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel geschmolzen wurde, wird im Folgenden als **BZS** bezeichnet.

### 3.3. Mechanische Beschichtung von Zinkpartikeln mit bismutoxidhaltigen Funktionsoxiden

Zur Beschichtung von Zinkpartikeln unterschiedlicher Geometrie mit Funktionsoxiden (Abschnitt 3.2) wurde eine mechanische Methode gewählt. Um Komposite in partikulärer Form zu entwickeln, wurden Zinkpartikel mit Funktionsoxidpulver der Fraktion  $d_F < 63 \mu\text{m}$  in einer Planetenkugelmühle (Pulverisette 5) vermahlen.

Zum Teil erfolgten die Beschichtungen zur Kompositbildung bei der Fa. Eckart GmbH in einer Mühle mit keramischer Auskleidung, zum Teil aber auch am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung der Universität Bayreuth (s. Tab. 3.3.1).

Die mechanische Beschichtung durch Vermahlung am LSWV erfolgte in einer Rührwerkskugelmühle (Simoloyer CM01, Zoz GmbH) mit einem horizontal ausgerichteten Edelmahlbehälter (W01-0.5l, Zoz GmbH). Im Inneren der Mahltrommel befindet sich eine rotierende Welle mit Rotorarmen, welche für die Bewegung der Trommelfüllung sorgt. Die Vermahlung erfolgte in trockener Betriebsweise mit  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln (SiLibeads, Durchmesser 5 mm). Für eine optimale Beschichtung ergab sich eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 400 rpm und eine Mahldauer von 20 min, was bei Verwendung von  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln einem Energieeintrag von 13.2 kJ (Berechnung siehe Anhang E3, Gl. E.0.4) in das Mahlgut entspricht. Die Mahlkammer wurde zu 40 Vol.-% mit Mahlkugeln gefüllt [84, S. 9]. Pro Charge wurden 40 g Mahlgut eingesetzt, wovon 5 Gew.-% den Funktionsoxiden entspricht. Bei der Beschichtung von 250-Grieße (mLeg) mit GBFO-a wurden zusätzlich die resultierenden Schichtdicken verändert, indem die Einwaagen der Funktionsoxide zu 1.5, 3 und 8 Gew.-% variiert wurden.

Bei der Vermahlung konnten die Zinkpartikel nicht mit der gesamten Einwaage der Funktionsoxide beschichtet werden, da teilweise auch die Wand des Mahlkörpers bzw. die Mahlkugeln mit dem Glas beschichtet wurden. Mittels ICP-OES-Messungen (vgl. Anhang D4) wurde mit Hilfe der ermittelten Gewichtsanteile von Bi und Ca auf den Gewichtsanteil der Beschichtung, bezogen auf das Kompositgewicht, rückgerechnet. Ein höherer Eisengehalt der im Edelmahlbehälter hergestellten Komposite im Vergleich zu denen bei Eckart prozessierten Materialien wurde mittels ICP-OES-Messungen nicht festgestellt. Zudem wurde mit Hilfe der spezifischen Oberflächen (BET) unterschiedlicher Zinkmorphologien (vgl. Tab. 3.1.1) die Oberflächenbelegung der Zinksubstrate ermittelt (Berechnung siehe Anhang E2, Gl. E.0.3). Eine Zusammenfassung der Charakteristika der unterschiedlichen Komposite ist in Tabelle 3.3.1 aufgeführt.

### 3. Experimentelle Durchführung

**Tabelle 3.3.1.:** Mechanische Beschichtungen unterschiedlicher Zinkmorphologien mit Funktionsoxiden *FO* (GBFO-a, GBFO-kr, BZS; Partikelgrößen  $< 63 \mu\text{m}$ ) bzw. mit Pulverschüttungen GBFO-BCZ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , CaO. Die Komposit-Herstellung wurde am LSWV in einem Edelstahlmahlaggregat, bei der Eckart GmbH in einer keramikbeschichteten Mahltrommel durchgeführt:

Angabe der Einwaagen, der resultierenden Massenanteile der Funktionsoxide (ermittelt durch ICP-OES) bezogen auf das Gesamtgewicht des Komposits und der Oberflächenbelegung des Zinksubstrates; Angabe der Komposit-Bezeichnungen.

Substrat	Beschichtung	Hersteller	Einwaage <i>FO</i> / Gew.-%	Result. Anteil <i>FO</i> / Gew.-%	Oberflächen- belegung / $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Bezeichnung
250-Grieße (mLeg)	GBFO-a	LSWV	1.5	0.4	0.20	250-Grieße (mLeg)+0.4-GBFO-a
250-Grieße (mLeg)	GBFO-a	LSWV	3	1.5	0.77	250-Grieße (mLeg)+2.5-GBFO-a
250-Grieße (mLeg)	GBFO-a	Eckart	5	3.2	1.68	250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a
250-Grieße (mLeg)	GBFO-a	LSWV	8	6	3.24	250-Grieße (mLeg)+6.0-GBFO-a
250-Grieße (mLeg)	GBFO-kr	Eckart	5	3.9	2.06	250-Grieße (mLeg)+- 3.9-GBFO-kr
250-Grieße (mLeg)	BZS	Eckart	5	3.7	1.95	250-Grieße (mLeg)+3.7-BZS
250-Grieße (mLeg)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	LSWV	5	2.9	1.52	250-Grieße (mLeg)+2.9- $\text{Bi}_2\text{O}_3$
250-Grieße (mLeg)	CaO	LSWV	5	2.1	1.09	250-Grieße (mLeg)+2.1-CaO
250-Grieße (mLeg)	GBFO-BCZ	LSWV	5	5.0	2.67	250-Grieße(mLeg)+- 5.0-GBFO-BCZ
30-Grieße (mLeg)	GBFO-a	LSWV	5	5.1	1.25	30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a
47-Flakes (mLeg)	GBFO-a	LSWV	5	4.0	0.32	47-Flakes (mLeg)+4.0-GBFO-a

Die hergestellten Komposite wurden hinsichtlich struktureller Änderungen aufgrund mechanischer Krafteinwirkung charakterisiert. Mit Hilfe der Berechnung des Texturkoeffizienten  $TC$  durch Analyse von Röntgendiffraktogrammen (Abschnitt 3.5.2) konnte festgestellt werden, ob eine Vorzugsrichtung von bestimmten Kristalliten durch die mechanische Beanspruchung auftrat. Durch mikroskopische Analyse (Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Abschnitt 3.5.1) von Pulverquerschnitten wurde die Beschichtungsgüte (Schichtdicke, Anhaftung, Homogenität) ermittelt (Abschnitt 3.5.3). Anhand von Röntgenscans wurde festgestellt, ob durch Reduktion von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und Oxidation von Zn bei einem gewissen Energieeintrag Bismutbildung erfolgte.

Ein Ausschlusskriterium für die Auswahl geeigneter Beschichtungsparameter waren Inhomogenität der Schicht, Texturierung oder Bildung von Bi-Phasen. In Abschnitt 4.3.1 (Bild 4.3.2) sind die Einflüsse unterschiedlicher Beschichtungsparameter bzw. Energieeinträge bei der Kompositbildung von 250-Grießen (mLeg) und GBFO-a auf die Homogenität der Beschichtung und auf strukturelle Änderungen (Bi-Bildung) zusammengefasst (Edelstahlmahlbehälter).

Ausgewählte Komposite wurden, analog zu unbeschichtetem Zink (Abschnitt 3.1), warmaus-

gelagert (300°C, 72 h, Ar), um Eigenspannungen zu reduzieren. Dadurch soll Kristallerholung und Rekristallisation erfolgen. Weitere Versuche zur Warmauslagerung wurden bei 150°C, 72 h und 350°C, 3 h durchgeführt.

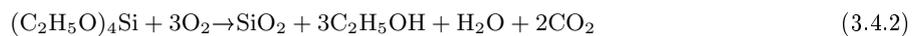
## 3.4. Beschichtung von Zinkpartikeln mit silikatbasierten Funktionsoxiden

Partikuläres Zink wurde durch zwei verschiedene Methoden, der sog. *Gasphasen-* und *Lösungsabscheidung*, in unterschiedlichen Atmosphären mit silikatbasierten Funktionsoxiden beschichtet und miteinander verglichen. Reaktionen zwischen Zink und einem siliziumhaltigen Prekursor während der Synthese wurden untersucht und mögliche Produkte wie ZnO- bzw. SiO<sub>2</sub>-Schichten analysiert. Dabei spielen die unterschiedlichen Prozesstemperaturen sowie Sauerstoffaktivitäten eine große Rolle.

Weiterhin wurden elektrochemische Oxidationsmechanismen der modifizierten Zinkpartikel in wässrigen Lösungen analysiert. Neben Ergebnissen aus experimentellen Versuchen wurden auch thermodynamisch berechnete Daten betrachtet.

### 3.4.1. Chemische Gasphasenabscheidung an Luft

Die *Chemische Gasphasenabscheidung* (CVD) mit Tetraethylorthosilicat (TEOS; (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si) als Prekursor kann als Pyrolyse nach Gleichung 3.4.1 unter reduzierenden Bedingungen oder auch als partielle Oxidation mit Sauerstoff [121, S. 220] [122, S. 207-210] [123], nach Gleichung 3.4.2, verstanden werden:



In dieser Arbeit fand, basierend auf Gl. 3.4.2, eine Oxidation von TEOS an der Zinkoberfläche bei Atmosphärendruck in synthetischer Luft statt, um 250-Grieße (mLeg) mit Silikate zu beschichten. Der CVD-Prozess wurde in einem selbstkonstruierten Wirbelschichtreaktor am LS-WV durchgeführt (Anlagenschema siehe Anhang D7). Synthetische Luft (20 Vol.-% O<sub>2</sub>) wurde durch einen auf 60°C geheizten Edelstahl-Bubbler geleitet, welcher mit TEOS (Sigma Aldrich) als SiO<sub>2</sub>-Prekursor gefüllt war. Dadurch wurde TEOS mit dem Gasstrom in den Reaktor eingetragen. Als Fluidisiergas wurde ebenfalls synthetische Luft genutzt und über einen über den Bubbler angebrachten By-Pass mit einem Gasstrom von 180 l·h<sup>-1</sup> in den Reaktor geleitet. Der Reaktor wurde auf 350°C aufgeheizt. Um eine ausreichende Beschichtung der fluidisierten Zinkpartikel zu erreichen, wurde eine Prozesszeit von 4 h gewählt. Diese beschichteten partikulären 250-Grieße (mLeg) werden im Folgenden als *CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink* bezeichnet.

Zur Charakterisierung der Keimbildung für Dendritenwachstum wurden die silikatbeschichteten Zinkpartikel für 5 h in 6 M KOH mit 0.1 M Zinkate bei Raumtemperatur gequollen und untersucht, wie sich die Oberflächenmorphologien der Partikel durch ZnO-Abscheidung verändern.

### 3. Experimentelle Durchführung

#### 3.4.2. Chemische Lösungsabscheidung in reduzierender Atmosphäre

Die *Chemische Lösungsabscheidung* (CSD) wurde im Lösungsmittel Ethylenglycol EG (Merck) mit TEOS (Sigma Aldrich) als Prekursor unter Argon-Atmosphäre durchgeführt (Anlagenschema siehe Anhang D7). Durch das reduzierend wirkende Lösemittel soll Oxidation von Zink vermieden werden. Siliziumdioxid wurde auf die Zinkgranalien bei einer Temperatur von 196°C und einer Beschichtungsdauer von 60 s abgeschieden. Als Zinkpulver wurden 250-Grieße (mLeg) gewählt.

Während des nasschemischen Prozesses findet Dehydratisierung von EG nahe dessen Siedepunkts von 196°C statt, was zur Bildung von Acetaldehyd [124] und Hydrolyse von TEOS führt, um SiO<sub>2</sub> und Ethanol zu bilden [125]. Dies zeigen die Gleichungen 3.4.3 und 3.4.4:



Die beschichteten partikulären 250-Grieße (mLeg) werden im Folgenden als **CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink** bezeichnet. Wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben ist, wurde die ZnO-Keimbildung nach Quellung in einer Zinkat-Lösung untersucht.

#### 3.4.3. Modifikation der Zinkkomposite mit Kaliumhydroxid

KOH-Modifikationen der mit CVD-SiO<sub>2</sub>- und CSD-SiO<sub>2</sub>-beschichteten Zinkpartikel, sowie von 250-Grieße (mLeg) als Vergleich, erfolgte durch Quellung der Zinkpartikel in 6 M KOH und anschließender Trocknung. Diese sollen eine ausreichende chemische Stabilität in alkalischen Lösungen aufweisen. Dazu wurden die Pulver in 6 M KOH für 20 h bei 40°C gequollen. Dies entspricht den gleichen Parametern wie zur Messung der Nasskorrosion (Abschnitt 3.5.5), wodurch mittels analytischer Messungen auch eine Aussage über das Korrosionsverhalten von CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink im Vergleich zu unbehandelten Zinkpartikeln getroffen werden kann.

Die KOH-behandelten Zinkpartikel wurden einmal mit destilliertem Wasser und einmal mit Ethanol gespült sowie bei 80°C in einem Trockenschrank (ED 53, WTC Binder) an Luft getrocknet. Diese modifizierten Zinkpartikel werden als *250-Grieße (mLeg) + KOH*, *CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink + KOH* bzw. *CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink + KOH* bezeichnet.

## 3.5. Analytische Charakterisierungsmethoden

### 3.5.1. Zusammenfassung der verwendeten Methoden

Tabelle 3.5.1 fasst die eingesetzten analytischen Charakterisierungsmethoden, deren Anwendungsgebiete in dieser Arbeit sowie die wichtigsten Geräteparameter zusammen. Vorgehensweisen ausgewählter Methoden werden untenstehend in diesem Kapitel bzw. im Anhang D und E genauer beschrieben. Die Gerätehersteller sowie die EDV-Liste befinden sich ebenfalls im Anhang (A, B). Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

**Tabelle 3.5.1.:** Übersicht über unterschiedliche Methoden zur analytischen Untersuchung der Elektrodenmaterialien.

Methoden	Anwendungsgebiet	Parameter	Weiterer Verweis
REM/EDX (LaB <sub>6</sub> -Kathode)	- as-prepared / post-mortem Analysen: <i>SE-Detektor</i> (Morphologie) <i>BSE-Detektor</i> (Materialkontrast); Oberflächenanalyse: Pulver auf C-Pad; Querschnittsanalyse: Schliffe (Einbettung in Epoxidharz, geschliffen & poliert) - Elementanalyse: <i>EDX-Detektor</i> (Mapping, Point&ID)	Kohlenstoffbedampfung; Anregungsspannung für BSE/EDX: - Funktionsoxide 13 kV, 5 kV - Zink-, NiOOH-Elektroden 20 kV - Zinklegierung 25 kV	-
Simulation nach Monte Carlo	Schichtdickenbestimmung der silikatbasierten Beschichtungen	basierend auf EDX-Daten mit variablen Beschleunigungsspannungen (5 kV, 10 kV, 15 kV, 20 kV)	[126, 127]; Anhang D5
FE-REM (Feld-emissionskathode)	<i>Inlens-Detektor</i> : Morphologische und mikroskopische Strukturanalyse	2-3 kV; Kohlenstoffbedampfung	-
Röntgen-diffraktometrie (XRD)	- Phasenanalyse - Beugungsdiagramme aus Bragg-Brentano-Anordnung: Aussage über Texturierung ( <i>TC</i> -Wert), Gitterverspannungen und Kristallitgrößen (WILLIAMSON-HALL-Methode)	„kurzer Scan“: Schritt 0.01°, Geschwindigkeit 0.8 s; „langer Scan“: Schritt 0.02°, Geschwindigkeit 180 s; Blende 10 mm	Abschnitt 3.5.2, Anhang D3
Lichtmikroskopie	Analyse des Korngefüges (Schliffe)	Vergrößerungen 50 bis 1.000-fach	Abschnitt 3.5.3
TEM	- Vorzugsrichtung von Gitterebenen (Elektronenbeugung: Debye-Scherrer-Diagramm) - mikroskopische Strukturanalyse (Hellfeldaufnahmen)	Beschleunigungsspannung: 200 kV; pulverförmige Proben und Schnitte eingebetteter Proben auf Cu-Grid (Probendicke ~100 nm)	-
Gasadsorption	Bestimmung der spez. Oberfläche (BET-Methode)	N <sub>2</sub>	-
Quecksilber-Intrusions- Porosimetrie	Porosität, Porengrößenverteilung	-	-
Heliumpyknometrie	Dichtemessung von Pulverschüttungen	He	-
Elektrochemisches Dilatometer (ECD-2-DL)	Messung der zeitabhängigen linearen Ausdehnung zur Charakterisierung der Schichtdickenzunahme $d_Q$ durch Quellung in 6 M KOH (Berechnung $d_Q$ : Anhang E5)	Pulverschüttung in 6 M KOH auf Glasfritte P3; Höhe der Pulverschüttung vor Quellung: $l_0 = 1.5$ mm; Messbereich 500 $\mu$ m (Auflösung $\leq 50$ nm)	[128]
ICP-OES	Elementanalyse (Zusammensetzungen; Analyse von Verunreinigungen, z. B. nach Mahlprozess)	Aufschluss SiO <sub>2</sub> -freier Proben mit Königswasser	Anhang D4

### 3.5.2. Abschätzung der Texturierung, Kristallitgrößen und -Verspannungen durch Röntgenbeugung

#### Texturierung

Zur Abschätzung der Texturierung polykristalliner Materialien, d. h. der Vorzugsrichtung bestimmter Ebenen, wurden die Peakintensitäten von Beugungsdiffraktogrammen der Bragg-Brentano-Anordnung analysiert (Schritt  $0.02^\circ$ , Geschwindigkeit 180 s, Tab. 3.5.1). Hierzu wurden die Intensitäten der Röntgenpeaks  $I_{\{hkl\}}$  bestimmt und in Verhältnis gesetzt zu den Intensitäten  $I^0_{\{hkl\}}$  der entsprechenden Ebenen der Referenzkarte (HighScore X-Pert, PDF-Karte für Zink: 00-004-0831, s. Anhang D3), welche keine Texturierung zeigt. Mit Hilfe dieser Werte kann der Texturgrad  $TC_{i\{hkl\}}$  nach Gleichung 3.5.1 berechnet werden, mit  $k$  = Anzahl der Intensitätspeaks [129, S. 469]:

$$TC_{i\{hkl\}} = \frac{\frac{I_{\{hkl\}}}{I^0_{\{hkl\}}}}{\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \frac{I_{i\{hkl\}}}{I^0_{i\{hkl\}}}} \quad (3.5.1)$$

Gilt  $TC_{i\{hkl\}} \approx 1$  für alle untersuchten Netzebenen  $d_{hkl}$ , liegt keine Textur vor; ist  $TC_{i\{hkl\}} \approx k$  ist eine starke Texturierung in Richtung dieser Netzebene vorhanden; liegt  $TC_{i\{hkl\}}$  zwischen 1 und  $k$  tritt diese Netzebene bevorzugt auf und bei  $TC_{i\{hkl\}} \approx 0$  werden keine entsprechend orientierten Netzebenen gemessen [129, S. 469]. In vorliegender Arbeit wurde  $k = 6$  gesetzt, mit den Ebenen (002), (100), (101), (102), (103), (110).

#### Kristallitgröße und Mikroverspannungen

Im Gegensatz zur optischen Analyse der Korngrößen (Abschnitt 3.5.3), bei der deutlich die Grenzen der unterschiedlichen Körner optisch unterscheidbar sind, wurden mittels Röntgendiffraktometrie durch Bestimmung der Peakbreiten  $B_r$  die Kristallitgrößen  $L$  sowie Mikroverspannungen  $\varepsilon$  (engl.: *Microstrain*) berechnet. Diese Abschätzung über Kristallitgrößen und Mikroverspannungen erfolgte in vorliegender Arbeit mittels der WILLIAMSON-HALL-Methode. Hierzu musste zunächst eine Profilanpassung der Röntgenbeugungsscans (Schritt  $0.02^\circ$ , Geschwindigkeit 180 s) nach [130] durchgeführt werden, um die Peakbreiten  $B_r$  zu bestimmen. Die Profilverläufe unterschiedlicher Zinkmorphologien befinden sich in Anhang D3. Dabei haben u. a. folgende Faktoren Einfluss auf das Profil des Röntgendiffraktogramms [131]:

- Geräteverbreiterung (Einflüsse der Röntgenquelle, Goniometeroptik)
- Kristallitgröße
- Verspannungen, Defekte, Versetzungen innerhalb eines Kristallits
- Inhomogenitäten im Mischkristall (z. B. Ausscheidungen, Einschlüsse)

Um den Einfluss der Geräteverbreiterung auf die Peakbreite  $B_r$  zu eliminieren, wurde ein NIST-Standard (Nr. 1976B [132]) mit den gleichen Messparametern wie die zu analysierenden Proben vermessen und deren Beitrag zu der Peakverbreiterung nach dem Vorgehen in [130, 133] herausgerechnet. Der Standard besteht aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Da dieser größere Kristallitgrößen besitzt als die der Zinkmorphologien, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessene Peakverbreiterung allein durch das Gerät verursacht wird.

Bei der WILLIAMSON-HALL-Auftragung (Anhang D3, Gl. D.0.1) können anhand des Y-Achsenabschnitts Kristallitgrößen  $L$  und mittels der Steigung die Verspannungen  $\varepsilon$  berechnet werden (Anhang D3, Gl. D.0.2, D.0.3) [131]. Können diese Werte durch eine abfallende Ausgleichsgerade angefügt werden, haben sowohl Kristallitgrößen als auch Mikroverspannungen Einfluss. Werden die Punkte besser durch eine waagrechte Gerade beschrieben, werden nur Kristallitgrößen ohne Verspannungen bestimmt. Dabei kann sowohl für jede Netzebene, welche einen Röntgenreflex in einem Diffraktogramm hervorruft, ein Wert für Kristallitgröße bzw. Mikroverspannung berechnet werden als auch ein Gesamtwert pro Röntgenscan [131]. In vorliegender Arbeit wurden pro Röntgendiffraktogramm ein gemeinsamer Wert für eine Kristallitgröße und ggf. Verspannung der Ebenen mit  $TC \leq 1$ , sowie jeweils einzeln für die bevorzugten Ebenen ( $TC > 1$ , im speziellen  $TC > 1.4$ ) angegeben (WILLIAMSON-HALL-Plots s. Anhang D3). Weiterhin muss beachtet werden, dass Gitterfehler im Kristallit (s. Aufzählung oben) die ermittelten Kristallitgrößen  $L$  beeinflussen.

### 3.5.3. Bestimmung des mittlerer Korndurchmessers durch optische Methoden

Mittels Auflichtmikroskopie (BX 60 MF 5, Olympus Optical Co. LTD) wurden Kristallitgrößen im Zinkpartikel anhand von Querschnitten optisch bewertet. Hierzu wurden Pulverproben zunächst in Epoxidharz (*EpoFix Resin : Hardener 7.5 : 1 vol.-%*, Struers A/S) eingebettet, geschliffen und poliert. Anschließend wurden die Korngrenzen und Dendritenarme innerhalb der Querschnitte der Partikel durch chemisches Ätzen sichtbar gemacht, da Korngrenzen Bereiche mit geringerer Bindungsdichte darstellen. Hierzu wurde nach [134, S. 150] als Ätzmittel eine Lösung aus 5 Vol.-% HCl (32%; Grüssing GmbH) in Ethanol (*absolut for analysis*; Merck) verwendet. Dies diente neben der Charakterisierung des Ausgangszustandes auch der Untersuchung des Einflusses mechanischer Beanspruchung bzw. der Auslagerung bei erhöhter Temperatur auf die Veränderung des Korngefüges. Der mittlere Kristallitdurchmesser  $d_K$  ( $\mu\text{m}$ ) wurde wie folgt berechnet [66, S. 14]:

$$d_K = \sqrt{\frac{4 \cdot A}{\pi}} \quad (3.5.2)$$

Der Äquivalentdurchmesser  $d_K$  eines Kristallits der Fläche  $A$  entspricht dem Durchmesser eines projektionsflächengleichen Kreises [76, S. 16]. Die Kristallitfläche  $A$  wurde mittels der kommerziellen Software *JMicro Vision V1.27 (Image analysis toolbox, copyright: Nicolas Roduit, Schweiz)* berechnet, indem die Kristallitumfänge entlang der Korngrenzen händisch auf LM-Aufnahmen der Partikelquerschnitte markiert wurden. Die ermittelten Kristallitdurchmesser wurden in Gruppen von  $\Delta d_K = 2 \mu\text{m}$  eingeteilt und die relativen Häufigkeiten bestimmt. Dabei ist zu beachten, dass Defekte innerhalb eines Kristallits nicht als Unterbrechung des Kristallits gewertet wurden, welche jedoch bei der WILLIAMSON-HALL-Methode (Abschnitt 3.5.2) Einfluss auf die Kristallitgrößen haben.

### 3.5.4. As-prepard und post-mortem Untersuchungen

Elektrodenmaterialien wurden sowohl in ihrem Ausgangszustand (*as-prepared*) als auch nach deren elektrochemischen Untersuchungen (*post-mortem*) mittels mikroskopischer und röntgenographischer Methoden (Abschnitt 3.5.1, Tab. 3.5.1) analysiert. Durch post-mortem Analysen sollten Rückschlüsse auf die Degradationen gezogen werden, indem mikroskopische und mor-

### 3. Experimentelle Durchführung

phologische Änderungen nach unterschiedlichen Zyklenzahlen charakterisiert wurden. Anodenmaterialien, welche in Halbzellen getestet wurden, wurden zusätzlich hinsichtlich Shape Change nach gesamter Zyklisierung und hinsichtlich Dendritenbildung nach einer definierten 1. Ladung von  $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  untersucht. Zur Charakterisierung der Nasskorrosion wurden neben der volumetrischen Messung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung (Abschnitt 3.5.5) mikroskopische Untersuchungen der Anodenmaterialien nach 20 h Quellung in 6 M KOH ( $40^\circ\text{C}$ ) angewandt.

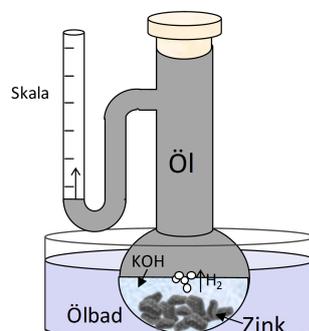
Die Elektrodenmaterialien aus Ni-Zn-Vollzellen (Abschnitt 3.6.1) wurden nach deren Zyklisierung ebenfalls durch mikroskopische Analysen auf Dendritenbildung hin untersucht.

Weiterhin wurde in vorliegender Arbeit ein *relatives Zinkplating* (%) eingeführt. Während der Entladung der Zelle kann sich auf der NiOOH-Gegenelektrode metallisches Zink durch die Reduktion gelöster Zinkate abscheiden, welche durch Migration an die Gegenelektrode gelangen. Das relative Zinkplating beschreibt den atomaren Zinkanteil, welcher nach der Zyklisierung (12 Zyklen) im geladenen Zustand der Ni-Zn-Zelle auf der NiOOH-Kathode verblieben ist. Dieser wurde mittels EDX-Messungen (Point&ID bei 20 kV: Mittelwertbildung und Standardabweichung von drei Messungen) bestimmt und auf die Gesamtzinkausnutzung nach der Zyklisierung bezogen ( $AM, \text{Zn}_{\text{ges}}$ , Abschnitt 3.6.2, Gl. 3.6.4).

Die Elektrodenmaterialien wurden einmal mit destilliertem Wasser und einmal mit Ethanol gewaschen und anschließend an Luft in einem Trockenschrank bei  $80^\circ\text{C}$  (ED 53, WTC Binder) getrocknet. Die Materialien wurden entweder als Pulverschüttung untersucht, um die Oberflächenstrukturen zu untersuchen, oder im Querschnitt durch Einbettung in Epoxidharz mit anschließendem Schleifen und Polieren der Querschnittsoberfläche.

#### 3.5.5. Volumetrische Messung der Wasserstoffentwicklung

Nasskorrosionsverhalten bzw. Charakterisierung von Wasserstoffüberspannungen unterschiedlich beschichteter Zinkpartikel oder Funktionsoxide in basischen Lösungen wurde mittels Gasungstests analysiert. In einer sog. *Gasungszelle* (siehe Abb. 3.5.1) wird das zu untersuchende Pulver in 100 ml 6 M KOH gegeben. Dabei wurden 25 g Pulver von 250-Grieße (mLeg) als Referenz festgelegt. Zur Charakterisierung anderer Zinkmorphologien, beschichtet als auch unbeschichtet, wurden entweder Pulvereinwaagen mit gleicher Masse oder mit gleicher Oberfläche in die Gasungszelle gegeben.



**Abbildung 3.5.1.:** Schema einer Gasungszelle zur volumetrischen Messung der  $\text{H}_2$ -Entwicklung durch Nasskorrosion von Zinkpartikeln in 100 ml 6 M KOH,  $40^\circ\text{C}$ , 20 h.

Die Gasungszelle wurde mit dickflüssigem Paraffinöl (Grüssing GmbH) aufgefüllt und mit einem Glasstopfen verschlossen. Das U-Rohr wurde nur teilweise mit Öl befüllt. Die Gasungszelle

wurde bei 40°C für 20 h in einem Silikonölbad fixiert. Dadurch, dass das Öl durch das Volumen des durch Zinkkorrosion entstehenden Wasserstoffs nach oben verdrängt wird, steigt der Ölstand im U-Rohr an. Die Volumenausdehnung wird an einer Skala (bis 10 ml) am U-Rohr abgelesen. Der Startpunkt der Messung wurde nach 1 h gewählt. Während dieser Zeitspanne dehnte sich das Paraffinöl aufgrund dessen Erwärmung vollständig aus, womit eine Verfälschung der Werte durch Wärmeausdehnungen der Flüssigkeiten ausgeschlossen werden kann. Es wurden jeweils drei Messungen mit dem gleichen Material durchgeführt, um einen Mittelwert mit Standardabweichung bestimmen zu können. Die Messwerte wurden auf das mittlere Gasungsvolumen von 250-Grieße (mLeg) bezogen.

## 3.6. Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

Mittels *Halbzellenmessungen* von Zinkanoden mit Elektrolytüberschuss (Abschnitt 3.6.1) wurden folgende Methoden durchgeführt, um Aussagen über die elektrochemische Performance der Elektrodenmaterialien treffen zu können:

- Ermittlung der Zyklenstabilität (Vollzyklen, teils Teilzyklen), der Aktivmaterialausnutzung, des irreversiblen Passivierungsverhaltens und der Ladeeffizienz (Abschnitt 3.6.2)
- Bestimmung von Diffusionskoeffizienten (Abschnitt 3.6.2)
- Elektrochemische Impedanzmessungen zur Bestimmung von Widerstandswerten (Abschnitt 3.6.3).
- Abschätzung der Ohm'schen Polarisierung (Abschnitt 3.6.4)
- Zyklovoltammetrie und Ladungsträgerkoeffizienten (Abschnitt 3.6.5)
- Abschätzung der elektrochemischen Aktivierungsenergien (Abschnitt 3.6.5)

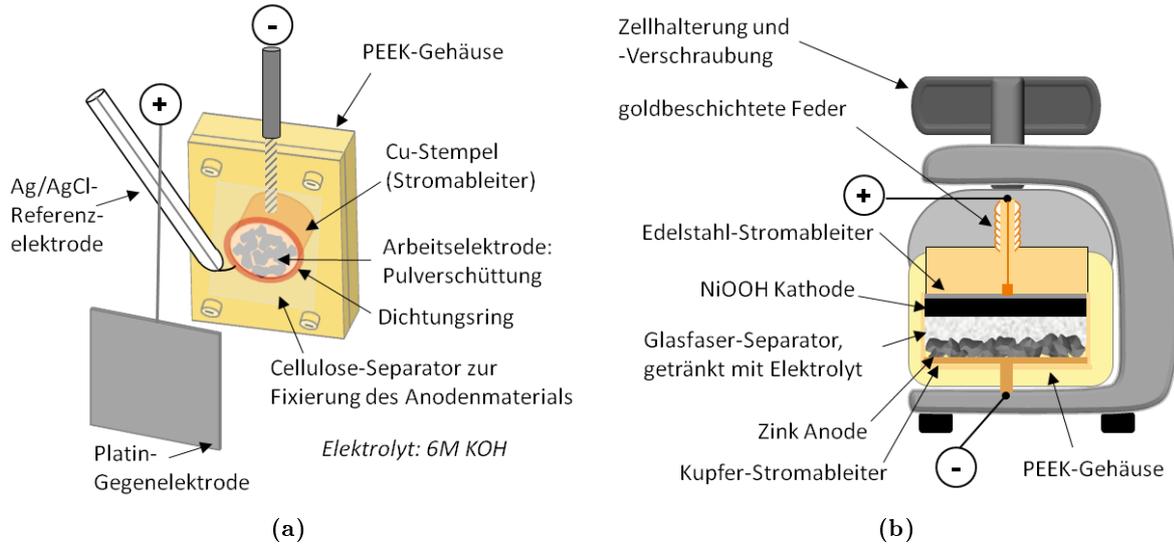
Durch *Ni-Zn-Vollzellenmessungen* (Abb. 3.6.1b) wurden die Zyklenstabilität (Vollzyklen, auch mit intermittierenden Be- und Entladungen) und die Ladeeffizienz der Zinkmaterialien untersucht. Weiterhin wurde das relative Zinkplating auf der NiOOH-Gegenelektrode und Dendritenbildung auf der Zinkanode nach der Zyklierung (vgl. Abschnitt 3.5.4) untersucht.

### 3.6.1. Zellsysteme und Elektrodenpräparation

#### Halbzellenmessungen

Halbzellenmessungen wurden mittels Dreielektrodenanordnung in Nasszellen mit Elektrolytüberschuss durchgeführt. Dadurch konnten Limitierungen aufgrund von Zellaustrocknung ausgeschlossen werden. Der Dreielektrodenaufbau ist aus einer Arbeitselektrode (Zinkelektrode), aus einer Platin-Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 M KCl) der Fa. SI Analytics aufgebaut, wie in Abbildung 3.6.1a gezeigt ist. Die PEEK-Halterung für die Zinkelektrode wurde in einer hauseigenen Werkstatt angefertigt. Die Zinkanode besteht aus einer Pulverschüttung (Größenordnung etwa 0.1 g), welche durch einen Cellulose-Separator (Dicke ~54 µm, Varta Microbattery GmbH) und einem Dichtungsring auf einem Kupfer-Stromableiter fixiert wurde. Als Elektrolyt wurde 6 M KOH (pH = 14.8) mit einem Volumen von 70 ml verwendet. Es musste

### 3. Experimentelle Durchführung



**Abbildung 3.6.1.:** **a:** Halbzellaufbau einer Nasszelle mit Elektrolytüberschuss (Dreielektrodenanordnung; Arbeitselektrode: Zinkanode, Gegenelektrode: Platin, Referenzelektrode: Ag/AgCl), **b:** Vollzellaufbau mit Elektrolytbegrenzung (Zweielektrodenanordnung; Arbeitselektrode: Zinkanode, Gegenelektrode: NiOOH-Masse als Kathode).

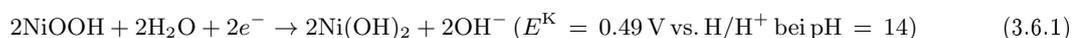
berücksichtigt werden, dass durch die fehlende Luft-Kathode die zur Reaktion nötigen  $\text{OH}^-$ -Ionen nicht durch Reduktion von Luftsauerstoff mit Wasser, sondern durch Reduktion von Wassermolekülen unter  $\text{H}_2$ -Entwicklung an der Kathode gebildet werden. Da bei diesem Zellsystem der Elektrolyt im Überschuss vorlag, wurde nur bei langer Zyklendauer sehr geringer Wasserverlust beobachtet, welcher durch Wiederauffüllen mit destilliertem Wasser ausgeglichen wurde.

#### Nickel-Zink-Vollzellenmessungen

Aufgrund der reversiblen Nickel-Kathode werden Ni-Zn-Zellen im Stand der Technik als Sekundärbatterien eingesetzt, welche Energiedichten im Bereich von  $70 - 110 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  erreichen können (vgl. Kap. 1.1, Bild 1.1.1). Um die Lebensdauer zu erhöhen wird die Anode meist überdimensioniert und mit Additiven versehen [8, S. 23.1-23.2]. Dennoch führen die Degradationen der Zinkanode dazu, dass deren Zyklens stabilität auf wenige hundert Zyklen beschränkt ist [25].

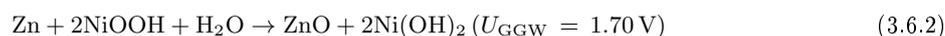
Nickel-Zink-Vollzellenmessungen wurden in dieser Arbeit anhand eines Zweielektrodenaufbaus in geschlossenen, kommerziell erhältlichen Zellsystemen, den sog. *EL-Cells* (EL-Cell aqu., Fa. EL-Cell GmbH), realisiert. Dabei herrschte Elektrolytlimitierung vor, um die Diffusion von gelösten Zinkat-Ionen im Elektrolyten zu verringern und dadurch elektrochemische Zugänglichkeit zu erhalten. Als Kathode wurde eine Pulverschüttung basierend auf Nickel(III)-oxidhydroxid im Überschuss verwendet. Dadurch sollten Limitierungen aufgrund der Kathode ausgeschlossen werden. So konnten die Degradationen der limitierten Anode bewertet werden.

Die spez. Kapazität von NiOOH beträgt  $292 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  [7, S. 1.11]. Während der Entladung wird unter Wasserverbrauch an der Kathode Nickel(III)-oxidhydroxid zu Nickel(II)-hydroxid,  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ , reduziert [26, S. 270-276] [8, S. 23.3]:



Die NiOOH-Masse (spez. Oberfläche (BET):  $13.01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ; Varta Microbattery GmbH) be-

steht neben 89 Gew.-%  $\beta$ -NiOOH aus 6 Gew.-% Ni sowie 5 Gew.-% Bindemittel,  $\text{MnO}_2$  und Graphit als leitfähigkeitssteigerndes Additiv. Als Stromableiter diente ein Edelstahlplättchen. Als Anodenmaterialien wurde partikuläres Zink (250-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 30-Glas (mLeg)+5.1-GBFO-a) eingesetzt. Eine Cu-Folie diente als Stromableiter (Dicke 50  $\mu\text{m}$ , H+S Präzisionsfolien GmbH). An der Anode erfolgen dieselben Reaktionen, wie Gleichungen 2.1.15 - 2.1.19 zeigen. Die Gesamtreaktion während der Entladung einer Nickel-Zink-Zelle ist in Gleichung 3.6.2 gezeigt:



Eine Austrocknung der Zelle reduziert die Lebensdauer von Nickel-Zink-Zellen. Dies kann einerseits durch unzureichende Wiederbeladung aufgrund von irreversiblen Verhalten und andererseits wegen Überladung der Zelle mit einhergehender Wasserzersetzung (Kap. 2.1.3) erfolgen.

Es wurde ein Verhältnis der theoretischen Kapazitäten von  $C_{(\text{Zn})} : C_{(\text{NiOOH})}$  zu 1 : 3,5 gewählt, um die Kathode überzudimensionieren und den Einfluss der Anode zu untersuchen. Dies entspricht einer Einwaage von 0,1 g Anodenmaterial und 1 g Kathodenpulver bzw. einem Gewichtsverhältnis von 1 : 10. Die theoretische Gesamtkapazität ergibt sich zu  $C_{\text{ges}} = 64 \text{ mAh}$  (Berechnung  $C_{\text{ges}}$ : Anhang E4). Die auf das Anodengewicht bezogene theoretische spez. Kapazität beträgt folglich  $640 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$ . Zwei Lagen Glasfaserseparator (je 18 x 1,55 mm, Fa. EL-Cell GmbH) wurden verwendet. Als Elektrolyt wurden 1,3 g 6 M KOH (1,04 ml) verwendet, um die Elektroden und Separatoren ausreichend zu benetzen.

### 3.6.2. Galvanostatische Methoden und Berechnungen

#### Zyklisierung mit Konstantstrom: Vollzyklen

**MESSPROZEDUREN:** Zur Charakterisierung der unterschiedlichen Elektrodenmaterialien (Abschnitt 3.6.1) hinsichtlich Aktivmaterialausnutzung, Zyklenstabilität und Reversibilität wurden galvanostatische Methoden eingesetzt. Die Berechnung der C-Rate wird in Abschnitt 2.4.1 (Gl. 2.4.1) beschrieben. Dabei wurde die theoretische Kapazität aus der Masse des Aktivmaterials Zink und aus dem Zinkgehalt der Beschichtungen berechnet.

Es wurden mindestens 3 Messungen des gleichen Materials durchgeführt. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden nur die Zyklisierungen mit den mittleren Werten aufgetragen.

In *Halbzellen mit Elektrolytüberschuss* wurden die Anodenmaterialien mit einer Stromstärke von C/20-Rate in einem Spannungsbereich von -1,8 V bis -0,9 V vs. Ag/AgCl zyklisiert. Zum Vergleich wurden vereinzelt Zyklisierungen an gleichen Materialien bei geringeren Strömen (C/50- und C/100-Rate) durchgeführt. Es wurde eine Zyklenzahl von 20 eingestellt, wobei diese teilweise aufgrund vorzeitiger Passivierung nicht eingehalten und die Messung daher früher abgebrochen wurde. Als Ende der *Zyklenstabilität* wurde das Unterschreiten einer spez. Entladekapazität von  $5\% \cdot c_{\text{th}}$  festgelegt ( $41 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ).

Galvanostatische Messungen in *Ni-Zn-Zellen mit Elektrolytbegrenzung* wurden mit C/100-Rate zwischen 1,9 V bis 0,9 V durchgeführt (Anode: Arbeitselektrode). Es wurden 12 Zyklen eingestellt.

Zwischen den Be- und Entladungen wurde eine Pause von 20 Minuten festgelegt. Vor der initialen Entladung wurde eine Quelldauer von 2 h in 6 M KOH eingestellt, um die Elektrode ausreichend mit Kalilauge zu wässern. Speziell bei Halbzellenmessungen von Zink beschichtet mit Funktionsoxiden passte sich die Leerlaufspannung nach etwa 10 Minuten von ca. -0,7 V vs.

### 3. Experimentelle Durchführung

Ag/AgCl (Mischpotential zwischen Zink und der Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Beschichtung) auf etwa -1.45 V vs. Ag/AgCl an, was dem Redoxpotential von Zink entspricht.

Die elektrochemischen Messungen der Halb- und Vollzellen wurden durch den Potentiostaten VMP3 (Fa. Bio-Logic) gesteuert. Die Software EC-Lab 10.40 dient der Darstellung und Auswertung der Messdaten. Eine tabellarische Übersicht eines vereinfachten Zyklierprotokolls befindet sich in Tab. 3.6.1.

**Tabelle 3.6.1.:** Zyklierprotokolle für Vollzyklen mit C/20-Rate für **a:** eine Halbzellenmessung, **b:** eine Ni-Zn-Vollzellenmessung.

Schritt	Stromstärke	Abbruchkriterium	Schritt	Stromstärke	Abbruchkriterium
OCV (Pause)	0 A	$t = 2 \text{ h}$	OCV (Pause)	0 A	$t = 2 \text{ h}$
↻ Zyklierung (Zykluszahl $n = 20$ )			↻ Zyklierung (Zykluszahl $n = 12$ )		
Entladung (Oxidation Anode)	C/20	$U > -0.9 \text{ V vs. Ag/AgCl};$ $t > 200 \text{ h}$	Entladung (Oxidation Anode)	C/100	$U < 0.9 \text{ V};$ $t > 200 \text{ h}$
OCV (Pause)	0 A	$t = 20 \text{ min}$	OCV (Pause)	0 A	$t = 20 \text{ min}$
Ladung (Reduktion Anode)	C/20	$U < -1.8 \text{ V vs. Ag/AgCl};$ $t > 200 \text{ h}$	Ladung (Reduktion Anode)	C/100	$U > 1.9 \text{ V};$ $t > 200 \text{ h}$
OCV (Pause)	0 A	$t = 20 \text{ min}$	OCV (Pause)	0 A	$t = 20 \text{ min}$
↻ Zyklierung (Zykluszahl $n = 20$ )			↻ Zyklierung (Zykluszahl $n = 12$ )		

(a)
(b)

**BERECHNUNGEN ZUR AUSWERTUNG:** Die Zyklenstabilität wurde durch Auftragung der spezifischen (gravimetrischen) Lade- und Entladekapazitäten über der Zykluszahl dargestellt. Prinzipiell ist zu beachten, dass bei Halbzellenmessungen von Zinkanoden die Entladekapazitäten meist höher sind als die Ladekapazitäten, was durch das irreversible Verhalten bei Zinkpassivierung erklärt werden kann. Aus diesem Grunde werden im Folgenden angepasste Auswertemethoden der Be- und Entladezyklen entwickelt, zu deren Veranschaulichung ein Schema in Abb. 3.6.2 dargestellt ist.

Die Berechnungen der relativen Aktivmaterialausnutzung nach der initialen Entladung der Anode  $AM(1.\text{Entl})$  in % sowie nach der gesamten Zyklierung  $AM, Zn_{ges}$  in % mit der Zykluszahl  $n$  werden in Gleichungen 3.6.3 und 3.6.4 eingeführt. Dabei bezeichnet  $c_{entl, n=1}$  in  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  die Aktivmaterialausnutzung nach der initialen Entladung. Die theoretische spezifische Kapazität von Zink beträgt  $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  (s. Abschnitt 2.1.4). Das nach der initialen Entladung ab dem 2. Zyklus über  $n-1$  Zyklen theoretisch neu zugänglich gewordene Zink wird durch die *kumulierte weitere Aktivmaterialausnutzung* beschrieben. Dabei gilt die Annahme, dass die Ladekapazität vollständig in die Reduktion zu Zink und nicht in Nebenreaktionen, wie Elektrolytzersetzung (s. Abschnitt 2.1.3), eingeht. Pro Zyklus wird die *weitere Aktivmaterialausnutzung*  $\Delta c_{entl, n} = c_{entl, n} - c_{lad, n-1}$  in  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  für  $n \geq 2$  eingeführt.

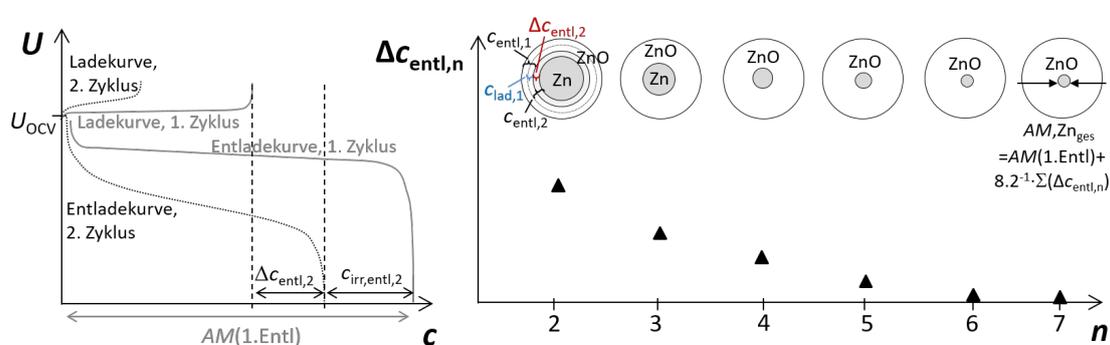
$$AM(1.\text{Entl}) = \frac{c_{entl, n=1}}{820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}} \cdot 100\% \quad (3.6.3)$$

$$AM, Zn_{ges} = \frac{c_{entl,n=1} + \sum_{n=2}^k (\Delta c_{entl,n} \cdot m)}{820 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}} \cdot 100\% \quad (3.6.4)$$

$$\text{für } m := \begin{cases} 1; & (c_{entl,n} - c_{lad,n-1}) \geq 0 \\ 0; & (c_{entl,n} - c_{lad,n-1}) < 0 \end{cases}$$

Gl. 3.6.3 gilt alternativ für die Berechnung von  $AM(1. \text{Lad})$  der 1. Beladung mit  $c_{lad,n=1}$ . Weiterhin ist in Gl. 3.6.5 die Berechnung der *irreversiblen Entladekapazität*  $c_{irr,entl,n}$  in  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  eines Zyklus  $n$  für  $n \geq 2$  dargestellt, welche als Differenz zwischen zwei aufeinander folgenden spez. Entladekapazitäten ( $c_{entl,n} - c_{entl,n-1}$ ) definiert ist. Dadurch wird das Passivierungsverhalten verdeutlicht, wobei in vorliegender Arbeit die Zyklen 2 bis 7 analysiert wurden:

$$c_{irr,entl,n} = c_{entl,n} - c_{entl,n-1} \quad (n \geq 2) \quad (3.6.5)$$



**Abbildung 3.6.2.:** Schematische Darstellung unterschiedlicher elektrochemischer Auswertemethoden (links: Be- und Entladekurven von zwei Zyklen; rechts: weitere Aktivmaterialausnutzungen aufgetragen über die Zyklenzahl  $n$ ).

Die Zyklierungen der in vorliegender Arbeit untersuchten Elektrodenmaterialien beginnen mit der Entladung. Da der Einfluss der 1. Entladekapazität auf das Passivierungsverhalten und auf die Reversibilität berücksichtigt werden soll, wird der in Gl. 2.4.3 (Kap. 2.4.1) dargestellte Ladefaktor nicht zur Auswertung herangezogen, sondern eine abgeleitete Größe, die sog. *Ladeeffizienz LE* in %, eingeführt [135, S. 41]. Diese beschreibt das Verhältnis der spez. Ladekapazität  $c_{lad,n}$  des betrachteten Zyklus  $n$  und der zuvor entnommenen spez. Entladekapazität  $c_{entl,n}$  desselben Zyklus  $n$  mit  $n \geq 1$  (Gl. 3.6.6):

$$LE = \frac{c_{lad,n}}{c_{entl,n}} \cdot 100\% \quad (3.6.6)$$

Bei Materialien mit starker Passivierung nach der Entladung eines betrachteten Zyklus  $n$  und daher geringer eingeladener Kapazität desselbigen Zyklus, ist  $LE < 100\%$ . Für stabile reversible Zellsysteme ist jedoch eine höhere Ladekapazität als Entladekapazität des Zyklus  $n$  nötig, womit für  $LE > 100\%$  gilt.

### Zyklierung mit Konstantstrom: Teilzyklen

Ausgewählte Elektrodenmaterialien wurden neben Vollzyklen auch mit Teilzyklen belastet (Halbzellenaufbau, 6 M KOH). Hierzu wurde nach einer zweistündigen Wässerung eine zweistündige

### 3. Experimentelle Durchführung

Entladung (C/20-Rate) mit einer zweistündigen Beladung (C/20-Rate) abgewechselt. Zwischen diesen Schritten wurde eine Pause von 20 min eingestellt. Für die Teilzyklen galt neben dem Zeitabbruchkriterium zudem ein Spannungsabbruchkriterium:  $U > -0.9$  V vs. Ag/AgCl (Entladung) und  $U < -1.8$  V vs. Ag/AgCl (Ladung). Es wurden so viele Teilzyklen durchgeführt, bis keine Ladungen mehr ein- bzw. ausgeladen werden konnten.

#### Intermittierende galvanostatische Verfahren

**GALVANOSTATIC INTERMITTENT TITRATION TECHNIQUE:** GITT-Messungen wurden durchgeführt, um den Diffusionskoeffizienten  $D$  in  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  zu ermitteln (vgl. Abschnitt 2.4.2, Gl. 2.4.8), welcher sich direkt nach einem Strompuls einstellt. Hierzu wurden Strompulse in Halbzellenmessungen in 6 M KOH mit den Stromstärken C/50, C/20 und C/10 durchgeführt. Zwischen den Strompulsen wurde eine Pause von 1 h eingestellt.

**INTERMITTIERENDE BE- UND ENTLADUNGEN:** Anhand von Ni-Zn-Zellen (Elektrolytlimitierung) wurden Zyklierungen mit intermittierenden Strömen durchgeführt. Dabei wurde die Zelle zunächst bis 0.9 V entladen, indem sich 1 h Entladung mit C/100-Rate und 1 h Pause-Phase (OCV-Phase, keine Strombelastung) abwechseln. Anschließend wurde die Zelle bis 1.9 V mit entsprechenden Strom-Pause-Intervallen geladen. Die Zellen wurden bis zum gewählten Ende der Zyklenstabilität von  $5\% \cdot c_{th}$ . (entspricht  $32 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ) zyklert, aber maximal 12 Zyklen.

#### 3.6.3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

##### Messungen an elektrochemischen Zellen

**MESSPROZEDUREN:** Zur Charakterisierung des Passivierungsverhaltens wurden Impedanzmessungen (EIS) nach unterschiedlichen Zeitdauern sowie Ladezuständen durchgeführt:

- 5 min sowie 2 h nach Zellaufbau (vor und nach der Wässerung, siehe Tab. 3.6.1)
- nach der 1. Entladung und 20 min Pause
- nach der 1. Ladung und 20 min Pause sowie
- am Ende der Zyklierung im geladenen Zustand

Dem System wurde eine Wechselspannung mit einer Amplitude von 10 mV vorgegeben. Die Frequenzen variierten zwischen 20 mHz und 1 MHz. Es wurde der Potentiostat VMP3 genutzt. Wie in Kap. 2.4.3 beschrieben, können durch Auftragung des Nyquist-Plots ( $-\text{Im}(Z)$  über  $\text{Re}(Z)$ ) Aussagen über den Charge-Transfer-Widerstand  $R_{CT}$  in  $\Omega$  sowie über den Innenwiderstand  $R_i$  in  $\Omega$  getroffen werden.  $R_i$  wurde dabei am Schnittpunkt des Nyquist-Plots mit der reellen Achse abgelesen ( $\text{Re}(Z)$  bei  $-\text{Im}(Z) = 0$ ). Aufgrund der geringeren Leitfähigkeit des wässrigen Elektrolyten im Vergleich zu Zn als auch dem Entladeprodukt ZnO (vgl. Abschnitt 2.1.4, Tab. 2.1.1) ist der Hauptanteil von  $R_i$  dem Elektrolyten geschuldet. Durch qualitativen Vergleich von  $R_i$  aus unterschiedlichen Messungen kann eine Aussage über das Passivierungsverhalten der Anode getroffen werden. Da es während der Entladung aufgrund von ZnO-Bildung zu einer Volumenausdehnung bzw. Porenverblockung kommt (vgl. Abschnitt 2.1.4, Tab. 2.1.1) oder sich lösliche Zinkate bilden, nimmt die Oberfläche  $A$  ab bzw. die Dicke der Elektrode  $l_0$  ändert sich, was

neben der eigentlichen Passivierung auch Einfluss auf die Innenwiderstandszunahme hat (s. auch Gl. 3.6.7).

**BERECHNUNGEN ZUR AUSWERTUNG:** In dieser Arbeit wurden zum Vergleich der Innenwiderstandswerte verschiedener Materialien meist normierte Innenwiderstandswerte angegeben. Das heißt, ein aus einem Nyquist-Plot ermittelter Innenwiderstandswert  $R_i$  eines bestimmten Ladezustandes wurde auf den Innenwiderstand  $R_0$  des Referenzmaterials 250-Grieße (mLeg) vor der zweistündigen OCV-Messung bezogen. Zudem wurden Differenzen der auf  $R_0$  normierten Widerstände  $R_i$  zwischen unterschiedlichen Ladezustandsänderungen, wie z. B. nach der 1. Entladung (1. Entl) und nach der OCV-Phase (nOCV), berechnet. Diese normierten Widerstandswerte  $\Delta R(1.\text{Entl} - \text{nOCV})$  wurden auf die Aktivmaterialausnutzung nach der 1. Entladung  $AM(1.\text{Entl})$  bezogen:  $\Delta R(1.\text{Entl} - \text{nOCV}) \cdot (AM(1.\text{Entl}))^{-1} \cdot 100\%$ . Dies gilt analog für die Differenz der normierten Innenwiderstände nach der Zyklisierung und der OCV-Phase  $\Delta R(\text{Zykl.} - \text{nOCV})$ , welche auf die Gesamtzinkausnutzung  $AM, Zn_{\text{ges}}$  bezogen wird:  $\Delta R(\text{Zykl.} - \text{nOCV}) \cdot (AM, Zn_{\text{ges}})^{-1} \cdot 100\%$ . Die Zinkausnutzung übt aufgrund von Passivierungseffekten, neben den Beschichtungswerkstoffen, einen starken Einfluss auf den Widerstandsanstieg aus. Durch den Bezug auf  $AM(1.\text{Entl})$  oder  $AM, Zn_{\text{ges}}$  kann somit eine vergleichbare Aussage über die Widerstandsanstiege unterschiedlicher Materialien, unter Einbezug der Zinkausnutzung, getroffen werden.

### Durchtrittsleitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Durchtrittsleitfähigkeit wurden die zinkbasierten Pulver in kompakte Presslinge überführt. Diese wurden mittels einer hydraulischen Presse (T.H.L. Machine Tools Co., Ltd., China) und einer Pressmatrize mit einem Durchmesser von 13 mm bei einem Pressdruck von 377 MPa hergestellt. Die Durchtrittsleitfähigkeit der Presslinge wurde mittels einer am LSWV angefertigten Messeinheit durch Impedanzspektroskopie ermittelt. Der Messaufbau wurde bereits in [136] ausführlich beschrieben. Dabei wurden die Presslinge einer bestimmten Dicke  $l$  und der Fläche  $A$  zwischen zwei goldbeschichtete Kupferelektroden des Vierleitermessaufbaus geklemmt und mit einem Druck von 0.11 MPa belastet, um ausreichenden Kontakt zwischen Pressling und Elektrode zu gewährleisten. Eine Wechselspannung zwischen 20 Hz - 2 MHz mit einer Amplitude von 20 mV wurde aufgegeben (Potentiostat Agilent, E4980A Precision LCR Meter, US). Der Ohm'sche Widerstandswert  $R_i$  wurde am Schnittpunkt des erhaltenen Nyquistplots mit der reellen Achse bestimmt. Unter Berücksichtigung des Innenwiderstandes  $R_i$ , der Elektrodenoberfläche  $A$  sowie der Elektrodendicke  $l_0$  wurde die elektrische Durchtrittsleitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  nach Gleichung 3.6.7 berechnet:

$$\sigma = \frac{l_0}{R_i \cdot A} \quad (3.6.7)$$

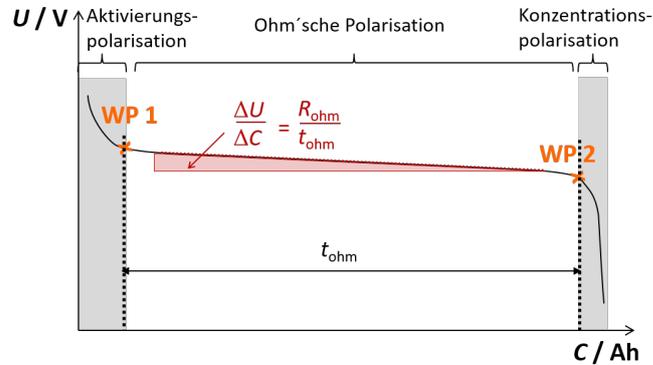
#### 3.6.4. Abschätzung der Ohm'schen Polarisation

Durch eine schematische Darstellung einer  $U$ - $C$ -Entladekurve in Abb. 3.6.3 werden die in Abschnitt 2.4.1 beschriebenen Polarisationsverluste bei konstantem Strom veranschaulicht [137].

In vorliegender Arbeit wurde eine Methode eingeführt, mit der ein sog. *Widerstandswert*  $R_{\text{ohm}}$  in  $\Omega$  bestimmt werden konnte, welcher die Ohm'sche Polarisation beschreibt.  $R_{\text{ohm}}$  wurde dabei für die Entladungen der Zyklen 1 bis maximal 8 ermittelt. Anhand der Graphik in Abb. 3.6.3 wird die Bestimmung des Wertes  $R_{\text{ohm}}$  verdeutlicht, welcher mit Hilfe der Steigung  $\Delta U \cdot \Delta C^{-1}$  und der

### 3. Experimentelle Durchführung

Zeitdauer  $t_{\text{ohm}}$  zwischen den Wendepunkten WP 1 und WP 2 berechnet wurde. Die Wendepunkte begrenzten in etwa den Übergang zwischen Aktivierungspolarisation und Ohm'scher Polarisation bzw. zwischen Ohm'scher Polarisation und Konzentrationsüberspannung. Die Steigung  $\Delta U \cdot \Delta C^{-1}$  zwischen WP 1 und WP 2 wurde mit Hilfe der Software EC-Lab 10.40 bestimmt.



**Abbildung 3.6.3.:** Schema zur Bestimmung der Ohm'schen Polarisation  $R_{\text{ohm}}$ : Auftragung der Zellspannung  $U$  über der Kapazität  $C$  (Entladung mit konstantem Strom  $I$ ) und Kennzeichnung von  $R_{\text{ohm}}$  unter Berücksichtigung der Zeit  $t_{\text{ohm}}$  zwischen Wendepunkt (WP) 1 und 2.

#### 3.6.5. Zyklovoltammetrie: Messprozeduren und abgeleitete Auswertungen

Mittels zykvoltammetrischer Messungen (Methodik siehe Abschnitt 2.4.4) wurde das Redoxverhalten unterschiedlicher Zinkpulver bestimmt (Potentiostat VMP3). CV-Messungen wurden in einer Halbzelle (siehe Abschnitt 3.6.1) durchgeführt. Als Startpunkt der Messung wurde das Ruhepotential  $E_{\text{OCV}}$  gewählt. Die Umkehrpotentiale  $E^2$  bzw.  $E^1$  wurden zu -2.2 oder -2.4 bzw. -0.3 oder -0.4 V vs. Ag/AgCl festgelegt.

Während der Reduktion muss beachtet werden, dass als Nebenreaktion Wasserzersetzung (praktische Werte ab ca. -2.2 V vs. Ag/AgCl) auftreten kann. Zum Vergleich verschiedener Zinkmorphologien untereinander wurde eine Scanrate von  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und 1 M KOH als Elektrolyt verwendet. Zuvor wurde eine 2-stündige OCV-Messung zur Wässerung der Elektrode eingestellt. Erst der 2. Zyklus der CV-Messung wurde zur Auswertung herangezogen, da der 1. Zyklus durch oberflächliche Oxidationen während der Wässerung verfälscht sein könnte.

#### Ladungsträgerbestimmung

Die Bestimmung der Ladungsträgerzahlen  $z$  von griefförmigen Zinkpartikeln wird durch das Schema in Bild 3.6.4 beschrieben. Hierbei liegen die  $j$ - $U$ -Verläufe von CV-Messungen zugrunde, welche bei unterschiedlichen Scanraten  $\nu$  von 1, 10, 20, 50 und  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in 6 M KOH durchgeführt wurden (nach [138]). Die Stromdichte  $j$  in  $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  bezieht sich auf die Oberfläche des Aktivmaterials Zink. Zunächst wurden aus den CV-Messungen anodische und kathodische Peakpotentiale,  $E_{\text{pa}}$  (Oxidation von Zn zu  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , vgl. Abschnitt 2.4.4, Abb. 2.4.5) und  $E_{\text{pc}}$  (Reduktion von  $\text{Zn}^{2+}$  zu Zn), abgelesen. Diese können mittels Gleichung 3.6.8 bzw. 3.6.9, mit  $C^*$  als einer Konstante, beschrieben werden (nach [109, S. 32]):

$$E_{\text{pa}} = f(\nu) = C^* + \frac{0.5RT}{(1-\alpha) \cdot zF} \cdot \ln \nu \quad (3.6.8)$$

$$E_{pc} = f(v) = C^* - \frac{0.5RT}{\alpha z F} \cdot \ln v \quad (3.6.9)$$

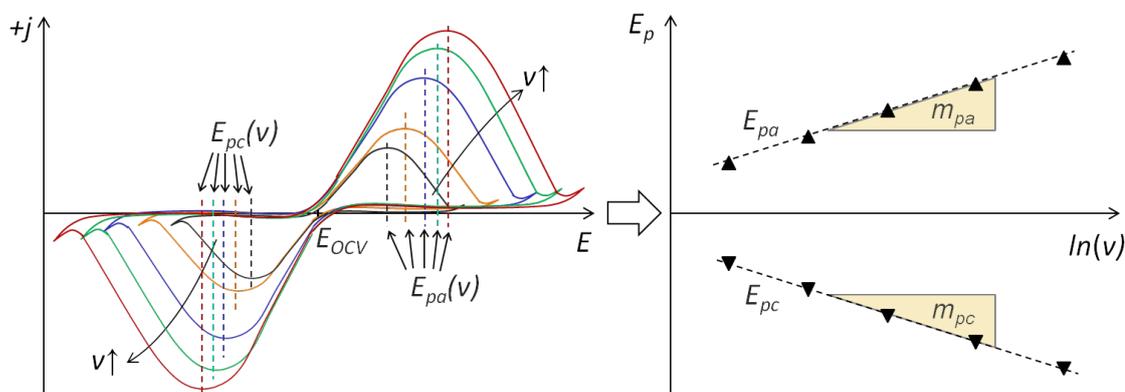
Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der RANDLES-SEVCIK-Beziehung für irreversible Systeme [109, S. 32-33]. Aus den Beträgen der Steigungen  $m_{pa}$  bzw.  $m_{pc}$  aus Gl. 3.6.8 bzw. Gl. 3.6.9 kann zunächst der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  berechnet werden (Gl. 3.6.10):

$$\alpha = \frac{m_{pa}}{m_{pa} + m_{pc}} \quad (3.6.10)$$

Somit kann  $z$  wie folgt bestimmt werden:

$$z = \frac{0.5RT}{F \cdot m_{pa} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{0.5RT}{F \cdot m_{pc} \cdot \alpha} \quad (3.6.11)$$

Die Ladungsträgerzahlen  $z$  haben Einfluss auf die Gleichgewichtsspannung  $U_{GGW}$ , wie anhand der NERNST-Gleichung (Abschnitt 2.1.1, Gl. 2.1.9) ersichtlich ist: Bei niedrigeren  $z$  als theoretisch möglich wäre, sinkt  $U_{GGW}$ . Dadurch reduziert sich die Energiedichte  $E_{el}$  (Abschnitt. 2.1.1, Gl. 2.1.5).



**Abbildung 3.6.4.:** Schema zur Veranschaulichung der Ladungsträgerbestimmung: Anhand zyklolvoltammetrischer Messungen bei unterschiedlichen Scanraten  $v$  werden die Elektrodenpotentiale  $E_{pa}$  bzw.  $E_{pc}$  an den anodischen bzw. kathodischen Strompeak-Maxima bestimmt (links) und über den natürlichen Logarithmus der Scanrate  $v$  aufgetragen, um die Steigungswerte  $m_{pa}$  bzw.  $m_{pc}$  zu ermitteln (rechts).

### Abschätzung der elektrochemischen Aktivierungsenergie

Die elektrochemische Aktivierungsenergie  $E_{A,el.chem.}$  in  $J \cdot mol^{-1}$  zur Oxidation von Zink in 6 M KOH wurde mittels der ARRHENIUS-Gleichung berechnet, welche die Temperaturabhängigkeit der Stromdichten berücksichtigt [139, S. 8]. Basierend auf [139, S. 8-9] wird die anodische Stromdichte für Oxidationsreaktionen  $j_a$  in  $mA \cdot cm^{-2}$  in Gleichung 3.6.12 angegeben, mit  $k$  in  $mol \cdot s^{-1}$  als Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und  $k_0$  als präexponentiellen Faktor:

$$j_a = zF \cdot k = zF \cdot k_0 \cdot \exp\left[\frac{-E_{A,el.chem.}}{RT}\right] \quad (3.6.12)$$

Durch Bestimmung des linearen Abschnitts des anodischen Bereichs der  $j$ - $U$ -Graphen von CV-Messungen bei Scanraten von  $10 \text{ mV} \cdot s^{-1}$  wird der elektrische Leitwert  $\theta_a$  in S bei unterschiedlichen Temperaturen ( $21^\circ C$ ,  $40^\circ C$ , and  $60^\circ C$ ) unter Berücksichtigung der Elektrodenoberfläche  $A$  in  $cm^2$  und des Ohm'schen Gesetzes, wie in [56, S. 9] gezeigt, berechnet (Gl.3.6.13):

### 3. Experimentelle Durchführung

$$\theta_a = \frac{\Delta j_a \cdot A}{\Delta U} \quad (3.6.13)$$

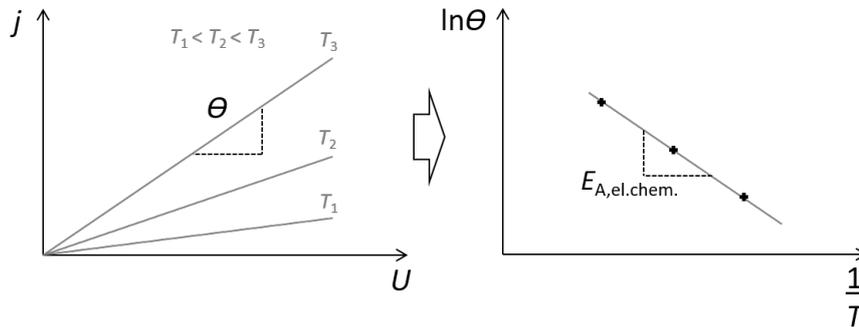
So kann Gleichung 3.6.12 erweitert werden, wie in Gleichung 3.6.14 gezeigt wird, mit  $\theta_0$  in  $S \cdot \text{cm}^{-2}$  als Vorfaktor:

$$\theta_a = \theta_0 \exp\left[\frac{-E_{A,\text{el.chem.}}}{RT}\right] \quad (3.6.14)$$

$E_{A,\text{el.chem.}}$  wird mittels der Steigung des ARRHENIUS-Ansatzes bestimmt (siehe Gleichung 3.6.15):

$$\ln \theta_a = \ln \theta_0 - \frac{E_{A,\text{el.chem.}}}{RT} \quad (3.6.15)$$

Dieses Vorgehen ist in Abb. 3.6.5 schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.6.5.:** Schematische Darstellung zur Bestimmung elektrochemischer Aktivierungsenergien mittels des ARRHENIUS-Ansatzes aus  $j$ - $U$ -Messungen während elektrochemischer Oxidation bei unterschiedlichen Temperaturen und festgelegter Scanrate.

### 3.7. Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Gleichgewichtsphasen unterschiedlich modifizierter Zinkpartikel in verschiedenen Atmosphären wurden mittels der Simulationssoftware *HSC Chemistry* (Version 7.11, Outokumpu; FIN) berechnet, basierend auf der Minimierung der Gibbs'schen freien Enthalpie. Dabei wurden die Stoffmengen der Ausgangsstoffe  $n$  in kmol und die Temperatur  $T$  in  $^{\circ}\text{C}$  vorgegeben sowie mögliche Verbindungen gewählt, welche als Produkte entstehen könnten. Neben der Oxidationsstabilität unterschiedlich modifizierter Zinkpartikel in alkalischen Lösungen wurden auch die thermodynamisch stabilen Phasen während der Synthese der silikatbasierten Funktionsschichten betrachtet, wobei der Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2}$ , abhängig von der Temperatur  $T$ , sowie die Stoffmenge  $n$  der Ausgangsstoffe variiert wurden.

# 4 Ergebnisse

## 4.1. Partikuläre Zinkmorphologien

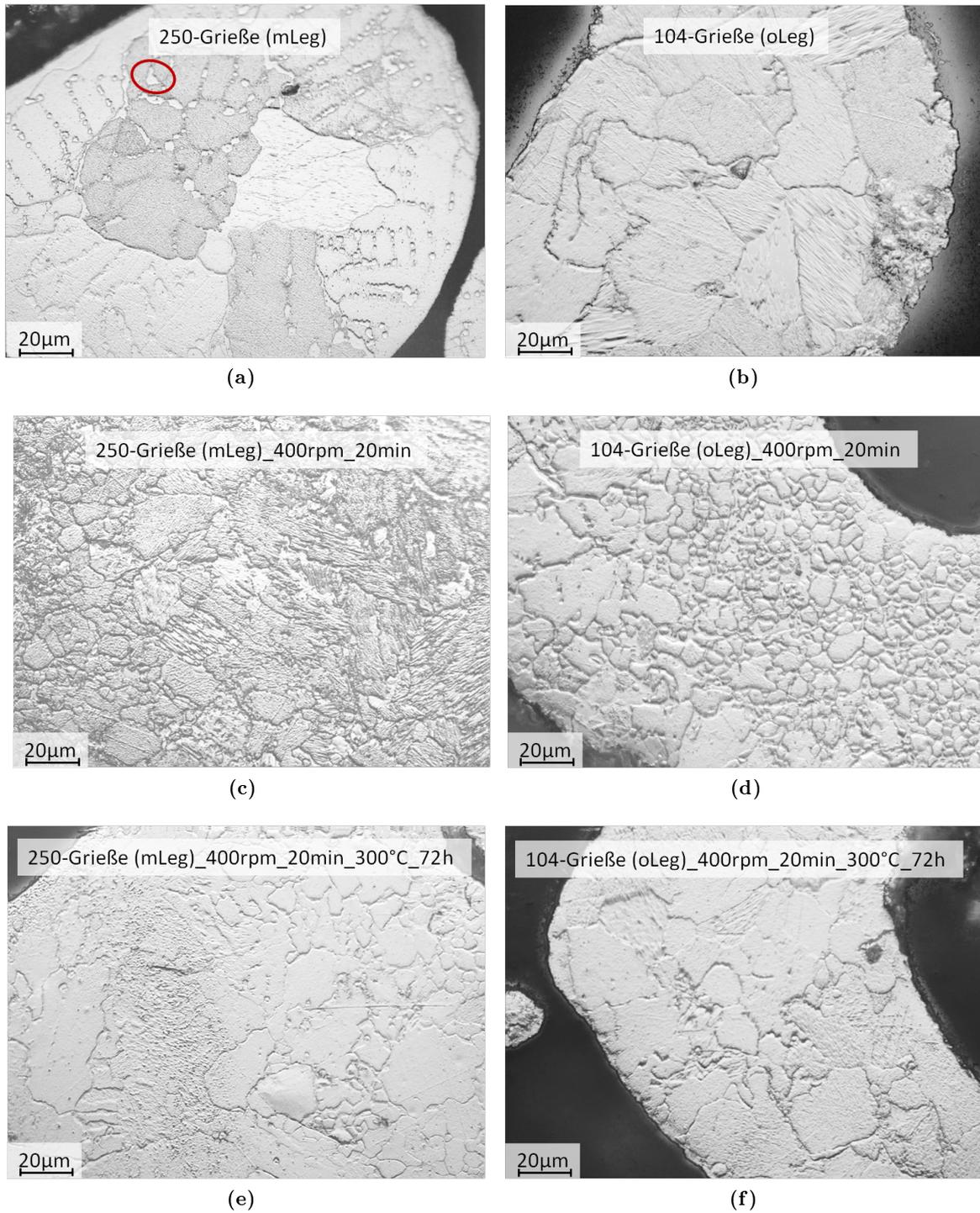
### 4.1.1. Strukturanalyse

In Abb. 4.1.1a-f sind LM-Aufnahmen der Querschnitte angeätzter Zinkpartikel im Ausgangszustand (a, b) sowie nach ihrer Vermahlung (c, d) und Wärmebehandlung (e, f) dargestellt. Durch optische Analyse konnten Kornumrisse bestimmt und die relativen Häufigkeiten der Korndurchmesser berechnet werden (vgl. Abschnitt 3.5.3). Diese sind in Bild 4.1.2 aufgetragen. Die globularen Körner (*Freckles*; Durchmesser  $\sim 2$ -  $10 \mu\text{m}$ , siehe Markierung in Abb. 4.1.1a), welche in den vergleichsweise großen Primärkristalliten (Durchmesser  $\sim 35$ -  $75 \mu\text{m}$ ) von 250-Grieße (mLeg) dendritisch erstarrt sind, wurden zur Bestimmung der Korngröße nicht mit berücksichtigt. Es wird deutlich, dass die Korndurchmesser bei der Vermahlung aufgrund des Energieeintrages abnahmen (vgl. auch Abschnitt 2.3.1) und für alle untersuchten Zinkmorphologien zwischen  $4$ -  $12 \mu\text{m}$  lagen. Nach der Wärmebehandlung ( $300^\circ\text{C}$ ,  $72 \text{h}$ ) erfolgte zum Teil Rekristallisation (s. auch Abschnitt 4.3.2), welche jedoch bei legierungshaltigen Zinkpartikeln geringer ausfiel als bei 104-Grieße (oLeg), da die Kornneubildung durch die Legierungselemente erschwert wurde.

EDX-Messungen auf einem Querschnitt eines angeätzten Zinkkorns (250-Grieße (mLeg); BSE-Aufnahmen sowie EDX-Messungen siehe Abb. 4.1.3a-c) zeigen, dass sich die Legierungselemente Pb, Bi und In vorwiegend an den Korngrenzen oder in den *Freckles* ausschieden und Bi-In-Phasen oder Bi-Pb-Phasen bildeten (siehe auch Abschnitt 2.3.1).

In Abb. 4.1.4a sind Pulverdiffraktogramme unterschiedlicher Zinkmorphologien aufgeführt. Anhand der relativen Peakintensitäten der Basalebene (002) und der Ebene (100) ergaben sich bereits erste Hinweise darauf, dass die legierungshaltigen Flakes (12-Flakes (mLeg), 47-Flakes (mLeg)) eine Texturierung aufwiesen, im Gegensatz zu 250-Grieße (mLeg), deren Peakintensitätsverhältnisse denen der Referenzkarte (PDF-Karte 00-004-0831, Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD), s. Anhang D3, Bild D.0.4) ähnelte. Bei Messung einer Pulverschüttung bestehend aus Zinkplättchen (Aspektverhältnis  $\geq 10:1$ ) erfolgte während der Aufstreichung der Probe in den PVC-Probenräger eine extrinsische Texturierung der Partikel, wodurch die Messung einer intrinsischen Texturierung erst ermöglicht wurde. Wäre die Pulverschüttung statistisch verteilt, wären auch intrinsische Vorzugsrichtungen in einem Flake globular gesehen statistisch ausgerichtet und es wäre mittels XRD keine Texturierung mehr messbar.

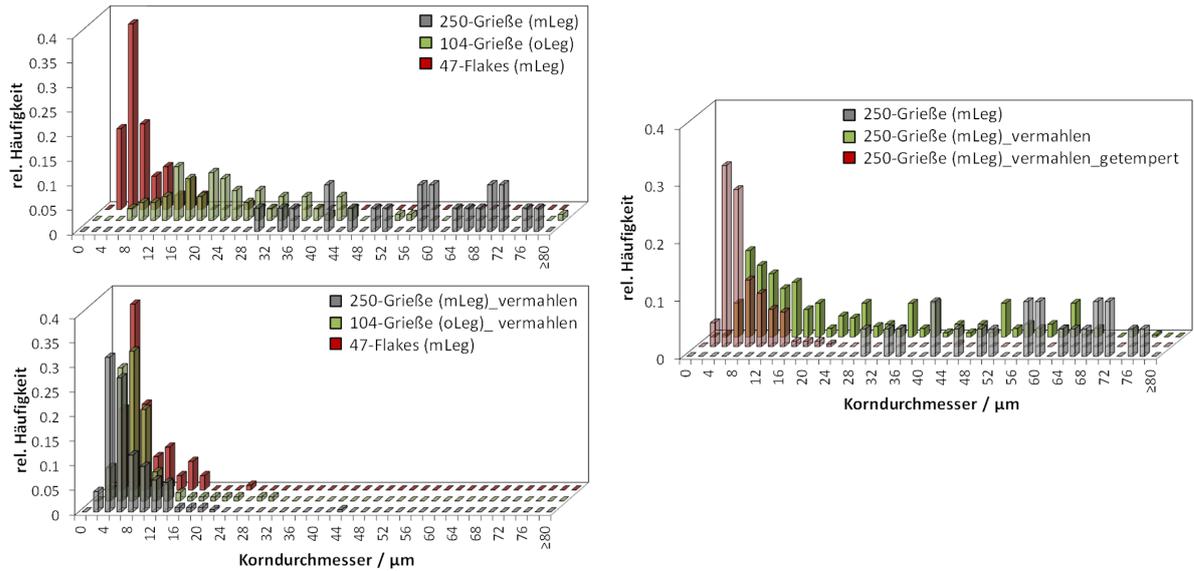
#### 4. Ergebnisse



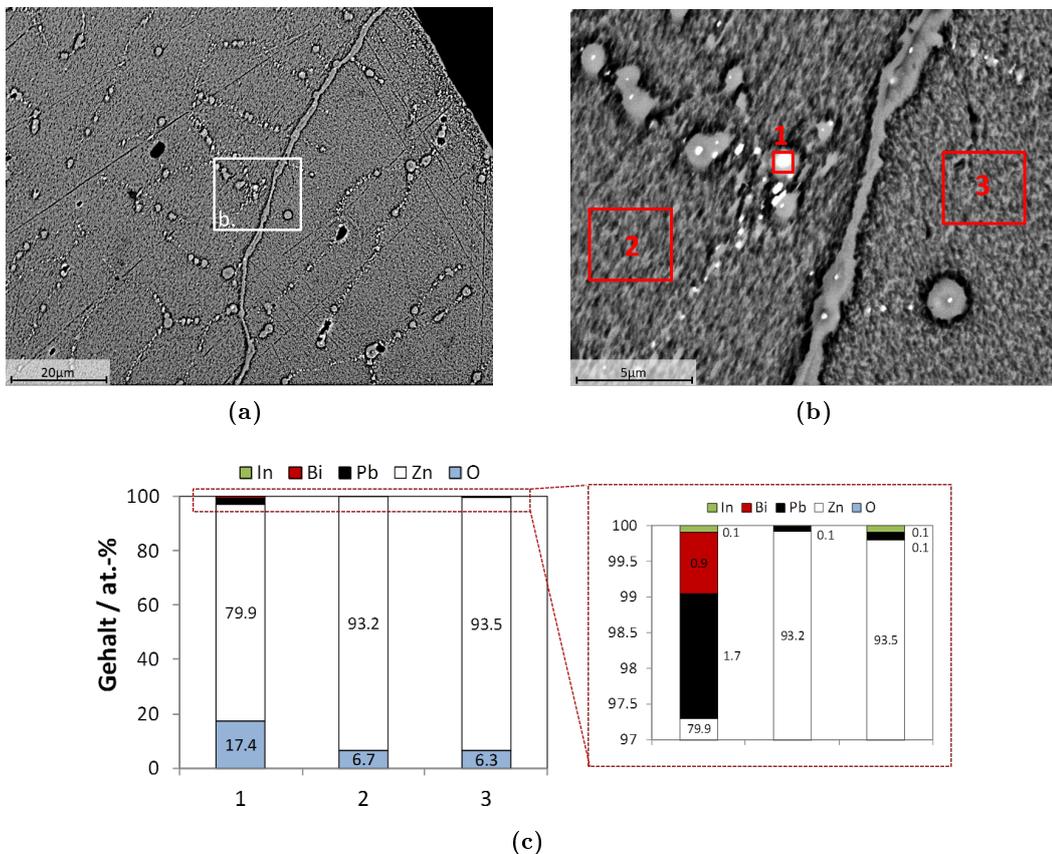
**Abbildung 4.1.1.:** Lichtmikroskopaufnahmen angeätzter Querschnitte unterschiedlicher Zinkmorphologien:

**a:** 250-Grieße (mLeg) mit Markierung von sog. *Freckles*; **b:** 104-Grieße (oLeg); **c:** 250-Grieße (mLeg), vermahlen; **d:** 104-Grieße (oLeg), vermahlen; **e:** 250-Grieße (mLeg), vermahlen und getempert; **f:** 104-Grieße (oLeg), vermahlen und getempert; Vermahlung erfolgte bei 400 rpm / 20 min, Temperung bei 300°C / 72 h unter Argon.

#### 4.1. Partikuläre Zinkmorphologien



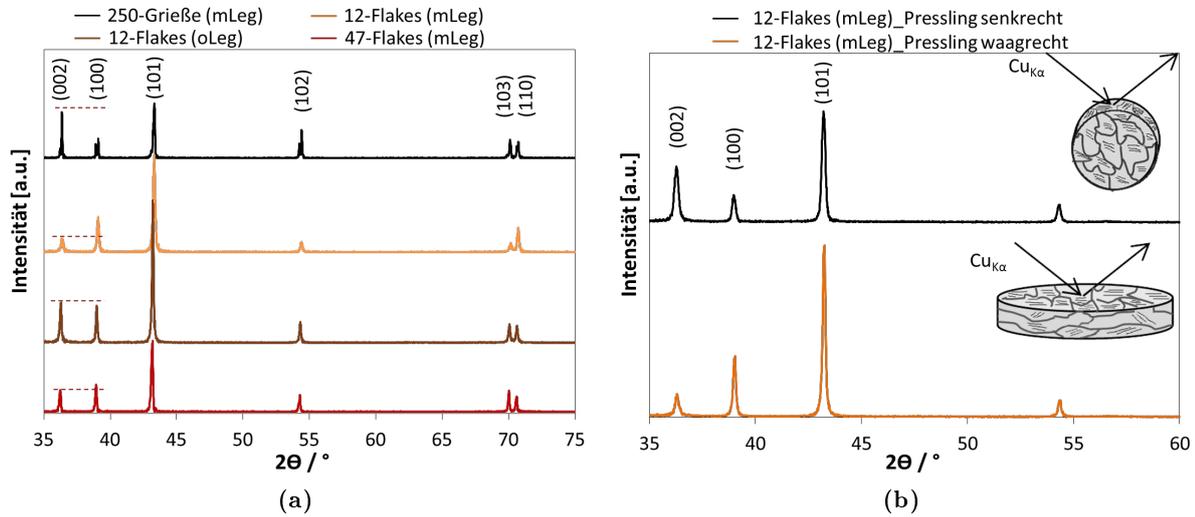
**Abbildung 4.1.2.:** Korngrößenverteilung unterschiedlicher Zinkmorphologien im Ausgangszustand, nach Vermahlung (400 rpm, 20 min) sowie nach anschließender Temperung (72 h, 300°C, Ar): 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (BI), 104-Grieße (oLeg), 47-Flakes (mLeg), ermittelt durch optische Auswertungen von Querschliffen der Zinkpartikel (Abschnitt 3.5.3).



**Abbildung 4.1.3.:** **a:** REM-Aufnahme (BSE-Bild) des Querschnittes von 250-Grießen (mLeg), **b:** höhere Vergrößerung von a, mit Markierung der Bereiche der in c gezeigten EDX-Messungen, **c:** EDX-Analyse (25 kV).

#### 4. Ergebnisse

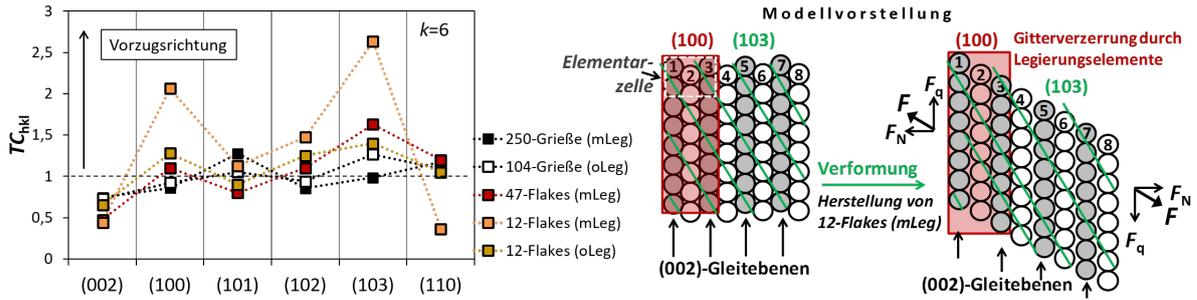
Zur Bestätigung letzterer Aussage wurden die Zinkflakes durch Herstellung von Presslingen (377 MPa) bewusst ausgerichtet. Waagrecht eingebettete Presslinge zeigen eine deutliche Texturierung, senkrecht eingebettete Presslinge jedoch nicht (Bild 4.1.4b). Somit erfolgte durch Vermahlung der Zinkpartikel eine Abscherung, deren resultierende Vorzugsrichtung auf der Flankeoberfläche und nicht an deren Querschnitt auftritt.



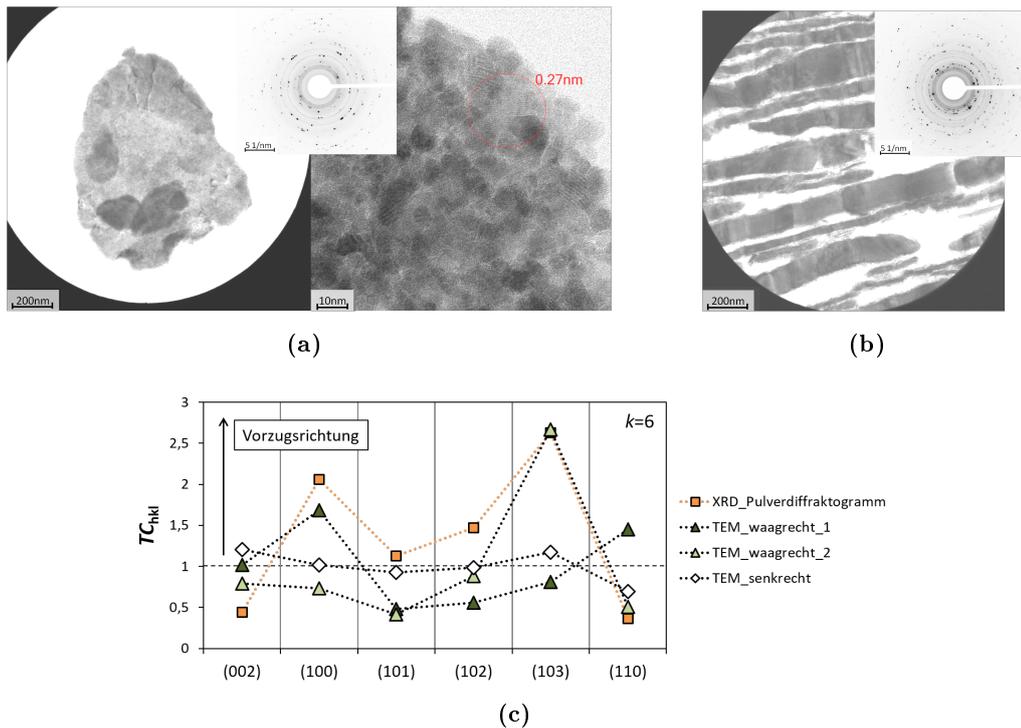
**Abbildung 4.1.4.:** XRD-Messungen (Schritt  $0.01^\circ$ , Geschwindigkeit  $0.8\text{ s}$ ) folgender Zinkmorphologien, 12-Flakes (mLeg), 12-Flakes (oLeg) und 47-Grieße (mLeg); **b:** Diffraktogramm hochkant und quer eingebetteter Presslinge aus 12-Flakes (mLeg) zur Unterscheidung intrinsischer und extrinsischer Texturierung.

Nachfolgend werden die Texturierung sowie Kristallitgrößen und Verspannungen näher untersucht, welche aus Pulverdiffraktogrammen berechnet wurden. Durch Auftragung der  $TC$ -Werte unterschiedlicher Netzebenen (Berechnung s. Abschnitt 3.5.2) wird vor allem Texturierung der 12-Flakes (mLeg) deutlich (Abb. 4.1.5).  $TC$ -Werte größer 1 werden vor allem bei den Netzebenen (100), (102) und (103) beobachtet, welche somit bevorzugt vorliegen. Eine abgeleitete Modellvorstellung, welche die Entstehung der Vorzugsrichtung in den Flakes durch mechanische Krafteinwirkung beschreibt, ist in Bild 4.1.5 schematisch dargestellt. Durch Abgleiten der Ebenen entlang der Basalebene (002) entstanden vorzugsweise längere (100)-, (103)-Ebenen, deren Netzebenen durch Röntgenbeugung vermehrt gemessen wurden. Die Vorzugsrichtung der (100)-Ebene kann dadurch erklärt werden, dass Legierungselemente das Gitter verspannten. Die Legierungselemente blieben im Gitter gelöst und schieden sich nicht wie bei 250-Grieße (mLeg) an den Korngrenzen aus (Abb. 4.1.3a, b), siehe auch Analyse der Mikrospannungen (Abb. 4.1.7).

Diese Aussage bestätigen grundsätzlich auch die  $TC$ -Werte, welche mittels Beugungsdaten aus TEM-Messungen bestimmt wurden (Abb. 4.1.6a-c). Hierbei wurden die Messungen jedoch jeweils an einer Flanke und nicht an einer gesamten Pulverschüttung durchgeführt: Es zeigt sich an einer Partikeloberfläche deutlich eine Vorzugsrichtung der (100)-Netzebenen (siehe Bild 4.1.6c, waagrecht\_1, Hellfeldaufnahme in a) und auf einer anderen Zinkflanke bevorzugt (103)-Ebenen (waagrecht\_2). Die Intensitätswerte senkrecht eingebetteter Flakes (Hellfeldaufnahme Bild 4.1.6b) gleichen denen der Referenzkarte, d. h. es ist nahezu keine Vorzugsrichtung gegeben ( $TC \sim 1$ ), wie auch durch die XRD-Messung aus Abb. 4.1.4b bestätigt wurde.



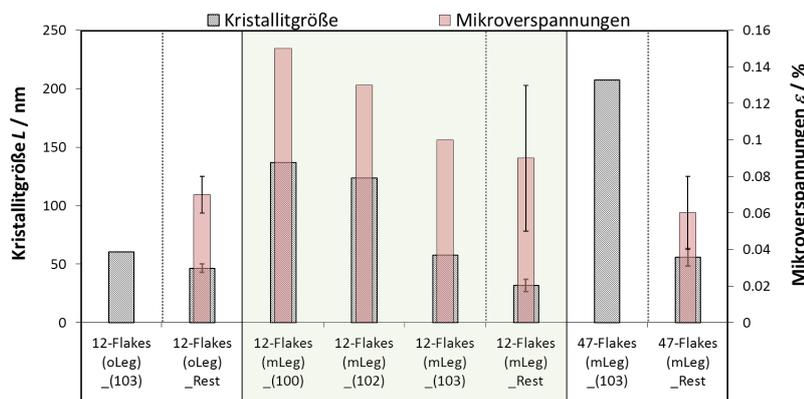
**Abbildung 4.1.5.:**  $TC$ -Koeffizienten zur Bestimmung der Texturierung von 250-Grieße (mLeg), 104-Grieße (oLeg), 47-Flakes (mLeg), 12-Flakes (mLeg), 12-Flakes (oLeg), ermittelt aus Pulverdiffraktogrammen, nach Abschnitt 3.5.2 (hexagonales Zink: PDF-Karte 00-004-0831, Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD), s. Anhang D3, Bild D.0.4) sowie schematische Darstellung einer abgeleiteten Modellvorstellung zur Entstehung der Texturierung durch mechanische Krafteinwirkung, mit Kennzeichnung der Gleitebenen (002) und bevorzugten Ebenen ((103)-Netzebenen: erhöhte Anzahl der beteiligten Atome; (100)-Netzebenen: größere projizierte Fläche, Verspannung durch Legierungselemente).



**Abbildung 4.1.6.:** TEM-Beugung von 12-Flakes (mLeg); **a:** TEM-Aufnahmen der polykristallinen Pulveroberfläche (Mitte: Beugungsbild; links: zugehörige Hellfeldaufnahme (Ergebnis Elektronenbeugung s. „waagrecht\_1“ in c); rechts: höhere Vergrößerung mit Darstellung einer Netzebenenschar mit  $d_{hkl} = 0.27$  nm); **b:** TEM-Aufnahme senkrecht eingebetteter Flakes (Beugungsbild und zugehörige Hellfeldaufnahme; Ergebnis Elektronenbeugung s. „senkrecht“ in c); **c:**  $TC$ -Koeffizienten zur Bestimmung der Texturierung aus Elektronenbeugungsdiffraktogrammen der Pulveroberflächen (waagrecht\_1 aus a und waagrecht\_2 eines anderen Flakes) und senkrecht eingebetteter Flakes (aus b) mit Vergleich der in Abb. 4.1.5 gezeigten  $TC$ -Koeffizienten ermittelt aus XRD-Diffraktogrammen (PDF-Karte Zn: 00-004-0831, Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD), s. Anhang D3, Bild D.0.4).

#### 4. Ergebnisse

Die mittels WILLIAMSON-HALL-Methode (Beschreibung siehe Abschnitt 3.5.2) ermittelten Kristallitgrößen und Mikroverspannungen unterschiedlicher Zinkflakes sind in Bild 4.1.5 aufgetragen. Die Kristalle mit Vorzugsrichtung (siehe Abb. 4.1.5) sind länger als die restlichen Kristalle. Dies ist vor allem bei den Flakes mit Legierungselementen der Fall, welche eine gleichmäßige Kornverfeinerung während der Vermahlung erschwerten. Zudem wurde festgestellt, dass durch die längere Mahldauer von 12  $\mu\text{m}$  Flakes mehr feine Körner als bei 47  $\mu\text{m}$  Flakes gebildet wurden, da der erhöhte Energieeintrag durch Korngrenzbildung abgebaut werden konnte. Somit zeigen 47-Flakes (mLeg) größere Kristallite als die 12-Flakes (oLeg) bzw. 12-Flakes (mLeg). Zudem besaßen legierungshaltige 12  $\mu\text{m}$  Flakes höhere Mikrospannungen als legierungsfreie 12  $\mu\text{m}$  Zinkpulver, da Auslöschung von Versetzungen bei Anwesenheit von Legierungselementen im Gitter erschwert wurde. Durch Legierungselemente wurden Korngrenz- sowie Versetzungsgleiten behindert, folglich war Kornverfeinerung der bevorzugten Kristalle und Spannungsabbau erschwert. Dies ist vor allem bei 12-Flakes (mLeg) erkennbar, bei denen auch die bevorzugten längeren Kristalle hohe Mikrospannungen aufwiesen. Die Auswirkung auf die initiale Aktivmaterialausnutzung wird in Abschnitt 5.1.1 diskutiert. Im Anhang D3 befinden sich die zugehörigen Profilanpassungen, R-Werte sowie WILLIAMSON-HALL-Auftragungen.



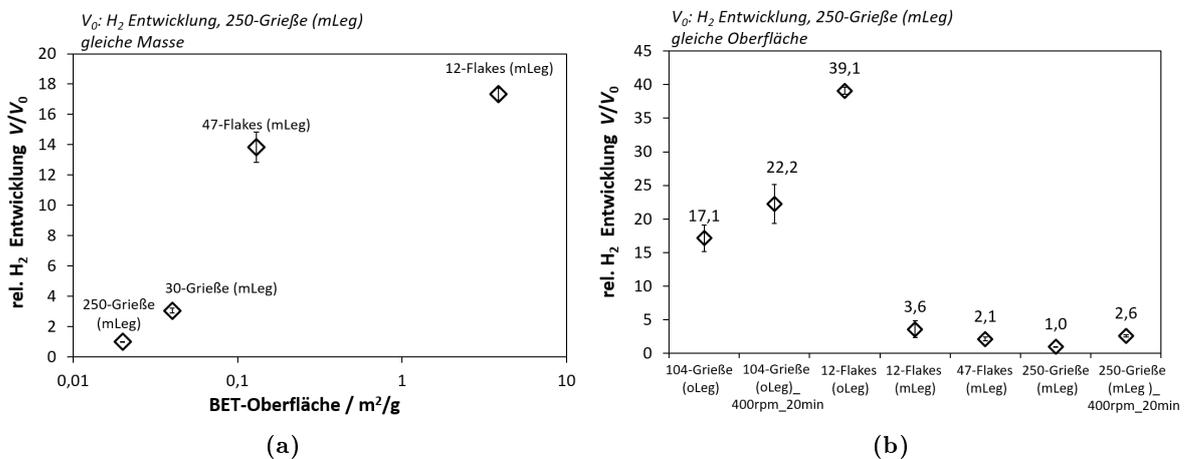
**Abbildung 4.1.7.:** Kristallitgrößen und Mikroverspannungen, berechnet mittels der WILLIAMSON-HALL-Methode, von 12-Flakes (oLeg), 12-Flakes (mLeg), 47-Flakes (mLeg), ermittelt aus Pulver-Röntgendiffraktogrammen, nach Kap. 3.5.2 (hexagonales Zink: PDF-Karte 00-004-0831, Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD), s. Anhang D3, Bild D.0.4).

#### 4.1.2. Nasskorrosion

In Abb. 4.1.8a sind die relativen  $\text{H}_2$ -Entwicklungen unterschiedlicher, legierungshaltiger Zinkmorphologien gleicher Masse in Abhängigkeit der spez. Oberfläche (BET) aufgetragen. Mit zunehmender Zinkoberfläche nahm die Gasung zu, da mehr Angriffsfläche sowie Defektstrukturen, welche die  $\text{H}_2$ -Entwicklung katalysieren, zur Verfügung standen. So zeigen 12-Flakes (mLeg) eine etwa 18-fache stärkere  $\text{H}_2$ -Entwicklung als massengleiche 250-Grieße (mLeg).

Die relative  $\text{H}_2$ -Entwicklung von Zinkmorphologien gleicher Oberflächen ist in Abb. 4.1.8b aufgeführt. Hierbei steht im Vordergrund, den Einfluss der Legierungselemente sowie die Einbringung von Defekten durch mechanische Behandlung verschiedener Zinkmorphologien bei gleicher Angriffsfläche für die KOH zu untersuchen. 12-Flakes (oLeg) zeigen eine stärkere Gasung als 104-Grieße (oLeg) gleicher Oberfläche, was durch die erhöhte Versetzungsdichte und höherer Anzahl an Spannungsrissen, welche zur Spannungsrisskorrosion führten, erklärt werden kann (Abschnitt 2.3.1, 4.1.1). Legierungsfreie Zinkgrieße wiesen eine deutlich höhere Gasung auf als legierungshal-

tige Partikel. Eine Vermahlung der Grieße zeigt eine Zunahme der Gasung um etwa ein Drittel bei 104-Grieße (oLeg), bzw. um mehr als das Doppelte bei legierungshaltigen Grießen. Nach 1 h Mahldauer von 250-Grieße (mLeg) entstanden noch keine 12-Flakes (mLeg), wobei letztere nur eine geringfügig höhere Gasung als 250-Grieße (mLeg) mit gleicher Oberfläche aufwiesen. Die bei der Vermahlung zu Flakes aufgestauten Versetzungen resultierten in Sprödbrüche, deren Einfluss auf die Gasung nicht mehr berücksichtigt wurde, da sie in die Oberflächenwerte eingingen. Aufgrund der Versetzungen im Material ist die Gasung dennoch höher. Ein Einfluss von Fe-Verunreinigungen wurde ausgeschlossen, da ein ähnlicher Fe-Gehalt von etwa 5 ppm durch ICP-Messungen (Abschnitt 3.1, Tab. 3.1.1) ermittelt wurde. Lediglich bei 104-Grieße (oLeg) wurde ein erhöhter Fe-Anteil von 36 ppm gefunden. Dies könnte also neben dem Fehlen von Legierungselementen auch ein Grund sein, weshalb diese Zinkmorphologie stärker gaste.



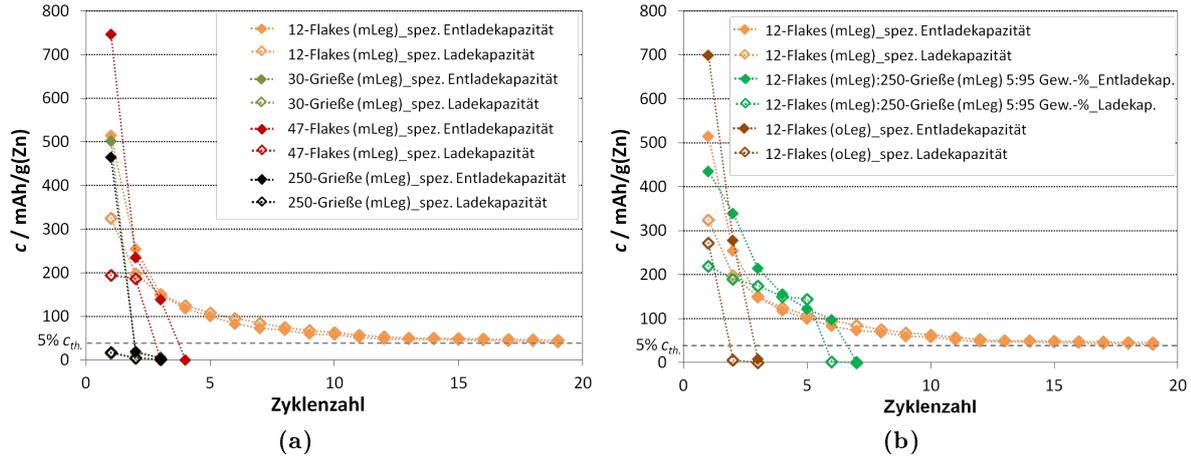
**Abbildung 4.1.8.:** Wasserstoffentwicklung unterschiedlicher Zinkmorphologien zur Charakterisierung der Nasskorrosion; **a:** Darstellung der Abhängigkeit der Nasskorrosion von der spez. Oberfläche (BET) unterschiedlicher legierungshaltiger Zinkmorphologien gleicher Masse (250-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg), 47-Flakes (mLeg), 12-Flakes (mLeg)); **b:** Vergleich verschiedener Zinkmorphologien und -legierungen gleicher Oberfläche (104-Grieße (oLeg), 12-Flakes (oLeg), 12-Flakes (mLeg), 47-Flakes (mLeg), 250-Grieße (mLeg)) sowie Darstellung des Einflusses der Vermahlung (400 rpm, 20 min) von 104-Grieße (oLeg) und 250-Grieße (mLeg).

### 4.1.3. Elektrochemische Performance und post-mortem Analysen

Hinsichtlich Reproduzierbarkeit wurden von jedem in dieser Arbeit gezeigten Elektrodenmaterial mindestens 3 Messungen durchgeführt. Um eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten, wurden nur die Messungen aufgeführt, die die mittleren Werte aufwiesen.

In Abb. 4.1.9a sind die Zyklenstabilitäten verschiedener Zinkmorphologien mit den Legierungselementen Bi, In und Pb dargestellt. 250-Grieße (mLeg) erreichten eine Entladekapazität von  $470 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  bei C/20-Rate. Eine Wiederbeladung ist nahezu nicht möglich. 30-Grieße (mLeg) zeigen aufgrund des geringeren mittleren Korndurchmessers und höheren Oberfläche ( $0,04 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) als 250-Grieße (mLeg) ( $0,02 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) eine erhöhte initiale Zinkausnutzung. Da ebenfalls Passivierung der Partikel auftrat, erfolgte auch hier keine Wiederbeladung. 12-Flakes (mLeg) zeigen ab dem 5. Zyklus einen annähernd konstanten Kapazitätsverlauf mit einer Zyklenstabilität von 19 Zyklen zwischen 12% und  $5\% \cdot c_{th.}$ . Die initiale Zinkausnutzung ist mit  $515 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  moderat.

#### 4. Ergebnisse



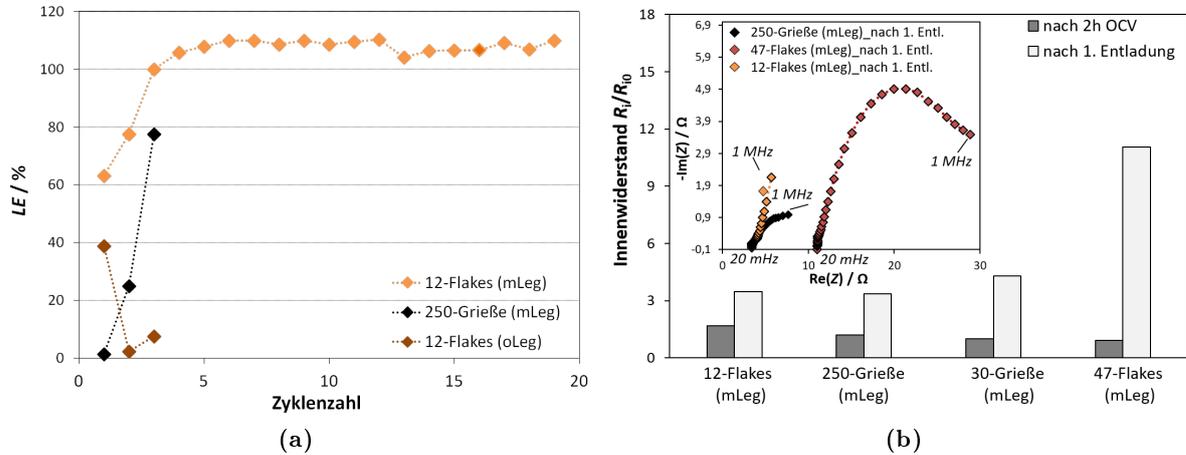
**Abbildung 4.1.9.:** Zyklenstabilitäten unterschiedlicher Zinkmorphologien mit maximal theoretischer spez. Kapazität von  $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ; **a:** 250-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg), 47-Flakes (mLeg), 12-Flakes (mLeg); **b:** 12-Flakes (oLeg), 250-Grieße (mLeg):12-Flakes (mLeg) 95:5 Gew.-% und 12-Flakes (mLeg); 6 M KOH, C/20-Rate, Halbzellenaufbau.

Anhand der Ladeeffizienzen in Abb. 4.1.10a ist zu sehen, dass lediglich für 12-Flakes (mLeg) ab dem 3. Zyklus  $LE > 100\%$  gilt, d. h. es konnte während des Ladeschrittes mehr Ladung in das Material gespeichert werden als bei der vorherigen Entladung des selben Zyklus entnommen wurde. Dies weist auf ein reversibles Verhalten hin (vgl. Kap. 3.6.2). Die zusätzlichen Ladungen, welche während des Ladeschrittes nötig waren, wurden bei Nebenreaktionen, wie Wasserzersetzung, verbraucht. 12  $\mu\text{m}$  Flakes ohne Legierungselemente und 250-Grieße (mLeg) zeigen Ladeeffizienzen von unter 100% für alle Zyklen (Abb. 4.1.10a), was auf starke Irreversibilität des Elektrodenmaterials hinweist. Dies gilt auch für die anderen Zinkmorphologien aus Abb. 4.1.9.

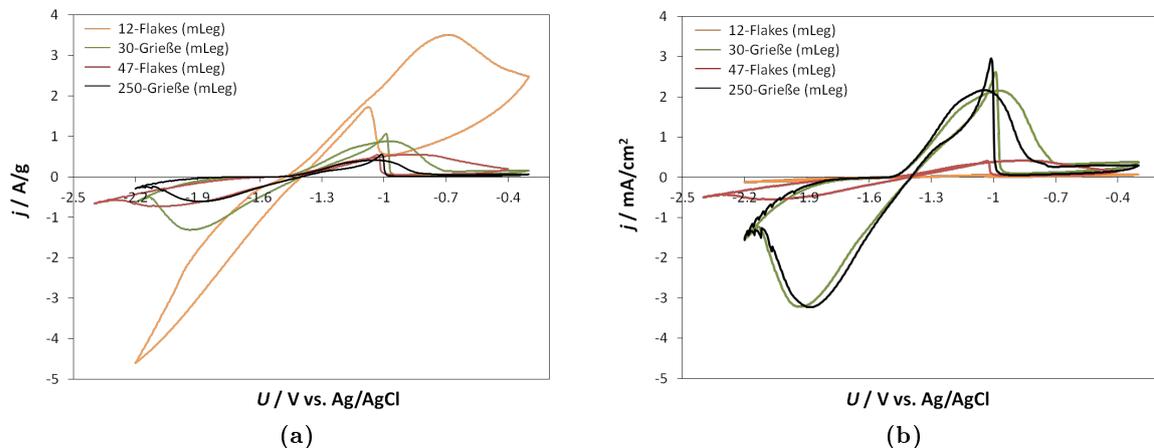
Die normierten Innenwiderstände nach 2 h OCV-Phase vor der Zyklierung waren bei 12-Flakes (mLeg) etwa 30% höher als von 250-Grieße (mLeg) (Abb. 4.1.10b): Aufgrund der hohen Porosität in der Elektrode (hoher Elektrolytanteil) stellte sich eine geringere Durchtrittsleitfähigkeit und ein höherer Kontaktwiderstand ein als bei Zinkgrießen. Die Widerstandszunahme nach der initialen Entladung war dabei von 12-Flakes (mLeg) am geringsten.

Wie anhand der CV-Messungen in 4.1.11a deutlich wird, waren bei gleichem Elektrodengewicht die Oxidationsreaktionen der 12-Flakes (mLeg) zu löslichen Zinkaten erst bei höheren Überspannungen als bei 250-Grieße (mLeg) limitiert. Der Strompeak sinkt erst, wenn kein weiteres Zink mehr oxidiert werden kann. Da dies bei 250-Grieße (mLeg) bereits bei negativeren Potentialen als bei 12-Flakes (mLeg) stattfand, deutet dies darauf hin, dass bei den Grießen stärkere ZnO-Passivierung auftrat. Durch die hohe Oberfläche der 12-Flakes (mLeg) ( $3.84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) lösten sich bei gleicher Masse mehr Zinkate, weshalb die höchsten Stromstärken gemessen wurden. Da 12-Flakes (mLeg) eine im Vergleich zu den anderen Zinkmorphologien geringe Schüttdichte von  $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  besitzen, konnten in den Zwischenräumen der porösen Elektrode lösliche Zinkate nahe der Elektrodenoberfläche verbleiben, ohne vollständig zu übersättigen (Abschnitt 2.2.1). Somit fiel das etwa zu 65% während der ersten Entladung gelöste Zink nicht vollständig als  $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$  aus und war für eine Wiederbeladung verfügbar, sofern sich die Zinkate nahe der Zinkoberfläche befanden. Dies erklärt die verbesserte Zyklenstabilität der 12-Flakes (mLeg). Die vergleichsweise geringe Ausnutzung während der 1. Entladung ist durch den etwas höheren Innenwiderstand aufgrund der hohen Porosität und somit hohem Elektrolytanteil erklärbar (Abb.

4.1.10b). D. h. folglich, dass trotz hoher Oberfläche und daher geringen Stromdichte bei C/20-Rate eine im Vergleich zu den anderen Zinkmodifikationen geringe Ausnutzung erfolgt. Die hohe Aktivmaterialoberfläche hat zudem einen geringeren Charge-Transfer-Widerstand zur Folge, wie anhand des Nyquistplots in Abb. 4.1.10b zu erkennen ist.



**Abbildung 4.1.10.:** **a:** Ladeeffizienz  $LE$  von 12-Flakes (mLeg), 12-Flakes (oLeg), 250-Grieße (mLeg); **b:** Widerstände  $R_i \cdot R_0^{-1}$  von 12-Flakes (mLeg) und 250-Grieße (mLeg) nach unterschiedlichen Ladezuständen; 6 M KOH, C/20-Rate, Halbzellenaufbau.



**Abbildung 4.1.11.:** Zyklovoltammetrische Messungen (2. Zyklus) unterschiedlicher Zinkmorphologien: 250-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg), 47-Flakes (mLeg), 12-Flakes (mLeg); **a:** Auftragung der spezifischen Stromstärke (Strom bezogen auf Masse der Pulverschüttung); **b:** Auftragung der Stromdichte (Strom bezogen auf die Oberfläche der Pulverschüttung); 1 M KOH, Scanrate  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , Halbzellenaufbau.

Die initiale Entladekapazität von 47-Flakes (mLeg) ist mit  $755 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  am höchsten, was einer Aktivmaterialausnutzung von 92% entspricht (Abb. 4.1.9a). Folglich war die Innenwiderstandszunahme nach der 1. Entladung am deutlichsten ausgeprägt (Abb. 4.1.10b). Die 1. Wiederbeladung konnte jedoch nur zu 25% von  $c_{th}$  erfolgen, weshalb die Entladekapazitäten danach stark abfielen. Drei Zyklen konnten bis zum Abbruchkriterium erzielt werden. Durch verbesserte Perkolation der talerförmigen Flakes im Vergleich zu 250-Grieße (mLeg), erzielt durch die hohe spez. Oberfläche der 47-Flakes (mLeg) ( $0.13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) und einem Aspektverhältnis von 10:1, war der

#### 4. Ergebnisse

Innenwiderstand nach 2 h OCV-Phase um ca. 30% niedriger als von 250-Grieße (mLeg). Weiterhin trat während den CV-Messungen Diffusionslimitierung bei 47  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$  Flakes erst bei höheren Überspannungen und geringeren Stromdichten auf (Abb. 4.1.11b). Die erklärt die geringe Passivierung und bei 47-Flakes (mLeg) auch die hohe initiale Aktivmaterialausnutzung. Die Reversibilität und Zyklenstabilität von 47  $\mu\text{m}$  Flakes war jedoch vergleichsweise gering, da die Zinkate nicht an der Elektrodenoberfläche verblieben, welche geringere Porositäten aufwies (Schüttdichte  $3.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) als die 12-Flakes (mLeg).

Die Zyklenstabilität einer Pulvermischung aus 250-Grieße (mLeg) und 12-Flakes (mLeg) im Gew.-% Verhältnis 95:5 sind zusammen mit 12-Flakes (mLeg) sowie mit 12-Flakes (oLeg) in Abb. 4.1.9b dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Kapazitäten der Mischung zwischen Zyklus 2 und 5 höher sind als die der Einzelkomponenten 12-Flakes (mLeg) und 250-Grieße (mLeg) (vgl. Abb. 4.1.9). Durch die erhöhte Anzahl an Kontaktpunkten wurde zu Beginn der Zyklierung eine verbesserte Aktivmaterialausnutzung sowie eine Reversibilität von 5 Zyklen erreicht. Durch die Flakezugabe konnten die Grieße fünfmal von ca. 320 bis  $150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  wiederbeladen werden. Die Passivierung ab dem 6. Zyklus kann durch die sich bei zunehmender Zyklendauer bildenden Passivierungsschichten auf den Zinkgrießen zwischen den Flakes erklärt werden, wodurch die Flakes keine leitfähigen Pfade mehr gewährleisteten.

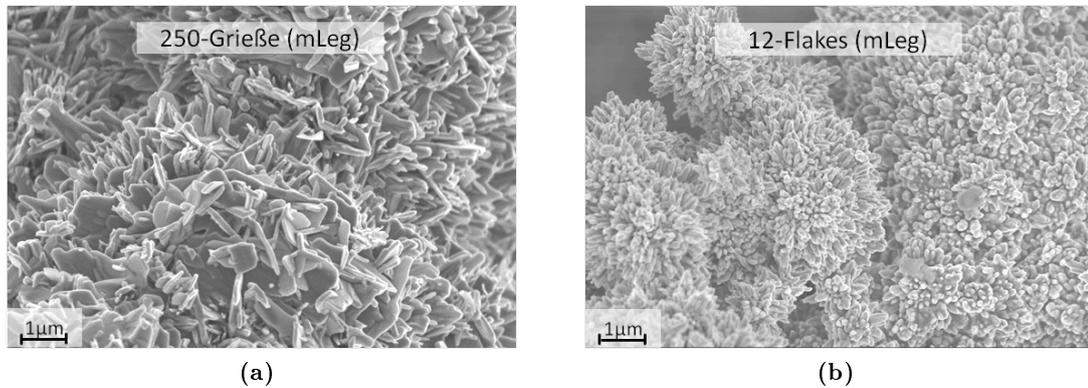
Legierungsfreie 12  $\mu\text{m}$  Flakes zeigen mit 85% eine deutlich höhere initiale Aktivmaterialausnutzung als legierungshaltige 12  $\mu\text{m}$  Flakes, erklärbar durch die geringeren Verspannungen im Zinkpartikel, wodurch mehr Zink elektrochemisch zugänglich wurde (siehe Diskussion, Abschnitt 5.1.1). Es konnte nur eine Beladung der legierungsfreien Zinkflakes im 1. Zyklus von 35% erfolgen. Möglicherweise verbessern Legierungselemente bei den 12  $\mu\text{m}$  Flakes die Anbindung der Zinkate, indem gelöste Legierungselemente eine Gelbildung mit Zinkaten innerhalb der Elektrode erhöhen (vgl. Diskussion, Abschnitt 5.1.1).

**Zusammenfassend** lässt sich feststellen, dass eine Immobilisierung der Zinkate in poröse Elektroden mit hohem Elektrolytanteil und hohen Zinkoberflächen zu einer Erhöhung der Reversibilität und Zyklenstabilität führte, vgl. 12-Flakes (mLeg). Eine Verbesserung der initialen Aktivmaterialausnutzung wurde bei Zinkanoden mit geringer Porosität und hoher Anzahl an Flächenkontakten erreicht, wie bei 47-Flakes (mLeg), da dies geringe Innenwiderstände aufgrund verbesserter Perkolations zur Folge hatte sowie Massentransportlimitierungen reduzierte. Folglich muss bei Einsatz von verschiedenen Zinkmorphologien ein Kompromiss zwischen hoher Reversibilität und hoher Ausnutzung getroffen werden.

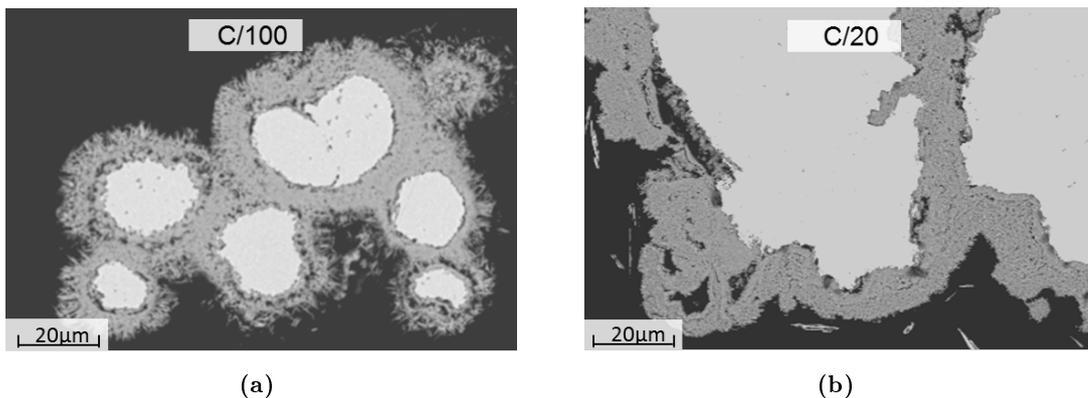
FE-REM-Aufnahmen der zyklisierten Zinkpulver 250-Grieße (mLeg) sowie 12-Flakes (mLeg) sind in Bild 4.1.12a und b dargestellt. Auf 250-Grieße (mLeg) sind ZnO-Platelets erkennbar. 12-Flakes (mLeg) zeigen hingegen ZnO-Nanostäbchen (*engl.: nanorods*) oder Zn-Dendriten. Da nach der Zyklierung nur noch 5% der theoretischen Kapazität vorhanden war, kann davon ausgegangen werden, dass es sich dabei um nadelförmiges ZnO handelt. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben ist, war bei 12-Flakes (mLeg) u. a. die (100)-Ebene bevorzugt, welche ebenfalls die Ebene darstellte, auf der bevorzugt Keime für Zink-Dendritenbildung entstehen (Abschnitt 2.2.2). Zink-Dendriten förderten bei zunehmender Zyklendauer das Wachstum von nadelförmigem ZnO.

Abb. 4.1.13a bzw. b zeigt einen Querschnitt von zyklisierten 250-Grieße (mLeg) mit C/100- bzw. C/20-Rate, wobei nahezu keine Wiederbeladung erfolgte. Auch bei geringen Strömen (C/100-Rate) ist die ZnO-Schichtdicke ähnlich, wie nach Zyklierung mit C/20-Rate. Bei C/100-Rate

wurde beinahe 100% Ausnutzung erzielt (vgl. Abschnitt 4.4.5), bei C/20-Rate nur 57%. Bei geringen Stromstärken bildeten sich vermehrt Zinkate, welche sich in den Elektrolyten lösten; bei hohen Stromraten hingegen trat früher Übersättigung mit Zinkaten bzw. Diffusionslimitierung und somit Zinkpassivierung auf, weshalb weniger Ausnutzung erfolgte (vgl. Abschnitt 2.2.1).



**Abbildung 4.1.12.:** FE-REM-Aufnahmen (Inlens) zyklierter Zinkpulver aus Abb. 4.1.9 (C/20-Rate, 6 M KOH); **a:** 250-Grieße (mLeg), **b:** 12-Flakes (mLeg).



**Abbildung 4.1.13.:** REM-Aufnahmen (BSE) der Querschnitte zyklierter Zinkpulver in 6 M KOH; **a:** 250-Grieße (mLeg) nach C/100-Rate; **b:** 250-Grieße (mLeg) nach C/20-Rate.

## 4.2. Bismutoxidhaltige Funktionsoxide

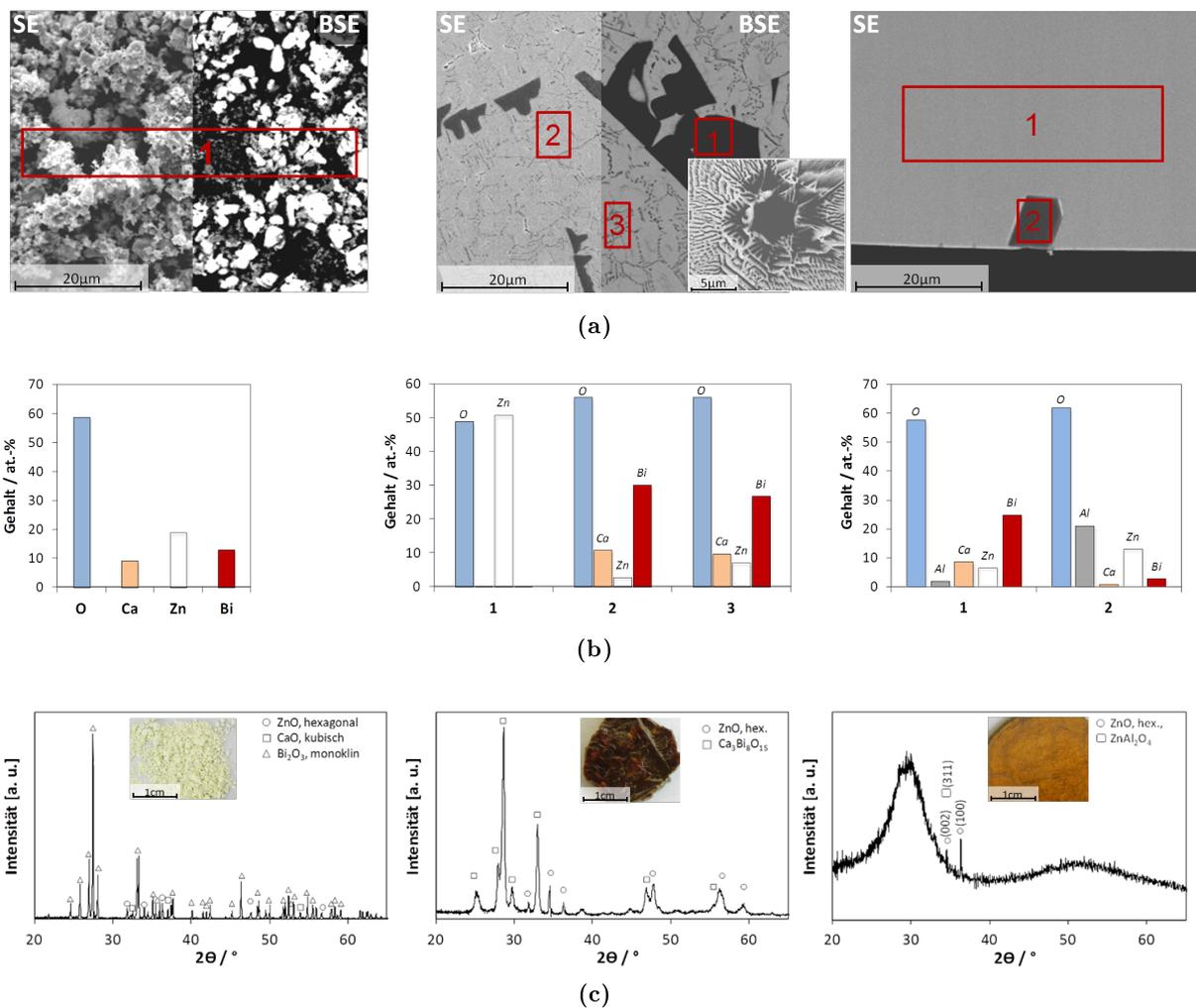
### 4.2.1. Analysen der Kristallstrukturen unterschiedlicher Oxidsysteme

#### $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO}$

Nachfolgend werden die Kristallstrukturen der Funktionsoxide GBFO-a, GBFO-kr und GBFO-BCZ mit der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO}$  (40-25-35 mol.-%) analytisch charakterisiert. Die hell erscheinenden Bereiche auf der BSE-Aufnahme der Pulverschüttung GBFO-BCZ (Bild 4.2.1a, links) wurden mittels EDX zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , die grauen fein verteilten Bereiche zu ZnO und die schwarzen Bereiche zu CaO bestimmt. Wie anhand der BSE-Aufnahme eines Querschnittes von GBFO-kr zu sehen ist (Abb. 4.2.1a, Mitte; EDX-Analyse in Abb. 4.2.1b, Mitte), sind ZnO-Ausscheidungen (dunkle Bereiche, Spektrum 1) zu erkennen. Möglicherweise erfolgte die Ab-

#### 4. Ergebnisse

schreckung der bei 1100°C homogenisierten Schmelze zwischen Kupferplatte und Kupferstempel nicht schnell genug, weshalb Keimbildung und Kristallwachstum auftrat - zunächst von ZnO und anschließend von Bi-Ca-Oxiden (helle Bereiche, Spektrum 2). Wie anhand des binären Phasendiagramms  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  in [140] bei der Zusammensetzung von 62 mol.-%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bzw. 38 mol.-% ZnO zu sehen ist, bildet sich bei über 900°C neben der flüssigen Phase noch eine feste ZnO-Phase. Diese Zusammensetzung entspricht der des in vorliegender Arbeit gewählten Glases. Hingegen entsteht bei  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  (54 mol.-%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bzw. 46 mol.-% CaO) schon unter 900°C eine flüssige Phase [141]. Anhand des XRD-Spektrums aus Abb. 4.2.1c (Mitte) lassen sich die Bi-Ca-Oxide der chemischen Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$  zuordnen. Weiterhin wurden mittels XRD ZnO-Reflexe identifiziert. Die dunkler erscheinenden Bereiche aus dem EDX-Spektrum 3 beschreiben dendritenförmig erstarrte Lamellen aus ZnO und  $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$ .



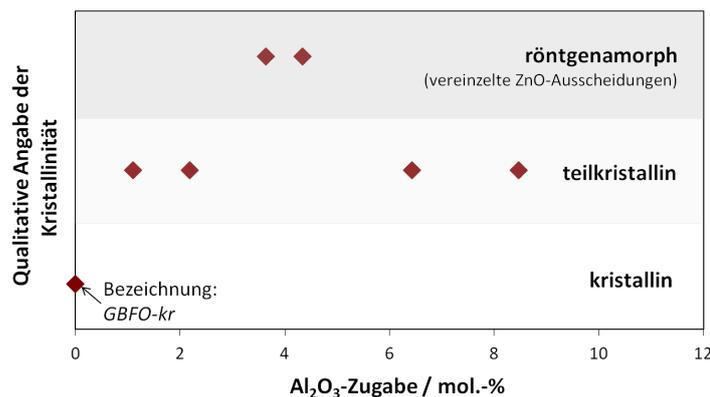
**Abbildung 4.2.1.:** Bismutoxidhaltige Funktionsoxide  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO}$  40-25-35 mol.-% unterschiedlicher Struktur (*links*: Pulverschüttung GBFO-BCZ; *Mitte*: Schliff von GBFO-kr; *rechts*: Schliff von GBFO-a); **a**: REM-Aufnahmen (SE, BSE; GBFO-kr: Darstellung eines ZnO-Kristalls und lamellenförmige Anordnung von ZnO und  $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$  [142]; GBFO-a: Darstellung eines ZnO-Kristalls) mit markierten Bereichen der EDX-Analysen; **b**: EDX-Analysen (13 kV); **c**: XRD-Pulverdiffraktogramme (Schritt 0.02°, Geschwindigkeit 180 s) mit Foto-Aufnahmen der Funktionsoxide.

Dies erklärt, dass zunächst festes ZnO aus der Schmelze ausfiel und sich bei weiterer Ab-

kühlung außen herum lamellenartig angeordnete Phasen aus ZnO und Bi-Ca-Oxiden bildeten. Zudem besitzt  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine starke Tendenz zu reduzieren, weshalb sich in der Schmelze lokal  $\text{Bi}^0$  gebildet haben könnte [143] und dies als Keim für eine heterogene Keimbildung [44, S. 58-61] und Kristallisation von hexagonalem ZnO fungiert hat. Möglicherweise wirkte auch durch unvollständige Aufschmelzung von ZnO dieses selbst als Keimbildner für ZnO-Kristallwachstum. Eine Aufnahme eines ZnO-Kristalls mit hexagonaler Form sowie lamellenförmige Anordnung von ZnO und  $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$  ist in Bild 4.2.1a (Mitte, rechter Bildbereich) dargestellt.

Im Gegensatz zu GBFO-kr besitzt GBFO-a anstelle der lamellenförmigen Anordnung von ZnO und Bi-Ca-Oxide eine amorphe Matrix. Das Glas selbst zeigt eine transparente, bernsteinähnliche Farbe, auskristallisiertes GBFO-kr ist hingegen dunkelbraun (vgl. Abb. 4.2.1c). Hierbei ist zu beachten, dass GBFO-kr in einem Platintiegel, jedoch GBFO-a in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel aufgeschmolzen wurde, aus dem eine gewisse Menge an Al-Ionen in der Glasschmelze gelöst wurde. Der Anteil an Al in der amorphen Phase aus Abb. 4.2.1a und b (Spektrum 1, rechts) wurde zu 2.07 at.-% mittels EDX bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass eine gewisse Zugabe des Zwischenoxids  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Netzwerkbildung dieses Oxidsystems unterstützt. Anhand von XRD-Messungen wurde ein nahezu röntgenamorphes System festgestellt, welchem dennoch kristalline ZnO-Peaks der (002)- und (100)-Ebenen bzw. die (311)-Ebene von  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Spinellen zugeordnet werden konnten (Abb. 4.2.1c, rechts) [144]. Hierbei ist anzunehmen, dass Al-Ionen als Keimbildner für ZnO-Kristallwachstum diente. Mittels REM-Aufnahmen sind vereinzelt Einschlüsse erkennbar. EDX-Analysen auf diesen kristallförmigen Ausscheidungen zeigen in etwa ein Atomverhältnis Zn : Al : O von 1 : 2 : 4 (Abb. 4.2.1a, b, Spektrum 2, rechts), was auf  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ -Einschlüsse in einer amorphen Phase hinweist und die XRD-Messung bestätigt. Mittels ICP-OES ergab sich in GBFO-a ein Anteil von 3.64 mol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

In Abb. 4.2.2 ist eine qualitative Darstellung der Kristallinität der im Pt-Tiegel erschmolzenen Gläser mit unterschiedlicher Zugabe an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dargestellt, um eine Abhängigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe auf die Glasbildung darzustellen.



**Abbildung 4.2.2.:** Zusammenhang zwischen definierter  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe zur Pulvermischung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-% und der Kristallinität des Bulkmaterials, welches in einem Platin-Tiegel erschmolzen und zwischen Kupferplatten abgeschreckt wurde. Durch Aufteilung der Y-Achse in *kristallin*, *teilkristallin* und *röntgenamorph* werden die Ergebnisse von Pulverdiffraktogrammen (XRD) qualitativ verglichen.

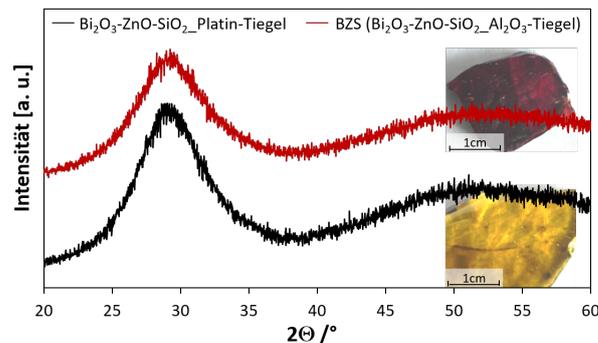
Es wird deutlich, dass ein Anteil von mindestens 2.2 mol.-% und höchstens 6.4 mol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-% für eine Glasbildung nötig ist, was bei Herstellung

## 4. Ergebnisse

im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel erfüllt worden ist (Lösung von 3.64 mol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Somit konnte  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als alleiniger Netzwerkbildner im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{CaO}$  keine Glasbildung gewährleisten, sondern nur durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zugabe. Im teilkristallinen Bereich gab es amorphe Phasen, aber auch lamellenförmige Anordnungen von  $\text{ZnO}$ - und  $\text{Ca}_3\text{Bi}_8\text{O}_{15}$ -Kristallen.

### $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$

Mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde sowohl bei dem Glassystem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$ , welches in einem Pt-Tiegel, als auch das, welches in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel eingeschmolzen wurde, eine röntgenamorphe Struktur festgestellt (Abb. 4.2.3; Zusammensetzung 40-25-35 mol.-%). Dies bedeutet, dass  $\text{SiO}_2$ , neben  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , als Netzwerkbildner für eine Glasbildung hilfreich ist. Auffallend ist, dass bei dem Glassystem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$ , abhängig von der Wahl des Tiegelmaterials, optisch ein deutlicher Unterschied in der Farbgebung auftrat: Das im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel hergestellte Glas erscheint dunkelrot, das im Pt-Tiegel erschmolzene Oxidsystem bernsteinfarben (siehe Fotoaufnahmen in Abb. 4.2.3). Bereits nach 3 Minuten Wärmebehandlung der Gläser über  $T_g$  fiel zudem auf, dass das dunkelrote Glas schwarz und das bernsteinfarbene Glas orange-rot wurde. Dieses Verhalten lässt sich durch die Annahme begründen, dass  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  die Tendenz besitzt, lokal zu  $\text{Bi}^0$  zu reduzieren, welches für die rötliche bis schwarze Farbgebung verantwortlich ist [143]. Durch die in der Glasschmelze gelösten Al-Ionen aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel wurde diese Redoxreaktion möglicherweise gefördert, da  $\text{Al}^{3+}$  als heterogener Keimbildner fungieren könnte, weshalb sich mehr Bi-Agglomerate gebildet haben als in einer Schmelze ohne Al-Ionen. Daher erscheint das Glas aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel dunkler bzw. rötlicher. Bei der Wärmebehandlung wurde die lokale Bi-Bildung durch Keimbildung und Wachstum begünstigt. Für weitere Untersuchungen wurde das Glassystem aus dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel gewählt (BZS), da die Bi-Agglomerate zu einer Verbesserung der Leitfähigkeit in der elektrochemischen Zelle führen könnten.



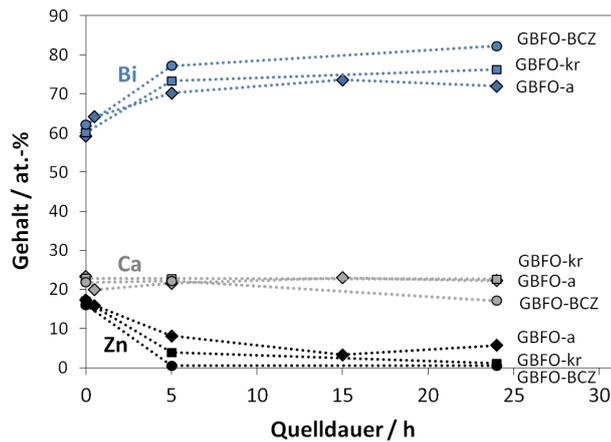
**Abbildung 4.2.3.:** XRD-Spektren (Schritt  $0.01^\circ$ , Geschwindigkeit  $0.8\text{ s}$ ) von Pulverschüttungen der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$  40-25-35 mol.-%; erschmolzen im Platin-Tiegel (unten) und im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel (oben; Bezeichnung: BZS), sowie Fotoaufnahmen der Gläser zur optischen Unterscheidung.

### 4.2.2. Quell- und Laugungsverhalten

#### Strukturänderung durch chemische Umwandlung in 6 M KOH

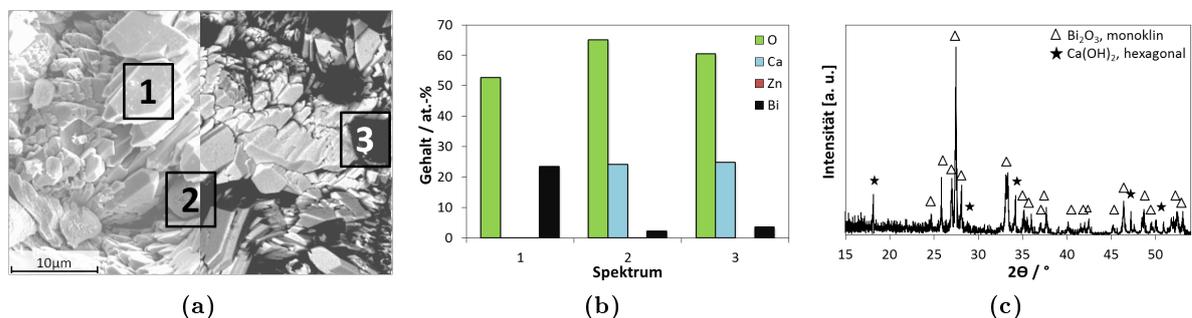
Nach Quellung von Pulverschüttungen GBFO-a, GBFO-kr und GBFO-BCZ in 6 M KOH wurde anhand von ICP-Messungen (Abb. 4.2.4) festgestellt, dass sich  $\text{ZnO}$  aus den Oxidsystemen löst und Zinkat-Ionen bildet. Der Zn-Anteil nahm mit zunehmender Quelldauer ab. Die  $\text{ZnO}$ -

Bestandteile aus GBFO-a wurden weniger stark gelaugt als bei GBFO-kr und GBFO-BCZ, da sich ZnO als Zwischenoxid nahezu homogen in der amorphen Netzwerkstruktur verteilte und dadurch chemisch stabiler war als einzelne ZnO-Kristallphasen oder lamellenförmige Anordnungen von ZnO bei den kristallinen Materialien. CaO verhielt sich in GBFO-a und GBFO-kr stabiler als in GBFO-BCZ. Folglich war die Stabilität sowie Quellfähigkeit (siehe Abb. 4.2.7b) von GBFO-a am höchsten.



**Abbildung 4.2.4.:** Laugungsverhalten der Pulverschüttungen GBFO-a und GBFO-kr ( $d_F < 63 \mu\text{m}$ ) sowie GBFO-BCZ nach 30 min, 5, 15 h und 24 h Quellung in 6 M KOH, analysiert mittels ICP-OES.

Nach Trocknung des gequollenen Pulvers GBFO-a (24 h,  $60^\circ\text{C}$  an Luft) wurden auf der Pulveroberfläche stengelförmiges, monoklines  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (REM-Aufnahme: Abb. 4.2.5a; EDX-Analyse, Spektrum 1: Abb. 4.2.5b; XRD-Messung: Abb. 4.2.5c) sowie  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle detektiert (REM-Aufnahme: Abb. 4.2.5a; EDX-Analyse, Spektrum 2 und 3: Abb. 4.2.5b; XRD-Messung: Abb. 4.2.5c).

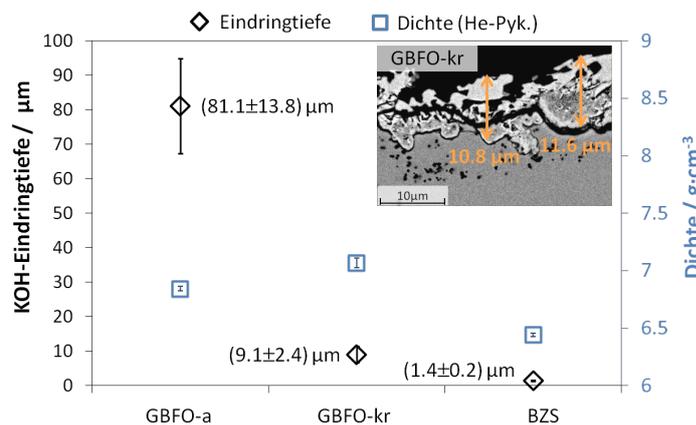


**Abbildung 4.2.5.:** Charakterisierung des gequollenen Glaspulvers (GBFO-a)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO (40-25-35 mol.-%) nach Waschen mit destilliertem Wasser und Trocknung bei  $80^\circ\text{C}$  an Luft; **a:** REM-Aufnahme der Oberfläche (links: SE-Bild, rechts: BSE-Bild); **b:** zugehörige EDX-Analyse (13 kV) der in a markierten Bereiche nach einer Quelldauer von 24 h in 6 M KOH; **c:** XRD-Pulverdiffraktogramm nach 2 h Quelldauer in 6 M KOH (Schritt  $0.01^\circ$ , Geschwindigkeit  $0.8\text{s}$ ; XRD-Spektrum des Ausgangspulvers GBFO-a siehe Abb. 4.2.1c, rechts).

#### 4. Ergebnisse

Diese Resultate verdeutlichen, dass nach der Trocknung des Gels das dreidimensionale Netzwerk zusammenbricht und sich ein kristalliner Zustand ausbildet, wie in Abschnitt 2.5 für physikalische Gele beschrieben ist. Dabei bildet sich aus dem Netzwerkbildner  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine kristalline Matrix. Der Netzwerkwandler  $\text{CaO}$  koagulierte zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen.  $\text{ZnO}$  konnte auf der Oberfläche des Pulvers nicht detektiert werden aufgrund der Laugung zu Zinkat-Ionen (vgl. Abb. 4.2.4).

Abb. 4.2.6 zeigt die mittleren Eindringtiefen von 6 M KOH in die Bulkmaterialien GBFO-a, GBFO-kr und BZS nach 48 h Quelldauer (*KOH-Eindringtiefe*: Auflösung der Kristallstruktur durch Angriff der KOH-Lösung und Wiederabscheidung nach der Trocknung) sowie deren experimentell ermittelte Reindichten (He-Pyknometrie). Das kristalline Bulkmaterial GBFO-kr weist eine höhere Dichte auf als das amorphe Netzwerk (GBFO-a), da bei der amorphen Kristallstruktur das Gitter durch die Netzwerkwandler aufgeweitet ist. Dadurch kann der verringerte Angriff der Lauge in die kristalline Struktur - resultierend in eine geringere Eindringtiefe (Abb. 4.2.6) - erklärt werden. In die BZS-Netzwerkstruktur erfolgte nahezu keine Diffusion von  $\text{OH}^-$ . Es wird angenommen, dass sich  $\text{SiO}_2$  aus der Netzwerkstruktur zu löslichen  $\text{Si}(\text{OH})_4$  umwandelte (vgl. auch Ergebnisse, Abb. 4.2.7a).



**Abbildung 4.2.6.:** Vergleich der anhand von REM-Bildern gemessenen mittleren Eindringtiefen der 6 M KOH nach 48 h Quellung bei Raumtemperatur in die Bulkmaterialien GBFO-a, GBFO-kr, BZS (5 Messungen mit Standardabweichung; beispielhafte Darstellung einer BSE-Aufnahme von GBFO-kr) sowie der mittels He-Pyknometrie (He-Pyk.) bestimmten mittleren Dichten (3 Messungen mit Standardabweichung).

Die 6-molare Kalilauge laugte  $\text{ZnO}$  aus dem Funktionoxid-Netzwerk - vor allem wenn es in kristallinen Ausscheidungen vorlag (vgl. auch Abb. 4.2.4a), und greift ebenfalls den Netzwerkbildner  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  an, welcher nach lokaler Übersättigung wieder auskristallisiert. Da gewisse Ausdehnungen der Pulverschüttungen während der Quellung in KOH festgestellt wurden (vgl. Abb. 4.2.7a, b), kann gefolgert werden, dass sich ein gelartiger Zustand durch Einbindung von  $\text{OH}^-$ -Ionen aus der KOH-Lösung in das Netzwerk einstellte. Die kristallinen Ausscheidungen ergaben sich erst nach Trocknung des Gels durch Ausfällung.

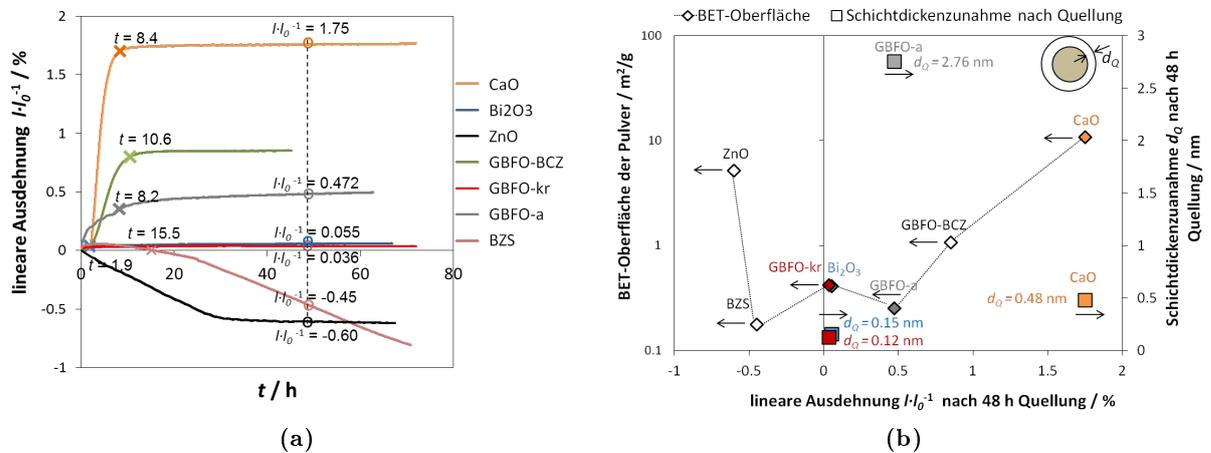
#### Ausdehnung unterschiedlicher Oxidsysteme durch Quellung in 6 M KOH

Die lineare, zeitabhängige Ausdehnung unterschiedlicher partikulärer Oxide während der Quellung in 6 M KOH ist in Bild 4.2.7a aufgeführt. Deren Zusammenhang zwischen spez. Oberfläche (BET) und linearer Ausdehnung nach 48 h Quellung ist in Bild 4.2.7b dargestellt. Weiterhin sind

die daraus resultierenden, abgeschätzten Schichtdickenzunahmen  $d_Q$  (Berechnung siehe Anhang E5) von CaO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GBFO-a und GBFO-kr abgebildet.

In Anhang D6 (Abb. D.0.8) ist eine lineare Abhängigkeit der Ausdehnung des GBFO-a-Pulvers von der OH-Konzentration (diH<sub>2</sub>O, 1 M KOH, 6 M KOH) nach 48 h Queldauer gezeigt.

Eine Schichtdickenzunahme  $d_Q$  von ZnO wurde nicht bestimmt, da sich hierbei anstatt einer Gelhülle lösliche Zinkat-Ionen bildeten (neg. lineare Ausdehnung, Abb. 4.2.7a). Dies wurde bereits anhand der ICP-Messungen von gequollenen Pulverschüttungen in Abb. 4.2.4 gezeigt. Zudem wurde bei BZS ab 15.5 h eine negative lineare Ausdehnung gemessen. Nach anfänglicher Quellung in 6 M KOH laugte sich neben ZnO auch SiO<sub>2</sub> unter Bildung von Si(OH)<sub>4</sub> aus dem Glasnetzwerk aus. Auch anhand der in Abb. 4.2.6 dargestellten geringen KOH-Eindringtiefe nach 48 h Laugung wird deutlich, dass BZS nicht quellfähig ist, sondern sich in 6 M KOH auflöste.



**Abbildung 4.2.7.:** **a:** Zeitabhängige lineare Ausdehnung  $l \cdot l_0^{-1}$  von Pulverschüttungen durch Quellung in 6 M KOH (Ausgangspulver (*as-delivered*): CaO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO; Pulvermischung GBFO-BCZ; Glassysteme GBFO-a, GBFO-kr und BZS mit  $d_F < 63 \mu m$ ), gemessen mittels eines elektrochemischen Dilatometers (Anfangshöhe der Pulverschüttung  $l_0 = 1.5 \text{ mm}$ ) mit Kennzeichnung der linearen Ausdehnung  $l \cdot l_0^{-1}$  nach 48 h Quellung sowie der Zeitdauer bis zur asymptotischen Annäherung an eine Sättigung der Ausdehnung bzw. bis zum Beginn der Auflösung von BZS; **b:** Zusammenhang zwischen spez. Oberfläche (BET) der Pulverschüttungen, linearer Ausdehnung  $l \cdot l_0^{-1}$  nach 48 h Quellung in 6 M KOH und der daraus resultierenden, berechneten Schichtdickenzunahme  $d_Q$  von CaO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GBFO-a und GBFO-kr.

Die Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> in einer Lösung mit pH = 14 beträgt 0.2 g·ml<sup>-1</sup> [113, S. 83]. Mit Hilfe dieser Angabe und unter Berücksichtigung des mit Kalilauge füllbaren Porenvolumens in der Pulverschüttung vor der Quellung ( $V_{Poren, BZS} = 0.1023 \text{ ml} = V_{S, BZS} - V_{P, BZS}$ , vgl. Anhang E5) resultierte eine theoretisch mögliche, laugbare SiO<sub>2</sub>-Masse von  $m_{SiO_2, laugbar} = 0.02 \text{ g}$ . Nach Berechnung der tatsächlichen SiO<sub>2</sub>-Masse in der eingewogenen Pulverschüttung BZS ( $m_{BZS-SiO_2} = 0.01 \text{ g}$ ) ergab sich, dass theoretisch der gesamte Anteil von SiO<sub>2</sub> aus dem Glasnetzwerk gelöst werden kann ( $m_{SiO_2, laugbar} > m_{BZS-SiO_2}$ ).

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selbst war nur geringfügig quellfähig (Bild 4.2.7a). Es sorgte, wie in Abschnitt 4.4.1 gezeigt ist, für die erhöhte Leitfähigkeit des Komposits. Ebenfalls war die Quellung der Oxide GBFO-kr - im Gegensatz zum amorphen System - vernachlässigbar. Eine Schichtdickenzu-

#### 4. Ergebnisse

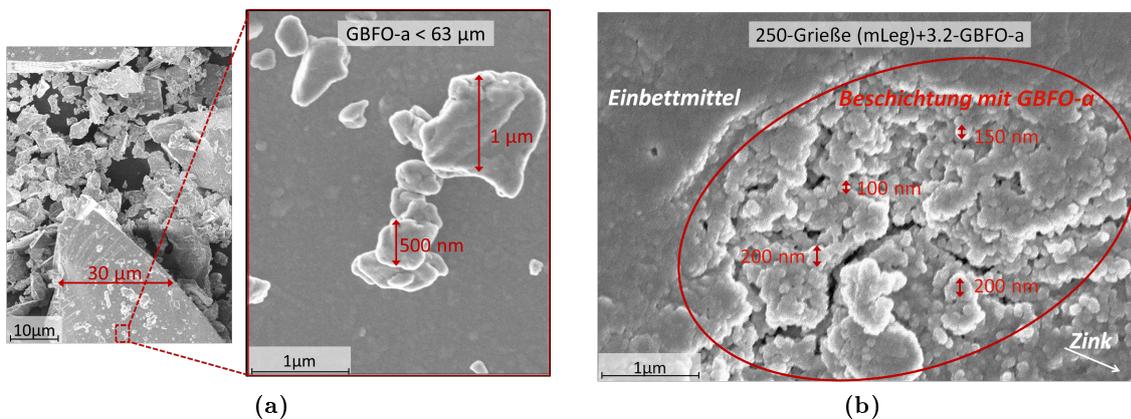
nahme  $d_Q$  von GBFO-kr-Pulver bzw.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Pulver war mit 0.12 nm bzw. 0.15 nm am geringsten. Die geringe Quellwirkung des kristallinen Oxidsystems im Gegensatz zum amorphen Zustand ( $d_Q = 2.76$  nm) könnte einerseits anhand der höheren Dichte und daher geringeren KOH-Eindringtiefe erklärt werden (vgl. Abb. 4.2.6). Andererseits könnte das kristalline System im Gegensatz zum amorphen Material bereits in einem energetisch günstigen Zustand vorliegen und nicht erst durch die Quellung einen stabileren Zustand erreichen.

Partikuläres CaO zeigt die höchste lineare Ausdehnung (Abb. 4.2.7a), was zum einen in der Bildung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und zum anderen in der hohen spez. Oberfläche (BET) begründet liegt. Dennoch zeigt das CaO-Pulver eine um etwa den 6-fachen Wert geringere Schichtdickenzunahme  $d_Q$  als das GBFO-a-Pulver. Dies wird, ebenso wie bei der Unterscheidung von GBFO-a und GBFO-kr, anhand des kristallinen Charakters erklärt, welcher weniger Quellwirkung aufweist als amorphe Materialien.

Somit wird deutlich, dass das amorphe Glassystem die stärkste Quellwirkung besitzt. GBFO-BCZ-Oxide quollen ebenfalls, was aber hauptsächlich mit der Quellwirkung des CaO-Pulvers erklärt wird. Eine Schichtdickenzunahme  $d_Q$  von GBFO-BCZ wurde nicht berechnet, das es sich dabei um eine Pulverschüttung aus unterschiedlichen Oxiden und nicht um ein isotropes Material handelte.

#### Schlussfolgerung

Silikathaltige Gläser waren nicht laugenstabil und zeigten keine Quellwirkung in 6 M KOH. Die in Abb. 4.2.6 dargestellten Eindringtiefen der KOH-Lösung in die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO-Gläser liegen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, im Gegensatz zu den abgeschätzten Schichtdickenzunahmen  $d_Q$  durch Quellung (Abb. 4.2.7b), welche im nm-Bereich angesiedelt sind. Nach 48 h Quellung betrug die KOH-Eindringtiefe in GBFO-a  $81.1 \mu\text{m}$  mit  $d_Q = 2.76$  nm. Da das Glaspulver der Partikelgrößenfraktion  $d_F < 63 \mu\text{m}$  (Abb. 4.2.8a) während der Kompositbildung mit partikulärem Zink in einer Rührwerkskugelmühle zu kugelförmigen Glaspartikeln mit einem Durchmesser von ca. 100-200 nm weiter zerkleinert wurde (Abb. 4.2.8b), erscheint die gewählte zweistündige Quelldauer der Elektrodenmaterialien (vgl. Abschnitt 3.6.2) als ausreichend für eine vollständige Quellung der Glaspartikel.



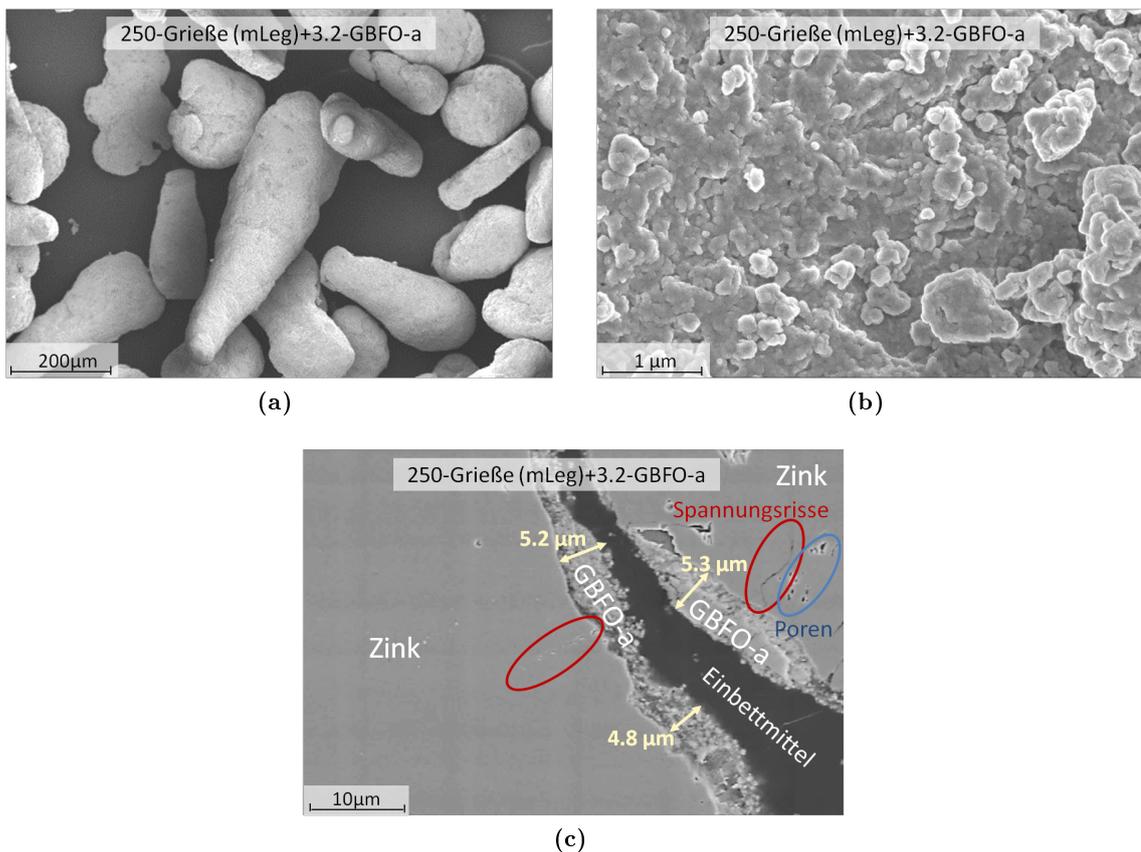
**Abbildung 4.2.8.:** **a:** Pulverschüttung von GBFO-a ( $d_F < 63 \mu\text{m}$ ) nach Vorzerkleinerung in einer Planetenkugelmühle; **b:** Querschnitt Komposit 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a mit Darstellung der porösen Glasbeschichtung nach Vermahlung in einer Rührwerkskugelmühle.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zunahme der Schichtdicke  $d_Q$  nach 48 h Quellung nicht die absolute Dicke der Gelschicht darstellt, sondern lediglich die Volumenzunahme des Gels im Vergleich zum nicht-gequollenem Zustand, was folglich eine Dichteänderung der Beschichtung durch die Quellung bedeutet.

### 4.3. Analytische Charakterisierung bismutoxidbasierter Zinkkomposite

#### 4.3.1. Mechanisch beschichtete Zinkpartikel

Oberflächenaufnahmen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a sind in Bild 4.3.1a und b zu sehen. Die Grieße wurden durch die mechanische Behandlung teilweise angedrückt (Abb. 4.3.1a) und erscheinen flacher als das Ausgangspulver 250-Grieße (mLeg) (vgl. Abb. 3.1.1a). Die stark vergrößerte Oberflächenaufnahme in Abb. 4.3.1b zeigt eine poröse Schicht (spez. Oberfläche (BET) von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a:  $0.24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , von 250-Grieße (mLeg):  $0.02 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). In Abb. 4.3.1c sind Querschnitte von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a gezeigt.



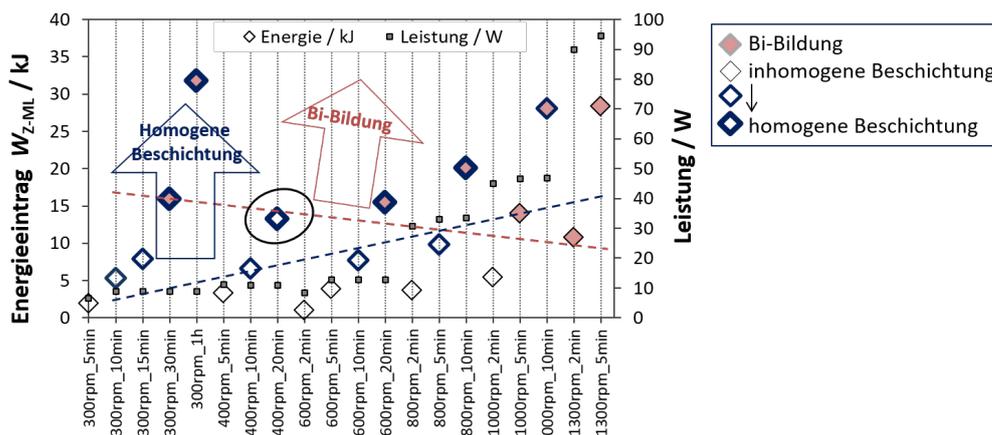
**Abbildung 4.3.1.:** Mikroskopische Aufnahmen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a; **a:** REM-Aufnahme der Oberfläche (Inlens); **b:** Vergrößerung von a (Inlens); **c:** REM-Aufnahme des Querschnitts (SE).

Es ist deutlich eine Beschichtung mit einer Dicke von  $\sim 5 \mu\text{m}$  erkennbar. Die Glasbeschichtung erfolgte nicht komplett homogen um die Zinkpartikel. Weiterhin hatte die mechanische Krafteinwirkung beim Eindrücken des Glaspulvers in die Zinkpartikel teilweise Rissbildung im Zink zur

#### 4. Ergebnisse

Folge (siehe Markierungen in Abb. 4.3.1c) bzw. führte zur Ausbildung von Defektstrukturen an der Zinkoberfläche. Diese Defekte schlossen sich zu sog. Porensäumen zusammen (Markierungen in Abb. 4.3.1c). Das Glaspulver im Ausgangszustand, welches zur Beschichtung unterschiedlicher Zinkmorphologien verwendet wurde, besaß dabei eine Größe von  $< 63 \mu\text{m}$ . Nach der Vermahlung mit den Zinkgrießen verringerte sich die Größe der Glaspartikel auf etwa 100-200 nm und es bildete sich eine ca. 5  $\mu\text{m}$  dicke Schicht.

Wie in Abb. 4.3.2 zu sehen ist, nahm der Energieeintrag bei der mechanischen Beschichtung von 250-Grieße (mLeg) mit GBFO-a-Pulver in der Rührwerkskugelmühle bei Einsatz eines Edelstahlmahlbehälters und  $\text{ZrO}_2$ -Kugeln mit der Mahldauer und -Zeit zu. Bei zu hohem Energieeintrag bildete sich durch Reduktion von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aus dem Glas Bi-Metall sowie  $\text{ZnO}$  durch Oxidation des Zinkmetalls. Bei 400 rpm und 20 min Mahldauer blieb die Glasbeschichtung sowie die Zinkform stabil und eine vergleichsweise homogene Beschichtung (optisch ermittelt, REM) wurde erzielt. Diese Mahlparameter entsprachen einem Energieeintrag von 13.2 kJ. Bei noch höheren Energieeinträgen als die, die in Abb. 4.3.2 aufgetragen sind, wurden durch die hohen Formänderungsarbeiten die Zinkpulver verformt und abgeschert, so dass plättchenförmige Partikel entstanden (z. B. bei 1000 rpm  $>$  20 min; 1300 rpm  $>$  5 min). Diese zeigten eine starke Texturierung, ähnlich wie 12-Flakes (mLeg), so dass vor allem (100)-, (103)-Ebenen bevorzugt waren (Abschnitt 4.1.1).



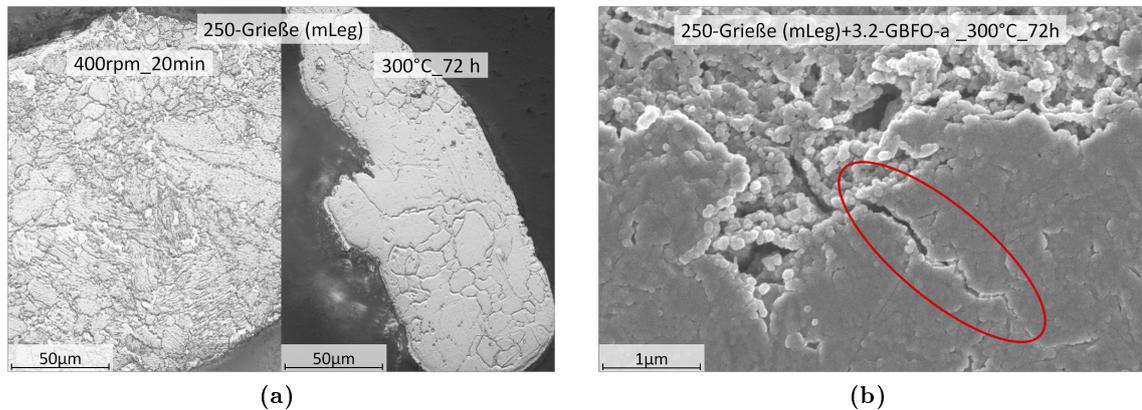
**Abbildung 4.3.2.:** Mechanische Beschichtung von 250-Grieße (mLeg) mit GBFO-a: Zusammenhang zwischen Mahlparameter (Zeit, Umdrehungsgeschwindigkeit), Bi-Bildung ( $\diamond$ : hellrot gefüllt) durch starke Reduktionsneigung des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Glasnetzwerkes (ermittelt durch XRD) und qualitativ bestimmter Homogenität der Beschichtung ( $\diamond$ : dunkelblaue Markierungslinie; dicke Linie: homogene Beschichtung).

#### 4.3.2. Wärmebehandlungen

Durch Vermahlung der Zinkpartikel traten deutliche Kornverfeinerungen auf (siehe Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1.1c, d). Durch eine Wärmebehandlung (300°C, 72 h) sollte dabei Rekristallisation und Kornwachstum sowie ein Abbau von Oberflächendefekten erfolgen und somit interkristalline Korrosion verringert werden. Jedoch wurde die Ausgangsgröße der Körner von wärmebehandelten Zinkgrießen noch nicht wieder vollständig erreicht, wie die Korngrößenverteilungen von 250-Grieße (mLeg) in Abb. 4.1.2 (Abschnitt 4.1.1) zeigten. Bild 4.3.3a zeigt das Gefüge vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung von vermahlene 250-Grieße (mLeg), wodurch zumindest etwas Kornwachstum nachgewiesen werden kann.

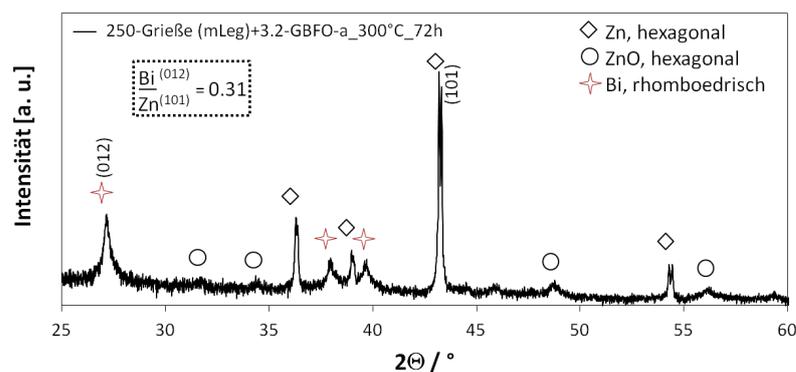
Nach dem Tempern von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a sind anhand von FE-REM-Aufnahmen

noch immer Mikrorisse ersichtlich (Abb. 4.3.3b), welche während der mechanischen Beschichtung von Zink mit GBFO-a-Pulver eingetragen wurden.



**Abbildung 4.3.3.:** **a:** Lichtmikroskop-Aufnahmen der Querschnitte angeätzter und vermahlener (400 rpm, 20 min) 250-Grieße (mLeg), vor (links) und nach (rechts) der Wärmebehandlung (300°C, 72 h); **b:** FE-REM-Aufnahme eines Querschnitts von wärmebehandelten 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a\_300°C\_72h.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass sich während der Wärmebehandlung unter Argon-Atmosphäre durch Reduktion von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  aus dem Glasnetzwerk Bi und durch Oxidation des Zinkpulvers  $\text{ZnO}$  bildete. Dies wurde mittels XRD-Messungen von Pulverschüttungen nach der Temperung (300°C, 72 h; siehe Abb. 4.3.4) analysiert. Es könnte zwar angenommen werden, dass durch die verbesserte Leitfähigkeit aufgrund der Bi-Bildung die Ausnutzung und Reversibilität bei elektrochemischen Messungen zunimmt, jedoch wurde hinsichtlich Zyklenstabilität keine Verbesserung festgestellt, wie in Abschnitt 5.2.1 diskutiert wird.



**Abbildung 4.3.4.:** XRD-Messung nach der Wärmebehandlung (300°C, 72 h, Argon) von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a: Durch Reduktion von GBFO-a bilden sich Bi-Phasen und durch Oxidation der Zinkpartikel  $\text{ZnO}$ -Phasen; Angabe des relativen Intensitätsverhältnisses des (012)-Hauptpeaks von Bi zu (101)-Hauptpeak von Zn.

### 4.3.3. Nasskorrosion

In Abb. 4.3.5a sind die volumetrischen Wasserstoffentwicklungen beschichteter 250 µm Zinkgrieße im Vergleich zu unbeschichteten Zinkpartikeln dargestellt. Da berücksichtigt werden musste, dass die Funktionsoxidbeschichtungen in wässriger Lösung quollen und daher nicht mehr von

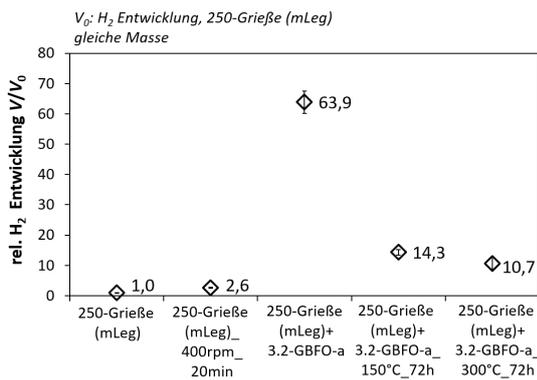
#### 4. Ergebnisse

den im trockenen Zustand ermittelten unterschiedlichen Oberflächenwerten ausgegangen werden konnte, wurde die gleiche spez. Oberfläche wie von 250-Grieße (mLeg) vorausgesetzt und somit Pulverschüttungen gleicher Masse verglichen.

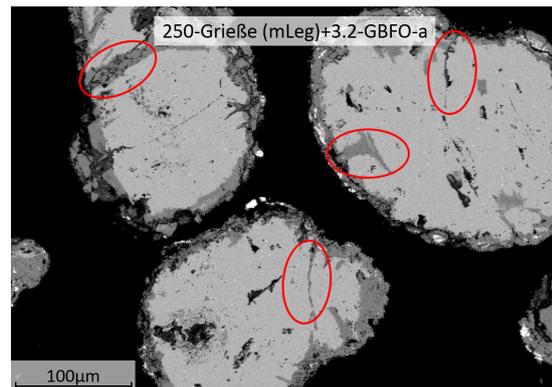
Angemahlene Zinkpulver ohne Beschichtung führten aufgrund von Kornverfeinerung (vgl. Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1.1) durch die mechanische Beanspruchung zu einer 2-3-fach höheren Gasung als 250-Grieße (mLeg), welche aber deutlich geringer war als die von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a. Die Wasserstoffentwicklung der Komposite war um etwa das 60-fache höher als die der unbeschichteten Grieße. Wie in Abschnitt 4.3.1 (Abb. 4.3.1c, d) dargestellt ist, bildeten sich durch die mechanische Behandlung von Zink mit den spröden Glaspartikeln Mikrorisse, Porensäume und zerklüftete Oberflächen aus. Diese sind bei 250-Grieße (mLeg)\_400rpm\_20min ohne GBFO-Beschichtung weniger zu erkennen (Abschnitt 4.3.2, Abb. 4.3.3a).

Zudem bildeten sich mehr Korngrenzen durch Kornverfeinerung (vgl. Abschnitt 4.1.1). Aufgrund dieser Defektstrukturen bzw. Bereiche geringerer Dichte konnte die Diffusion der  $H^+$ -Ionen und somit  $H_2$ -Entwicklung leichter erfolgen (vgl. Abschnitt 2.2.4). Dies bestätigt auch Bild 4.3.5b (Querschnitt von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a nach dem Gasungstests), auf dem die während der Nasskorrosion entstandenen Passivierungsschichten verdeutlicht werden. Es ist zu erkennen, dass 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a verstärkte interkristalline Korrosion erfuhr.

Nach der Wärmebehandlung (72 h, 150°C bzw. 300°C) von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a nahm die Wasserstoffentwicklung stark ab (Abb. 4.3.5a). Sie betrug noch etwa das 11- bzw. 14-fache der Gasung von unbeschichteten 250-Grieße (mLeg). Dies spricht dafür, dass Rekristallisation erfolgen konnte. Wie in Abschnitt 4.3.2 (Abb. 4.3.3b) gezeigt ist, sind jedoch auch nach der Wärmebehandlung noch Mikrorisse ersichtlich, wodurch die noch immer leicht erhöhte Nasskorrosion erklärt werden kann.



(a)



(b)

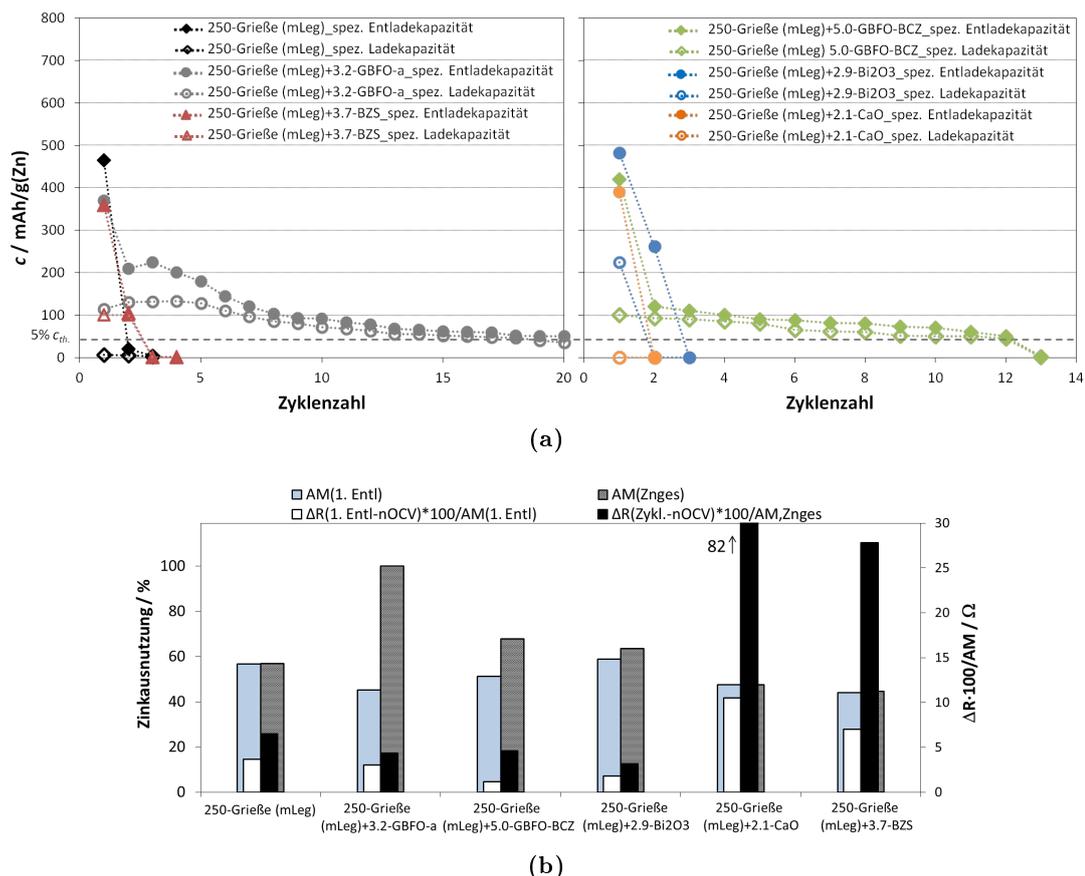
**Abbildung 4.3.5.:** **a:** Volumetrische  $H_2$ -Entwicklung (20 h, 40°C, 6 M KOH) unterschiedlich behandelte bzw. beschichtete 250-Grieße (mLeg) gleicher Masse: 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)\_400rpm\_20min, 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a\_150°C\_72h, 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a\_300°C\_72h; **b:** BSE-Aufnahme (Querschnitt) von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a nach dem Gasungstest (getrocknet bei 80°C).

## 4.4. Elektrochemische Performance bismutoxidbasierter Zinkkomposite

### 4.4.1. Funktionelle Eigenschaften und post-mortem Analysen

Nachfolgend werden die Einflüsse der einzelnen Bestandteile der gebildenden Funktionsoxidschichten auf das elektrochemische Verhalten in Halbzellen beschrieben. Hierzu sind die Zyklenstabilitäten von 250-Grieße (mLeg), welche mechanisch mit GBFO-a, BZS sowie lediglich mit CaO oder  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  beschichtet wurden, dargestellt (Abb. 4.4.1a).

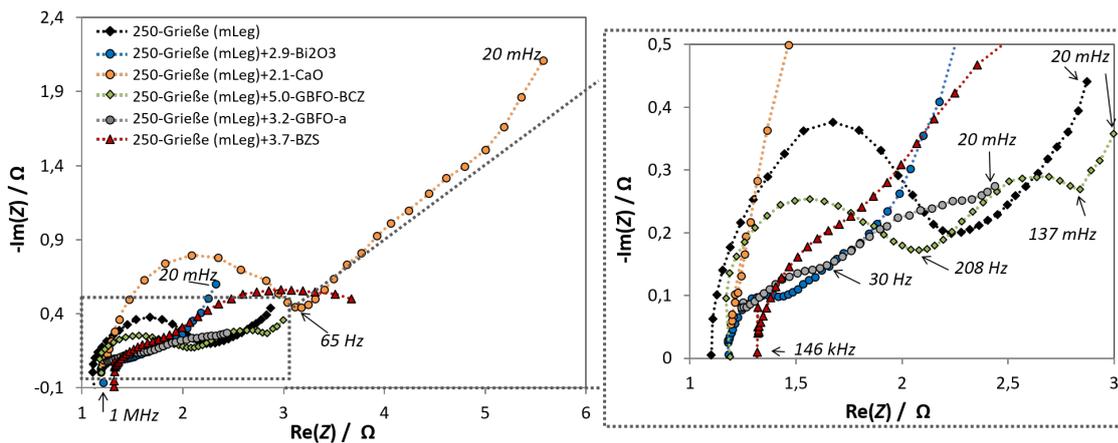
In Abb. 4.4.1b sind die Zinkausnutzungen nach der initialen Entladung sowie der gesamten Zyklierung gemeinsam mit den normierten, auf die Zinkausnutzung bezogenen Innenwiderstandszunahmen zwischen OCV-Phase und 1. Entladung bzw. OCV-Phase und Zyklierung aufgetragen (Abschnitt 3.6.3). In Bild 4.4.2 sind zur Charakterisierung der Charge-Transfer-Widerstände  $R_{CT}$  und Doppelschichtkapazitäten  $C_{dl}$  (Abschnitt 2.4.3) die zugehörigen Nyquist-Plots nach 2 h Quellung dargestellt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die unterschiedlichen Gewichtsanteile der Beschichtungen Einfluss auf die Ausbildung der Halbkreise haben können.



**Abbildung 4.4.1.:** **a:** Zyklenstabilitäten (Halbzellenaufbau, C/20-Rate, 6 M KOH, maximal theoretische spez. Kapazität:  $820 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ); **b:** Aktivmaterialausnutzungen (nach 1. Entladung / Zyklierung) und Differenz der normierten Innenwiderstände zwischen der initialen Entladung / Zyklierung und der OCV-Phase bezogen auf die initiale Ausnutzung / Gesamtzinkausnutzung von 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ, 250-Grieße (mLeg)+2.9- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 250-Grieße (mLeg)+2.1-CaO und 250-Grieße (mLeg)+3.7-BZS.

#### 4. Ergebnisse

Durch Zugabe von CaO zu 250-Grieße (mLeg) wurde keine Verbesserung hinsichtlich Aktivmaterialausnutzung oder Zyklenstabilität gegenüber dem Ausgangspulver 250-Grieße (mLeg) erzielt. Zudem war die Innenwiderstandszunahme um ein Vielfaches höher. Anhand des Nyquist-plots kann auf eine ausgeprägte Doppelschichtkapazität geschlossen werden. Diese wurde durch Quellung von CaO mit  $\text{OH}^-$  zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder Ca-Zinkaten hervorgerufen, wodurch auch der hohe Charge-transferwiderstand erklärbar ist, da der Ladungsübertritt von  $\text{Zn}^{2+}$  und Reaktion mit  $\text{OH}^-$  erschwert wurde. Zinkpartikel, welche beschichtet sind mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , verbesserten die initiale Zinkausnutzung auf knapp  $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Zudem waren die normierten Innenwiderstände und die Ausbildung des Charge-transferwiderstandes am niedrigsten. Dennoch konnte nach der 2. Entladung keine weitere Ladung mehr erfolgen, da Passivierung stattgefunden hat. Durch weitere Zugabe von ZnO und CaO (250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ) wurde die Zyklenstabilität auf 12 Zyklen verbessert. Durch Anwesenheit von  $\text{Zn}^{2+}$  in der Matrix wurde die  $\text{Zn}^{2+}$ -Leitfähigkeit aufrechterhalten und Zinkoxide lagerten sich während der Entladung in die Gelmatrix ein (siehe auch [145, S. 61-62]). Aus dem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil des Oxidnetzwerkes bildeten sich während der Ladung elektrisch leitfähige Bi-Pfade. Dadurch wurde während der weiteren Zyklierung die Passivierung verringert, da die Reduktion von ZnO leichter erfolgen konnte. Dieser positive Effekt konnte über mehrere Zyklen nur aufrecht erhalten werden, wenn zugleich Hydrat-Anbindung in der gebildenden Funktionsmatrix gegeben war, wie in diesem Fall durch CaO.



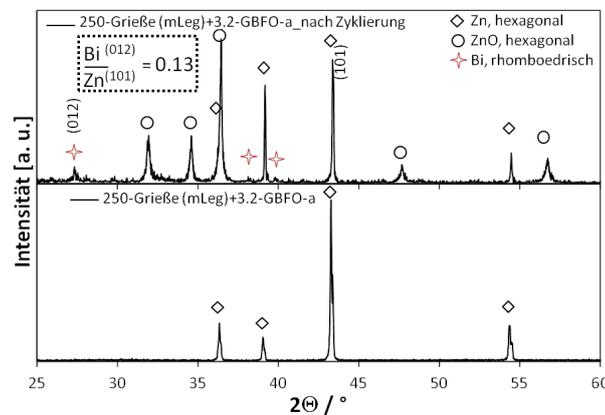
**Abbildung 4.4.2.:** Nyquist-Plots ermittelt durch EIS-Messungen nach 2 h Quelldauer (Halbzellenmessungen, 6 M KOH) von 250-Grieße (mLeg)+3.7-BZS, 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ, 250-Grießen (mLeg)+2.9- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und 250-Grieße (mLeg)+2.1-CaO.

Unbeschichtetes Zink zeigt einen Halbkreis im Nyquistplot aufgrund der Ausbildung von Passivierungsschichten ( $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), welche Doppelschichtkapazitäten auf der Oberfläche ausbildeten. Bei GBFO-a bzw. GBFO-BCZ-beschichteten Zinkpartikeln bildeten sich zwei Halbkreise aus, was somit neben der Quellung von CaO (Bindung von  $\text{OH}^-$ -Gruppen) auch in der Oxidation von Zink begründet lag. Deren  $R_{\text{CT}}$ -Werte waren geringer als von CaO-beschichtetem Zink. Dies lag an der Zugabe der Additive  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und ZnO in das Oxidnetzwerk, welche den Ladungsübertritt durch Einstellung von ionisch und elektronisch leitfähigen Pfaden erleichterten. Auch die Doppelschichtkapazitäten waren geringer. Bei Beschichtung von Zink mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  verringerte sich aufgrund der Leitfähigkeitszunahme  $R_{\text{CT}}$  deutlich. Die höhere Laugenstabilität GBFO-a-beschichteter Zinkpartikel im Vergleich zur GBFO-BCZ-Beschichtung (Abschnitt 4.2.2) führte

dazu, dass die  $\text{Zn}^{2+}$ -Einlagerung in die gelbildende Schutzhülle und ionische Leitfähigkeit höher und daher  $R_{\text{CT}}$  geringer war. Somit ist es möglich, dass sich während der Entladung Zinkoxid bzw. Zinkhydroxid in eine quellfähige Matrix einlagert und sich aufgrund eines elektrochemisch interpenetrierenden Netzwerkes wieder reduzieren lässt.

Die Bi-Bildung im Komposit konnte nach der Zyklisierung von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a mittels XRD nachgewiesen werden (s. Abb. 4.4.3). Die Bi-Bildung wurde zudem auch nach der 1. Ladung festgestellt. Die Zyklenstabilität von Zinkpulvern, beschichtet mit GBFO-a, stieg auf 20 Zyklen an, mit einer etwa doppelt so hohen Entladekapazität ab dem 2. Zyklus im Vergleich zu 250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ. Die Zinkausnutzung war bei nahe 100% deutlich verbessert. Hierbei muss erwähnt werden, dass vereinzelt noch restliches Zinkmetall mittels REM festgestellt wurde (Abb. 4.4.4b), erklärbar dadurch, dass bei der Ladung Nebenreaktionen (Wasserzersetzung) in die Kapazitätswerte einfließen, wodurch tatsächlich weniger Zinkreduktion erfolgte (vgl. Abschnitt 5.3). Die Zunahme des Innenwiderstandes nach der Zyklisierung war geringer als die der unbeschichteten Grieße. Dies ist ebenfalls durch die leifähigkeitssteigernde Wirkung der gelbildenden, interpenetrierenden Beschichtung erklärbar, welche Ladungsübertritt gewährleistete.

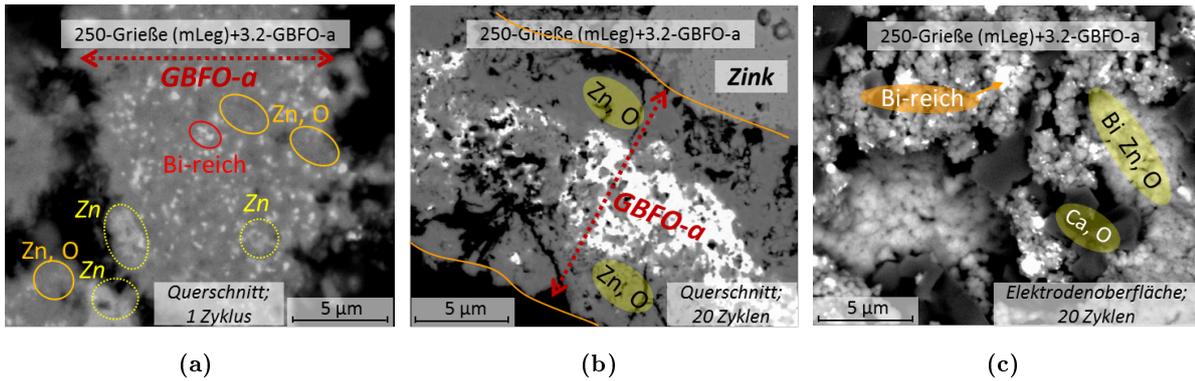
250-Grieße (mLeg)+3.7-BZS zeigte sowohl geringe Zinkausnutzung und Zyklenstabilität als auch einen hohen Innenwiderstand und Charge-transfer-Widerstand, vergleichbar zu 250-Grieße (mLeg)+2.1-CaO. Folglich konnte durch  $\text{SiO}_2$  als Glasbildner kein interpenetrierendes, elektrochemisch zugängliches Oxidnetzwerk gebildet werden. Zudem war auch die Laugung von  $\text{SiO}_2$  in KOH problematisch (vgl. Abschnitt 4.2.2).



**Abbildung 4.4.3.:** XRD-Analyse von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a as-prepared und post-mortem (nach Zyklisierung, s. Abb. 4.4.1a): Bildung leitfähiger Bi-Phasen während der Zyklisierung; Angabe des relativen Intensitätsverhältnisses des Hauptpeaks (012)-Bi (rhomboedrisch) zu Hauptpeak (101)-Zn (hexagonal).

Oberflächenaufnahmen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a nach der Zyklisierung (Abb. 4.4.4c) zeigen, dass sich nach der Trocknung der Komposite CaO oder  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristalle (dunkle Bereiche) ausschieden. Anhand von BSE-Aufnahmen des Querschnitts (Abb. 4.4.4b) wird deutlich, dass sich ZnO (dunkle Bereiche) in die bismutreiche Hülle (helle Bereiche) teilweise einlagern konnte, sich aber im Laufe der Zyklisierung auch auf der Oberfläche der Glasbeschichtung sowie zwischen Zinkkern und GBFO-a anlagerte. Trotz nahezu 100%iger Zinkausnutzung konnte noch ein verbliebener Zinkkern gefunden werden, was durch Wägenauigkeiten erklärt werden kann.

#### 4. Ergebnisse



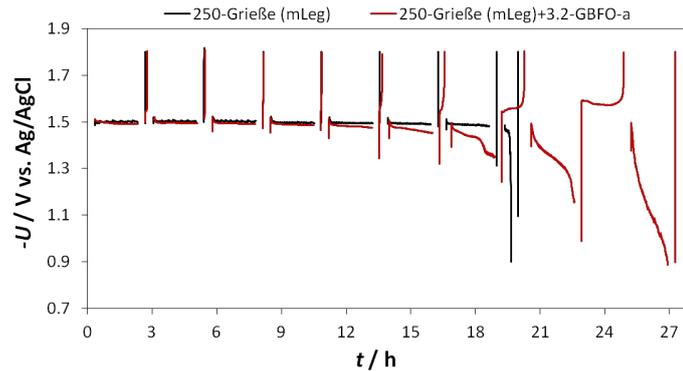
**Abbildung 4.4.4.:** Post-mortem Analysen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (BSE-Aufnahmen; C/20-Rate, 6 M KOH, geladener Zustand); **a:** Querschnitt nach 1. Zyklus (Glasbeschichtung); **b:** Querschnitt nach 20 Zyklen (Übergang Glasbeschichtung - Zinksubstrat); **c:** Oberflächenaufnahme nach 20 Zyklen.

Bei der 1. Ladung wurde zwar etwa 30% des zuvor oxidierten Zinks wieder reduziert (Abb. 4.4.1a), jedoch konnte mittels BSE-Aufnahmen keine eindeutige Unterscheidung zwischen ZnO und Zn innerhalb der GBFO-a-Matrix festgestellt werden. Die in Abb. 4.4.4a markierten Elemente wurden lediglich durch einen geringen Materialkontrast abgeschätzt.

Bismut wurde durch XRD auf der Kompositoberfläche nachgewiesen (s. auch Abb. 4.4.3, Abschnitt 4.4.1), was darauf hindeutet, dass sich während der Ladung leitfähige Bi-Pfade bildeten. Da Bi edler ist als Zn, erfolgte die Bi-Bildung schon bei niedrigen Potentialen. Während den Entladungen bildeten sich folglich weniger irreversible ZnO-Passivierungsschichten aufgrund des leitfähigen Bi-Metalls, auf dem sich die Zinkspezies bevorzugt niederschlagen (Abschnitt 2.3.2). Shape Change und Dendritenbildung werden in Abschnitt 5.4 diskutiert.

#### Teilzyklierungen mit Elektrolytüberschuss

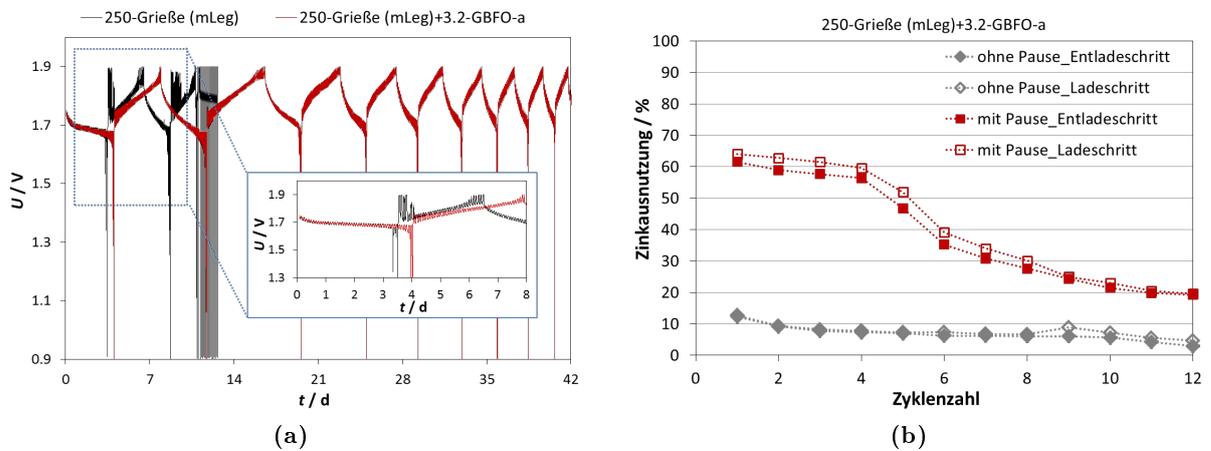
Nachfolgend sind Teilzyklierungen (Abschnitt 3.6.2) von 250-Grieße (mLeg) im Vergleich zu 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a dargestellt. Es fällt auf, dass bei den ersten Teilzyklen beider Elektrodenmaterialien nahezu keine Wiederbeladungen erfolgen konnten. Erst nach der 5. Teilentladung ist eine erste deutliche Ladekapazität bei GBFO-a-beschichtetem Zink ersichtlich, jedoch nicht bei 250-Grieße (mLeg) über die gesamte Teilzyklisierung. Dies ist dadurch erklärbar, dass sich bei noch gering ausgenutztem Zink zu Beginn der Zyklisierung vorwiegend Zinkate lösten, welche jedoch aufgrund des hohen Elektrolytanteils in der Zelle nicht mehr zur Verfügung standen. Erst zum Ende hin waren die Zinkate, welche bei Erreichen der Massentransportlimitierung in der Gelschicht gebunden blieben, für eine Beladung verfügbar, bevor Passivierung einsetzte. Dabei konnte die Beladung nur mit Hilfe des elektrochemisch interpenetrierenden Netzwerkes erfolgen. Jedoch wurde durch Teilzyklisierung eine geringere Zyklenstabilität erreicht als bei Vollzyklisierung (Abb. 4.4.1a), da aufgrund der häufigeren Pause-Phasen zwischen den Teilzyklen der Konzentrationsgradient an der Oberfläche stärker abgebaut wurde als es in den Pausen zwischen den Vollzyklen der Fall war. Dadurch wurde ein großer Anteil des Zinks oxidiert, bevor Einbindung in das Netzwerk erfolgte. Die zuvor gelösten Zinkat-Ionen standen nicht mehr für eine Beladung zur Verfügung - im Gegensatz zu nachfolgend gezeigten Messungen mit Elektrolytbegrenzung und Pause-Phasen (Ni-Zn-Zellen).



**Abbildung 4.4.5.:** Teilzyklierungen von 250-Grieße (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (Halbzellen, C/20-Rate, 6 M KOH); Abbruchkriterien: 2 h Be- bzw. Entladung bzw.  $0.9 < -U / V \text{ vs. Ag/AgCl} < 1.8$ .

#### Intermittierende Be- und Entladungen während Vollzyklen mit Elektrolytlimitierung

Wie in Abschnitt 3.6.2 beschrieben ist, wurden intermittierende Zyklierungen an Ni-Zn-Zellen durchgeführt. In Bild 4.4.6a sind die  $U$ - $t$ -Verläufe über einen Zeitraum von 42 Tage von 250-Grieße (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a dargestellt. Bild 4.4.6b zeigt einen Vergleich zwischen Zyklierungen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a mit und ohne Pause-Phasen in Ni-Zn-Zellen.



**Abbildung 4.4.6.:** Zyklierungen mit intermittierenden Be- und Entladungen in Ni-Zn-Zellen (Vollzyklen, C/100-Rate, 6 M KOH); a:  $U$ - $t$ -Verläufe von 250-Grieße (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a: Abbau des Konzentrationsgradienten der Zinkate an der Zinkoberfläche während den Pause-Schritten führte zu einer höheren Zinkausnutzung; GBFO-a-Beschichtungen reduzierten Massentransportverluste und Be- und Entladeüberspannungen; b: Gegenüberstellung der Zyklierungen mit und ohne Pause-Phasen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (Messungen ohne Pause-Schritte in Ni-Zn-Zellen siehe Abschnitt 4.4.3, Abb. 4.4.13a).

Die initialen Entladekapazitäten der GBFO-a-beschichteten Zinkpartikel waren bei Zyklierungen in Halbzellen ohne intermittierende Zyklierungen (Abb. 4.4.1a) aufgrund von Massentransportlimitierungen und Ohm'schen Verlusten (Abschnitt 4.4.2, Abb. 4.4.9) durch die Gelhülle niedriger und erst ab dem 2. Zyklus höher als von 250-Grieße (mLeg). Anhand Abb. 4.4.6 wird hingegen deutlich, dass durch die intermittierende Zyklierung bereits bei der initialen Entla-

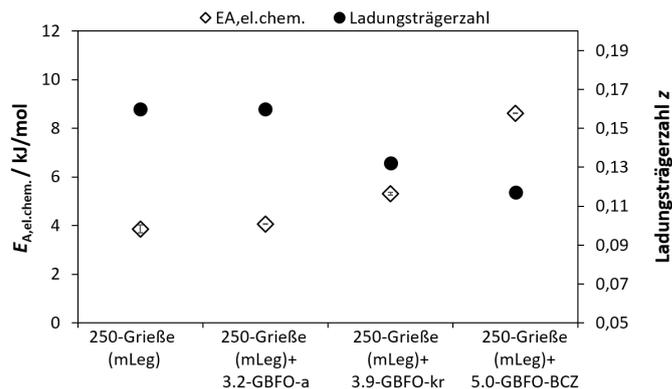
## 4. Ergebnisse

dung die Massentransportverluste bei unbeschichtetem Zink früher auftraten als bei GBFO-a-beschichteten Materialien. Dies wurde auch bei Teilzyklierungen mit Pause-Phasen (Abb. 4.4.5) festgestellt. Zudem war die Zyklenstabilität der intermittiert zyklerten, unbeschichteten Zinkpartikel mit 2 Zyklen deutlich geringer als von GBFO-a-beschichteten Zink (Abbruchkriterium 12 Zyklen). Weiterhin fällt auf, dass bereits zu Beginn der 1. Beladung die Spannung bei unbeschichtetem Zink stark anstieg. Dieses Verhalten ist wie folgt erklärbar:

Während den Pause-Phasen im Entladeschritt baute sich der Konzentrationsgradient der Zinkate an der Oberfläche ab, wodurch mehr Zink ausgenutzt werden konnte (ca. 60%, Zyklus 1-4) als ohne Pause-Phasen (ca. 12%, 1. Zyklus). Dies wird durch Abb. 4.4.6b verdeutlicht. Die Kapazitäten fallen ab Zyklus 5 ab, erreichen ab Zyklus 10 jedoch wieder ein annähernd konstantes Niveau (ca. 23%). Durch die Beschichtung, welche die Zinkate binden konnte, wurden Massentransportlimitierungen weiter verringert, da sich das Löslichkeitsprodukt auf Seite der Zinkate verschob. Dies erklärt die höhere Entladekapazität von GBFO-a-beschichtetem Zink. Mit Hilfe des interpenetrierenden Netzwerkes der Beschichtung konnten höhere Ladekapazitäten erfolgen (mind. 12 Zyklen) als bei unbeschichtetem Zink. In den Pause-Phasen des Ladeschritts löste sich möglicherweise auch noch nicht reduziertes ZnO zu Zinkate, welche somit für eine Reduktion zur Verfügung standen. Zudem waren die Zinkate aufgrund der Elektrolytlimitierung für Reduktionsreaktionen zugänglicher - im Gegensatz zu Teilzyklierungen mit Elektrolytüberschuss (Abb. 4.4.5).

### 4.4.2. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-CaO-Beschichtungen unterschiedlicher Kristallstruktur

In Bild 4.4.7 sind die elektrochemischen Aktivierungsenergien bzw. Ladungsträgerzahlen von 250-Grieße (mLeg) sowie 250-Grieße (mLeg) beschichtet mit GBFO-a, GBFO-kr und GBFO-BCZ aufgetragen, deren Herleitungen durch Gl. 3.6.13, 3.6.15 bzw. Gl. 3.6.11 nachvollzogen werden können. Ergebnisse, die zur Bestimmung von  $E_{A,el.chem.}$  bzw.  $z$  relevant sind, sind beispielhaft für 250-Grieße (mLeg) und silikatbasierte Zinkpartikel (Abschnitt 4.5) in Anhang E7 aufgeführt.



**Abbildung 4.4.7.:** Elektrochemische Aktivierungsenergien  $E_{A,el.chem.}$  und Ladungsträgerzahlen  $z$  von 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 250-Grieße (mLeg)+3.9-GBFO-kr, 250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ (Halbzellenaufbau, 6 M KOH).

Durch Beschichtung der Zinkpartikel nahmen die Aktivierungsenergien tendenziell zu und daher die Ladungsträgerzahlen ab, da der Übertritt der Ladungsträger durch die Beschichtung erschwert wurde. Mit der GBFO-a-Beschichtung waren die Ladungsträgerzahlen jedoch etwa vergleichbar zu unbeschichtetem Zink. Durch die Quellung konnten sich OH-Gruppen in die

Beschichtung aus gelbildenden GBFO-a binden, wodurch der Ladungsübertritt von  $\text{OH}^-$  und  $\text{Zn}^{2+}$  leichter erfolgte als bei den schlecht quellfähigen kristallinen Oxiden GBFO-kr oder den einzelnen, leicht laugbaren Oxiden GBFO-BCZ. Dies wurde durch die in Abschnitt 4.4.1 gezeigten Impedanzmessungen unterstrichen. Die Ladungsträgerzahlen waren deutlich geringer als der theoretische Wert  $z = 2$ . Dies kann an verschiedenen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten liegen, wie etwa Massentransport hin zur Elektrode, Adsorption, Ladungstrennung, Ladungsübertritt und Massentransport weg von der Elektrode. Durch die Bildung von Zinkaten, welche sich zunächst an der Oberfläche ansammelten, kann davon ausgegangen werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt deren Massentransport weg - bzw. der Massentransport von  $\text{OH}^-$  hin - zur Elektrode ist. Wie auch in Kap. 2.2.1 beschrieben ist, stellt dies eine Hauptursache für das Überschreiten des Löslichkeitsproduktes dar, gefolgt von Zink-Passivierung.

In Abb. 4.4.8a ist gezeigt, dass GBFO-a-beschichtete 250-Grieße (mLeg) die höchste Zyklenstabilität aufweisen. Die initiale Zinkausnutzung war mit knapp 48% geringer (Abb. 4.4.8b) als die der unbeschichteten Zinkpartikel (58%), wobei nicht ein erschwerter Ladungsübertritt der Grund war (vgl. Abb. 4.4.7), sondern Diffusionslimitierungen aufgrund der gelbildenden Glashülle.

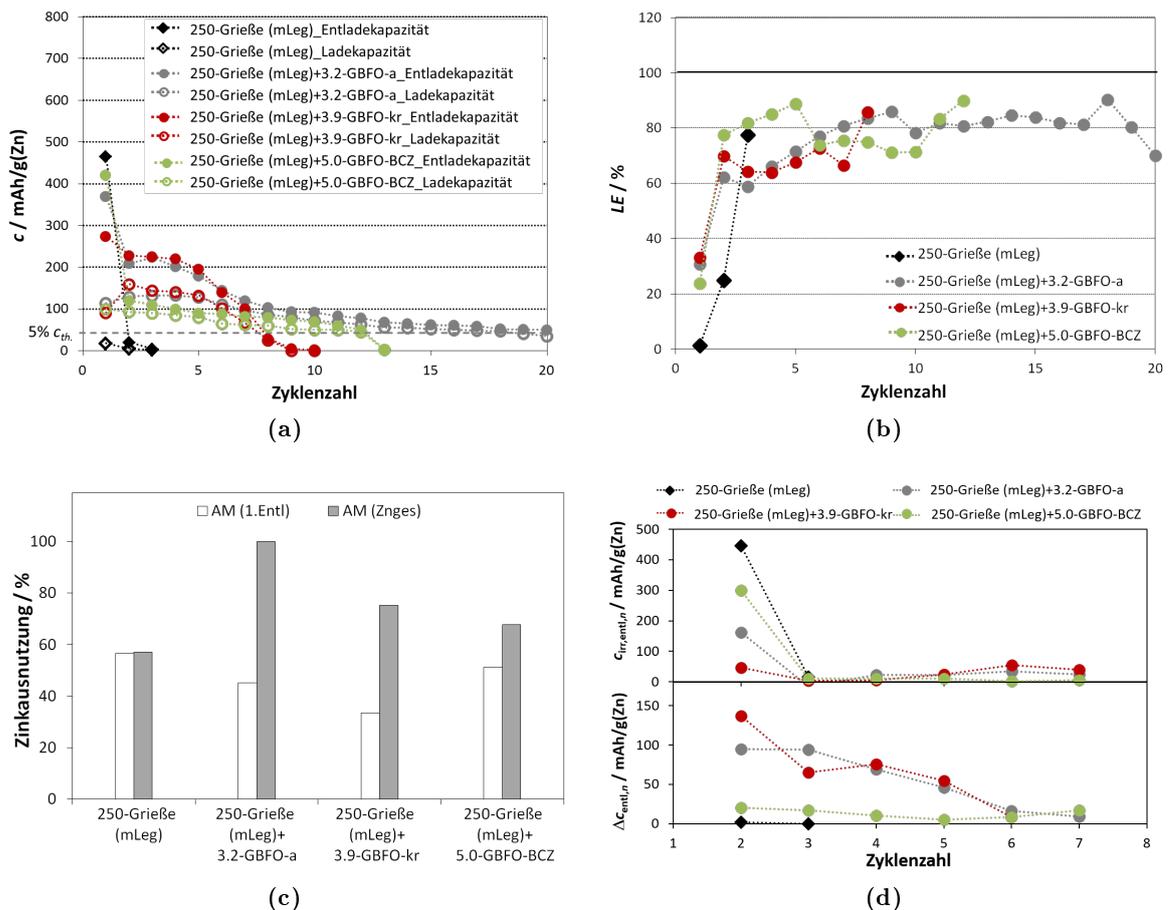


Abbildung 4.4.8.: **a:** Zyklenstabilität (Halbzellaufbau, C/20-Rate, 6 M KOH), **b:** Ladeeffizienzen  $LE$ , **c:** Aktivmaterialausnutzung (1. Zyklus, Gesamtausnutzung), **d:** weitere Aktivmaterialausnutzung  $\Delta c_{ent1,n}$  und irreversible Entladekapazität  $c_{irr,ent1,n}$  von 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 250-Grieße (mLeg)+3.9-GBFO-kr, 250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ, mit max. theoretischer spez. Kapazität von  $820 \text{ mAh}\cdot\text{g(Zn)}^{-1}$ .

#### 4. Ergebnisse

Im Gegensatz zu unmodifiziertem Zink war eine Wiederbeladung im 1. Zyklus von etwa 15% möglich. Beim 15. Zyklus konnte noch etwa 12% der theoretischen spez. Kapazität genutzt werden. Daher ist auch, wie in Abb. 4.4.8d gezeigt,  $\Delta c_{\text{entl},n}$  über die ersten 5 Zyklen vergleichsweise hoch und  $c_{\text{irr,entl},n}$  hingegen gering. Dies lässt sich, wie bereits im Abschnitt 4.4.1 gezeigt, durch Einlagerung von Zinkoxiden in die interpenetrierende Beschichtung und folglich verringerter Passivierung sowie erhöhter Reversibilität erklären. Eine Gesamtaktivmaterialausnutzung von 100% wurde bei 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a erreicht.

Durch Beschichtung mit kristallinen Funktionsoxiden war die 1. Entladekapazität geringer als die der GBFO-a-beschichteten Partikel, was neben Diffusionslimitierung aufgrund der Beschichtung auch durch die geringeren Ladungsträgerzahlen erklärbar ist. Ab dem 7. Zyklus fielen die Kapazitäten stärker ab und Passivierung überwog. Eine Gesamtausnutzung von knapp 80% wurde erreicht. Eine Quellung der Hülle war nicht möglich (Abschnitt 4.2.2) und daher eine Einlagerung von  $\text{Zn}^{2+}$  in die Matrix nicht erfolgreich, weshalb die elektrochemische Performance schlechter war. Durch Beschichtung mit GBFO-BCZ konnte die initiale Entladekapazität im Vergleich zu GBFO-a auf 55% verbessert werden, jedoch fiel die Zyklenstabilität stark ab und die Gesamtausnutzung lag unter 70%. Weitere Zinkausnutzungen waren gering und irreversible Entladekapazitäten hoch (Abb. 4.4.8d). Dies ist dadurch erklärbar, dass keine stabile Gelbildung gegeben und Laugbarkeit am deutlichsten ausgeprägt war (Abschnitt 4.2.2).

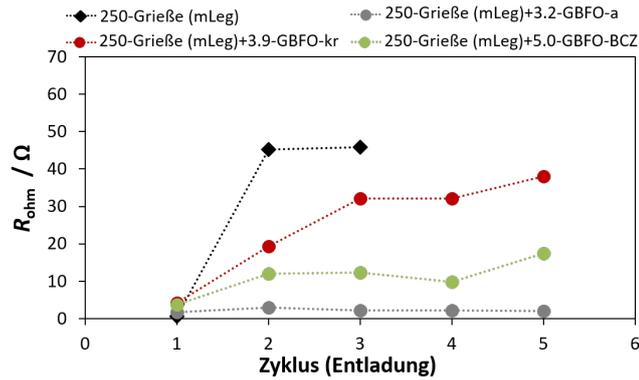
Anhand Abb. 4.4.8b wird deutlich, dass die Ladeeffizienzen bei allen gelbildenden Funktionsoxiden geringer als 100% sind. Dies bedeutet, dass stets mehr Kapazität während der Entladung durch Ausnutzung von noch nicht oxidiertem Zink gewonnen wurde als bei der Ladung des jeweiligen Zyklus wieder reduziert werden konnte. Dennoch besaßen beschichtete Zinkpartikel deutlich höhere Ladeeffizienzen als unbeschichtete Zinkpulver. Es ist ein kontinuierlicher Anstieg der Ladeeffizienz von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a feststellbar.

Wie in Abb. 4.4.9 dargestellt ist, zeigen 250-Grieße (mLeg) nur während der initialen Entladung die geringste Ohm'sche Polarisierung ( $0.58 \Omega$ ). Da nach der 1. Entladung nahezu vollständige Passivierung auftrat, sind die Werte von  $R_{\text{ohm}}$  ab dem 2. Zyklus entsprechend hoch (zwischen  $40$  und  $65 \Omega$ ). Durch Beschichtung der Zinkgrieße mit GBFO-a wurden ab dem 2. Zyklus die geringsten Ohm'schen Spannungsverluste während den Entladungen über 5 Zyklen hinweg erreicht (zwischen  $2.94$  und  $2.09 \Omega$ ). Unter den beschichteten Zinkpartikeln zeigen 250-Grieße (mLeg)+3.9-GBFO-kr die größten Ohm'schen Spannungsabfälle während den Entladungen, was durch die geringe Quellwirkung der Beschichtung erklärt werden kann. Die Werte von  $R_{\text{ohm}}$  der GBFO-BCZ-Oxide liegen zwischen GBFO-a und GBFO-kr.

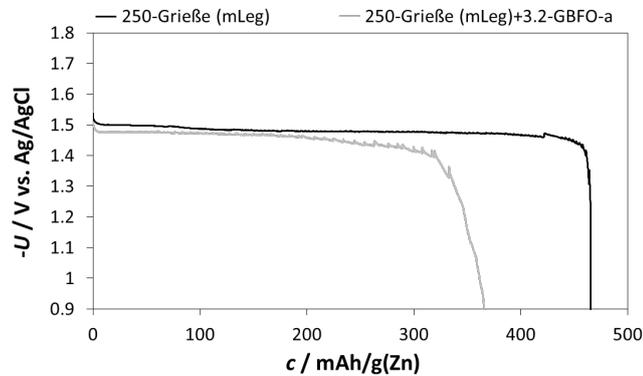
Anhand der Entladekurven des 1. Zyklus von 250-Grieße (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a in Abb. 4.4.10 ist erkennbar, dass an beiden Anodenmaterialien durch Nasskorrosion kurzzeitig Spannungsverluste auftraten (Abschnitt 2.2.4), welche bei den GBFO-a-beschichteten Partikeln deutlicher ausfielen. Dies liegt darin begründet, dass die Gasung von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a wesentlich höhere Werte als 250-Grieße (mLeg) zeigt (Abschnitt 4.3.3, Abb. 4.3.5a).

Zudem traten aufgrund der Beschichtung von Zink die in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten Polarisierungen verstärkt auf. Durch Beschichtung mit einer Oberflächenbelegung von  $1.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  (3.2 Gew.-% GBFO-a) waren vor allem Ohm'sche Polarisierungen (Abb. 4.4.9) und Konzentrationsüberspannungen während der initialen Entladung (Abb. 4.4.10) ausgeprägter, weshalb die Entladung eher abbrach. Folglich war die initiale Entladekapazität von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a um etwa  $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  geringer als von 250-Grieße (mLeg).

#### 4.4. Elektrochemische Performance bismutoxidbasierter Zinkkomposite



**Abbildung 4.4.9.:** Auftragung der Ohm'schen Polarisation  $R_{ohm}$  über der Zyklenzahl (Berechnung Abschnitt 3.6.4): 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 250-Grieße (mLeg)+3.9-GBFO-kr, 250-Grieße (mLeg)+5.0-GBFO-BCZ, 250-Grieße (mLeg); 6 M KOH, Halbzellenaufbau, C/20-Rate.



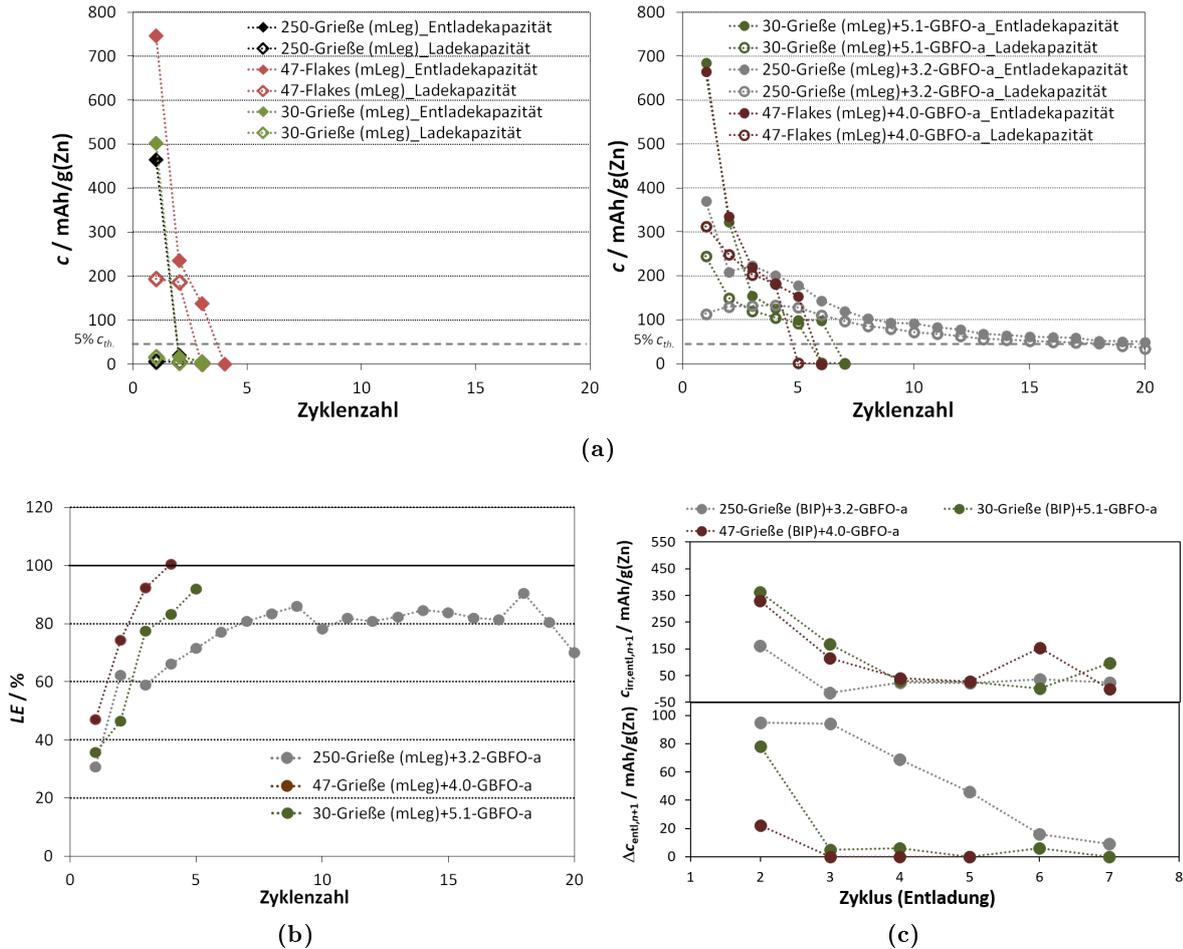
**Abbildung 4.4.10.:** Entladekurven des 1. Zyklus von 250-Grieße (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, C/20-Rate, 6 M KOH im Halbzellenaufbau (maximal theoretische spez. Kapazität:  $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ).

#### 4.4.3. Beschichtete Zinkpartikel unterschiedlicher Morphologie und Partikelgröße

Ein Vergleich der Zyklenstabilität von 250-Grießen (mLeg), 30-Grieße (mLeg) und 47-Flakes (mLeg) mit und ohne GBFO-a-Beschichtung in Halbzellen mit Elektrolytüberschuss ist in Abb. 4.4.11a dargestellt, Ladeeffizienzen in Abb. 4.4.11b sowie weitere Aktivmaterialausnutzungen  $\Delta c_{entl,n}$  und irreversible Entladekapazitäten  $c_{irr,entl,n}$  in Abb. 4.4.11c.

Die Beschichtung von 47-Flakes (mLeg) mit  $0.32 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$  GBFO-a führte zu einer geringfügigen Verbesserung der Zyklenstabilität, jedoch war die GBFO-a-Beschichtung zu gering, um ausreichende Reversibilität zu ermöglichen (vgl. Diskussion, Abschnitt 5.1.4). Durch Beschichtung von 250-Grieße (mLeg) und 30-Grieße (mLeg) mit GBFO-a konnte die Zyklenstabilität deutlich gesteigert werden, was durch Bi-Bildung während der Ladung und dadurch verringerte Zn-Passivierung erklärt wird. Dennoch fiel die Zyklenstabilität der 30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a, verglichen zu 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, stärker ab: Ab dem 6. Zyklus war nahezu keine Wiederbeladung mehr möglich. Dies kann dadurch erklärt werden, dass durch die hohe Zinkausnutzung während der initialen Entladung (84%) aufgrund geringerer Oberflächenbelegung ( $1.25 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ) die nahezu vollständige Gesamtzinkausnutzung von 95% bereits nach den ersten 5 Zyklen erreicht wurde und dadurch keine leitfähigen Pfade mehr verblieben. Die Bi-Bildung in

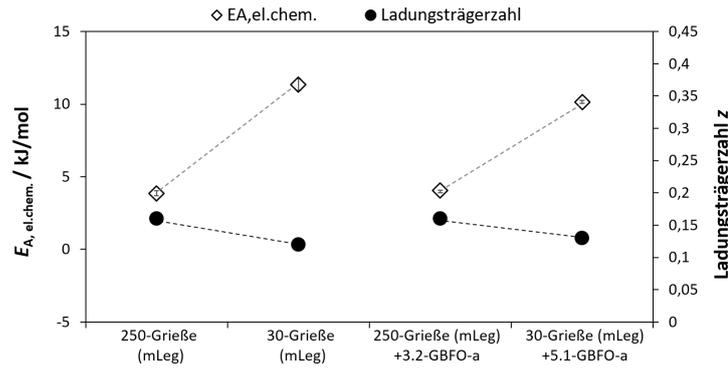
#### 4. Ergebnisse



**Abbildung 4.4.11.:** a: Zyklenstabilitäten von 250-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg), 47-Flakes (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a und 47-Flakes (mLeg)+4.0-GBFO-a C/20-Rate, mit max. theoretischer spez. Kapazität von  $820 \text{ mAh} \cdot \text{g(Zn)}^{-1}$ ; b: Ladeeffizienz und c: weitere Aktivmaterialausnutzung  $\Delta c_{entl,n}$  sowie irreversible Entladekapazität  $c_{irr,entl,n}$  beschichteter Zinkpartikel (6 M KOH, Halbzellaufbau).

der gelbildenden Hülle reichte hierbei nicht aus, um weitere Beladungen zu ermöglichen. Durch die hohe Überspannung der beschichteten groben Grieße, welche eine höhere Oberflächenbelegung ( $1.68 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ ) aufwies als beschichtete 30-Grieße (mLeg), war die initiale Zinkausnutzung mit etwa 48% vergleichsweise gering. Dadurch erfolgte die Passivierung langsamer und eine hohe Zyklenstabilität von 20 Zyklen wurde erreicht. Die Zinkausnutzung zwischen dem 2. und 5. Zyklus betrug etwa 25%.

In Abb. 4.4.12 sind die Ladungsträgerzahlen und elektrochemische Aktivierungsenergien von 250- und 30-Grieße (mLeg) mit und ohne GBFO-a-Beschichtung dargestellt, um den Einfluss der Partikelgrößen zu charakterisieren. Kleinere Partikel zeigen geringe Ladungsträgerzahlen und daher auch höhere  $E_{A,el,chem.}$  als gröberes Pulver. Durch die höhere Oberfläche lösen sich mehr Zinkate, welche Diffusion der Ladungsträger behindern. Bei gleichen Partikelgrößen sind keine deutlichen Unterschiede zwischen beschichtet und unbeschichtet hinsichtlich  $z$  und  $E_{A,el,chem.}$  erkennbar (vgl. auch Abschnitt 4.4.2, Abb. 4.4.7).



**Abbildung 4.4.12.:** Vergleich elektrochemischer Aktivierungsenergien  $E_{A,el.chem.}$  und Ladungsträgerzahlen  $z$  von Zinkgrieeen unterschiedlicher Größe (250-Griee (mLeg), 30-Griee (mLeg)) mit und ohne Beschichtung mit bismutoxidhaltigen Funktionsoxiden GBFO-a (6 M KOH, Halbzellenaufbau).

### Messungen mit Elektrolytlimitierung

Be- und Entladekapazitäten von 250-Griee (mLeg)+3.2-GBFO-a und 30-Griee (mLeg)+5.1-GBFO-a im Vergleich zu unbeschichtetem Zink mit geringer Elektrolytmenge (Ni-Zn-Zellen) sind in Abb. 4.4.13a dargestellt, die zugehörigen Ladeeffizienzen in Abb. 4.4.13b.

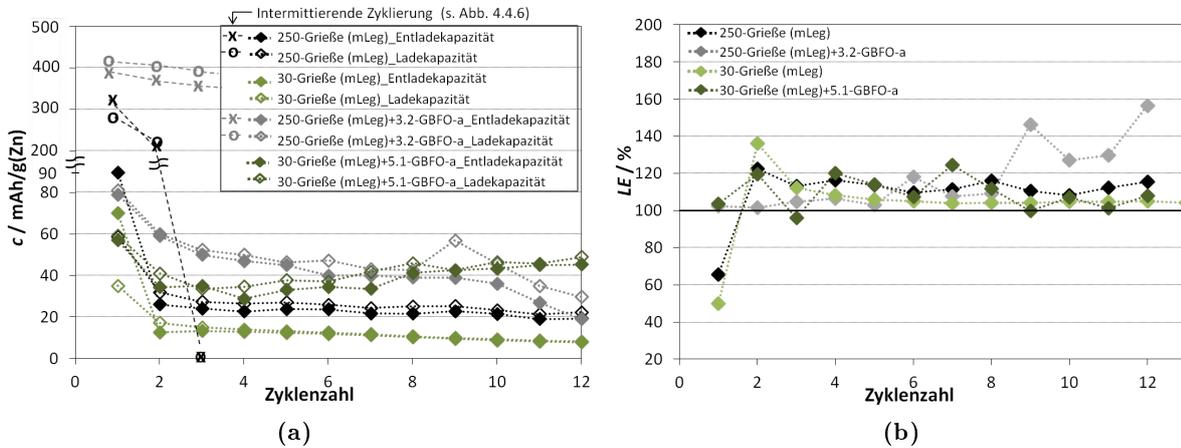
Den Messergebnissen allgemein ist die Tatsache, dass aufgrund der limitierenden Anodenmenge sowie des erhöhten  $IR$ -Drops wegen des zweifachen Separatorgeleges die Ausnutzung im Vergleich zu den theoretisch möglichen Werten gering ist. Dennoch kann hier ein interner Vergleich der unterschiedlichen Materialien getroffen werden.

Durch GBFO-a-Beschichtungen ergaben sich, wie auch bei Halbzellenmessungen (Vollzyklen ohne intermittierende Pause-Phasen, Abb. 4.4.11a), höhere Entladeüberspannungen, so dass die 1. Ausnutzung von 250-Griee (mLeg)+3.2-GBFO-a (9.6%) niedriger war als von 250-Griee (mLeg) (10.9%). Ab dem 2. Zyklus konnte durch GBFO-a-beschichtetes Zink bei Elektrolytlimitierung, ebenso wie bei Elektrolytüberschuss (Halbzellen), höhere Be- und Entladekapazitäten als bei unbeschichtetem Zink erzielt werden. Die verbesserte Reversibilität von GBFO-a-beschichtetem Zink führte ab dem 2. Zyklus zu einer Entladekapazität von  $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$  (250-Griee (mLeg)+3.2-GBFO-a) bzw.  $33 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$  (30-Griee (mLeg)+5.1-GBFO-a), im Gegensatz zu  $23 \text{ mAh} \cdot (\text{g})^{-1}$  (250-Griee (mLeg)) bzw.  $14 \text{ mAh} \cdot (\text{g})^{-1}$  (30-Griee (mLeg)). Auffallend ist außerdem, dass durch die GBFO-a-Beschichtung die Ladeeffizienz bereits im 1. Zyklus über 100% lag. Diese Effekte sind erklärbar durch Einlagerung der Zinkate in eine nach der initialen Formierung elektrisch leitfähige Matrix (Abschnitt 4.4.1), wodurch sowohl Ausnutzung als auch Reversibilität zunahmten.

Dennoch zeigt auch unbeschichtetes Zink in Ni-Zn-Zellen eine Zyklenstabilität von mindestens 12 Zyklen. Dies liegt darin begründet, dass sich bei Elektrolytlimitierung weniger Zinkate irreversibel im Elektrolyten lösten und daher Wiederbeladungen auch ohne GBFO-a-Beschichtung zum Teil möglich waren. Durch Zyklierungen mit Konstantstrom (ohne Pause-Phasen) waren die Kapazitäten deutlich geringer als bei intermittierenden Zyklierungen, da erst bei Pause-Phasen der Konzentrationsgradient an der Oberfläche abgebaut wurde (Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.6). Da ohne OCV-Phasen folglich weniger Ausnutzung und somit geringere Passivierung erfolgte, war eine hohe Zyklenstabilität (mit geringer Zinkausnutzung) auch von unbeschichtetem Zink möglich. 30  $\mu\text{m}$  Griee lieferten aufgrund höherer Oberfläche und somit größeren Konzentrationen

#### 4. Ergebnisse

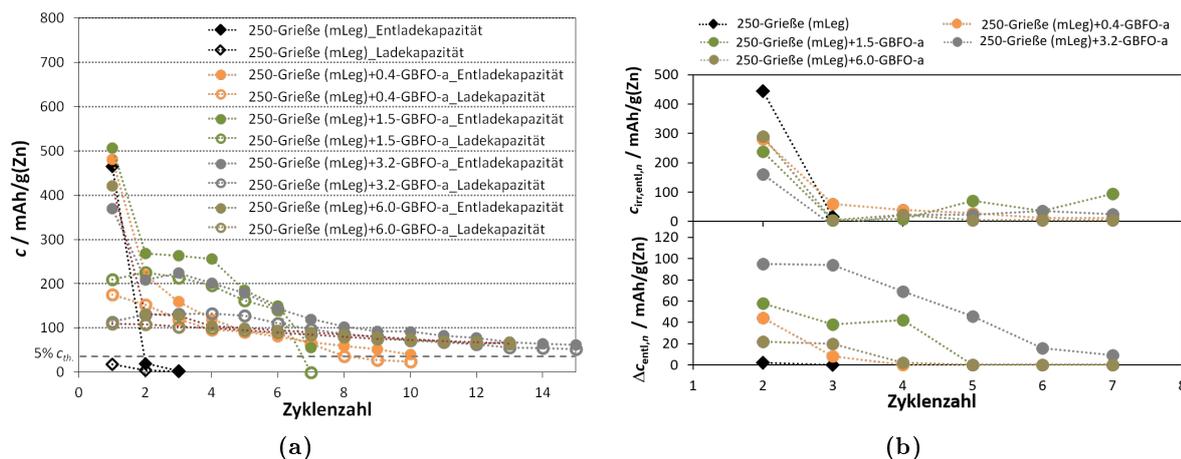
onsgradienten geringere Ausnutzungen, als 250  $\mu\text{m}$  Grieße. Ab dem 9. Zyklus zeigen 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a einen deutlichen Anstieg der Ladeeffizienz, was auf Nebenreaktionen während der Ladung, wie z. B. Wasserzersetzung, hinweist. Dies lag möglicherweise an der geringeren  $\text{H}_2$ -Überspannung (Abschnitt 4.3.3).



**Abbildung 4.4.13.:** Elektrochemische Performance der Anodenmaterialien 250-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a und 30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a in Ni-Zn-Zellen (C/100-Rate, 6 M KOH); **a:** Zyklusstabilität (15 Zyklen,  $0.9\text{ V} < U < 1.9\text{ V}$ ), mit max. theoretischer spez. Kapazität von  $640\text{ mAh}\cdot\text{g(Zn)}^{-1}$ , zusätzlich sind die Kapazitäten der ersten 3 Zyklen der intermittierenden Zyklierungen aus Abb. 4.4.6 eingetragen; **b:** Ladeeffizienz.

#### 4.4.4. Unterschiedliche Beschichtungsanteile

Nachfolgend ist der Einfluss unterschiedlicher GBFO-a-Anteile auf die Zyklusstabilität und Ausnutzung von 250-Grieße (mLeg) dargestellt. Grieße, beschichtet mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen GBFO-a, zeigen alle höhere Reversibilitäten als unbeschichtete Grieße (Abb. 4.4.14a).



**Abbildung 4.4.14.:** **a:** Zyklusstabilitäten, **b:** weitere Aktivmaterialausnutzung  $\Delta c_{\text{entl},n}$  und irreversible Entladekapazität  $c_{\text{irr,entl},n}$  von 250-Grieße (mLeg) beschichtet mit unterschiedlichen Anteilen an GBFO-a: 0.4, 1.5, 3.2 und 6.0 Gew.-% (C/20-Rate, 6 M KOH, max. theoretische spez. Kapazität:  $820\text{ mAh}\cdot\text{g(Zn)}^{-1}$ , Halbzellenmessungen).

Die höchste Zyklusstabilität wurde bei einem GBFO-a-Anteil von 3.2 Gew.-% erreicht (Ober-

flächenbelegung  $1.68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Auch  $\Delta c_{\text{entl},n}$  ist bei 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a am höchsten und  $c_{\text{irr,entl},n}$  am niedrigsten (Abb. 4.4.14b). 250-Grieße (mLeg)+6.0-GBFO-a (Oberflächenbelegung  $3.24 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) besaßen geringere Entladekapazitäten, vergleichsweise hohe  $c_{\text{irr,entl},n}$  und niedrige  $\Delta c_{\text{entl},n}$ , erklärbar durch die dickere Beschichtung, welche Lade- und Entladeüberspannungen erhöhen und daher weniger Ausnutzung zulassen. Der Einfluss von GBFO-a auf die Polarisationsmechanismen wurde in Abschnitt 4.4.2 (Abb. 4.4.10) gezeigt. Bei geringer Zugabe von GBFO-a, so wie bei 250-Grieße (mLeg)+0.4-GBFO-a (Oberflächenbelegung  $0.20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) und 250-Grieße (mLeg)+1.5-GBFO-a (Oberflächenbelegung  $0.77 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ), erhöhte sich die 1. Entladekapazität auf  $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . Diese überstieg die Kapazität von 250-Grieße (mLeg). Auch hier waren Wiederbeladungen möglich, die jedoch mit 6 Zyklen bei 1.5 Gew.-% GBFO-a bzw. mit 10 Zyklen bei 0.4 Gew.-% GBFO-a geringer sind als bei einer GBFO-a-Zugabe von 3.2 Gew.-%. Der beste Kompromiss zwischen hoher initialer Ausnutzung und hoher Zyklenstabilität konnte daher bei 3.2 Gew.-% GBFO-a erreicht werden (Einfluss der Oberflächenbelegungen: Abschnitt 5.1.3).

#### 4.4.5. Verhalten bei unterschiedlichen Stromraten

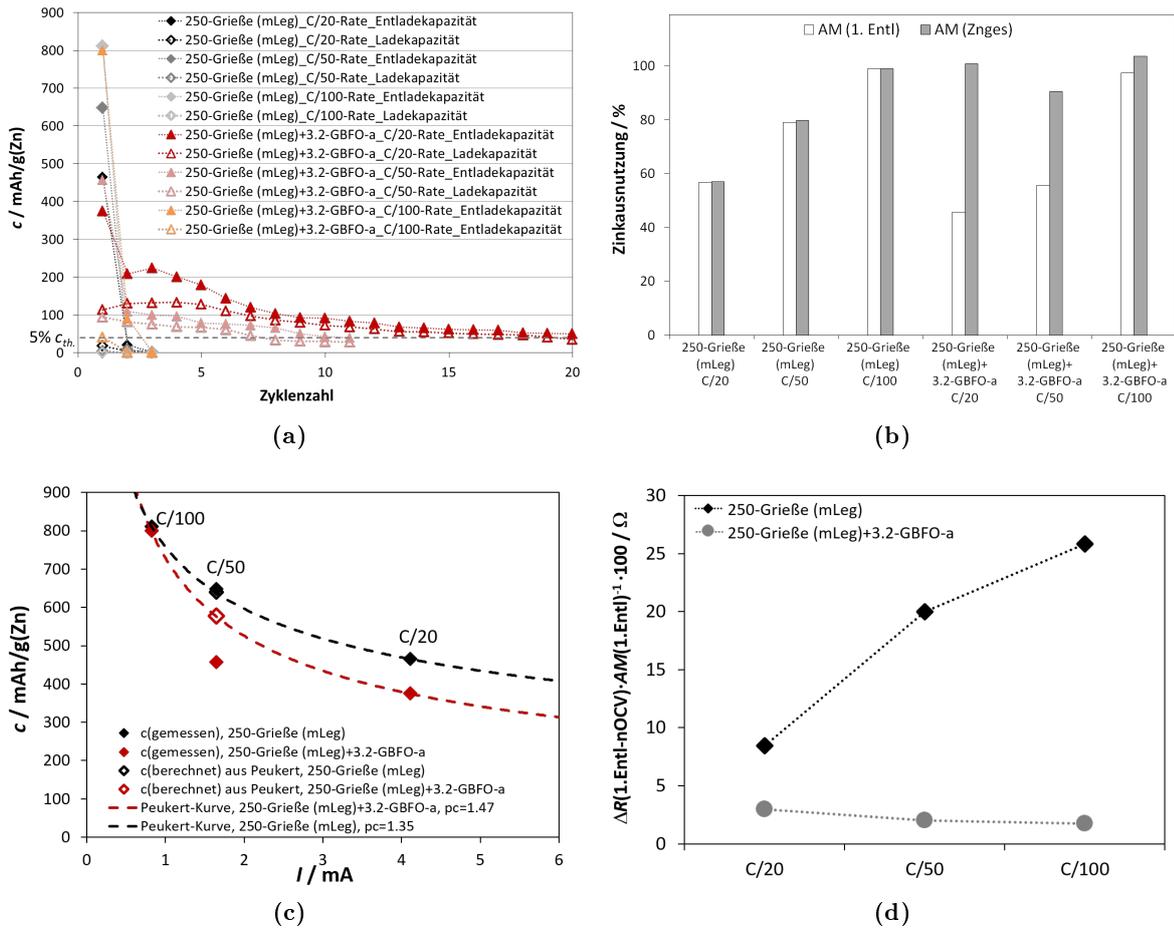
Eine Abhängigkeit der 1. Entladekapazität von der Stromstärke ist sowohl bei unbeschichteten als auch bei GBFO-a-beschichteten Zinkgrießen deutlich erkennbar (Bild 4.4.15a, b).

Durch Berechnung der Peukert-Koeffizienten  $pc$  (Gl. 2.4.4 - 2.4.7) wurde dieser Zusammenhang genauer betrachtet (Abb. 4.4.15c). Basierend auf C/20- und C/100-Rate berechnete sich  $pc$  von 250-Grieße (mLeg) zu 1.35 und von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a zu 1.47. Dies belegt, dass GBFO-a-beschichtetes Zink eine höhere C-Raten-Abhängigkeit aufwies als unbeschichtetes Zink.

Weiterhin waren die Entladekapazitäten bei C/20- und C/50-Rate der beschichteten Partikel um etwa 15-20% niedriger als die der unbeschichteten Grieße. Dies liegt darin begründet, dass die Glashülle höhere Entladeüberspannungen hervorrief (Abschnitt 4.4.2, Abb. 4.4.10; Abschnitt 2.2.1). Bei C/100-Rate erreichten beide Elektrodenmaterialien nahezu vollständige Zinkausnutzung, da bei geringen Stromstärken weniger Überspannungen auftreten (Abschnitt 2.4.1). Auffallend ist, dass bei unbeschichtetem Zink bei allen untersuchten Stromstärken nahezu keine Wiederbeladung erfolgte. Bei hohen Stromstärken war die Zinkausnutzung zwar geringer, trotzdem konnten aufgrund irreversibler Passivierung keine Wiederbeladungen erfolgen.

Zudem wurde ein deutlicher stromstärkenabhängiger Widerstandsanstieg nach der Entladung, bezogen auf die 1. Entladekapazität, festgestellt (Abb. 4.4.15d). Bei GBFO-a-beschichtetem Zink waren Wiederbeladungen möglich (Abb. 4.4.15a). Nur ein geringer Unterschied der Innenwiderstandsänderungen zwischen initialer Entladung und OCV-Phase der mit unterschiedlichen Strömen zyklerten, GBFO-a-beschichteten Partikeln ist zu sehen (Bild 4.4.15d). Die normierte Innenwiderstandsänderung war bei hoher Ausnutzung (C/100) sogar geringer. Dennoch war nach nahezu vollständiger Zinkausnutzung nach der 1. Entladung mit C/100-Rate und einer geringen 1. Ladekapazität von  $40 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  Passivierung erreicht (Zunahme von  $\eta_{\text{Ak.}}$ ,  $\eta_{\text{Konz.}}$ ). Bei hohen Stromstärken (C/20) war trotz höherer Be- und Entladeüberspannungen die Reversibilität und Ladeeffizienz höher als bei geringeren Strömen. Dies kann damit erklärt werden, dass - neben dem positiven Effekt der leitfähigkeitssteigernden GBFO-a-Beschichtung - durch geringe Ausnutzung während der 1. Entladung weniger Passivierung erfolgte, daher weniger Polarisierungen auftraten und Reversibilität verbessert war. So konnte ungenutztes Zink bei höheren Zyklenzahlen ausgenutzt werden. Dabei wurde eine Gesamtausnutzung von nahe 100% mit GBFO-a-beschichtetem Zink bei allen Stromstärken (C/20-, C/50- und C/100-Rate) erreicht (Bild 4.4.15b).

## 4. Ergebnisse



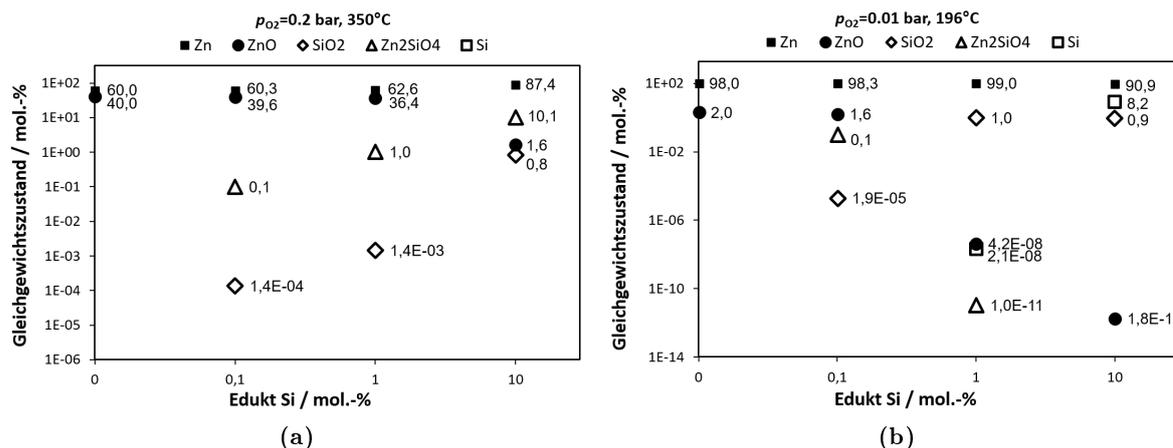
**Abbildung 4.4.15.:** C-Raten Abhängigkeiten von 250-Grieße (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (C/20-, C/50-, C/100-Rate, 6 M KOH, maximal theoretische spez. Kapazität:  $820 \text{ mAh} \cdot \text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ); **a:** Zyklenstabilitäten; **b:** Zinkausnutzungen; **c:** Peukert-Kurven berechnet aus Zinkausnutzungen der 1. Entladungen bei unterschiedlichen C-Raten; **d:** Auftragung der Differenz der normierten Innenwiderstände nach der initialen Entladung und OCV-Phase bezogen auf die 1. Entladekapazität.

## 4.5. Silikatbeschichtete Zinkpartikel

### 4.5.1. Thermodynamisch stabile Phasen während der Synthese

Die mittels der Simulationssoftware *HSC Chemistry* berechneten thermodynamisch stabilen Phasen (Abschnitt 3.7) bei der Synthese von CVD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auf Zink unter synthetischer Luft ( $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$ ) sowie bei der Herstellung von CSD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auf Zink unter reduzierender Atmosphäre ( $p_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ bar}$ ) mit TEOS als Prekursor sind in Abb 4.5.1a und b dargestellt. Dabei wurden unterschiedliche Molanteile an Si als Edukt vorgegeben. Mittels EDX (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.2) wurde ein Anteil von 1 mol.-% Si für CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink abgeschätzt.

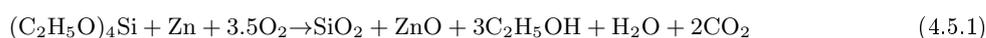
Die drei stabilsten Phasen, welche sich während des CVD-Prozesses bei 350°C ( $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$ ) bildeten, sind Zn, ZnO und Zink-Silikate (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Unbeschichtetes Zink oxidiert bei 350°C und  $p_{\text{O}_2} = 0.2 \text{ bar}$  zu 40 mol.-% ZnO (Abb. 4.5.1a, Edukt Si: 0 mol.-%). Während des CSD-Prozesses bei 196°C ( $p_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ bar}$ ) bildeten sich bei 1 mol.-% Si als Edukt vorwiegend Zn und SiO<sub>2</sub>. Nahezu keine Voroxidation von Zn trat während der Synthese auf.



**Abbildung 4.5.1.:** Thermodynamische stabile Phasen (*HSC Chemistry*) bei Vorgabe unterschiedlicher Molanteile Si als Edukt (Si = y mol.-% mit y = 0, 0,1, 1, 10; Zn = (100-x-y) mol.-%; O<sub>2</sub> = x mol.-%) zur Berechnung der stabilen Phasen während der Synthese in einem geschlossenen System von **a:** CVD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auf Zink in synthetischer Luft (350°C;  $p_{O_2} = 0.2$  bar; x = 20) sowie **b:** CSD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf Zink in reduzierender Atmosphäre (196°C,  $p_{O_2} = 0.01$  bar; x = 1).

#### 4.5.2. Analytische Charakterisierung der Elektrodenmaterialien

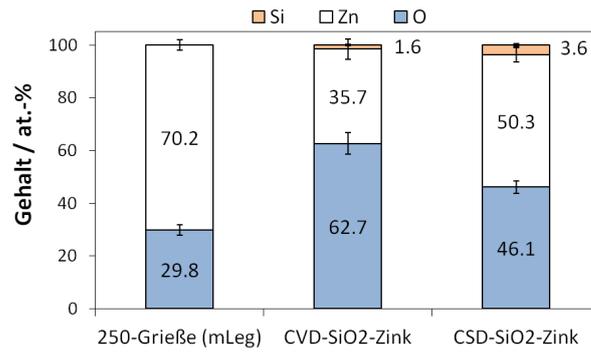
Ergebnisse von EDX-Messungen auf Zinkoberflächen, beschichtet als auch unbeschichtet, bei 5 kV und einer 2000-fachen Vergrößerung sind in Abb. 4.5.2 dargestellt. Auf CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink wurde 1.6 at.-% Si und auf CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink 3.6 at.-% Si gemessen. Abgeleitet aus den EDX-Messungen und den thermodynamischen Berechnungen aus Abb. 4.5.1 können die in unterschiedlichen Atmosphären und Temperaturen gebildeten Phasen beschrieben werden: Auf unbeschichtetem Zink befindet sich durch Lagerung an Luft eine stabile ZnO-Schicht. Während des CVD-Prozesses bildete sich SiO<sub>2</sub> durch partielle Oxidation von TEOS, sowie ZnO aufgrund der Oxidation von Zink an synthetischer Luft (Gl. 4.5.1), wodurch Zinksilikate Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> gebildet wurden.



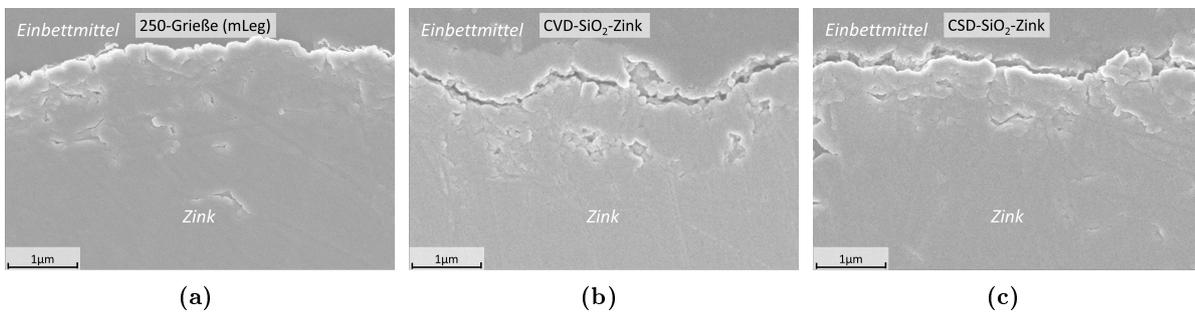
Der CSD-Prozess erfolgte unter reduzierender Atmosphäre. Daher schied sich auf den Zinkpartikeln im Vergleich zur CVD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtung SiO<sub>2</sub> ab, ohne das Zinkmetall zu oxidieren (vgl. REM-Querschnitte in Abb. 4.5.3a-c, EDX-Analyse in Abb. 4.5.2). Möglicherweise bildete sich aufgrund des hohen Sauerstoffgehaltes in der CSD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtung zusätzlich Si(OH)<sub>4</sub>.

In Abb. 4.5.3a-c sind Querschnitte von unbeschichtetem Zink sowie CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink dargestellt. Aufgrund zu geringer Schichtdicken (nm-Bereich) sind keine deutlichen Unterschiede in der mikroskopischen Struktur zwischen unbeschichteten und beschichteten Zink ersichtlich. Die Schichtdickenbestimmung erfolgte mit Hilfe der Simulationssoftware *Casino 2.42* (Anhang D5), welche auf Berechnungen nach Monte-Carlo basiert. Das methodische Vorgehen zur Bestimmung der Schichtdicken von Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> auf Zink ist in Anhang D5 beschrieben. Hierbei ergaben sich Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>- bzw. SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen mit einer Dicke von 20 nm auf CVD- (Abb. 4.5.4a) bzw. 15 nm auf CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink (Abb. 4.5.4b). Anhand spezifischer Oberflächenwerte (s. Abb. 4.5.7a) wird ersichtlich, dass silikatbasierte Zinkpartikel eine etwas größere Oberfläche (0.03 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) aufwiesen als das Ausgangspulver (0.02 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), was auf eine poröse Beschichtung hinweist.

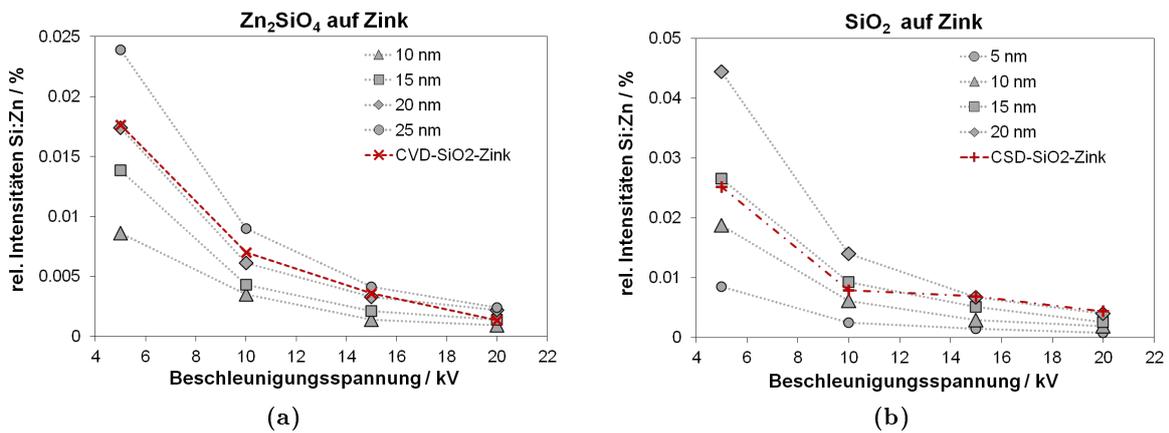
#### 4. Ergebnisse



**Abbildung 4.5.2.:** EDX-Analysen (Point&ID, 5 kV) auf Partikeloberflächen von 250-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink bei einer 2000-fachen Vergrößerung. Der Mittelwert mit Standardabweichung von jeweils drei Messungen ist dargestellt.



**Abbildung 4.5.3.:** FE-REM-Aufnahmen (Inlens, 3 kV) der Querschnitte von **a:** unbeschichtetem Zink (250-Grieße (mLeg)), **b:** CVD- und **c:** CSD-beschichtetem Zink.



**Abbildung 4.5.4.:** Abschätzung der Schichtdicken von **a:** CVD- und **b:** CSD-SiO<sub>2</sub>-beschichtetem Zink, basierend auf EDX-Messungen mit variablen Beschleunigungsspannungen: Vergleich der durch experimentelle EDX erhaltenen und mittels Monte-Carlo simulierten relativen Intensitäten von Si : Zn; Schichtdickenvorgaben für die Simulation von **a:** Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>- und **b:** SiO<sub>2</sub>-Schichten: 5, 10, 15, 20 bzw. 25 nm auf Zink als Substrat.

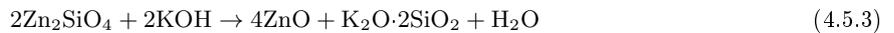
#### KOH-Modifikationen

Während der Quellung in 6 M KOH bei 40°C (20 h) mit anschließendem Waschen mit destilliertem Wasser und Ethanol sowie Trocknung bei 80°C bildeten sich KOH-modifizierte Beschichtun-

gen auf den Zinkgrießen. Querschnitte der KOH-modifizierten Zinkpartikel sind in Abb. 4.5.5a-c, EDX-Analysen auf den Beschichtungsquerschnitten in Abb. 4.5.6 dargestellt (EDX-Messbereiche siehe REM-Bilder Abb. 4.5.5a-c). Zudem wurden anhand der thermodynamischen Betrachtungen aus Abschnitt 4.5.3, Abb. 4.5.8a, Rückschlüsse auf die stabilen Phasen gezogen, welche sich während der KOH-Behandlung auf den Zinkpartikeln gebildet haben könnten. Daraus ergaben sich die in Gl. 4.5.2-4.5.4 dargestellten chemischen Gleichungen, welche die Reaktionen der Beschichtungen während der Quellung in wässriger KOH beschreiben. Gleichung 4.5.2 gilt für die Reaktion von Zink (beschichtet als auch unbeschichtet):



Gleichung 4.5.3 beschreibt die Reaktion der Beschichtung auf CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, Gleichung 4.5.4 entsprechend von CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink.

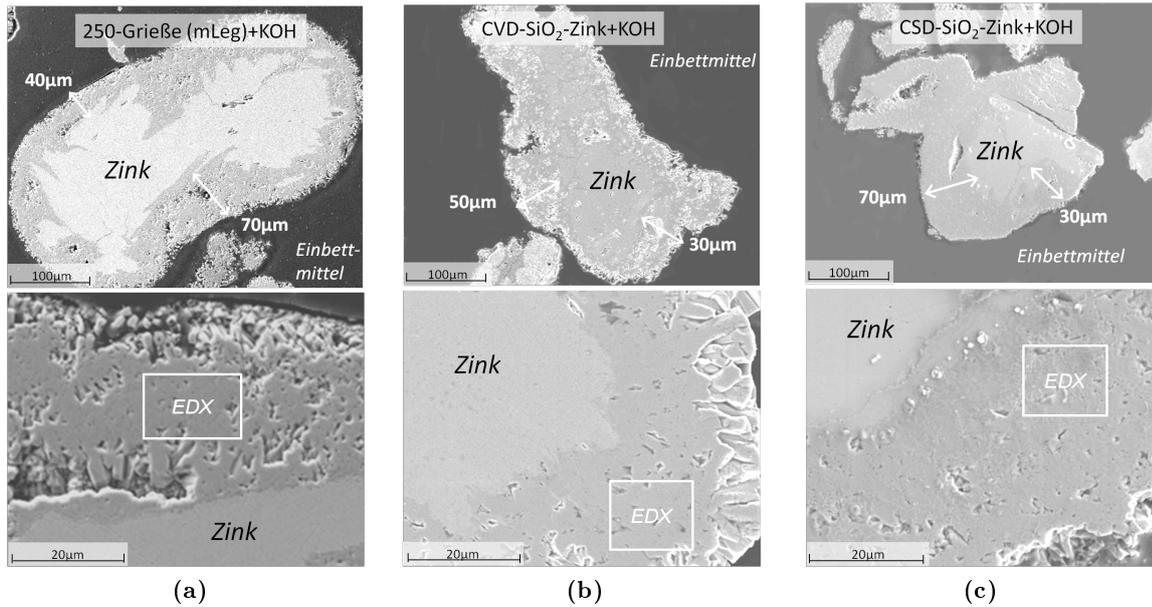


Wie in Gl. 4.5.5 dargestellt ist und durch thermodynamische Berechnungen (Abschnitt 4.5.3, Abb. 4.5.8a) bestätigt wurde, können durch Reaktion von SiO<sub>2</sub> (CSD-beschichtetes Zink) mit sich bildendem ZnO Zinksilikate entstehen:

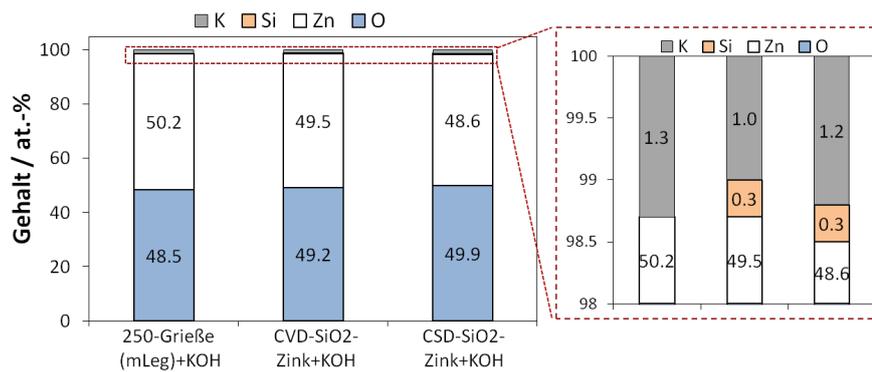


Anhand der EDX-Messungen (Abb. 4.5.6) wird deutlich, dass durch Quellung von CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink in wässriger KOH eine starke Laugung der silikatbasierten Beschichtungen erfolgte, möglicherweise da sich Si(OH)<sub>4</sub> im wässrigen Elektrolyten löst (siehe Gl. 4.5.6 und 4.5.7 in Abschnitt 4.5.3). Auf dem Querschnitt der KOH-Beschichtung von CVD- als auch CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink waren lediglich 0.3 at.-% Si zu finden. Ein Stoffmengenverhältnis von  $\sim 2 \text{K}_2\text{O} : 1 \text{SiO}_2$  mit ZnO im Überschuss wurde bei der SiO<sub>2</sub>-KOH-Beschichtung analysiert, wobei nahezu kein Unterschied zwischen CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-KOH festgestellt wurde. Die Beschichtung von 250-Grieße (mLeg)+KOH bestand aus  $\sim 75 \text{ZnO} : 1 \text{K}_2\text{O}$ . Wie anhand der Querschnitte der KOH-modifizierten Zinkpartikel zu erkennen ist (Abb. 4.5.5), bleibt der Zinkkern kinetisch stabil, jedoch nicht thermodynamisch (vgl. Abschnitt 4.5.3, Abb. 4.5.8b). Weiterhin fällt auf, dass die KOH-Schichtdicken von 250-Grieße (mLeg)+KOH mit  $\sim 55 \mu\text{m}$  etwas dicker sind als die der silikatbasierten KOH-Schichten ( $\sim 40 \mu\text{m}$ ).

#### 4. Ergebnisse

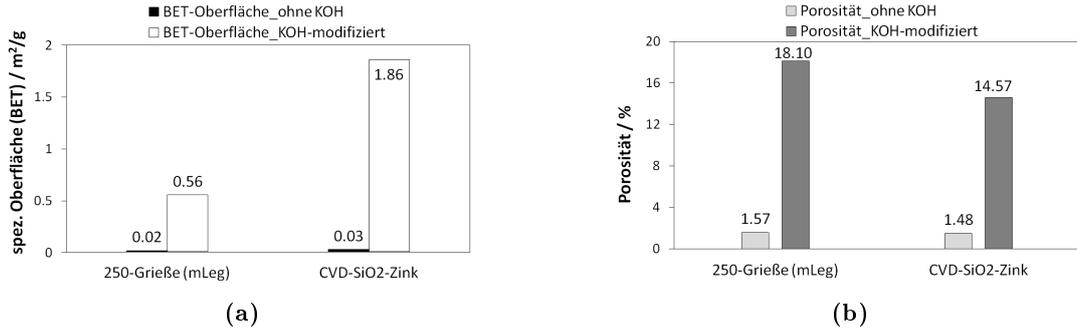


**Abbildung 4.5.5.:** REM-Aufnahmen der Querschnitte der KOH-modifizierten Zinkpartikel; **a:** 250-Grieße (mLeg), **b:** CVD- und **c:** CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink mit Kennzeichnung der Messbereiche der EDX-Analyse aus 4.5.6 auf den Beschichtungen.



**Abbildung 4.5.6.:** EDX-Analysen (13kV) der in Bild 4.5.5 markierten Bereiche der Querschnitte der Beschichtungen von 250-Grieße (mLeg)+KOH, CVD-SiO<sub>2</sub>- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH.

Spezifische Oberflächenwerte (BET) und Hg-Porositätswerte sind in Abb. 4.5.7a und b aufgeführt. Durch die KOH-Behandlung stieg die Porosität und die spez. Oberfläche (BET) stark an. Die Porositätswerte von 250-Grieße (mLeg) bzw. CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink nahmen um das 12- bzw. 10-fache, die spez. Oberflächen (BET) um das 30- bzw. 60-fache zu. Die Porosität von 250-Grieße (mLeg)+KOH (18.1%) ist um 24% höher als die von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH (14.6%). Die spezifische Oberfläche von 250-Grieße (mLeg)+KOH (0.56 m<sup>2</sup>·g<sup>-2</sup>) ist hingegen geringer als die von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH (1.86 m<sup>2</sup>·g<sup>-2</sup>). Es wird angenommen, dass sich bei SiO<sub>2</sub>-haltigen KOH-modifiziertem Zink kleinere Poren mit größerer Austauschfläche bildeten.



**Abbildung 4.5.7.:** a: Spezifische Oberflächen (BET)- und b: Hg-Porositätswerte von 250-Grieße (mLeg) und CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink mit und ohne KOH-Modifikation.

### 4.5.3. Nasskorrosion

Thermodynamische Betrachtungen stabiler Phasen von 250-Grieße (mLeg) sowie von silikatbeschichtetem Zink in Kontakt mit KOH und H<sub>2</sub>O sind in Abb. 4.5.8a dargestellt. Durch thermodynamische Daten kann zudem auf die Zusammensetzung der KOH-Beschichtungen geschlossen werden, welche in Kap. 4.5.2 mit Hilfe analytischer Charakterisierungen vorgestellt wurden. Zink verhält sich in wässrigen Medien thermodynamisch nicht stabil und oxidiert nach Gleichung 2.2.5. Dies gilt ebenso für silikatbeschichtete Zinkpartikel. Anhand experimenteller Nasskorrosionsversuche (Abb. 4.5.8b) wurde hingegen deutlich, dass CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink die Nasskorrosion um etwa 40% reduzieren. Die geringere Nasskorrosion von SiO<sub>2</sub>-beschichteten Zinkpartikeln wurde ebenfalls durch die geringeren Schichtdicken der KOH-SiO<sub>2</sub>-Modifikationen anhand der REM-Aufnahmen der Querschnitte bestätigt (Abschnitt. 4.5.2, Abb. 4.5.5a-c). Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt werden: Während der Quellung von CVD- bzw. CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink reagieren Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> entweder mit KOH zu K<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub> (vgl. Gl. 4.5.3, 4.5.4) oder mit H<sub>2</sub>O zu Si(OH)<sub>4</sub>, beschrieben in Gl. 4.5.6 für CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink und in Gl. 4.5.7 für CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink:

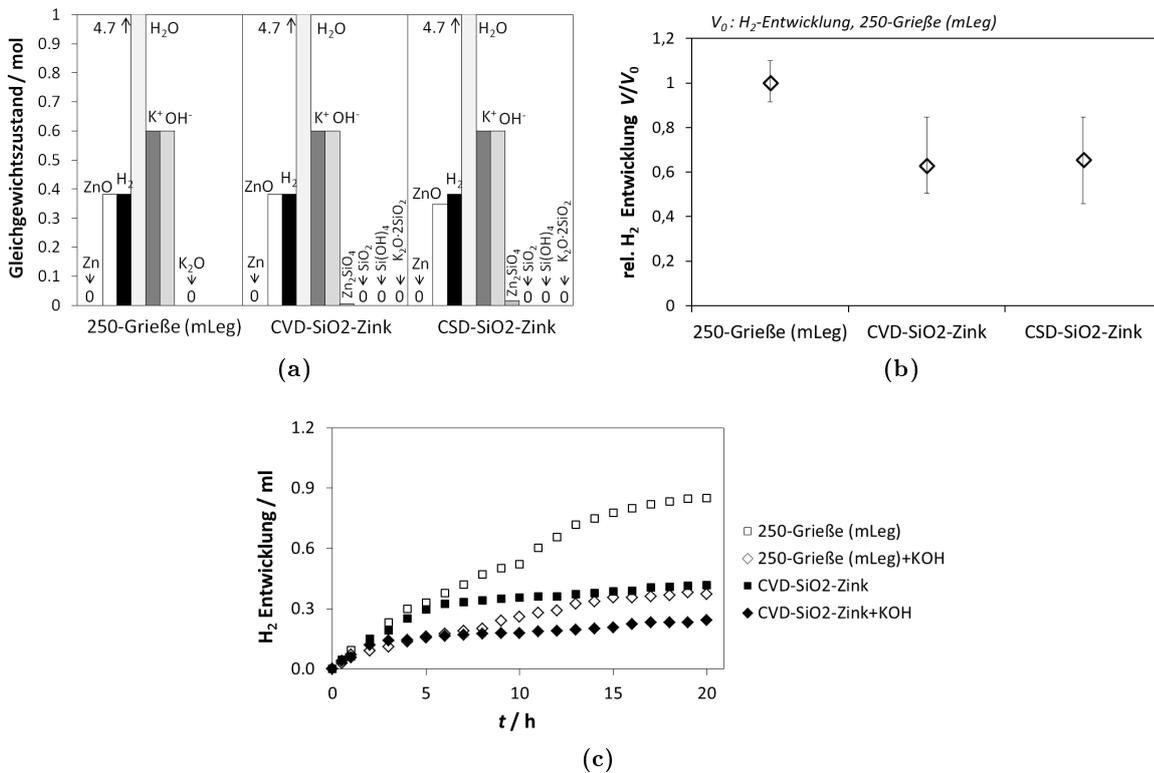


Gleichungen 4.5.3, 4.5.4, 4.5.6 und 4.5.7 zeigen keine H<sub>2</sub>-Bildung, im Gegensatz zu Gl. 2.2.5 und 4.5.2, welche für Zinkmetall gelten. Dies macht deutlich, dass die Hauptursache der geringeren H<sub>2</sub>-Entwicklung silikatbeschichteter Zinkpartikel in der Schutzwirkung bzw. Quellfähigkeit der Beschichtungen in wässriger KOH-Lösung begründet liegt, wodurch ein direkter Kontakt mit dem Zinkmetall verringert wurde. Daher spielt eine Verringerung der halbleitenden Eigenschaften der Beschichtung, welche durch CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink erreicht wurde (Abschnitt 4.5.4, Abb. 4.5.9), keine Rolle, da sich die Zusammensetzungen der Beschichtungen während der KOH-Behandlung änderten (Abschnitt 4.5.2).

Durch KOH-Modifikation von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink wurde die Nasskorrosion weiter verringert (Abb. 4.5.8c). Diese war auch geringer als von 250-Grieße (mLeg)+KOH, da durch die SiO<sub>2</sub>-KOH-Beschichtung eine um 24% geringere Porosität gewährleistet wurde (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.7b) und damit das Zinkmetall geschützt werden konnte. SiO<sub>2</sub>-freie Zinkpartikel zeigen während 20 h Quellung sogar eine Durchbruchoxidation an, d. h. aufgrund von Rissbildung bei Volumenzunahme während der Oxidbildung wurde dem Elektrolyten neues Zink zugänglich gemacht (Abb.

## 4. Ergebnisse

### 4.5.8c).

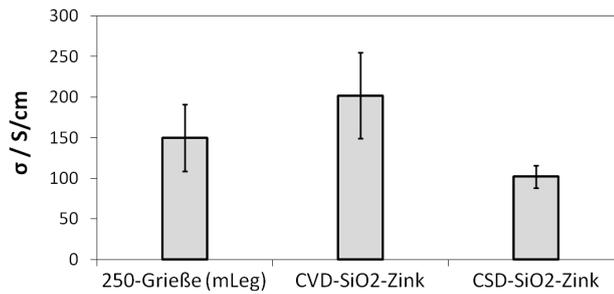


**Abbildung 4.5.8.:** **a:** Thermodynamisch stabile Phasen (*HSC Chemistry*) von 250-Grieße (mLeg), CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink in 6 M KOH (40°C); Stoffmenge  $n$  der Edukte (berechnet aus ihrer Einwaage):  $n(\text{Zn}) = 0.382 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2\text{O}) = 5.076 \text{ mol}$ ,  $n(\text{K}^+) = n(\text{OH}^-) = 0.6 \text{ mol}$ ; zusätzlich für CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink:  $n(\text{Zn}_2\text{SiO}_4) = 4.5 \text{ mmol}$ , CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink:  $n(\text{SiO}_2) = 16.6 \text{ mmol}$  (Einwaagen: 25 g Zink, 125.1 g 6 M KOH, Abschnitt 3.5.5; überhöhte Annahme: 1 g Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bzw. 1 g SiO<sub>2</sub> zur Verdeutlichung des Einflusses der Beschichtungen); **b:** volumetrisch gemessene H<sub>2</sub>-Entwicklung von 250-Grieße (mLeg), CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink nach 20 h und **c:** volumetrisch gemessene H<sub>2</sub>-Entwicklung von 250-Grieße (mLeg) und CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink (mit und ohne KOH-Modifikation) während 20 h in 6 M KOH (40°C).

#### 4.5.4. Elektrochemische Eigenschaften und post-mortem Analysen

Die Durchtrittsleitfähigkeit der silikatbasierten Komposite (Abb. 4.5.9) wurde mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie an Presslingen der Materialien bestimmt (Gl. 3.6.7). Die geringste Leitfähigkeit ergab sich für CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink, erklärbar durch das passivierend wirkende SiO<sub>2</sub>. Messbare Unterschiede in den Leitfähigkeiten zwischen 250-Grieße (mLeg) und CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink ergaben sich nicht. Wie nachfolgend erläutert wird, hatten die Leitfähigkeiten des as-prepared Zustands keinen Einfluss auf die elektrochemische Performance, da sich die Zusammensetzungen der Schichten in wässriger KOH änderten. Dies wurde auch anhand der Nasskorrosionsversuche (Abschnitt 4.5.3) festgestellt.

In Bild 4.5.10 sind die ermittelten Ladungsträgerzahlen  $z$  und elektrochemischen Aktivierungsenergien  $E_{A,\text{el.chem.}}$  aufgetragen. Ergebnisse, die zur Bestimmung von  $E_{A,\text{el.chem.}}$  bzw.  $z$  relevant sind, sind in Anhang E7 aufgeführt. Zugehörige Herleitungen können in Gl. 3.6.13, 3.6.15 bzw. Gl. 3.6.11 nachvollzogen werden. Es wird deutlich, dass hohe  $E_{A,\text{el.chem.}}$  mit niedrigeren  $z$  korrelieren

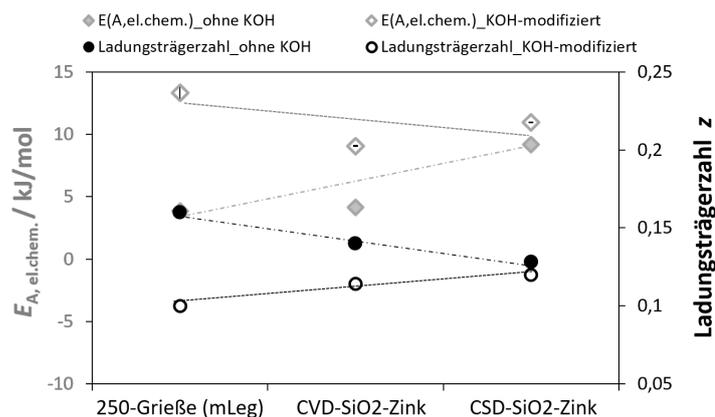


**Abbildung 4.5.9.:** Elektrische Durchtrittsleitfähigkeiten von Presslingen aus CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink und 250-Grieße (mLeg), ermittelt durch EIS-Messungen.

und umgekehrt. Silikatbeschichtungen (ohne KOH-Modifikation) besaßen geringere Werte für  $z$  und höhere für  $E_{A,el.chem.}$ , erklärbar durch die Silikat-Hülle, welche durch Reaktion mit wässriger KOH ein Si(OH)<sub>4</sub>-Gel ausbildete und aufgrund der Gelhülle den Ladungsträgertransport reduzierte. Dies war vor allem bei den CSD-SiO<sub>2</sub>-Schichten der Fall, welche durch den höheren Anteil an SiO<sub>2</sub> stärker quollen als das voroxidierte CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink.

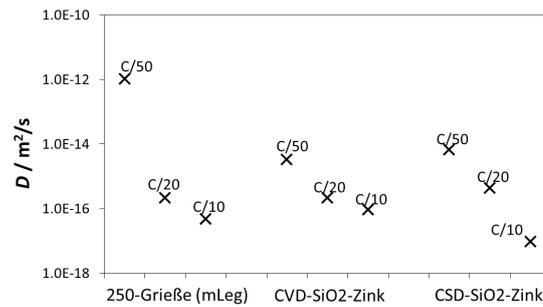
Dies wurde ebenfalls durch die Diffusionskoeffizienten bestätigt, welche mittels GITT-Messungen (Abschnitt 3.6.2) nach unterschiedlichen Strompulsen (C/50-, C/20-, C/10-Rate) bestimmt wurden (Abb. 4.5.11). Durch die Gelbildung der Silikatbeschichtungen wurde die Diffusion der Ladungsträger verringert (vor allem bei geringen Stromstärken). Die Quellung ging jedoch mit Laugung der Silikatschichten einher, wie es auch nach Herstellung der KOH-Modifikationen (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.6) bzw. nach der Entladung (Abb. 4.5.14a-c) beobachtet wurde. Dies heißt also, dass eine Immobilisierung der Zinkate in der Silikatbeschichtung unzureichend war.

Die Zyklenstabilitäten von CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink sind zusammen mit 250-Grieße (mLeg) in Abb. 4.5.12a aufgetragen, sowie die der KOH-Modifikationen dieser Elektrodenmaterialien in Abb. 4.5.12b.



**Abbildung 4.5.10.:** Elektrochemische Aktivierungsenergien  $E_{A,el.chem.}$ , berechnet aus den Steigungen der ARRHENIUS-Auftragungen aus Abb. E.0.2b, und Ladungsträgerzahlen  $z$ , berechnet aus Abb. E.0.3, von 250-Grieße (mLeg), CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink (mit und ohne KOH-Modifikation); Materialien mit hohen elektrochemischen Aktivierungsenergien besitzen geringe Ladungsträgerzahlen (veranschaulicht durch eingezeichnete Hilfslinien).

#### 4. Ergebnisse



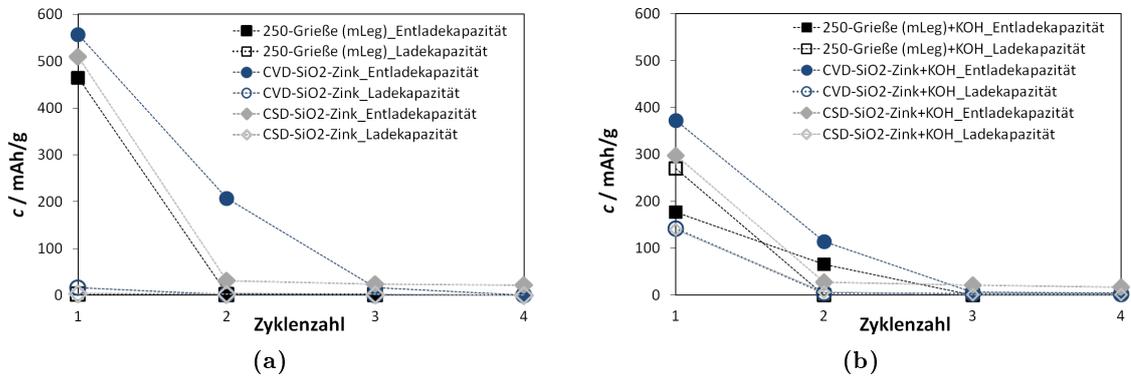
**Abbildung 4.5.11.:** Diffusionskoeffizienten von 250-Grieße (mLeg), CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink, berechnet nach dem GITT-Ansatz bei C/50-, C/20- und C/10-Rate (6 M KOH, Halbzellenmessungen).

Die 1. Entladekapazität von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink (565 mAh·g<sup>-1</sup>) ist am höchsten (Abb. 4.5.12a). CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink zeigt mit 505 mAh·g<sup>-1</sup> ebenfalls eine höhere Entladekapazität als 250-Grieße (mLeg) (470 mAh·g<sup>-1</sup>). Die CSD-SiO<sub>2</sub>-Schicht war stärker laugbar in Kalilauge als CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink (siehe Beschreibung zu 4.5.14a-c), weshalb die Massentransportverluste bei CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink deutlicher ausgeprägt waren und die Entladung eher abbrach. Durch die Ausbildung von passivierendem ZnO während der Entladung von 250-Grieße (mLeg) wurde die Entladung noch früher beendet. Eine Wiederbeladung war bei keinen dieser Zinkmodifikationen zu beobachten. Eine weitere Entladung von noch nicht genutztem Zink war nur bei CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink möglich.

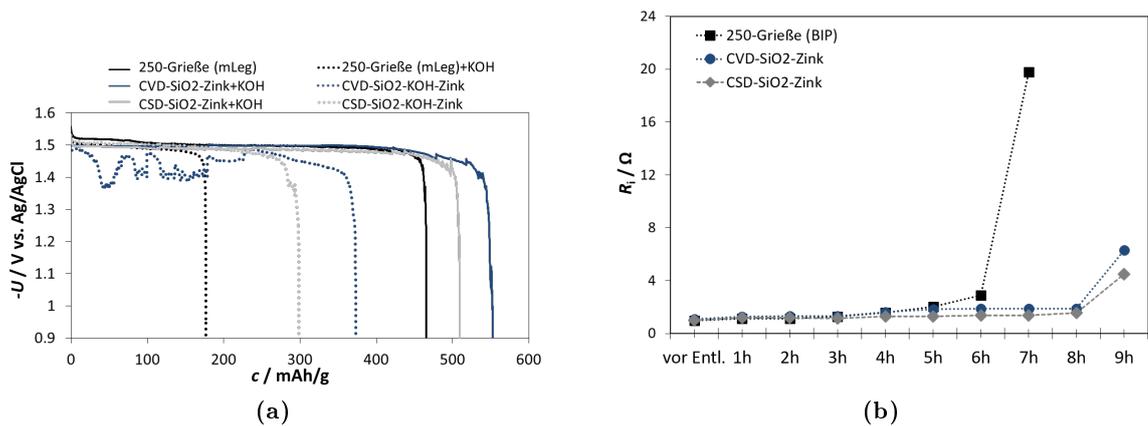
KOH-Modifizierung verringerte  $z$  und erhöhte  $E_{A,el.chem.}$ , erklärbar durch Massentransportverluste aufgrund der KOH-Beschichtung (Abb. 4.5.10). Auffällig ist, dass SiO<sub>2</sub>-haltige KOH-Schichten geringere  $E_{A,el.chem.}$  und folglich höhere  $z$  ermöglichten als 250-Grieße (mLeg)+KOH. Durch die höheren spez. Oberflächen der SiO<sub>2</sub>-basierten KOH-modifizierten Partikel (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.7b) wurde die Diffusion von OH<sup>-</sup>-Ionen durch die Beschichtung erleichtert. Somit sind für elektrochemische Prozesse nicht die Porosität der Schicht entscheidend, welche bei 250-Grieße (mLeg)+KOH um 24% höher war (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.7b) und zu einer stärkeren Nasskorrosion führte als CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH (Abschnitt 4.5.3, Abb. 4.5.8c), sondern hauptsächlich die Austauschfläche zur Quellung der Beschichtung. Dadurch wurde der Ladungsdurchtritt erleichtert, aber Zinkatombildung vermindert, was zu einer Verbesserung der elektrochemischen Performance führte. Durch die KOH-Schichten nahmen die initialen Entladekapazitäten aufgrund höherer Überspannungen ab (Abb. 4.5.13a). Bei 250-Grieße (mLeg)+KOH wurde vergleichsweise früh Massentransportlimitierung erreicht. Bei CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH sind Spannungseinbrüche im Entladeplateau durch Ohm'sche Verluste erkennbar. KOH-SiO<sub>2</sub>-modifizierte Partikel benetzten aufgrund ihrer hohen Oberfläche gut mit Kalilauge, wodurch Ladungsübertritt ermöglicht wurde (Abb. 4.5.10) und eine Wiederbeladung möglich war ( $LE = 50\%$  bei silikatbasierten KOH-Modifikationen). Innerhalb der KOH-Beschichtung stellte sich somit ein elektrochemisch interpenetrierendes Netzwerk ein, welches für zumindest einen Zyklus erhalten blieb.

In Abb. 4.5.13b sind Innenwiderstände gezeigt, welche stündlich während der Entladung von 250-Grieße (mLeg), CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink ohne KOH-Modifikation mittels EIS bestimmt wurden. Da die Elektrodenmaterialien ein gleiches Gewicht aufwiesen, erlaubt dies einen direkten Vergleich der Impedanzen bei gleichen Entladezeiten. Unbeschichtete Grieße zeigen nach der Entladung, welche bereits nach knapp 7 h beendet war, einen deutlichen Anstieg von  $R_i$  auf 20 Ω. Silikatbeschichtetes Zink wies nach ca. 9 h Entladung einen 4- bis 5-fach geringeren Innenwiderstand auf, trotz längerer Entladedauer und somit höherer Ausnutzung. Daraus lässt sich

schlussfolgern, dass die Passivierung während und nach der Entladung von silikatbeschichtetem Zink geringer ausfiel, trotz der höheren Entladekapazitäten (Abb. 4.5.12a).



**Abbildung 4.5.12.:** Zyklusstabilitäten von 250-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink in Halbzellen; **a:** ohne und **b:** mit KOH-Modifikation; 6 M KOH, C/20-Rate, maximal theoretische spez. Kapazität: 820 mAh·g(Zn)<sup>-1</sup>.



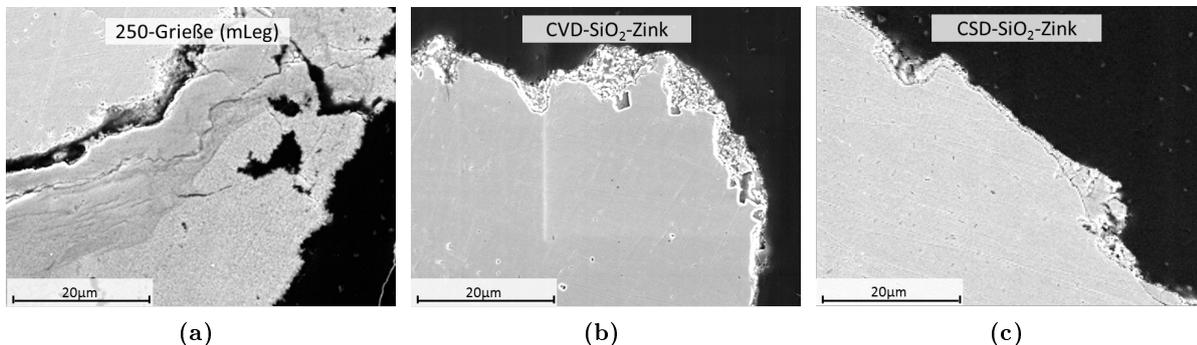
**Abbildung 4.5.13.:** Charakterisierungen von 250-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink in 6 M KOH in Halbzellen; **a:** Entladekurven des 1. Zyklus (C/20-Rate, 6 M KOH); **b:** stündlich gemessener Innenwiderstand  $R_i$ , ermittelt aus EIS-Messungen von Elektrodenmaterialien mit gleichem Gewicht in 6 M KOH.

Durch Si(OH)<sub>4</sub>-Bildung auf der Oberfläche silikatbeschichteter Partikel ohne KOH-Modifikation wurde einerseits der Ladungsübertritt erschwert (Abb. 4.5.10), weshalb die Diffusionskoeffizienten geringer (Abb. 4.5.11) und die Polarisationsmechanismen während der Entladung höher waren (Abb. 4.5.13a). Andererseits bildeten sich während der Entladung aufgrund des Si(OH)<sub>4</sub>-Gels auf der Oberfläche dünnere Passivierungsschichten (ca. 5  $\mu$ m) als auf unbeschichtetem Zink (ca. 50  $\mu$ m), siehe Abb. 4.5.14a-c, was zu einer höheren Entladekapazität (Abb. 4.5.12a) führte. Auch die Schichtdicken der KOH-Modifikationen sind bei SiO<sub>2</sub>-haltigem Zink geringer (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.5). Die Silikatbeschichtung verschob das Löslichkeitsprodukt zugunsten der Zinkate, wodurch später Ausfällung von ZnO stattfand und die Ausnutzung verbessert wurde.

Das Si-Atomverhältnis von CVD- bzw. CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink as-prepared : post-mortem war 2 : 1 bzw. 20 : 1, ermittelt durch EDX-Messungen auf den Querschnitten entladener Zinkpartikel. Dies weist darauf hin, dass die Silikatschichten laugbar in Kalilauge waren, vor allem die CSD-SiO<sub>2</sub>-Schicht. Möglich ist auch, dass die Si(OH)<sub>4</sub>-Gelschichten während dem Waschen der Elektrode

#### 4. Ergebnisse

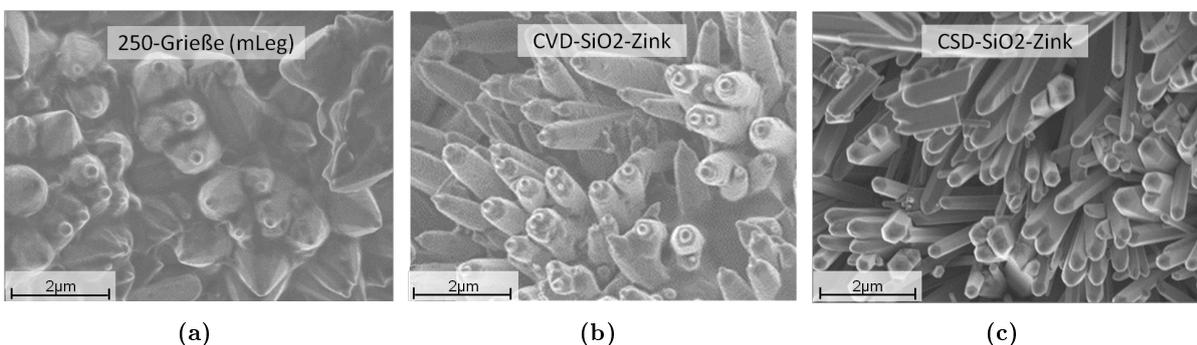
für post-mortem Analysen entfernt wurden. Die voroxidierte Oberfläche von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink (Zinksilikate) war chemisch stabiler in Kalilauge als die nicht voroxidierte SiO<sub>2</sub>-Schicht auf CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink. Dies erklärt, weshalb CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink höhere Entladekapazitäten erreichte.



**Abbildung 4.5.14.:** Post-mortem Analysen (SE-Detektor, 20kV) anhand der Querschnitte von **a:** 250-Grieße (mLeg), **b:** CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink und **c:** CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink nach der initialen Entladung (C/20-Rate, 6 M KOH); Si-Anteil (EDX) ist im Text beschrieben.

#### 4.5.5. Untersuchungen zur Dendritenbildung

Zur Untersuchung von Dendritenbildung auf CVD- und CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink sind in Abb. 5.4.2a-c REM-Aufnahmen von (a) unbeschichteten sowie (b, c) silikatbasierten Zinkpartikeln dargestellt, welche für 5 h in 6 M KOH mit 0.1 M Zinkate gequollen wurden, um Keimbildungszentren von ZnO-Anlagerungen zu analysieren. Es ist deutlich zu erkennen, dass silikatbeschichtetes Zink starkes ZnO-Wachstum in Form von Nanorods aufweist. Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die (b) CVD- und (c) CSD-SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen auch Keimbildung und -Wachstum von dendritenförmigen Abscheidungen fördern. Dies belegt auch die in Bild 5.4.2d (Abschnitt 5.4.1) gezeigte Aufnahme von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink nach der 1. Ladung, welche mehr nadelförmige Abscheidungen zeigt als unbeschichtetes Zink. Die Anodenmaterialien aus Ni-Zn-Zellen sowie der vergleichsweise hohe Wert des Zinkplatings bestätigen ebenfalls diese Aussage (Abschnitt 5.4.2, Abb. 5.4.3).



**Abbildung 4.5.15.:** REM-Aufnahmen von **a:** 250-Grieße (mLeg), **b:** CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, **c:** CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink nach 5 h Quellung in einer Lösung aus 0.1 M Zinkate in 6 M KOH zur Charakterisierung der ZnO-Keimbildung.

# 5 Diskussion

## 5.1. Einflüsse der Elektrodenmaterialien auf das elektrochemische Verhalten

### 5.1.1. Morphologie unbeschichteter Zinkpartikel

Zur Untersuchung der Einflüsse der Zinkmorphologien auf die Aktivmaterialausnutzung und Zyklenstabilität sind in Abb. 5.1.1 die Zusammenhänge zwischen den geometrischen Eigenschaften unterschiedlicher, legierungshaltiger Zinkmorphologien (250-Grieße (mLeg), 47-Flakes (mLeg), 30-Grieße (mLeg), 12-Flakes (mLeg)) und dem elektrochemischen Verhalten (Abschnitt 4.1.3) dargestellt. Der Elektrolytanteil berechnet sich aus der Schüttdichte nach Gl. E.0.2 (Anhang E1). Zudem haben die spez. Oberfläche (BET), Aspektverhältnis und Partikelgröße Einfluss.

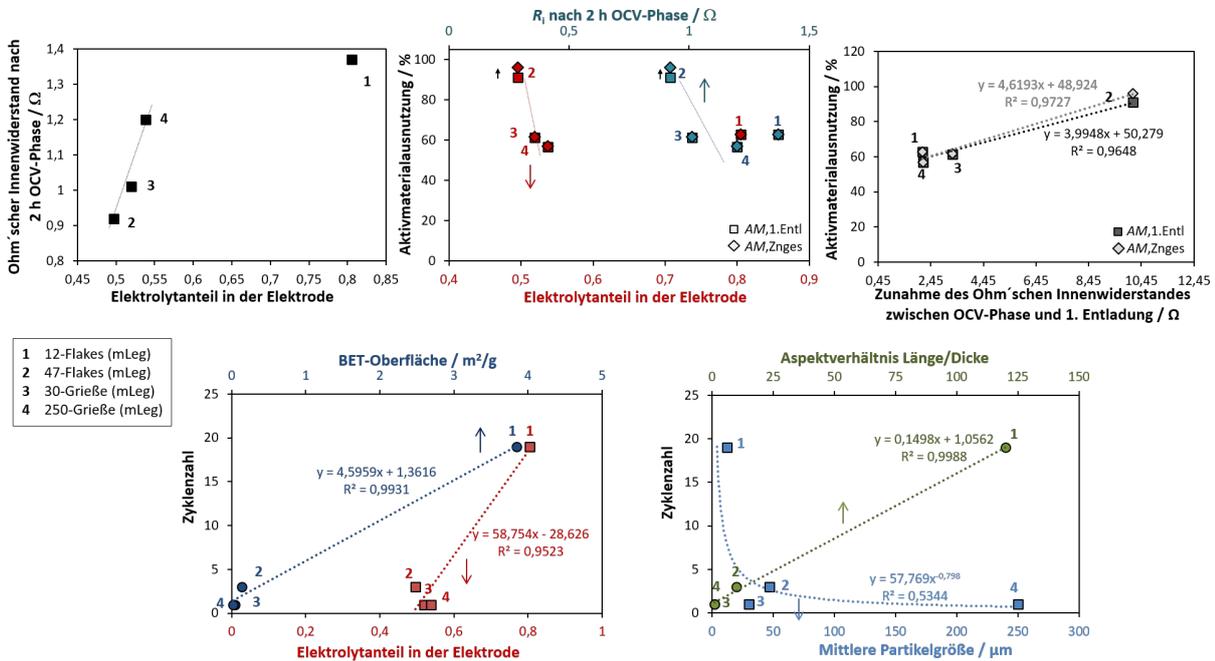
Zur Erzielung einer hohen Zinkausnutzung ist der Elektrolytanteil und der Innenwiderstand der Elektrode entscheidend. Pulverschüttungen mit geringem Elektrolytanteil (hohe Schüttdichte) führten zu einem geringeren Innenwiderstand nach 2 h OCV-Phase (Abb. 5.1.1, oben, links und Mitte) und zu geringeren Konzentrationspolarisationen  $\eta_{Ak.}$ . Wurden Aspektverhältnisse  $> 1:1$  gewährleistet, konnte eine verbesserte Perkolation erzielt werden, so wie bei 47-Flakes (mLeg) (Aspektverhältnis 10:1). Durch die erhöhte Anzahl an Flächenkontakten konnte mehr Zink während der 1. Entladung ausgenutzt werden. Zwischen initialer und gesamter Zinkausnutzung gab es nahezu keinen Unterschied. Nur bei Zinkpartikeln mit hohem Aspektverhältnis und geringem Elektrolytanteil in der Elektrode (47-Flakes (mLeg)) nahm die weitere Ausnutzung nach der 1. Entladung noch zu: Durch diese geometrischen Eigenschaften war die Leitfähigkeit der Zinkelektrode höher (Leitfähigkeiten verschiedener Materialien s. Tab. 2.1.1 in Abschnitt 2.1.4), wodurch bei höheren Zyklenzahlen noch nicht genutztes Aktivmaterial elektrochemisch zugänglich wurde.

12-Flakes (mLeg) besaßen aufgrund ihrer geringen Schüttdichte zwar einen höheren Elektrolytanteil, jedoch verzeichneten sie einen geringeren Widerstand nach 2 h OCV-Phase als aus dem sich durch die anderen Zinkmorphologien ergebenden linearen Zusammenhang zwischen Widerstand und Elektrolytanteil zu erwarten wäre (Abb. 5.1.1, oben, links). Aufgrund der hohen spez. Oberfläche (BET) sind mehr leitfähige Pfade vorhanden, welche zu einem vergleichsweise geringeren Gesamtwiderstand führen, wodurch  $\eta_{IR}$  geringer ist. Außerdem erfolgte durch die Immobilisierung der Zinkate in den Poren weniger Passivierung und durch die geringe lokale Stromdichte aufgrund der hohen Oberfläche der Flakes zudem weniger  $\eta_{Ak.}$  und  $\eta_{Konz.}$  während der Entladung (Abschnitt 4.1.3). Aus diesen Gründen war die absolut gesehene niedrige Aktivmaterialausnutzung (63%) dennoch höher als bei einer linearen Abhängigkeit zwischen Ausnutzung und Innenwiderstand zu erwarten wäre (Abb. 5.1.1, oben, Mitte). Entsprechend war auch der Charge-Transfer-Widerstand nach der 1. Entladung deutlich geringer als von 47-Flakes (mLeg)

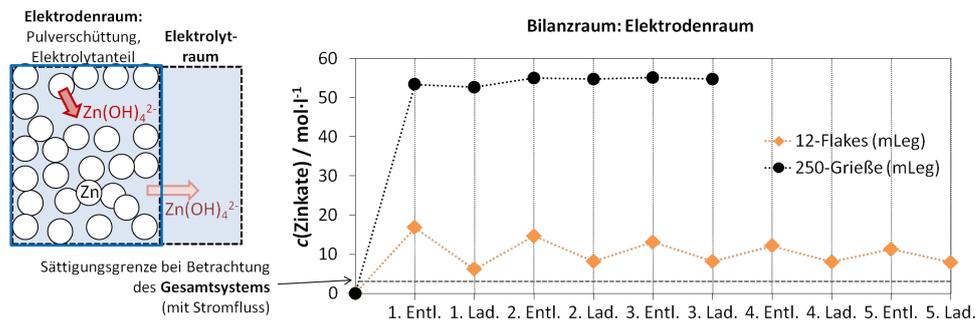
## 5. Diskussion

(Abschnitt 4.1.3, Abb. 4.1.10b).

Der Widerstandsanstieg zwischen 1. Entladung und OCV-Phase nahm linear mit der Aktivmaterialausnutzung zu, erklärbar durch die ZnO-Bildung, welche den Widerstand entsprechend erhöhte (Abb. 5.1.1, oben, rechts).



**Abbildung 5.1.1.:** Zusammenhang zwischen Ohm'schen Innenwiderstand nach 2 h OCV-Phase, Elektrolytanteil, Aktivmaterialausnutzung (Gesamtzinkausnutzung  $AM,Zn_{ges}$  und initiale Zinkausnutzung  $AM(1.Entl)$ ) und Zunahme des Ohm'schen Innenwiderstandes zwischen 1. Entladung und OCV-Phase (obere Reihe) sowie zwischen erreichter Zyklenzahl, Elektrolytanteil, spez. Oberfläche (BET), mittlerem Korndurchmesser der Zinkmorphologien und Aspektverhältnis (untere Reihe). *Hinweis:* Verbindungslinien von Datenpunkten ohne Angabe von Geradengleichungen dienen nur als Führungslinien.



**Abbildung 5.1.2.:** Qualitative Abschätzung der Zinkate-Konzentrationen in der Elektrode (Quotient aus der Stoffmenge, ermittelt aus den Kapazitäten, und der Elektrolytmenge innerhalb der Elektrode) während den ersten 3 bzw. 4 Zyklen, zur Verdeutlichung des Einflusses des Elektrolytanteils auf die Zinkate-Bildung; 250-Grieße (mLeg) (Elektrolytanteil 0.54) wies nach der 1. Entladung eine 3fach höhere Zinkate-Konzentration auf als 12-Flakes (mLeg) (Elektrolytanteil 0.81), wodurch Übersättigung und Irreversibilität früher auftrat (Annahmen: Bilanzraum Elektrodenraum / keine Diffusion in umgebenden Elektrolyten, vollständige Umsetzung von Zn zu  $Zn(OH)_4^{2-}$ ); Sättigungskonzentration berechnet nach [35]  $\sim 2.1 mol \cdot l^{-1}$  mit Stromfluss (Abschnitt 2.2.1).

Die Geometrie der Zinkpartikel stellt hinsichtlich Zyklenstabilität einen wichtigen Einflussfaktor dar (Abb. 5.1.1, unten). Die erreichte Zyklenzahl stieg nahezu linear mit der spez. Oberfläche (BET), dem Elektrolytanteil und Aspektverhältnis der Zinkpartikel sowie hyperbolisch mit abnehmender Partikelgröße  $d_{50}$  an. Für eine hohe Zyklenstabilität sollten somit Partikel mit hoher Oberfläche und geringen  $d_{50}$  gewählt werden. Durch die erhöhte Oberfläche ist die Ausbildung irreversibler ZnO-Schichten geringer, da die Zinkate im hohen Elektrolytanteil der Elektrode gelöst bleiben und Übersättigung später auftritt. Dieser Zusammenhang wird durch Abb. 5.1.2 verdeutlicht: Eine qualitative Abschätzung der Zinkat-Konzentration im Bilanzraum der Elektrode zeigt, dass sich eine höhere Zinkat-Konzentration in Elektroden mit geringem Elektrolytanteil einstellt (250-Grieße (mLeg)), was dazu führt, dass sich passivierende ZnO-Schichten bilden und Irreversibilität erfolgt. Bei Elektroden mit hohem Elektrolytanteil, wie 12-Flakes (mLeg), ist die Zinkat-Konzentration in der Elektrode geringer und Ausfällung von ZnO tritt erst später auf. Die in der Elektrode gehaltenen Zinkate können zum Teil wieder reduziert werden.

12-Flakes (oLeg) zeigen mit 85% eine deutlich höhere 1. Ausnutzung als 12-Flakes (mLeg) (Abschnitt 4.1.3, Abb. 4.1.9). Dabei besaßen die 12  $\mu\text{m}$  Flakes die gleiche Schüttdichte und somit gleichen Elektrolytanteil in der Elektrode. Möglicherweise hängt die geringere initiale Ausnutzung der legierungshaltigen 12  $\mu\text{m}$  Flakes mit den größeren Mikrospannungen und den, bis auf die bevorzugten (100)-, (102)-, (103)-Ebenen, kleineren Kristallitgrößen im Vergleich zu legierungsfreien Zinkflakes zusammen (s. WILLIAMSON-HALL-Auswertung, Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1.7). Die größeren Verspannungen liegen darin begründet, dass die Legierungselemente Rekristallisation nach der mechanischen Krafteinwirkung bei der Vermahlung behindern und die Kristallite verspannt bleiben. Dadurch wird der Ladungsübertritt verringert oder die Massentransportlimitierung im Vergleich zu legierungsfreien 12  $\mu\text{m}$  Flakes erhöht, weshalb die initiale Entladung früher beendet ist und ungenutztes Zink von theoretisch 35% verbleibt. Durch Aufrechterhaltung elektrischer Kontakte ist eine Zyklenstabilität von 19 Zyklen möglich. Die hohe Reversibilität resultiert in eine Ladeeffizienz von über 100% ab dem 3. Zyklus (Abschnitt 4.1.3, Abb. 4.1.10a; Schema Abb. 5.1.7).

Während der Herstellung von 47-Flakes (mLeg) war der Energieeintrag geringer, weshalb weniger Verspannungen und größere Kristallite gebildet wurden. Diese Zinkmorphologie zeigt aufgrund hoher Schüttdichte und vielen Flächenkontakten geringere Polarisierungen und folglich eine hohe initiale Entladekapazität, jedoch auch eine baldige Passivierung nach 3 Zyklen durch Übersättigung der Zinkate in der Elektrode (Abb. 4.1.3, Abb. 4.1.9a).

**Als Fazit** lässt sich ziehen, dass für eine hohe Zinkausnutzung eine hohe Leitfähigkeit in der Elektrode (verbesserte Perkolation) gewährleistet werden muss, was bei einer hohen Schüttdichte (geringem Elektrolytanteil, etwa 0.5) und einem Aspektverhältnis von größer als 1:1 (viele Flächenkontakte) der Fall ist. Hingegen ist für eine hohe Zyklenstabilität eine hohe Zinkoberfläche und Porosität der Elektrode entscheidend, da durch hohen Elektrolytanteil in der Elektrode (etwa 0.8) mehr Zinkate gelöst bleiben können. Da dies mit weniger Zinkat-Übersättigung während der Zyklierung einhergeht, tritt weniger irreversible ZnO-Passivierung auf. Die Zinkate verbleiben in der Elektrode und stehen somit für Wiederbeladungen zur Verfügung. Letztendlich muss ein Kompromiss zwischen hoher Reversibilität und hoher Zinkausnutzung getroffen werden.

### 5.1.2. Funktionsweise der unterschiedlichen Oxidbeschichtungen

Durch GBFO-a-Beschichtungen auf Zinkpartikeln, welche aus den Funktionsoxiden  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{CaO}$  bestehen, konnte die Zyklenstabilität erhöht werden, wobei bei jedem Zyklus neues Zink elektrochemisch zugänglich wurde (vgl. Abschnitt 4.4.3, Abb. 5.1.6d:  $\Delta c_{\text{entl},n}$ ), die Ladeeffizienz aber unter 100% blieb (Abschnitt 4.4.3, Abb. 5.1.6c). Zwar wurden die Ladeüberspannungen im Vergleich zu unbeschichtetem Zink reduziert, jedoch sind sie für die Gewährleistung von Ladeeffizienzen  $> 100\%$  noch zu hoch. Das Oxidsystem ist mit Kalilauge durchdringbar, was für die Bildung einer interpenetrierenden Gelmatrix spricht und im amorphen Zustand am deutlichsten ausgeprägt ist (Abschnitt 4.2.2). Die Oxide der Beschichtung erfüllen dabei unterschiedliche Eigenschaften (vgl. Abschnitt 4.4.1):

**CaO** führt zur Ausbildung einer in wässrigen Medien quellfähigen Schicht durch Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem Netzwerk mit  $\text{OH}^-$  aus dem Elektrolyt. Dies ist bei GBFO-kr nicht der Fall (Abschnitt 4.2.2), wodurch Polarisationsmechanismen die Zyklenstabilität im Vergleich zu GBFO-a-Beschichtungen verringern. Zudem wirkt  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  der Dendritenbildung entgegen, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben ist.

**ZnO** ist als Netzwerkwandler homogen in der amorphen Beschichtung verteilt und verbessert die  $\text{Zn}^{2+}$ -Leitfähigkeit in der gelbildenden Glashülle, wodurch Be- und Entladungen erfolgen können [145, S. 61-62]. Mit Hilfe der Funktionsoxidmatrix wird eine Abscheidung von passivierenden Zinkoxiden behindert, da sich die  $\text{OH}^-$ -Gruppen an die positiv geladenen Ionen der Beschichtung binden und dabei ein Gel bilden. Jedoch entsteht aus den  $\text{ZnO}$ -Kristallausscheidungen  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , welches amphoter ist und im Basischen lösliche  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ -Ionen bildet. Die Laugung muss gering gehalten werden, so dass  $\text{Zn}^{2+}$  im Netzwerk verbleibt und für Wiederbeladungen zur Verfügung steht sowie Dendritenbildung reduziert wird (Abschnitt 5.4). Die Laugung von  $\text{Zn}^{2+}$  aus der Beschichtung GBFO-BCZ ist am stärksten ausgeprägt, aus dem amorphen Netzwerk am geringsten (Abschnitt 4.2.2).

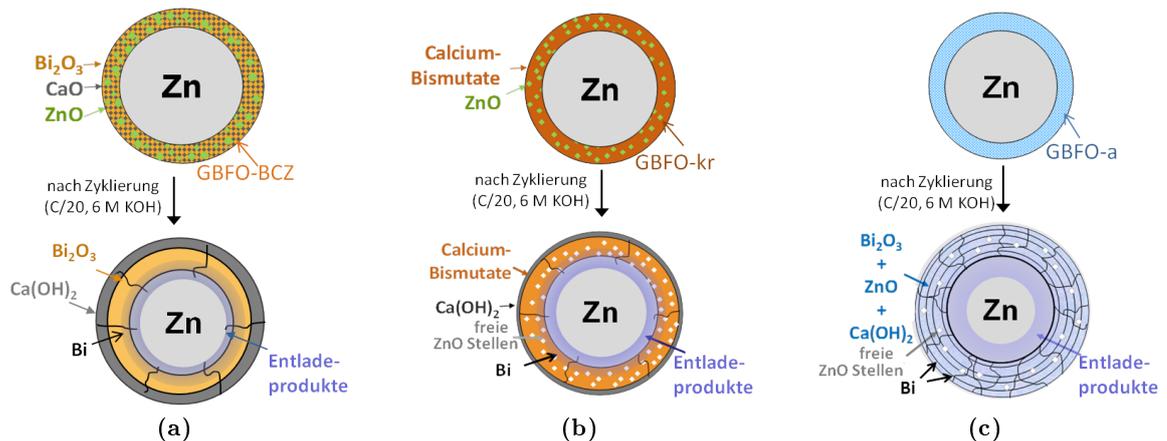
**$\text{Bi}_2\text{O}_3$**  wird lokal zu Bi reduziert, wodurch sich elektronisch leitfähige Pfade in der Gelschicht bilden und Reduktion von  $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  erleichtert wird.

Durch die Gelbildung wird somit die elektrochemische Zugänglichkeit im Vergleich zu der irreversiblen  $\text{ZnO}$ -Passivierung von unbeschichtetem Zink stark verbessert, was weiterhin durch intermittierende Zyklierungen (Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.6) aufgrund des Abbaus von Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche optimiert werden konnte (Schemazeichnung, Abb. 5.1.7). Zudem wurden  $\text{SiO}_2$ -basierte Funktionsoxide untersucht:

**$\text{SiO}_2$**  als Netzwerkbildner in einem Glassystem (BZS) bildet lösliches  $\text{Si}(\text{OH})_4$  in 6 M KOH, reduziert aber eine Durchdringung der Glasbeschichtung (Dicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich) mit KOH (Abschnitt 4.2.2, Abb. 4.2.6). Daher können kein elektrochemisch interpenetrierendes Netzwerk und ausreichende Laugenstabilität gewährleistet werden.

**CVD- $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen** auf Zink erhöhen die initiale Ausnutzung im Vergleich zu unbeschichtetem Zink um 20% (Abschnitt 5.5.1, Abb. 5.5.1). Durch Quellung der nm-dicken Schicht im Elektrolyten bildet sich auf der Zinkoberfläche  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , was zu einer Verringerung von Zinkat-Übersättigung und somit zu einer Reduzierung von  $\text{ZnO}$ -Passivierung führt (Abschnitt 4.5.4, Abb. 4.5.12). Jedoch ist auch hier die Laugungsstabilität gering.

**Modellvorstellung bismutoxidbasierter Zinkkomposite:** Quellfähigkeit und Laugungsstabilität (Abschnitt 4.2.2) sowie die Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes mit der Fähigkeit  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen einzulagern, spielen hinsichtlich Verbesserung der Gesamtausnutzung, Reversibilität und Ratenstabilität sowie Verringerung von Lade- und Entladeüberspannungen eine wichtige Rolle, wie in Abschnitt 4.4 gezeigt wurde. In Bild 5.1.3 ist eine abgeleitete Modellvorstellung der Komposite basierend auf (a) GBFO-BCZ, (b) GBFO-kr und (c) GBFO-a schematisch dargestellt, um die Einflüsse, die deren unterschiedliche Eigenschaften hervorrufen, zu veranschaulichen.



**Abbildung 5.1.3.:** Schematische Darstellung von Zinkpartikeln mit Beschichtungen unterschiedlicher Kristallstruktur vor (obere Reihe) und nach (untere Reihe) der Zyklierung zur Veranschaulichung der Einflüsse auf die Ausnutzung; **a: Zink beschichtet mit GBFO-BCZ:** starke ZnO-Laugung aus der Beschichtung, geringe Ausbildung von Bi-Pfaden, Quellung von CaO in wässriger KOH; **b: Zink beschichtet mit GBFO-kr:** geringe Quellfähigkeit der Calcium-Bismutate, ZnO-Laugung aus der Beschichtung, geringe Ausbildung von Bi-Pfaden; **c: Zink beschichtet mit GBFO-a:** Quellfähigkeit der amorphen Beschichtung, weniger ZnO-Laugung aus der Beschichtung, Bildung von Bi-Pfaden, Einlagerung der Entladeprodukte in die Beschichtung während Zyklierung: Bildung eines elektrochemisch interpenetrierenden Netzwerkes.

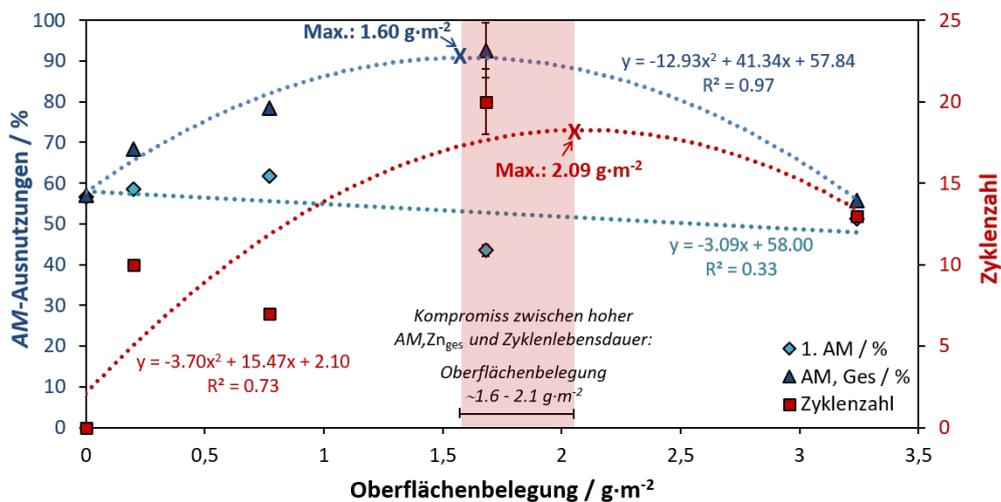
### 5.1.3. Oberflächenbelegung von Zinkgriessen mit bismutoxidbasierten Oxiden

Zusammenhänge zwischen GBFO-a-Oberflächenbelegung und elektrochemischer Performance von GBFO-a-beschichteten 250-Grieße (mLeg) sind in Abb. 5.1.4 dargestellt. Die Abhängigkeiten zwischen Gesamtzinkausnutzung bzw. Zyklenstabilität und der Oberflächenbelegung können durch parabolische Verläufe beschrieben werden. Das Maximum der Gesamtzinkausnutzung ergibt sich bei einer Oberflächenbelegung von  $1.63 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Ein gewisser Beschichtungsanteil ist somit nötig, um bei hohen Zyklenzahlen noch ungenutztes Zink durch Gewährleistung elektrisch leitfähiger Pfade elektrochemisch zugänglich machen zu können. Für eine maximale Zyklenstabilität sind noch höhere Beschichtungswerte nötig (berechnetes Maximum:  $2.09 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ). Die Verschiebung dieser beiden Maxima ist damit zu erklären, dass bei einer hohen Zinkausnutzung starke Passivierung auftritt, welche bei einer zu geringen GBFO-a-Beschichtung nicht vollständig zurückgebildet werden kann und daher die Zyklenstabilität schlechter ist. Hinsichtlich Optimierung sowohl der Gesamtausnutzung als auch der Zyklenstabilität von GBFO-a-beschichtetem Zink liegt der Bereich der Oberflächenbelegung zwischen ca.  $1.6$  und  $2.1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ . Dieser empfohlene Bereich würde Beschichtungsanteilen von 3.0 bis 4.0 Gew.-% GBFO-a auf 250-Grieße (mLeg) entsprechen.

Weiterhin hängt die initiale Zinkausnutzung linear von der Oberflächenbelegung ab, d. h. bei

## 5. Diskussion

zunehmender Oberflächenbelegung nahm die 1. Ausnutzung aufgrund von höheren Massentransportverlusten ab, da während der 1. Entladung noch kein interpenetrierendes Netzwerk gebildet werden konnte. Auch die Gesamtzinkausnutzung sowie die Zyklenstabilität nahmen bei zu hohem GBFO-a-Anteil aufgrund höherer Überspannungen ab (siehe Bereiche rechts der Maxima der parabolischen Verläufe), wobei die Zyklenstabilität erst bei höheren Werten als  $AM, Zn_{ges}$  abnahm, da für eine hohe Zyklenstabilität eine ausreichend vorhandene GBFO-a-Matrix notwendig ist. Dabei ist nicht nur eine optimale Oberflächenbelegung entscheidend, sondern auch eine homogene Beschichtung mit gleichmäßiger Schichtdicke. Hinsichtlich der Ladeeffizienz könnte dies zu Verbesserungen führen. Die Oberflächenbelegungen sowie Homogenitäten sind neben den Einwaagen stark von den Mahlparametern und den verwendeten Zinkpartikelformen sowie -Größen abhängig und daher nur schwer reproduzierbar einstellbar [145].



**Abbildung 5.1.4.:** Zusammenhang zwischen Oberflächenbelegung von 250-Grieße (mLeg) mit GBFO-a und Aktivmaterialausnutzung ( $AM(1. Entl)$ ,  $AM, Zn_{ges}$ ) bzw. erreichter Zyklenzahl: Der Bereich mit einer möglichst hohen Gesamtzinkausnutzung und hoher Zyklenzahl liegt zwischen  $1.6$  und  $2.1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  Oberflächenbelegung; Kennzeichnung der Hochpunkte: Das Maximum der Gesamtzinkausnutzung erfolgt bei geringeren Oberflächenbelegungen als das Maximum der erzielten Zyklenstabilität.

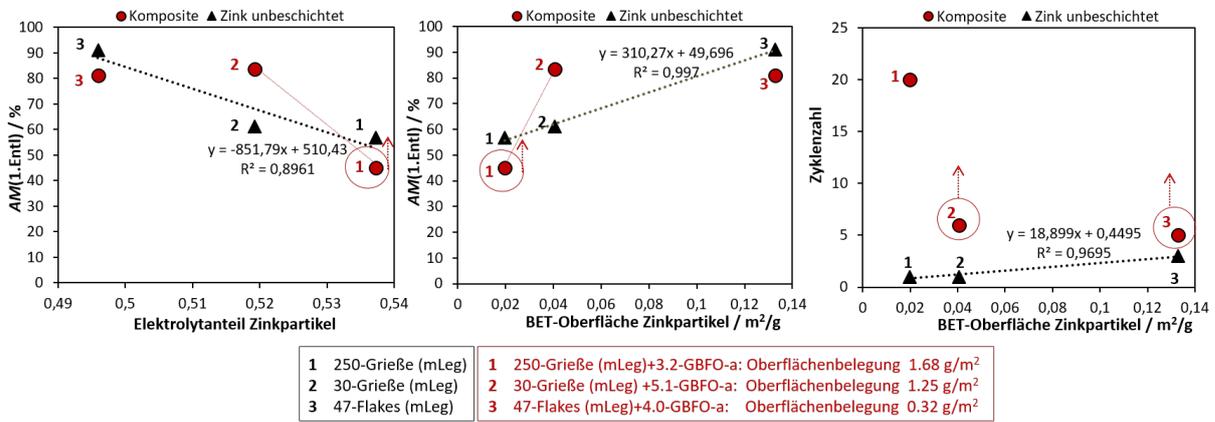
Die in Abb. 5.1.4 gezeigten Zusammenhänge zwischen Oberflächenbelegung und elektrochemischer Performance gelten für 250-Grieße (mLeg). Die Übertragbarkeit der Werte auf andere Morphologien und Partikelgrößen muss überprüft werden, da sich damit das Volumenverhältnis Zink zu GBFO-a ändert und dies Einfluss auf die Reversibilität hat (Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.5).

### 5.1.4. Morphologie bismutoxidbasierter Zinkkomposite

Nachfolgend werden die Einflüsse von unterschiedlichen, mit GBFO-a beschichteten Zinkmorphologien auf das elektrochemische Verhalten (Kap. 4.4) diskutiert. Es wurde eine vollständige Quellung der GBFO-a-Beschichtung vorausgesetzt und daher der gleiche Elektrolytanteil (Anhang E1, Gl. E.0.2) und Oberflächenwerte wie bei unbeschichteten Zink angenommen. Zur Interpretation der in Abb. 5.1.5 dargestellten Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass es bei GBFO-a-beschichteten  $47 \mu\text{m}$  Flakes (Punkt 3) mit  $0.32 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  Oberflächenbelegung nicht gelang, den in Abschnitt 5.1.3 (Abb. 5.1.4) vorgestellten Bereich einer optimalen Oberflächenbelegung von  $1.6 - 2.1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , welcher für 250-Grieße (mLeg) ermittelt wurde, einzustellen. Gemäß dieser An-

## 5.1. Einflüsse der Elektrodenmaterialien auf das elektrochemische Verhalten

gaben könnte für 47  $\mu\text{m}$  Flakes (mLeg) lediglich eine hohe initiale Ausnutzung, aber keine hohe Gesamtausnutzung bzw. Zyklenstabilität erreicht werden. Tatsächlich lag die initiale Ausnutzung mit 82% deutlich über den vorgeschlagenen linearen Verlauf aus Abb. 5.1.4, erklärbar durch die talerförmige Morphologie der 47  $\mu\text{m}$  Flakes (geringer Innenwiderstand, Abschnitt 5.1.1). Übereinstimmung zwischen der Abschätzung aus Abb. 5.1.4 und den Messungen ergab sich darin, dass keine Verbesserung der Gesamtausnutzung und Zyklenstabilität erreicht wurde.



**Abbildung 5.1.5.:** Zusammenhang zwischen initialer Ausnutzung und Elektrolytanteil in der Elektrode (links) bzw. spez. Oberfläche (BET) der Zinkmorphologien (Mitte), sowie zwischen Anzahl der erreichten Zyklen und spez. Oberfläche (BET) der Zinkmorphologien (rechts) in Abhängigkeit der GBFO-a-Oberflächenbelegung im Vergleich zu unbeschichtetem Zink. *Hinweis:* Verbindungslinien von Datenpunkten ohne Angabe einer Geradengleichung dienen nur als Führungslinien. Kennzeichnung einer Verschiebung von Datenpunkten, welche nach Optimierung der GBFO-a-Oberflächenbelegung hinsichtlich verbesserter initialer Ausnutzung oder Zyklenzahl zu erwarten wäre.

30-Grieße (mLeg) befanden sich mit einer Oberflächenbelegung von  $1,25 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$  eher in einem Bereich für eine hohe Gesamtausnutzung und nicht für eine hohe Zyklenstabilität (Punkt 2). 30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a zeigten entsprechend eine hohe Gesamtausnutzung (95%), welche gut durch den graphischen Verlauf ( $AM, Z_{n_{\text{ges}}}$ ) in Abb. 5.1.4 getroffen wird. Die initiale Ausnutzung war mit 84% jedoch deutlich höher als die in Abb. 5.1.4 prognostizierten Werte. Die erreichte Zyklenstabilität lag mit lediglich 6 Zyklen (Abschnitt 4.4.3, Abb. 4.4.11) zudem deutlich unterhalb des durch den parabolischen Verlauf ermittelten Wertes für 250-Grieße (mLeg). Der empfohlene Bereich für GBFO-a-Oberflächenbelegungen von 30-Grieße (mLeg) für eine hohe Zyklenstabilität liegt somit nach rechts zu höheren Beschichtungsanteilen hin verschoben. Die Oberflächenbelegung von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a ( $1,68 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ ; Punkt 1) lag im optimalen Bereich für Gesamtausnutzung und Zyklenstabilität, jedoch ist dadurch die 1. Entladekapazität niedriger als bei unbeschichtetem Zink (vgl. Schema Abb. 5.1.7c, links).

In Abb. 5.1.5 sind entsprechende Datenpunkte markiert, um eine Verschiebung in zu erwartende Bereiche der initialen Ausnutzung bzw. Zyklenstabilität bei einer Oberflächenbelegung, welche für jeweils eine dieser Eigenschaften optimiert wäre, anzudeuten. Dabei wird angenommen, dass bei einer optimierten Oberflächenbelegung ein ähnlicher, linearer Zusammenhang zwischen Geometrie der Partikel und elektrochemischem Verhalten wie bei unbeschichteten Zinkmorphologien (Abb. 5.1.5; Abschnitt 5.1.1) besteht: Für eine hohe initiale Ausnutzung sollten Morphologien mit geringem Elektrolytanteil (hohe Leitfähigkeit der Elektrode bei vielen Flächenkontakten)

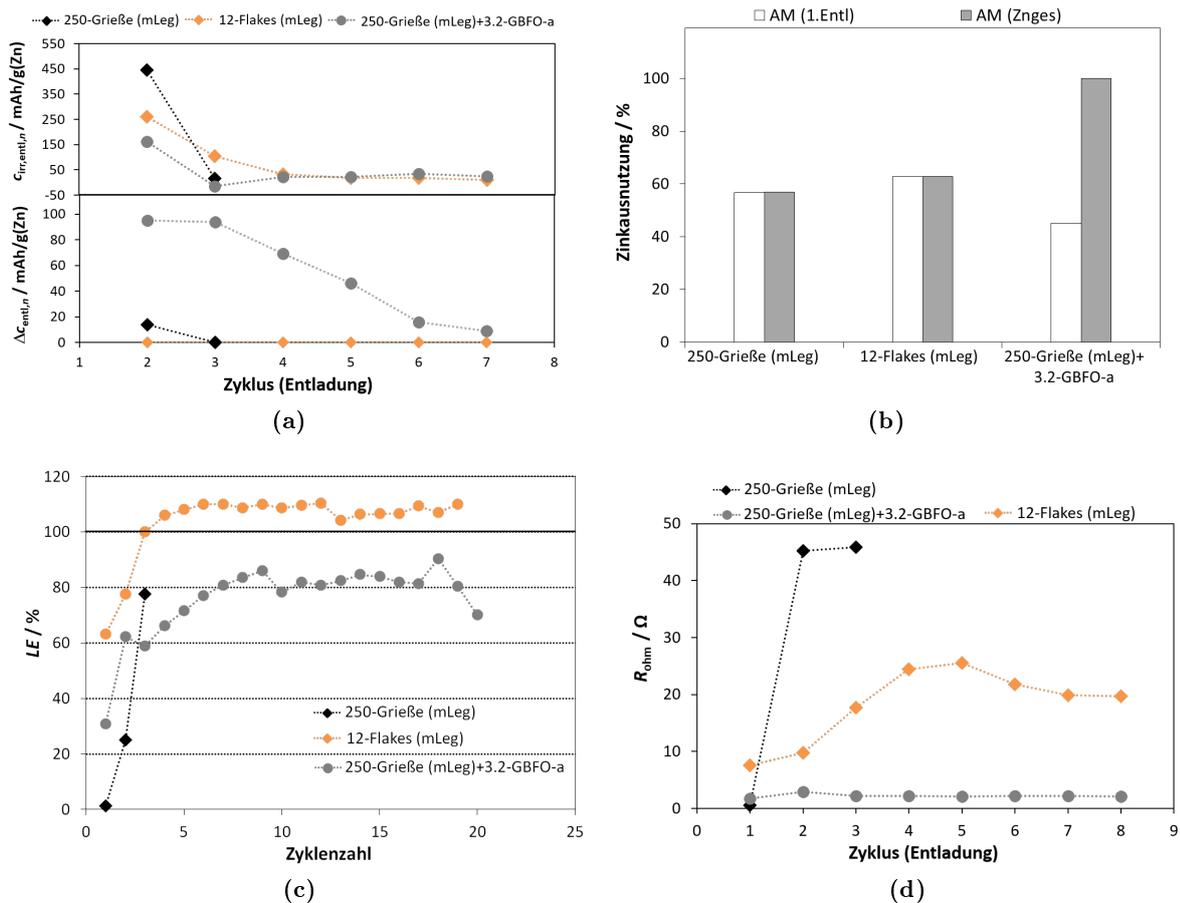
## 5. Diskussion

und gleichzeitig hoher spez. Zinkoberfläche (geringe Stromdichte, weniger Polarisierungen und Passivierung) gewählt werden (Abb. 5.1.5, links, Mitte). Durch die starken Abweichungen von diesem Verhalten wird deutlich, dass der Anteil der GBFO-a-Oberflächenbelegung einen größeren Einfluss auf das elektrochemische Verhalten ausübt als die Morphologie der Zinkpartikel.

Die GBFO-a-Oberflächenbelegung gilt es entweder hinsichtlich Zinkausnutzung oder Zyklusstabilität zu optimieren, um die Einflüsse, welche die Zinkmorphologien hervorrufen (Abschnitt 5.1.1), nutzen zu können. Auf den Ladungsdurchtritt haben die gebildenden Gläser wenig Einfluss. Hierbei spielt die Morphologie eine größere Rolle (vgl. Abschnitt 4.4.3, Abb. 4.4.12).

### 5.1.5. Vergleich Zinkmorphologien und funktionalisierte Zinkpartikel

Nachfolgend wird zunächst das elektrochemische Verhalten von Anodenmaterialien mit **unterschiedlicher Morphologie** (unbeschichtete Grieße und Flakes) mit **bismutoxidbasierten Kompositen** (250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a) verglichen. In Abb. 5.1.6a sind die weiteren Zinkausnutzungen  $\Delta c_{entl,n}$  und irreversible Entladekapazitäten  $c_{irr,entl,n}$ , in Abb. 5.1.6b die initialen und gesamten Ausnutzungen, in Abb. 5.1.6c die Ladeeffizienzen und in Abb. 5.1.6d die Ohm'schen Polarisierungen dargestellt.

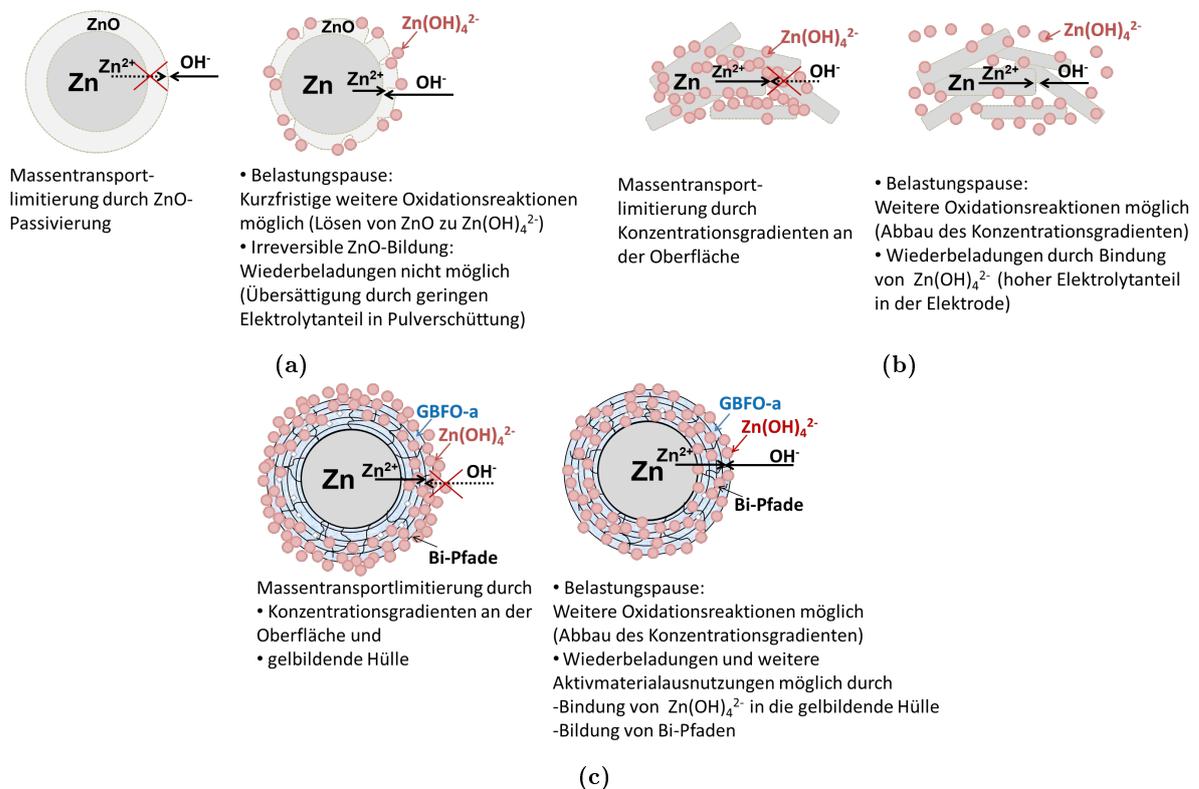


**Abbildung 5.1.6.:** **a:** Weitere Aktivmaterialausnutzung  $\Delta c_{entl,n}$  und irreversible Entladekapazität  $c_{irr,entl,n}$ ; **b:** Aktivmaterialausnutzungen (1. Entladung und Gesamtausnutzung, mit maximal theoretischer spez. Kapazität von  $820 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ); **c:** Ladeeffizienz  $LE$ ; **d:** Ohm'sche Polarisation  $R_{ohm}$ , von 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a und 12-Flakes (mLeg) (6 M KOH, C/20-Rate, Halbzellenaufbau).

## 5.1. Einflüsse der Elektrodenmaterialien auf das elektrochemische Verhalten

Eine schematische Darstellung dieser Elektrodenmaterialien während den Entladungen sowie Belastungspausen zur Veranschaulichung des Oxidations- und Diffusionsverhaltens ist in Abb. 5.1.7 gezeigt. Hierbei wird Bezug genommen auf die Ergebnisse der CV-Messungen aus Abschnitt 4.1.3 (Abb. 4.1.11) sowie auf die intermittierenden Zyklierungen aus Abschnitt 4.4.1 (Abb. 4.4.6). Ein Vergleich mit CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink wird untenstehend diskutiert.

Durch die GBFO-a-Beschichtung von Zinkgrießen konnte die Zyklenstabilität von 1 auf 20 Zyklen erhöht werden (Abschnitt 4.4), was in verringerter irreversibler Passivierung begründet liegt (geringere Zunahme des Innenwiderstandes: Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.1b). Durch die Gelbildung wurde irreversible ZnO-Bildung durch Einbindung von Zn<sup>2+</sup> in die Gelschicht verringert (Schema Abb. 5.1.7c, rechts). Da sich dadurch das Löslichkeitsprodukt der Zinkat-Ionen bei optimierter Oberflächenbelegung (Abschnitt 5.1.4, Abb. 5.1.5a, b) in Richtung höherer Werte verschob und somit später Massentransportlimitierung eintrat (vgl. Schema Abb. 5.1.7c, links), konnte eine verbesserte 1. Entladekapazität erreicht werden. Zudem konnten die Zinkate vermehrt an der Oberfläche gehalten werden und standen so für eine Reduktion zur Verfügung. Die Anbindung in die Gelschicht erfolgte jedoch erst kurz bevor Massentransportlimitierung eintrat, also zum Ende der vollständigen Entladung hin (Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.5). Zur Generierung eines interpenetrierenden Netzwerkes waren die leitfähigen Bi-Pfade (vgl. Schema Abb. 5.1.3c in Abschnitt 5.1.2) in der Beschichtung nötig, wodurch Wiederbelastungen erfolgen konnten.



**Abbildung 5.1.7.:** Schematische Darstellung des elektrochemischen Verhaltens unterschiedlicher Anodenmaterialien während den Oxidationsreaktionen mit Zusammenfassung der Einflüsse auf Massentransportlimitierungen während Entladungen (links) und Belastungspausen sowie reversiblen Verhalten bei Elektrolytbegrenzung (rechts); **a:** unbeschichtete Zinkgrieße; **b:** unbeschichtete Zinkflakes (12-Flakes (mLeg)); **c:** GBFO-a-beschichtete Zinkgrieße.

## 5. Diskussion

Ein deutlicher Unterschied zwischen unbeschichteten 12-Flakes (mLeg) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, welche beide mit 19 bzw. 20 Zyklen ähnliche Zyklenstabilitäten aufwiesen, ergab sich hinsichtlich Gesamtausnutzung und Ladeeffizienz: Durch die GBFO-a-Beschichtung wurde bei jeder neuen Entladung noch nicht genutztes Zink elektrochemisch zugänglich (Abb. 5.1.6a), wodurch erst zum Ende der Zyklenstabilität das gesamte Aktivmaterial ausgenutzt werden konnte (Abb. 5.1.6b). Die Ladeeffizienz blieb jedoch stets unter 100% (Abb. 5.1.6c), da nur vergleichsweise wenig Zinkate in der Beschichtung immobilisiert werden konnten. Die sich nach der 1. Formierung gebildeten Bi-Pfade führten während den Oxidationsreaktionen zu einer höheren Ausnutzung, da noch nicht genutztes Zink im Partikelinneren elektrisch kontaktiert werden konnte (geringe Zunahme von  $R_{\text{ohm}}$  während der Zyklierung, Abb. 5.1.6d). Bei unbeschichteten 12-Flakes (mLeg) hingegen wurde ab dem 3. Zyklus  $LE > 100\%$  erreicht (Abb. 5.1.6c). Dies ist durch den erhöhten Elektrolytanteil bei gleichzeitig hoher Zinkoberfläche erklärbar. Dadurch stellte sich eine verhältnismäßig hohe Leitfähigkeit in der Elektrode ein, welche auf eine geringere lokale Passivierung aufgrund der niedrigen Stromdichte zurückzuführen ist. So konnten sich viele Zinkate lösen, bevor Übersättigung auftrat (Abschnitt 5.1.1; Schema in Abb. 5.1.7b, links). Zudem wurde nicht das vollständige Zink ausgenutzt (Abb. 5.1.6a, b), wodurch elektrischer Kontakt erhalten blieb. Jedoch nahm mit zunehmender Zyklenzahl die Entladeüberspannung zu (Zunahme von  $R_{\text{ohm}}$ , Abb. 5.1.6d), so dass nach 19 Zyklen das Zyklenlebensende durch Irreversibilität erreicht war.

Bei intermittierenden Zyklierungen der Zinkflakes (Vollzyklen) wird erwartet, dass sich durch Abbau des mit zunehmender Zyklierung aufgebauten Konzentrationsgradienten von Zinkaten an der Elektrodenoberfläche - ebenso, wie es bei den GBFO-a-beschichteten Zinkgrießen der Fall war (Schema Abb. 5.1.7c;  $U-t$ -Verlauf siehe Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.6) - Verbesserungen hinsichtlich Zinkausnutzung ergeben (Schema Abb. 5.1.7b). Ebenfalls kann angenommen werden, dass die Reversibilität und Zyklenstabilität gesteigert wird, da sich Zinkate in der porösen Elektrode binden können. Im Vergleich dazu war dies bei Zinkgrießen, welche nicht beschichtet waren und nur eine geringe Elektrolytmenge in der Elektrode aufwiesen, nicht möglich (Schema Abb. 5.1.7a). Bei Teilzyklierungen von Zinkflakes ist anzunehmen, dass schon vor Erreichen der Massentransportlimitierungen Wiederbelastungen erfolgen können - im Gegensatz zu GBFO-a-beschichtetem Zink (Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.5). Dies liegt ebenfalls in der hohen Porosität der Elektrode begründet, wodurch die Zinkat-Ionen besser immobilisiert werden ( $LE > 100\%$  bei Vollzyklen mit Konstantstrom ab 3. Zyklus). Um eine Verbesserung der Zinkat-Anbindung in GBFO-a zu erzielen, müsste das Volumenverhältnis von GBFO-a zu Zink vergrößert, oder die Morphologie des beschichteten Zinksubstrates hinsichtlich größeren Elektrolytanteils in der Elektrode verbessert werden.

Durch die voroxidierten **SiO<sub>2</sub>-Schichten auf 250 µm Zinkgrieße** (CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink) konnte die initiale Entladekapazität im Vergleich zu unbeschichteten 250-Grieße (mLeg) erhöht werden (Abschnitt 4.5.4, Abb.4.5.12a). Dies liegt, ebenso wie bei den GBFO-a-beschichteten Zinkgrießen, in der Gelbildung der Beschichtung begründet: Diese Beschichtungen bestanden aus quellfähigen Funktionsoxiden (unterschiedliche Funktionsweisen siehe Abschnitt 5.1.2), welche eine Übersättigung der Entladeprodukte verringerten. Jedoch waren die Beschichtungen in der KOH-Lösung laugbar, weshalb sich die Zinkate im Elektrolyten lösten. Somit konnte kein interpenetrierendes Netzwerk geschaffen werden, weshalb diese funktionalisierten Zinkpartikel nicht elektrochemisch reversibel waren. Durch KOH-Beschichtungen von 250-Grieße (mLeg) und CVD-

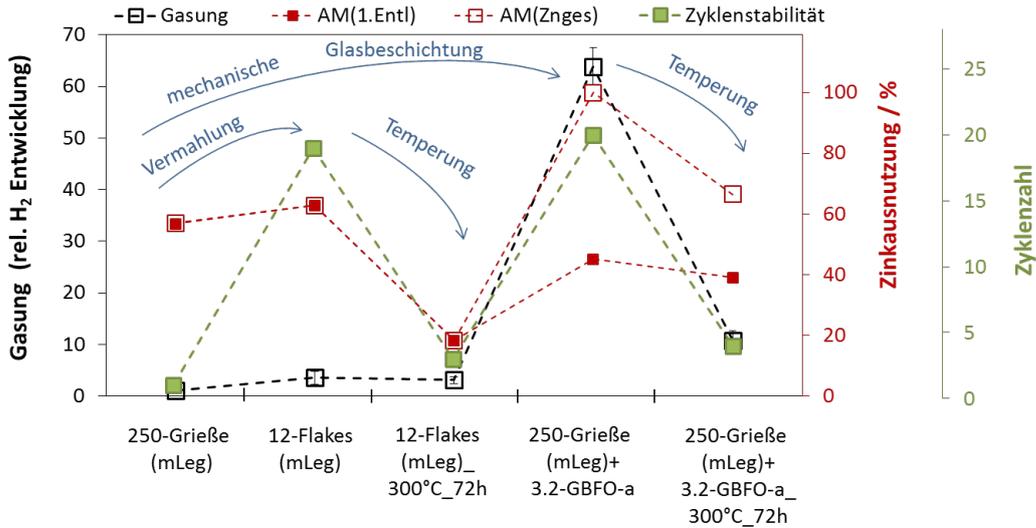
SiO<sub>2</sub>-Zink erhöhte sich die Porosität und Oberfläche (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.7), wodurch neues Zink elektrochemisch zugänglich gemacht und die Zyklenstabilität auf 2 Zyklen verbessert werden konnte (Abschnitt 4.5.4, Abb.4.5.12b). Dennoch war die Ausnutzung und Zyklenstabilität der KOH-modifizierten Parikel im Vergleich zu bismutoxidhaltigen Kompositen gering, da durch die dickeren KOH-Schichten (40 µm; GBFO-a-Beschichtung: 5 µm) Massentransportlimitierungen eher eintraten.

**Als Fazit** lässt sich ziehen, dass GBFO-a-basierte Komposite Vorteile hinsichtlich Zyklenstabilität und Reversibilität, silikatbasierte Elektroden bezüglich initialer Zinkausnutzung lieferten. Durch GBFO-a-Beschichtungen von 250-Grieße (mLeg) konnte die Zyklenstabilität bei Halbzellenmessungen unter den in dieser Arbeit angewandten Zyklierbedingungen von 1 auf 20 Zyklen erhöht werden, wobei die Ladeeffizienz unter 100% blieb. Unbeschichtete 12-Flakes (mLeg) erzielten mit hohem Elektrolytanteil in der Elektrode eine hohe Zyklenstabilität von 19 Zyklen und eine Ladeeffizienz von über 100% ab Zyklus 3, jedoch auf Kosten der Zinkausnutzung. Hinsichtlich hoher Ladeeffizienz und gleichzeitig hoher Zyklenstabilität konnten mit unbeschichteten 12-Flakes (mLeg) die besten Ergebnisse erzielt werden.

## 5.2. Auswirkungen der mechanischen und thermischen Behandlungen

Wie anhand von LM-Aufnahmen festgestellt wurde, nahm bei Vermahlung Kornverfeinerung im Zinkpartikel zu (Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1.1c, d), was für die Beschichtung von Zink mit GBFO-a sowie für die Herstellung von Flakes (z. B. 12-Flakes (mLeg)) gilt. Bei der GBFO-a-Beschichtung führte die mechanische Krafteinwirkung zur Ausbildung von Rissen und Porensäumen im Zink (Abschnitt 4.3.1, Abb. 4.3.1c, d). Die Defekt- sowie Rissbildung war die Hauptursache für die starke Gasung der GBFO-a-basierten Komposite (Abschnitt 5.3). Die deutliche Abnahme der Gasung getemperter Komposite (Abschnitt 4.3.3) kann dadurch erklärt werden, dass die Korngrenzen sowie submikroskopische Oberflächendefekte, wie z. B. Versetzungen, durch die Wärmebehandlung abnahmen und Nasskorrosion verringert wurde (Abschnitt 4.3.2, Abb. 4.3.3a). Jedoch verblieben nach unterschiedlichen Wärmebehandlungsparametern (300°C, 72 h; 150°C, 72 h; 350°C, 3 h) vereinzelt Mikrorisse im Zink (Abschnitt 4.3.2, Abb. 4.3.3b).

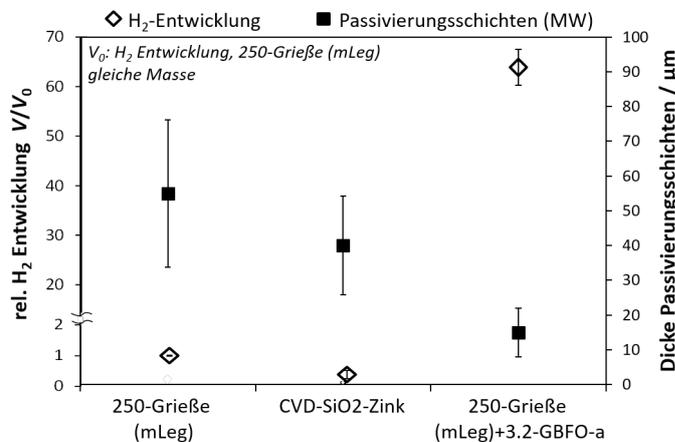
Zwar nahm durch Wärmebehandlung mechanisch behandelte Materialien (GBFO-a-beschichtetes Zink; 12-Flakes (mLeg)) die Gasung ab, jedoch auch die Zyklenstabilität und die Zinkausnutzung. Die Verschlechterung der elektrochemischen Performance wärmebehandelter Zinkpulver ist erklärbar durch Versinterung der Flakes bzw. der Funktionsoxidpartikel auf dem Zink [145]. Ein weiterer Grund könnte die Zerstörung der amorphen, quellfähigen GBFO-a-Beschichtung aufgrund von Bi-Bildung bei Reduktion der Funktionsoxide sein (Abschnitt 4.3.2, Abb. 4.3.4). Bei 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a ergaben sich nach deren elektrochemischen Messungen geringere relative XRD-Peakintensitäten von (012)-Bi : (101)-Zn = 0.13 (Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.3) als bei den wärmebehandelten Pulvern (Abschnitt 4.3.2, Abb. 4.3.4: (012)-Bi : (101)-Zn = 0.31). Dies bedeutet, dass eine gewisse Menge an Bi-Pfaden vorteilhaft, jedoch eine vollständige Zerstörung des Glasnetzwerkes wie nach der Wärmebehandlung, nachteilig für die elektrochemische Performance ist. In Abb. 5.2.1 sind die Einflüsse der mechanischen Behandlung sowie Wärmebehandlungen auf das elektrochemische Verhalten und die Gasung dargestellt.



**Abbildung 5.2.1.:** Einflüsse der mechanischen Behandlung (Herstellung von plättchenförmigem Zink, Beschichtung von Zink mit GBFO-a) und der Wärmebehandlung (300°C, 72 h) auf die volumetrische Gasung, der initialen Aktivmaterialausnutzung, der Gesamtzinkausnutzung sowie der Zyklenzahl (Angabe der erreichten Zyklen mit Zykluslebensende  $5 \cdot c_{th}$ ); C/20-Rate, 6 M KOH, Halbzellenmessungen.

### 5.3. Einflüsse der Elektrodenmaterialien auf die Nasskorrosion

Im Stand der Technik sind vielfältige Maßnahmen bekannt die Nasskorrosion von Zink zu verringern, z. B. Beschichtungen mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$  (Kap. 2.3). Dennoch führten die in dieser Arbeit untersuchten bismutoxidhaltigen Zinkkomposite zu einer 60-fach stärkeren Gasung als das massengleiche unbeschichtete Ausgangspulver (Abschnitt 4.3.3). CVD- $\text{SiO}_2$ -beschichtetes Zink verringerte hingegen die Gasung (Abschnitt 4.5.3). Ein Vergleich ist in Abb. 5.3.1 dargestellt, zusammen mit den mittleren Passivierungsschichtdicken, welche sich nach der Nasskorrosion ergaben.



**Abbildung 5.3.1.:** Volumetrische H<sub>2</sub>-Entwicklung von 250-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a mit Auftragung der Dicke der Passivierungsschichten (nach 20 h, 40°C, 6 M KOH); Mittelwert und Standardabweichung aus drei Messungen.

Hinsichtlich mechanisch behandelter Zinkpartikel (ohne Zugabe von Funktionsoxiden) fällt auf, dass diese bereits um 30% mehr gasen als das Ausgangspulver (Abschnitt 4.1.2, Abb. 4.1.8b). Dies ist erklärbar durch interkristalline Korrosion, welche aufgrund der Kornverfeinerung nach dem Energieeintrag in die Zinkpartikel verstärkt auftrat: Durch die erhöhte Anzahl an Korngrenzen, welche eine geringere Anzahl dicht gepackter Ebenen aufweisen (Abschnitt 2.2.4), steigt die Gefahr der Korrosion durch Diffusion von  $H^+$  entlang dieser Grenzen. Durch Einbringung der spröden GBFO-a-Partikel in die Zinkoberfläche nahm Riss- und Porensaubildung stark zu, wodurch die hohe Gasung erklärt werden kann (Abschnitt 5.2).

Die Passivierungsschichtdicken von GBFO-a-beschichtetem Zink waren mit  $15\ \mu\text{m}$  trotz höherer Gasung geringer als die KOH-Schichtdicken von unbehandelten 250-Grieße (mLeg) mit  $55\ \mu\text{m}$  bzw. CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink mit  $40\ \mu\text{m}$  (Abb. 5.3.1). Die Oxidation schritt stattdessen bevorzugt entlang der Korngrenzen (Abschnitt 4.3.3, Abb. 4.3.5) und den Porensäumen voran bzw. wurde durch Oberflächendefekte katalysiert.

Bei Einsatz eines Kunststoffmahlaggregats (PEEK) mit PEEK-Kugeln (Durchmesser 5 mm) am LSWV lagen die optimalen Beschichtungsparameter für eine homogene Beschichtung bei 1000 rpm und 30 min. Es wurde ein Energieeintrag von 6.3 kJ gemessen (Edelstahlmahlaggregat bei 400 rpm, 20min: 13.2 kJ; Abschnitt 4.3.1). Jedoch führten auch hier die Komposite zu einer starken Gasung [145]. Dies zeigt, dass nicht durch den Edelstahlmahlbehälter eingetragene Fe-Verunreinigungen, sondern die mechanische Belastung, auch schon bei einem Energieeintrag von 6.3 kJ, die Hauptursache für die Gasung darstellte. Auch bei Zugabe des Mahlhilfsmittels Ethanol wurde keine deutliche Reduzierung der Gasung erreicht.

Die geringere Gasung von CVD- bzw. CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink (Abschnitt 4.5.3) ist dadurch erklärbar, dass diese im Gegensatz zur Kompositbildung von Zink mit GBFO nicht mechanisch behandelt wurden und somit keine Kornverfeinerung aufwiesen. Durch die Si(OH)<sub>4</sub>-Gelbildung auf der Zinkoberfläche wurde H<sub>2</sub>-Entwicklung aufgrund der gehemmten Reaktion von H<sub>2</sub>O mit Zink verringert, weshalb auch deren KOH-Schichtdicken geringer waren als von unbeschichtetem Zink (Abschnitt 4.5.2, Abb. 4.5.5). Trotz höherer spez. Oberfläche (höhere Austauschfläche, bessere Quellfähigkeit) und daher höheren Ladungsträgerzahlen und Ladekapazitäten von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH im Vergleich zu 250-Grieße (mLeg)+KOH, ist die Nasskorrosion von CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink+KOH niedriger. Dies liegt in deren 20% geringeren Porosität begründet (Abschnitt 4.5).

Eine weitere Möglichkeit der starken Gasung von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a könnte anhand von Redox-Reaktionen erklärbar sein: Oxidation des Zinks (siehe Gl. 2.1.15) und Reduktion von Bismutoxid aus der Beschichtung:  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6e^- \leftrightarrow 2\text{Bi} + 3\text{O}^{2-}$ ), wodurch die Wasserstoffentwicklung katalysiert wird. In [57] wurde jedoch gezeigt, dass Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-beschichtete Zinkpartikel in einem polymerbasierten Bindersystem vorteilhaft gegenüber Zinkkorrosion wirken. Möglicherweise würde die elektrochemische Gasung der hier untersuchten Zinkkomposite in einem festgelegten Elektrolyten gehemmt sein, da die H<sub>2</sub>-katalysierenden Mechanismen, welche in wässriger KOH-Lösung stattfinden, dann nicht mehr ablaufen können.

#### **Einfluss der Nasskorrosion auf das elektrochemische Verhalten**

Trotz der starken H<sub>2</sub>-Entwicklung GBFO-a-basierter Komposite konnte eine hohe Zyklenstabilität erreicht werden. Dennoch nahm durch Gasung, welche auch während den elektrochemischen Redoxreaktionen auftrat, das Problem der Spannungseinbrüche zu. Wenn dabei die Entlade- oder Ladeschlussspannung erreicht wurde, führte dies zum Abbruch der Entladung bzw. Ladung. Dies

hatte zur Folge, dass neben niedrigeren Kapazitäten auch die Zyklenstabilität geringer war, obwohl das Material selbst möglicherweise noch nicht vollständig oxidiert bzw. reduziert war.

Anhand der Berechnung von  $AM, Zn_{ges}$  konnte abgeschätzt werden, ob das Material am Ende der Zyklierung vollständig ausgenutzt wurde, wenn Nebenreaktionen bei der Ladung (z. B. Wasserzersetzung) vernachlässigt werden. Jedoch wurde teilweise nach der Zyklierung, trotz nahezu 100%iger Ausnutzung, noch restliches Zink mittels mikroskopischer Methoden ermittelt (250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a). Dies verdeutlicht, dass die Ladekapazitäten nicht nur der Reduktion von ZnO zugeordnet werden können. Jedoch konnte mit den durchgeführten elektrochemischen Methoden nicht aufgelöst werden, welcher Anteil der Ladungen aus der Reduktion von Zinkoxid zu Zink und welcher aus der Wasserzersetzung stammte.

## 5.4. Untersuchung der Morphologieänderung

### 5.4.1. Post-mortem Analysen durch mikroskopische Methoden

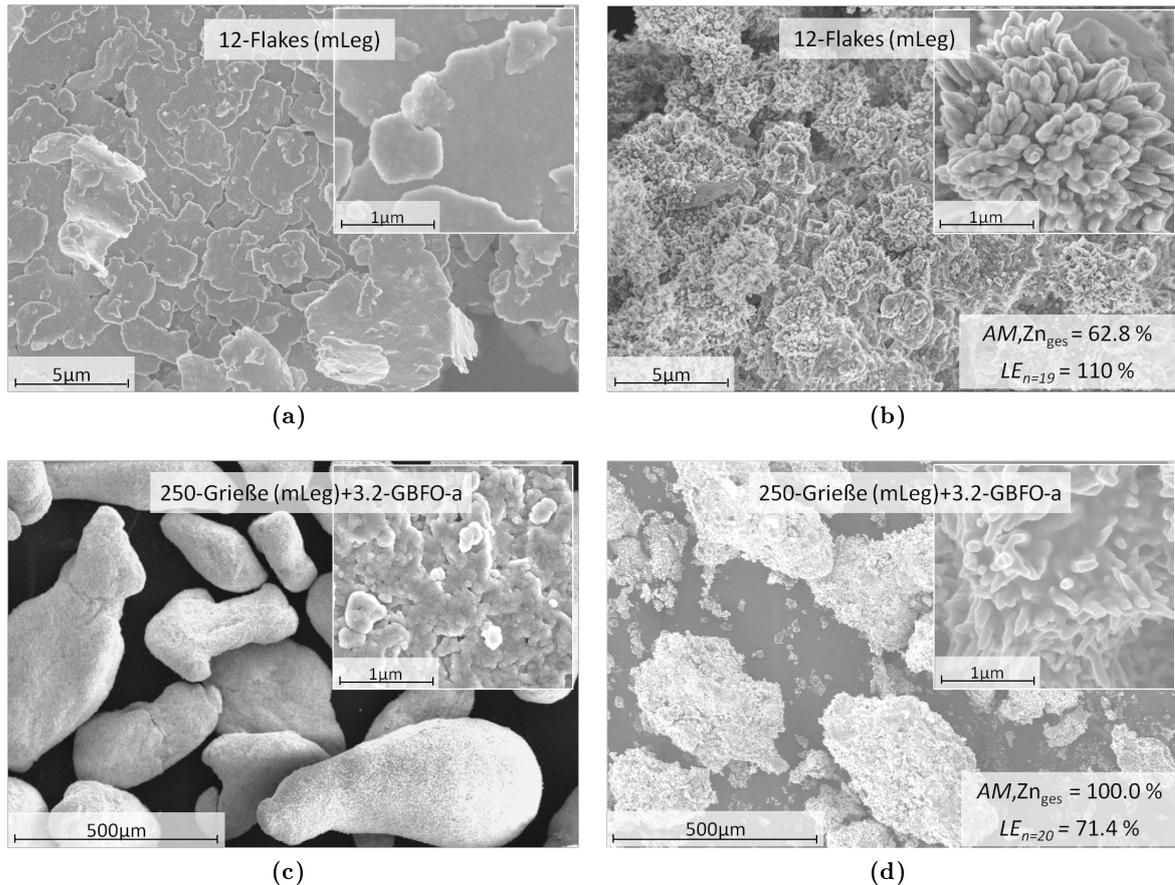
#### Anodenmaterialien nach der Zyklierung: Änderung der Partikelformen

Zur Charakterisierung von Shape-Change wurde nicht die komplette Elektrode hinsichtlich Zinkumlagerung vom Elektrodenrand zur Mitte untersucht (Abschnitt 2.2.3), sondern Hauptaugenmerk auf die Änderung der Partikelmorphologie gelegt.

In Bild 5.4.1 sind auf der linken Seite (a, c) as-prepared und auf der rechten Seite (b, d) post-mortem Zustände von 12-Flakes (mLeg) bzw. 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a gezeigt, um Änderungen der Partikelformen nach Zyklierungen mit ähnlicher Zyklenstabilität (19 bzw. 20) zu analysieren.

Shape Change aufgrund von Umlagerungen der Zinkspezies bei der Wiederbeladung war bei plättchenförmigem Zink (Abb. 5.4.1a, b) deutlich ausgeprägter als bei beschichteten Zinkgrießen (Abb. 5.4.1c, d). Dies kann einerseits durch die höheren Ladeeffizienzen von 12-Flakes (mLeg) erklärt werden (Abschnitt 5.1.5, Abb. 5.1.6c) und andererseits durch die Zinkat-Bildung im Elektrolytanteil der Elektrode (Abschnitt 5.1.1), welche sich bei einer Wiederbeladung bevorzugt in der Elektrodenmitte abschieden. Dabei bildeten sich ZnO-Nanorods [146], welche bei 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a weniger stark ausgeprägt waren.

Eine Umlagerung der GBFO-a-beschichteten Grieße fand nur in geringen Maßen statt. Die griefförmige Morphologie konnte annähernd aufrecht erhalten werden, da sich durch den hohen Anteil der Beschichtung weniger Zinkate im flüssigen Elektrolyten lösten, sondern in der gelbildenden Netzwerkstruktur verblieben. Wie auch aus der Literatur (Abschnitt 2.3.2) bekannt ist, wirkt CaO aus der Beschichtung, bzw. Ca-Zinkate nach Reaktion von CaO mit Zinkat-Ionen, dem Shape Change entgegen. Dennoch nahmen aufgrund der Volumenänderungen während der Zyklierung (Abschnitt 2.1.4, Tab. 2.1.1) mechanische Spannungen zu, wodurch die Partikel einzeln zerbrachen.



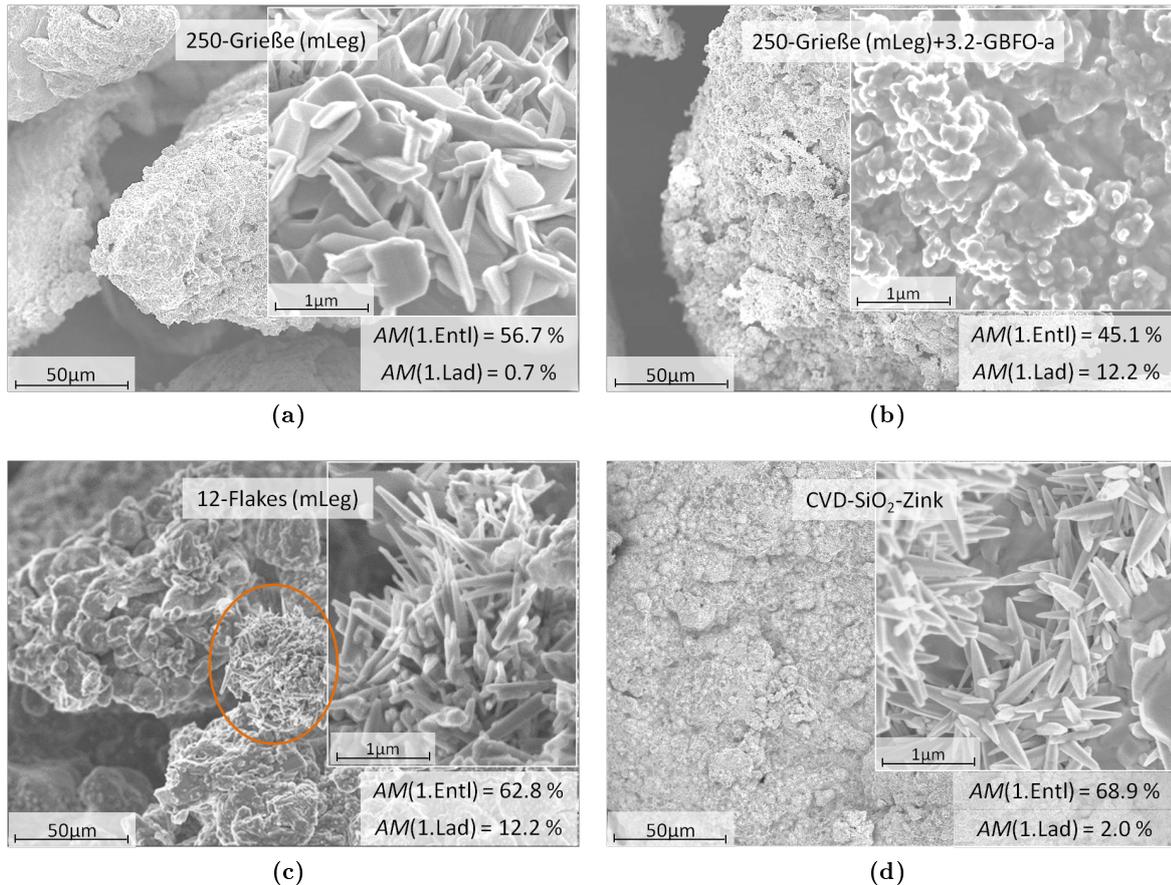
**Abbildung 5.4.1.:** REM-Aufnahmen (Inlens-Detektor) unterschiedlicher Zinkmodifikationen im geladenen Zustand zur Charakterisierung der Änderung der Partikelmorphologie nach  $n$  Zyklen unter Angabe der Zinkausnutzung sowie der Ladeeffizienz  $LE$  (C/20-Rate, 6 M KOH, Halbzellenmessungen); **a:** 12-Flakes (mLeg) as-prepared, **b:** 12-Flakes (mLeg) post-mortem (19 Zyklen), **c:** 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a as-prepared, **d:** 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a post-mortem (20 Zyklen).

#### Anodenmaterialien im geladenen Zustand: Abscheidung unterschiedlicher Morphologien

Auf 250-Grieße (mLeg) sind keine Zn-Dendriten ersichtlich, da nahezu keine Ladung erfolgte, sondern lediglich ZnO-Platelets zu erkennen (Abb. 5.4.2a), welche sich während der Entladung gebildet haben. In Abb. 5.4.2b, c sind Oberflächenaufnahmen von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a und 12-Flakes (mLeg) nach einer definierten initialen Ladung ( $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ) dargestellt, womit eine vergleichende Aussage über Zink-Dendritenbildung getroffen werden kann. Diese Materialien wurden zuvor mit C/20-Rate (Halbzelle) entladen. Zusätzlich sind 250-Grieße (mLeg) und CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink in Abb. 5.4.2a und d nach ihrer 1. Ladung aufgeführt, welche jedoch nicht bis  $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$  geladen werden konnten, da die Ladung aufgrund irreversibler Passivierung eher beendet war.

Auf CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink sind - im Gegensatz zu unbeschichtetem Zink - deutlich nadelförmige Abscheidungen erkennbar (Abb. 5.4.2d). Dies bestätigten auch die Untersuchungen zur Dendritenbildung aus Abschnitt 4.5.5 (Abb. 4.5.15a-c) sowie das in Abschnitt 5.4.2 diskutierte Zinkplating. Durch die Quellung der Silikatbeschichtung lösten sich während der Entladung Zinkate im Elektrolyten, wodurch die Oberfläche an Reaktanden verarmte. Diese lagerten sich daher an vorhandenen ZnO-Keimen an und bildeten nadelförmige Morphologien.

## 5. Diskussion



**Abbildung 5.4.2.:** REM-Aufnahmen unterschiedlicher Zinkmodifikationen zur Charakterisierung der Morphologien der Abscheidungen auf der Elektrode nach einer definierten 1. Ladung (C/20-Rate, 6 M KOH, Halbzellenmessungen) unter Angabe der initialen Entlade- und Ladekapazitäten ( $AM(1.Entl)$  und  $AM(1.Lad)$ ) im jeweiligen Bild; **a:** 250-Grieße (mLeg) (Ladung  $6 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ), **b:** 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (Ladung  $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ), **c:** 12-Flakes (mLeg) (Ladung  $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ), **d:** CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink (Ladung  $16 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ).

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben ist, tritt verstärkt Zink-Dendritenbildung auf (100)-Ebenen auf. Bei den zu 12-Flakes (mLeg) vermahlenden Zinkpulver wurden mittels Röntgen- und Elektronenbeugung bevorzugt (100)-, (102)- und (103)-Ebenen gemessen (Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1.5, 4.1.6). Dies erklärt, dass auf 12-Flakes (mLeg) nach der initialen Ladung ( $100 \text{ mAh}\cdot\text{g}(\text{Zn})^{-1}$ ) mehr Dendriten zu erkennen sind (Abb. 5.4.2c) als auf 250-Grieße (mLeg) (Abb. 5.4.2a) und 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (Abb. 5.4.2b): Auf plättchenförmigem Zink bildeten sich spitze, nadelförmige Zn-Abscheidungen, auf den GBFO-a-beschichteten Grießen hingegen noch nicht.

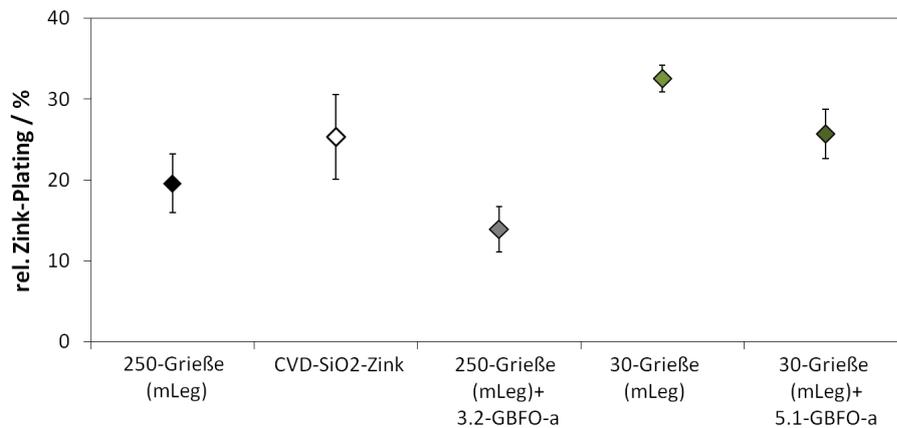
Daraus kann geschlossen werden, dass auf Zinkplättchen mehr Keimbildungszentren für Dendritenwachstum vorhanden sind. Auf teilgeladenen 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a sind lediglich erste Keime zu erkennen (Abb. 5.4.2b), welche erst bei längerer Zyklisierung zu ZnO-Nanostäbchen oder dendritenförmigen ZnO anwachsen könnten (vgl. Abb. 5.4.1d). Das bismutoxidhaltige Netzwerk gewährleistete bei der Reduktion von ZnO eine gleichmäßigere Anlagerung von Zink ([85], Abschnitt 2.3.2). Eine Verringerung der Dendritenbildung sowie des Shape Changes durch Beschichtung von Zinkgrießen mit GBFO-a konnte somit erreicht werden.

### 5.4.2. Qualitative Analyse der Dendritenbildung mittels Zinkplating

#### Einfluss unterschiedlicher Beschichtungen auf die Migration der Zinkate

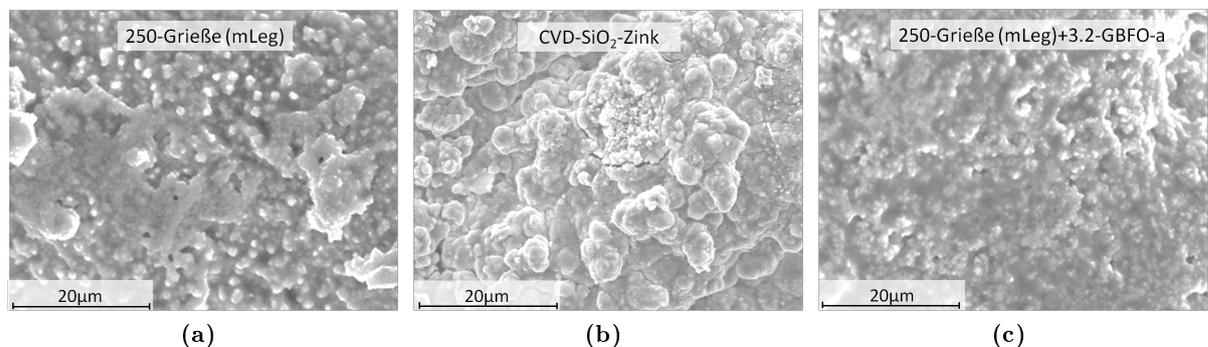
Auf Nickel-Gegenelektroden wurde nach der Zyklisierung von Ni-Zn-Zellen der atomare Anteil von Zink gemessen, um das relative Zinkplating zu bestimmen (s. Abschnitt 3.5.4). Anhand der Auftragung des Zinkplatings in Abb. 5.4.3 können Aussagen über die Zinkat-Bildung getroffen werden.

Es wird deutlich, dass durch die gebildenden Funktionoxide als Beschichtung von Zink geringeres Plating erfolgte als bei unbeschichtetem Zink. Dies weist darauf hin, dass während zunehmender Zyklisierung eine Einlagerung von  $Zn^{2+}$ -Spezies in das interpenetrierende, gebildende Netzwerk stattfinden konnte und sich weniger im Elektrolyten lösliche Zinkate bildeten.



**Abbildung 5.4.3.:** Relatives Zinkplating von 250-Grieße (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a, 30-Grieße (mLeg), 30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a: Mittelwert des Zinkanteils aus 3 EDX-Messungen (mit Standardabweichung) auf der Oberfläche der NiOOH-Elektrode (20 kV), bezogen auf die Gesamtaktivmaterialausnutzung.

In Abb. 5.4.4a-c sind post-mortem Aufnahmen von Zinkanoden nach Zyklisierungen von Ni-Zn-Zellen aufgeführt. 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a zeigt weniger Zink-Dendritenkeime als unbeschichtetes Zink (Abb. 5.4.4a, c). Dies bestätigt die Aussage, dass sich durch Immobilisierung der Zinkate in der gebildenden Glasbeschichtung weniger Zinkate im flüssigen Elektrolyten lösen, wodurch Dendritenwachstum limitiert wird.



**Abbildung 5.4.4.:** Post-mortem REM-Aufnahmen von Anodenmaterialien aus Ni-Zn-Zellen nach deren Zyklisierung (6 M KOH, C/100-Rate) zur Charakterisierung der Dendritenbildung; **a:** 250-Grieße (mLeg), **b:** CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, **c:** 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a.

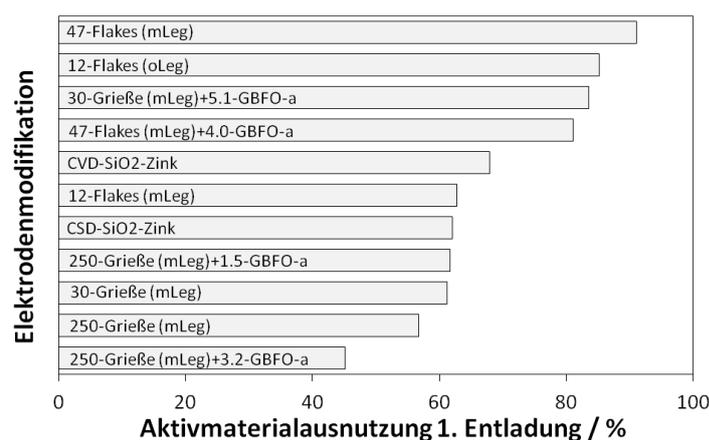
Weiterhin erfolgte mit höherer Zinkoberfläche mehr Plating (30-Grieße (mLeg)), da sich mehr Zinkate lösten. Zudem ist Plating bei CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink höher als bei unbeschichtetem Zink. Wie in Abschnitt 4.5.4 beschrieben wurde, lösten sich mehr Zinkate bei silikatbeschichtetem Zink während der Zyklisierung, anstatt dass sich passivierende ZnO-Schichten bildeten. Es entstanden Keime von Dendriten bei Ni-Zn-Messungen (Abb. 5.4.4b) und nadelförmige ZnO-Abscheidungen bei Halbzellenmessungen, vgl. auch Abschnitt 5.4.1, Abb. 5.4.2d.

**Als Fazit** lässt sich ziehen, dass das Konzept der GBFO-a-Komposite hinsichtlich Reduzierung der Dendritenbildung sowie Änderung der Morphologie durch Verringerung der Lösung von Zinkaten bei ausreichender Beschichtung der Zinkpartikel funktionierte. Weiterhin führten plättchenförmige Zinkpartikel zu einer stärkeren Zn-Dendriten- bzw. ZnO-Nanostäbchen-Bildung und Umverteilung der Elektrode als griefförmige Partikel. Silikatbasierte Elektrodenmaterialien verringerten indessen nicht die Bildung von nadelförmigen Abscheidungen, anders als das Konzept vorliegender Arbeit vorsah.

## 5.5. Bewertung der Zinkelektrodenmaterialien

### 5.5.1. Elektroden mit verbesserter Zinkausnutzung

In Diagramm 5.5.1 sind die initialen Ausnutzungen bei C/20-Rate einiger der in dieser Arbeit untersuchten Anodenmaterialien aufgelistet (jeweils mittlerer Wert von 3 Messungen pro Material). Talerförmige, legierungshaltige Zinkpartikel (47-Flakes (mLeg)) besaßen deutlich höhere gravimetrische Entladekapazitäten (92%) als griefförmige Zinklegierungen. Dies liegt im geringen Innenwiderstand (Abschnitt 5.1.1) aufgrund des Aspektverhältnisses von > 1:1 mit gleichzeitig geringer Porosität begründet. Neben hohen gravimetrischen Kapazitäten besaßen 47 µm Flakes auch höhere volumetrische Kapazitäten, da sie höhere Schüttdichten auswiesen, als vor allem 12 µm Flakes (vgl. Abschnitt 3.1, Tab. 3.1.1).



**Abbildung 5.5.1.:** Vergleich gravimetrischer Zinkausnutzungen während der initialen Entladung unterschiedlicher Elektrodenmaterialien (Halbzellenmessungen, C/20-Rate, 6 M KOH).

CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink zeigt eine höhere Zinkausnutzung als das Ausgangsmaterial 250-Grieße (mLeg). Vorteil ist, dass die griefförmige Morphologie und ebenfalls die Schüttdichte nach der Synthese der Beschichtung erhalten blieb, da sich nur eine Zinksilikatschicht im nm-Bereich auf der

Zinkoberfläche befand (Abschnitt 4.5.2). Ein weiterer Vorteil ist, dass aufgrund der Silikatbeschichtungen Nasskorrosion verringert werden konnte (vgl. Abschnitt 4.5.3) und daher auf die korrosionsunterdrückenden Legierungselemente Bi, In und Pb im Zinkmetall verzichtet werden könnte, aber dennoch eine verbesserte Entladekapazität erreicht wird.

Legierungsfreie 12  $\mu\text{m}$  Flakes zeigen mit knapp 90% Ausnutzung (siehe auch Abschnitt 4.1.3) deutliche Verbesserungen in der Entladekapazität, jedoch würde dies auf Kosten der volumetrischen Kapazität (geringe Schüttdichte) sowie auf die Verarbeitbarkeit beim Einfüllen in die Zelle gehen (geringe Rieselfähigkeit, da hoher Schüttwinkel, s. Abschnitt 2.3.1 und Anhang D2, Abb. D.0.3). Eine geeignete Alternative wären legierungsfreie, talerförmige 47  $\mu\text{m}$  Flakes (47  $\mu\text{m}$  Flakes (mLeg): hohe Schüttdichte; geringer Schüttwinkel s. Anhang D2, Abb. D.0.3). Zur Verringerung der Nasskorrosion aufgrund der eingebrachten Spannungsrisse bei deren Herstellung (Abschnitt 4.1.2) könnten die 47  $\mu\text{m}$  Flakes mit CVD-SiO<sub>2</sub> beschichtet werden.

GBFO-a-beschichtete Zinkpartikel müssten noch hinsichtlich Verringerung der Nasskorrosion sowie der Oberflächenbelegung optimiert werden. Durch angepasste Oberflächenbelegung kann die initiale Zinkausnutzung erhöht werden (Abschnitt 5.1.3). Die Komposite wiesen zudem eine größere Stromratenabhängigkeit auf als unbeschichtete Zinkpartikel: Bei geringeren Stromstärken (C/100-Rate) konnte eine ähnliche initiale Aktivmaterialausnutzung wie bei unbeschichtetem Zink erreicht werden (Abschnitt 4.4.5). Eine Verbesserung der Ausnutzung bei C/20-Rate wurde bei 30-Grieße (mLeg)+5.1-GBFO-a erzielt (84% Ausnutzung), im Gegensatz zu 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (48% Ausnutzung). Diese Komposite können zudem elektrische Wiederaufladungen gewährleisten, siehe auch Abschnitt 5.5.2.

**Fazit:** SiO<sub>2</sub>-beschichtete, legierungsfreie talerförmige Zinkflakes (Elektrolytanteil in der Elektrode etwa 0.5) stellen zur Erzielung hoher Entladekapazitäten ein vielversprechendes Elektrodenmaterial für Zink-Luft-Batterien dar. Diese könnten z. B. für einen Range Extender eingesetzt werden. Sind diese Partikel weiterhin mit einem geeigneten Anteil an GBFO-a beschichtet, können sie teilweise wieder elektrisch aufgeladen werden. Die Beladungen können zudem durch Einsatz kleinerer Flakes mit etwas höherem Elektrolytanteil verbessert werden. Dies könnte durch Partikelgrößen im Bereich von etwa 20 - 30  $\mu\text{m}$ , bzw. Schüttdichten von etwa 2  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (Elektrolytanteil etwa 0.7) erreicht werden.

### 5.5.2. Elektroden für elektrische Wiederaufladung

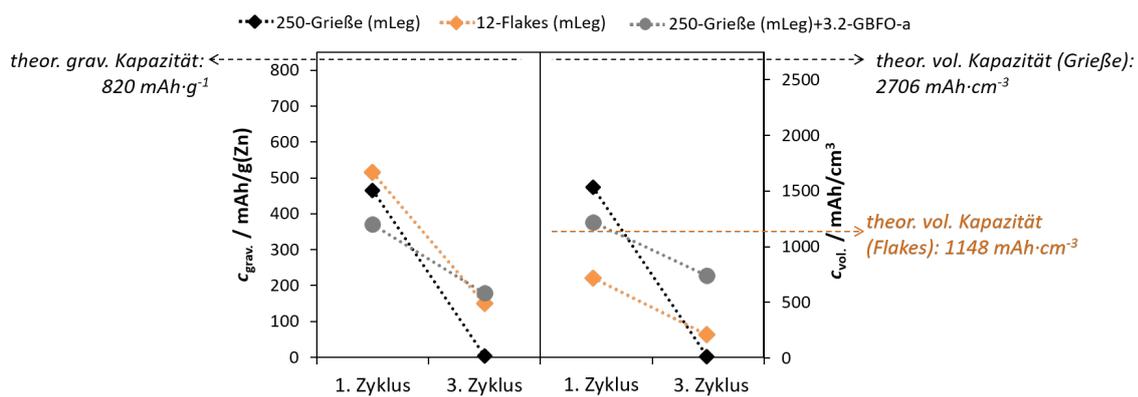
Die gravimetrischen und volumetrischen Entladekapazitäten (C/20-Rate) des 1. sowie 3. Zyklus der Materialien, welche in dieser Arbeit die höchsten Zyklenstabilitäten aufwiesen, sind zusammen mit 250-Grieße (mLeg) als Referenz in Abb. 5.5.2 dargestellt. Dabei handelt es sich um GBFO-a-beschichtete 250-Grieße (mLeg) sowie um unbeschichtete, legierungshaltige 12-Flakes (mLeg). Plättchenförmige Zinkpartikel mit  $d_{50} = 12 \mu\text{m}$  erreichten etwas höhere massenbezogene Kapazitäten, griefförmige Pulver hingegen deutlich höhere volumetrische Kapazitäten.

Wie in Abschnitt 4.1.3 gezeigt wurde, erreichten 12-Flakes (mLeg) bereits ab dem 3. Zyklus Ladeeffizienzen  $> 100\%$ , mit nahezu konstanten 50  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  Lade- und Entladekapazitäten ab dem 11. Zyklus (C/20-Rate). Wiederbeladungen konnten mit unbeschichteten 250-Grießen (mLeg), welche im Stand der Technik in primären Zink-Luft-Knopfzellen Anwendung finden (Kap. 2.1.4), nicht erfolgen. Durch Beschichtung mit GBFO-a wurde deutlich eine Verbesserung der Zyklenstabilität auf ca. 20 Zyklen erzielt, wobei die Ladeeffizienzen jedoch stets unter 100%

## 5. Diskussion

blieben (Abschnitt 4.4.1). Jedoch ist der Kapazitätsverlust zwischen 1. und 15. Zyklus mit etwa  $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  verhältnismäßig hoch.

Da für mobile Batterieanwendungen sowohl hohe volumetrische als auch gravimetrische Energiedichten notwendig sind, wären GBFO-a-beschichtete Grieße, im Vergleich zu 12-Flakes (mLeg), die bessere Alternative - nach Optimierung der Oberflächenbelegung (Abschnitt 5.1.3). Zudem werden durch die GBFO-a-Beschichtung Morphologieänderungen während der Zyklierung gering gehalten. Weiterhin könnten  $47 \mu\text{m}$  Flakes mit ähnlicher Schüttdichte wie die der Grieße (vgl. Kap. 3.1, Tab. 3.1.1) nach Optimierung des GBFO-a-Beschichtungsanteils als Anodenmaterial mit hohen volumetrischen Kapazitäten für sekundäre Batterien erprobt werden.



**Abbildung 5.5.2.:** Vergleich gravimetrische und volumetrische Kapazitäten partikulärer Zinkelektroden: 250-Grieße (mLeg), 12-Flakes (mLeg), 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a (Halbzellenmessungen, 6 M KOH, C/20-Rate); Berechnung der volumetrischen Kapazität erfolgte aus der gemessenen Schüttdichte (un/beschichtete Zinkgrieße:  $3.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; Zinkflakes:  $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und der Einwaage des Pulvers.

Um einen Belastungsfall mit kurzzeitigen Be- und Entladungen zu simulieren, wurden Teilzyklierungen von GBFO-a-beschichtetem Zink in Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.5 dargestellt. Dabei ergab sich, dass sich durch den Elektrolytüberschuss zu Beginn der Teilzyklierungen während den Pause-Phasen vermehrt Zinkate irreversibel im Elektrolyten lösten (im Gegensatz zu Messungen in Ni-Zn-Zellen mit Elektrolytbegrenzung, Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.6). Daher erfolgte eine hohe irreversible Zinkausnutzung, bevor erste Massentransportlimitierung auftrat. Erst die bei Einsetzen der Massentransportlimitierungen oxidierten Zinkspezies konnten für eine Wiederbeladung genutzt werden, da sich diese in das Gelnetzwerk einlagern konnten.

Somit können bei Teilzyklierungen mit Pause-Phasen bei Einsatz von 250-Grieße (mLeg)+3.2-GBFO-a als Anodenmaterial in Zellsystemen mit Elektrolytüberschuss keine hohen Reversibilitäten erfolgen, wohingegen bei Vollzyklen mit Konstantstrom eine gewisse Reversibilität und Zyklenstabilität (mit  $LE < 100\%$ ) erreicht wurde. Zur Verbesserung der Wiederbeladung bei Teilzyklierungen müsste das Volumenverhältnis Zink zu GBFO-a verringert werden, damit ein größerer Anteil der Zinkate in der Beschichtung immobilisiert werden kann (Abschnitt 5.1.3). Zusätzlich kann auch durch hohen Elektrolytanteil in der Pulverschüttung (z. B. Verwendung von  $12 \mu\text{m}$  Flakes) die Reversibilität verbessert werden, da Zinkate in den Poren gehalten werden (Abschnitt 5.1.1, 5.1.5).

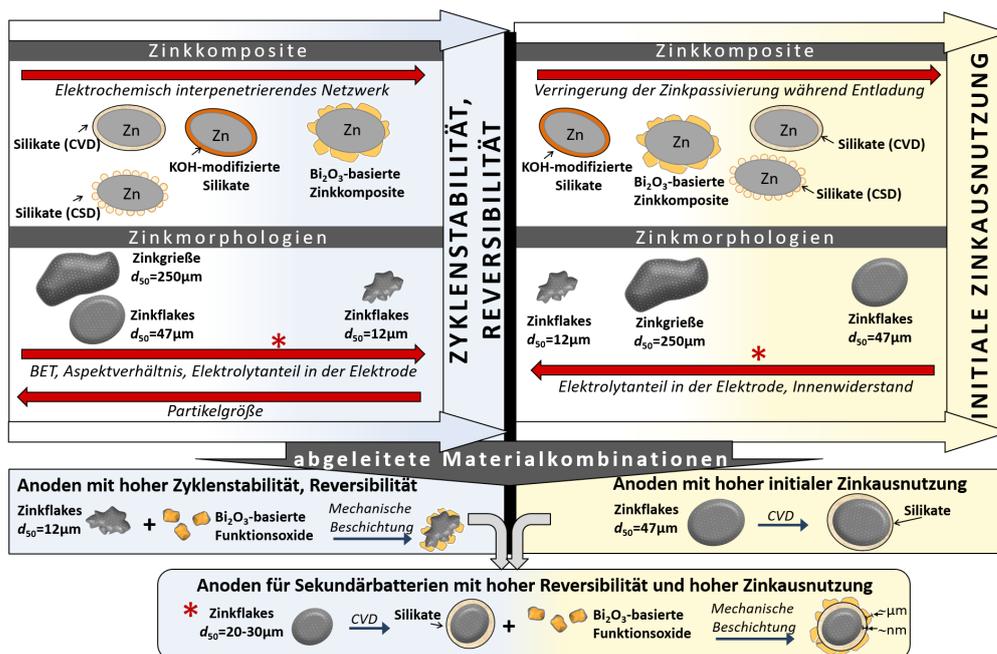
Weiterhin wurde irreversible Zinkat-Diffusion in den Elektrolyten verringert, indem Zellen mit Elektrolytlimitierung verwendet wurden (Ni-Zn-Zellen, Abschnitt 4.4.1, Abb. 4.4.6). Dies

ist für einen Einsatz in der Praxis ohnehin einem System mit Elektrolytüberschuss vorzuziehen. Dadurch wurde die Reversibilität gesteigert und bei Pause-Phasen zusätzlich die Zinkausnutzung. Auch durch eine geeignete Elektrodenbalancierung kann die Ausnutzung weiter verbessert werden [8, S. 23.1-23.2]. Mit Hilfe des in dieser Arbeit gewählten Vollzellenaufbaus konnte die über die Zyklenzahl kumulierte Zinkausnutzung von GBFO-a-beschichteten Zinkgrießen auf mind. 465% gesteigert werden, wohingegen unbeschichtete Grieße nur 85% erzielten (vgl. Abb. 4.4.6, Abschnitt 4.4.1). Diese Materialien könnten daher z. B. für Hörgerätebatterien mit verlängerter Lebensdauer eingesetzt werden.

**Fazit:** Um hohe Reversibilitäten zu erzielen, sollten als Substrat für eine geeignete GBFO-a-Oberflächenbelegung Zinkpartikel gewählt werden, welche einen relativ hohen Elektrolytanteil in der Elektrode aufweisen. Um dennoch sowohl hohe volumetrische als auch gravimetrische Kapazitäten zu erzielen, z. B. für einen Einsatz in wiederaufladbaren Hörgerätebatterien, sollte der Elektrolytanteil nicht zu hoch gewählt werden (unter 0.8). Dies wären z. B. Flakes mit einer Größe von 20 - 30  $\mu\text{m}$  (Schüttdichte ca.  $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Um zu vermeiden, dass sich Zinkate im Elektrolyten irreversibel lösen, sollten Zellsysteme mit Elektrolytlimitierung gewählt werden.

# 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, partikuläre Anodenmaterialien für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien mit alkalischen Elektrolyten zu entwickeln, welche eine Verbesserung der Entladekapazität und der Wiederaufladbarkeit mit sich bringen. Dabei dienten drei unterschiedliche Materialkonzepte (Zinkpartikel unterschiedlicher Morphologie, bismutoxid- und silikatbasierte Zinkkomposite) dazu, Einflüsse morphologischer und funktioneller Eigenschaften der Anodenmaterialien auf das elektrochemische Verhalten sowie auf die Degradationen der Zinkanode zu erarbeiten. Neben analytischer Untersuchungen wurden verschiedene elektrochemische Methoden in 6 M KOH angewandt, um die Elektrodenmaterialien zu charakterisieren und untereinander zu vergleichen. Hierbei wurden die Materialien mit Vollzyklen beaufschlagt, um maximale Ausnutzungen zu ermitteln. Eine schematische Zusammenfassung der Ergebnisse zeigt Bild 6.0.1.



**Abbildung 6.0.1.:** Zusammenfassung der durch unterschiedliche Zinkmorphologien sowie Beschichtungen erlangten Ergebnisse hinsichtlich Zyklenstabilität, Reversibilität und initialer Zinkausnutzung und daraus abgeleitete Materialkombinationen für weitere Optimierungen.

Hinsichtlich morphologischer Einflüsse von Zinkpartikeln ergab sich, dass legierungshaltiges Zinkpulver mit hohem Elektrolytanteil in der Anode (geringe Schüttdichte, hoher Innenwiderstand), wie plättchenförmiges Zink mit  $d_{50} = 12 \mu\text{m}$  (Zinkflakes, Schüttdichte  $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), durch Immobilisierung der Zinkate in den Poren der Elektrode eine hohe Reversibilität (Ladeeffizienz  $> 100\%$ ) und Zyklenstabilität (19 Zyklen) aufwiesen. Die geringe Schüttdichte führte je-

doch zu einer geringeren volumetrischen Kapazität. Hingegen zeigten Elektrodenmaterialien mit Aspektverhältnis  $> 1:1$  und gleichzeitig geringer Porosität (hohe Schüttdichte), wie talerförmige Flakes ( $d_{50} = 47 \mu\text{m}$ , Aspektverhältnis 10:1, Schüttdichte  $3.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), eine höhere initiale Zinkausnutzung aufgrund verbesserter Perkolation durch geringen Innenwiderstand. Jedoch wurde damit die Reversibilität und Zyklenstabilität (3 Zyklen) beeinträchtigt.

250  $\mu\text{m}$  Grieße und 47  $\mu\text{m}$  Flakes zeigten deutliche Verbesserungen der Reversibilität, wenn diese mit bismutoxidhaltigen Funktionsgläsern (GBFO-a) beschichtet wurden. Die Entladeprodukte wurden in der gelbildenden Beschichtung immobilisiert. Aufgrund der Ausbildung leitfähiger Bipfade konnten diese wieder reduziert werden. Bei 250  $\mu\text{m}$  Grieße mit 3.2-Gew.-% GBFO-a wurden 20 Vollzyklen erzielt. Außerdem konnte die über die Zyklenzahl kumulierte Zinkausnutzung unter Elektrolytlimitierung auf 465% gesteigert werden, wohingegen primäre Zink-Luft-Zellen max. 100% erreichen. Diese Materialien können z. B. für Hörgerätebatterien mit verlängerter Lebensdauer eingesetzt werden. Es muss ein Optimum der Oberflächenbelegung ( $1.0 - 2.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 250  $\mu\text{m}$  Grieße) gewählt werden, um die Ausnutzung oder die Zyklenstabilität zu optimieren. Für eine weitere Verbesserung der Reversibilität, auch bei Teilzyklisierung, müssten 12  $\mu\text{m}$  Flakes mit geeigneter GBFO-a-Oberflächenbelegung kombiniert werden (Abb. 6.0.1).

Bei Halbzellenmessungen mit Elektrolytüberschuss lösten sich vermehrt Zinkate im Elektrolyten, welche für eine Wiederbeladung nicht mehr zur Verfügung standen. Durch GBFO-a-Beschichtung und hohem Elektrolytanteil in der Elektrode (Flakes) konnte dieser Effekt verringert und Reversibilität gesteigert werden. Messungen mit Elektrolytbegrenzung in der Zelle reduzierten zusätzlich Zinkat-Diffusion, wodurch die Reversibilität verbessert wurde.

Silikatbeschichtete Zinkgrieße (CVD-, CSD-Beschichtung) erhöhten die 1. Entladekapazität im Vergleich zu unbeschichtetem Zink, jedoch zeigten sie keine Wiederbeladung. Daher könnten diese Materialien z. B. für einen Range Extender eingesetzt werden. Die quellfähigen Silikatschichten, welche durch CVD-Synthese chemisch stabiler waren, reduzierten Zinkkorrosion durch Verringerung des direkten Kontakts des Zinks mit dem Elektrolyten. Zudem reduzierten sie Passivierung während der Entladung, konnten aber kein interpenetrierendes Netzwerk für Wiederbeladungen bilden. In Kombination mit 47  $\mu\text{m}$  Flakes könnten CVD-SiO<sub>2</sub>-Schichten die Ausnutzung weiter verbessern (Abb. 6.0.1). KOH-modifizierte Partikel zeigten zwar Beladungen, aber geringere Kapazitäten (Massentransportlimitierungen).

Aus vorliegender Arbeit ergibt sich, dass optimierte Anodenmaterialien für Zink-Luft-Sekundärbatterien Zinkflakes mit  $d_{50} \approx 20 - 30 \mu\text{m}$  (Schüttdichte  $\sim 2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) darstellen könnten, welche mit Silikaten (CVD) sowie GBFO-a beschichtet sind (Abb. 6.0.1). Diese schaffen eine Synergie hinsichtlich Reduzierung der Degradationen, die ein Lösungsansatz alleine nicht gewährleisten konnte. Diese Anodenmaterialien könnten sowohl eine hohe Ausnutzung als auch eine hohe Reversibilität mit hohen gravimetrischen und volumetrischen Kapazitäten erzielen.

### Unbeschichtete Zinkmorphologien

Als Ausgangsmaterialien dienten griefförmige Zinkmorphologien mit der Partikelgröße  $d_{50} = 30 \mu\text{m}$  und  $d_{50} = 250 \mu\text{m}$  (Aspektverhältnis  $\sim 1:1$ ) sowie plättchenförmige Zinkpartikel mit  $d_{50} = 12 \mu\text{m}$  (Aspektverhältnis 120:1) und  $d_{50} = 47 \mu\text{m}$  (Aspektverhältnis 10:1). Die Pulver enthielten die Legierungselemente Pb (500 ppm), In (300 ppm) und Bi (300 ppm), welche Nasskorrosion im wässrigen Elektrolyten im Vergleich zu legierungsfreien Pulvern verringerten. Aussagen über das Korrosionsverhalten wurden durch Messung der volumetrischen H<sub>2</sub>-Entwicklung in einer

## 6. Zusammenfassung

Gasungszelle getroffen. Aufgrund von Spannungsrisskorrosion der 12  $\mu\text{m}$  Flakes, welche auf die plastische Verformung während der Herstellung durch Vermahlung zurückzuführen ist, zeigte sich erhöhte Nasskorrosion. Eine Wärmebehandlung (300°C, 72 h) vermahlener Zinkpulver verringerte die Korrosion geringfügig, aber nicht vollständig. Dennoch zeigten legierungshaltige 12  $\mu\text{m}$  Flakes mit 19 Vollzyklen (C/20-Rate, Elektrolytüberschuss) die höchste Zyklenstabilität sowie Reversibilität, wohingegen legierungshaltige 30  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  Grieße nach der initialen Entladung nicht mehr reversibel waren und 47  $\mu\text{m}$  Flakes nur 3 Zyklen absolvieren konnten. Alle Zinkmorphologien zeigten einen starken Abfall der Entladekapazitäten nach dem 1. Zyklus und eine Ladeeffizienz von unter 100% - außer legierungshaltige 12  $\mu\text{m}$  Flakes, welche ab dem 3. Zyklus  $LE > 100\%$  aufwiesen. Dies liegt in der erhöhten Porosität der Pulverschüttung der 12  $\mu\text{m}$  Flakes begründet, wodurch die gelösten Zinkate in der Anode immobilisiert waren und erst später übersättigten. Aufgrund des vergleichsweise hohen Innenwiderstandes durch hohen Elektrolytanteil in der Elektrode (81%) war die Ausnutzung während der 1. Entladung moderat (63%). Es erfolgte zudem keine vollständige Passivierung. Im Vergleich dazu wurde durch Gewährleistung von Perkolation (geringer Innenwiderstand) der 47  $\mu\text{m}$  Flakes eine Ausnutzung von 91% erzielt (durch Aspektverhältnis 10:1, Elektrolytanteil 50%).

Post-mortem Untersuchungen ergaben bei 12  $\mu\text{m}$  Flakes eine ausgeprägte nadelförmige Dendritenbildung. Wie mittels Röntgen- und Elektronenbeugung festgestellt wurde, ergab sich durch die Vermahlung von Zinkpartikeln zu Flakes eine Vorzugsrichtung der Kristallebenen (100) und (103), wobei die (100)-Ebene Dendritenwachstum fördert. Auch eine Änderung der Zinkmorphologie wurde bei den Flakes nach der Zyklierung deutlich festgestellt. Mittels WILLIAMSON-HALL-Auswertungen von XRD-Messungen wurden geringere Kristallitgrößen und mehr Mikrospannungen bei legierungshaltigen als bei legierungsfreien 12  $\mu\text{m}$  Flakes ermittelt. Dies erklärt höhere Massentransportlimitierungen legierungshaltiger Flakes während der initialen Entladung, weshalb die Ausnutzung geringer war als bei legierungsfreien 12  $\mu\text{m}$  Flakes (85%).

### Bismutoxidbasierte Zinkkomposite

Die Kompositbildung von Zinkpartikeln und GBFO-a ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-%, amorph) erfolgte durch mechanische Beschichtung in Kugelmöhlen. Am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung wurde dazu eine Rührwerkskugelmühle mit Edelmahlaggregat eingesetzt. Zum Teil fand die Kompositbildung auch bei der Firma Eckart GmbH statt. Das Glaspulver (< 63  $\mu\text{m}$ ) wurde während des Beschichtungsvorganges zu einer Schicht aus Partikeln der Größe 100 - 200 nm auf dem Zink vermahlen. Durch Beschichtung von 250  $\mu\text{m}$  Zinkgrießen mit 3.2 Gew.-% GBFO-a wurde eine deutliche Verbesserung der Zyklenstabilität mit Vollzyklen (C/20-Rate, Elektrolytüberschuss) im Gegensatz zu unbeschichteten Zink erzielt. Die Zyklenstabilität konnte auf 20 Zyklen mit vollständiger Ausnutzung erhöht werden. Die 1. Entladekapazität (45%) war geringer als von unbeschichtetem Zink (57%). Sie konnte aber bei intermittierende Pause-Phasen deutlich erhöht werden. Auch die Reversibilität modifizierter 30  $\mu\text{m}$  Grieße wurde erhöht und eine Zyklenstabilität von 5 Zyklen erreicht. Die vergleichsweise geringe Zyklenstabilität liegt darin begründet, dass keine optimale Oberflächenbelegung erfolgte, welche mit einem Kompromiss zwischen hoher Gesamtausnutzung und hoher Zyklenstabilität einhergeht. Durch zu hohe initiale Ausnutzung und unzureichende Beschichtungsgüte war die Passivierung bereits zu weit fortgeschritten. Bei allen GBFO-a-beschichteten Partikeln lag die Ladeeffizienz unter 100%. Zudem wurde bei jedem neuen Zyklus noch nicht genutztes Zink elektrochemisch zugänglich gemacht.

Gelbildung bzw. Quellfähigkeit von GBFO-a in 6 M KOH wurde mittels eines elektrochemischen Dilatometers festgestellt. Dabei war die KOH-Eindringtiefe beim amorphen System höher als bei einem kristallinen Oxidsystem gleicher Zusammensetzung, aufgrund der höheren Dichte. Bei geringerer Durchdringungsfähigkeit waren Polarisierungen während den Zyklierungen höher. Im Gegensatz dazu konnten durch Quellfähigkeit des Glassystems Ladungsträgerzahlen, Zyklenstabilität und Ausnutzung erhöht werden, da  $\text{OH}^-$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen leichter durch die gelbildende Beschichtung diffundieren konnten.

$\text{Ca}^{2+}$  aus der Netzwerkstruktur sorgte für Quellung des Glassystems, da sich diese mit den Hydroxid-Ionen zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  gebunden haben. Ein Ersatz von CaO mit  $\text{SiO}_2$  brachte keine Vorteile, da  $\text{SiO}_2$  gelaugt wurde und das Glas keine KOH-Durchdringung zeigte.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  diente der Leitfähigkeitssteigerung: Während der Formierung und im weiteren Zuge der Zyklierung bildeten sich elektrisch leitfähige Bi-Pfade in der Matrix. Durch Immobilisierung der Zn-Ionen in der Gelhülle und durch die elektrisch leitfähigen Bi-Pfade konnten die Entladeprodukte wieder reduziert werden. Passivierung wurde verringert (Impedanzmessungen). Die Zinkat-Anbindung erfolgte jedoch erst gegen Erreichen der Massentransportlimitierung ( $LE < 100\%$ ). Daher müsste das Volumenverhältnis Zink zu GBFO-a verringert bzw. der Elektrolytanteil in der Elektrode erhöht werden, was durch Zinkflakes (20-30  $\mu\text{m}$ ) als Substrat erreicht werden könnte.

Bei Zugabe von GBFO als Pulverschüttung der Einzelkomponenten war nur geringe Laugungsstabilität von ZnO gegeben. Die besten elektrochemischen Eigenschaften riefen daher Komposite mit GBFO-a hervor, wobei sich eine Zugabe von 3.0-4.0 Gew.-% bzw. eine Oberflächenbelegung von 1.6-2.1  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  auf 250  $\mu\text{m}$  Griefe als ideal herausstellte. Hinsichtlich Optimierung des Beschichtungsanteils von 250  $\mu\text{m}$  Pulvern müssen folgende Zusammenhänge berücksichtigt werden:

1. Mit zunehmendem Glasanteil nehmen Polarisierungen zu, wodurch die initiale Zinkausnutzung verringert wird.
2. Eine hohe Gesamtausnutzung wird bei niedrigeren Beschichtungsanteilen (Max. 1.6  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) erreicht.
3. Eine hohe Zyklenstabilität wird bei höheren Beschichtungsanteilen (Max. 2.1  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ) erzielt.

Punkt 2 und 3 hängen wie folgt zusammen: Bei einer hohen Ausnutzung erfolgt Passivierung, welche durch zu geringem GBFO-Anteil nicht reduziert werden kann und die Zyklenstabilität beeinträchtigt. Diese verbessert sich bei hohem GBFO-Anteil durch Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes, welches jedoch Diffusionslimitierungen erhöht und Ausnutzung verringert.

Post-mortem Analysen ergaben geringere Dendritenbildung und weniger Shape Change. Durch die gelbildende Hülle erfolgte geringere Zinkdendritenkeimbildung und -Wachstum bei der Ladung. Auch weniger Plating auf einer NiOOH-Gegenelektrode wurde festgestellt. Dies zeigt, dass sich bei GBFO-a-modifiziertem Zink weniger Zinkate im Elektrolyten lösen, sondern in der gelbildenden Hülle immobilisiert werden und somit mehr Zink bei der Ladung zur Verfügung steht.

Durch Anwesenheit von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in der GBFO-a-Beschichtung konnte das Gasungsverhalten, anders als das Konzept vorsah, nicht verbessert werden. Die Gasung überstieg den Wert von unbeschichtetem Zink um das 60-fache. Der Hauptmechanismus, der für die starke  $\text{H}_2$ -Entwicklung verantwortlich war, wurde mittels mikroskopischer Methoden darauf zurückgeführt, dass durch die mechanische Beschichtung von Zink mit spröden Glaspartikeln mehr Kornverfeinerung und Mikrorissbildung stattfand, wodurch interkristalline Korrosion beschleunigt wurde.

**Fazit:** Es konnten Anodenmaterialien entwickelt werden, welche aus Zinkpartikeln bestehen, die mit nur einem einzigen, komplex aufgebauten Werkstoff beschichtet wurden und dennoch mehrere Degradationen verringern konnten. 20 Vollzyklen waren bei Elektrolytüberschuss bei den gewählten Parametern ohne weitere Additivzugabe möglich, anstatt nur einer Entladung bei kommerziellem Batteriezink. Weitere Verbesserungen hinsichtlich Reversibilität könnten mittels plättchenförmiger Partikel und einer geeigneten GBFO-a-Oberflächenbelegung unter Elektrolytlimitierung erzielt werden.

### Silikatbeschichtete Zinkpartikel

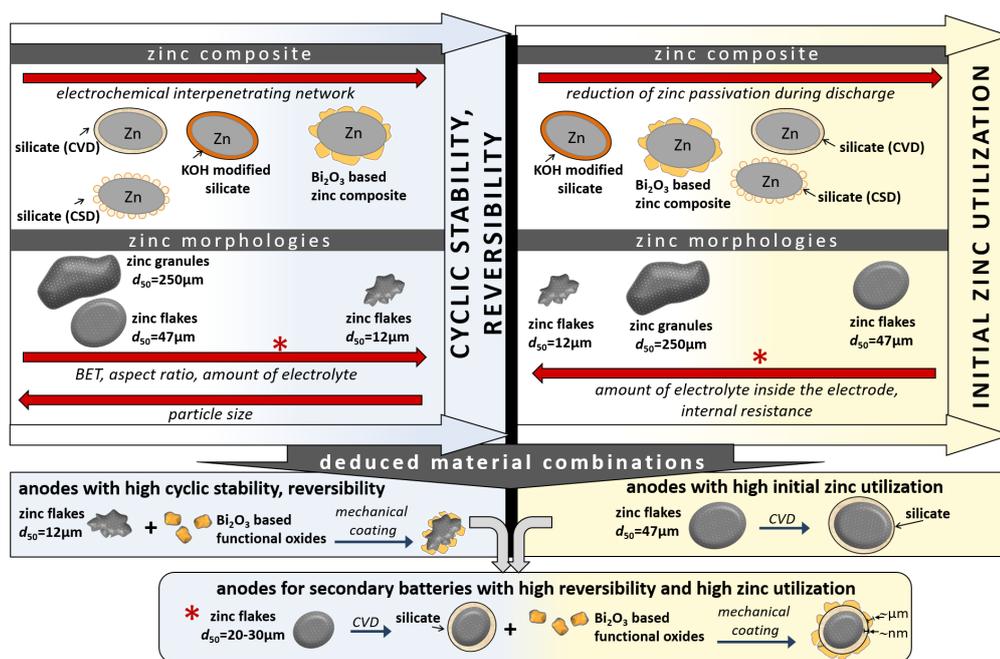
Silikatbeschichtungen wurden durch CVD- und CSD-Prozesse mit TEOS als Prekursor synthetisiert. Während des CVD-Prozesses, welcher unter synthetischer Luft erfolgte, bildeten sich Zinksilikate ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) und Zinkoxide auf dem Zink mit einer Dicke von 20 nm, ermittelt durch Monte-Carlo Simulation. Der CSD-Prozess erfolgte unter reduzierender Atmosphäre in Ethylen-glycol. Dabei bildeten sich  $\text{SiO}_2$ -Partikel auf dem Zink (15 nm Beschichtungsdicke). Diese Phasen wurden auch durch thermodynamische Berechnungen mittels der Simulationssoftware *HSC Chemistry* bestätigt.

Nasskorrosionsversuche der CVD- und CSD- $\text{SiO}_2$ -Zinkpartikel ergaben eine um 40% geringere  $\text{H}_2$ -Entwicklung im Vergleich zum unbeschichteten Zink. Die  $\text{SiO}_2$ -Schichten waren in wässriger KOH-Lösung quellfähig und schützten das Zinkmetall vor direktem Kontakt mit dem Elektrolyten. Die sich nach der initialen Entladung (C/20-Rate, Elektrolytüberschuss) gebildeten Passivierungsschichten auf CVD- und CSD- $\text{SiO}_2$ -Zink waren wesentlich dünner (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) als auf unbeschichtetem Zink (50  $\mu\text{m}$ ). Durch geringere Ausbildung der Passivierungsschichten während der Entladung waren die Zinkausnutzungen von CVD- bzw. CSD- $\text{SiO}_2$ -Zink mit 69% bzw. 62% höher als von unbeschichtetem Zink (57%): Durch Gelbildung der Silikate in 6 M KOH zu  $\text{Si}(\text{OH})_4$  bildeten sich, anstatt von Passivierungsschichten nach Zinkat-Übersättigung, hingegen vermehrt Zinkate, welche sich von der Oberfläche lösten und in den Elektrolyten diffundierten. Dies wurde anhand der Messung des relativen Zinkplatings auf einer NiOOH-Gegenelektrode festgestellt. Durch geringere Passivierungsschichtbildung war daher auch der Widerstandsanstieg während der Entladung geringer. Ladungsträgerzahlen und Diffusionskoeffizienten wurden durch die gebildete Beschichtung verringert. Eine Wiederbeladung war nur geringfügig möglich, erklärbar durch das Fehlen eines elektrochemisch interpenetrierenden Netzwerkes mit leitfähigen Pfaden und durch Bildung im Elektrolyten gelöster Zinkate anstatt von Zinkat-Immobilisierung in der Oberflächenbeschichtung. Zudem wurden mehr Keimbildungszentren für Dendritenbildung festgestellt.  $\text{SiO}_2$ -Schichten, hergestellt mittels CSD, waren außerdem in 6 M KOH stärker laugbar als die  $\text{ZnO-Zn}_2\text{SiO}_4$ -Schichten der CVD-beschichteten Zinkpartikel.

KOH-Modifikationen der Partikel wurden durch Quellung in 6 M KOH mit anschließender Trocknung synthetisiert. Es ergab sich eine geringere Schichtdicke mit höherer spezifischer Oberfläche, aber eine um 24% niedrigere Porosität, auf  $\text{SiO}_2$ -basiertem Zink als auf  $\text{SiO}_2$ -freiem Zink. Aufgrund der dichten Schicht und der Quellfähigkeit der Silikate wurde bei  $\text{SiO}_2$ -KOH-Zink einerseits eine höhere Schutzwirkung vor Nasskorrosion gewährleistet. Andererseits konnte bei  $\text{SiO}_2$ -KOH-Zink aufgrund der hohen Oberfläche der Ladungsübertritt durch die Beschichtung leichter erfolgen als bei  $\text{SiO}_2$ -freien KOH-Modifikationen. Bis zu 3 Zyklen wurden erreicht. Wie bei GBFO-Beschichtungen weist auch dies darauf hin, dass quellfähige und chemisch stabile Beschichtungen die Reversibilität verbessern, da Zinkat-Diffusion verringert wird.

# Summary

The aim of this work was the development of anode materials for electrically rechargeable zinc air batteries with alkaline electrolyte, which should bring an improvement in discharge capacity or their cycle life, respectively. Three different material concepts (zinc particles with different morphologies, bismuth oxide and silicate based zinc composites) were applied to work out the influences of morphological and functional properties of the anode materials on electrochemical behavior as well as on degradation mechanisms of the zinc anode. Besides analytical investigations, various electrochemical methods in 6 M KOH were used for characterization and comparison of the electrode materials. The materials were applied with full cycles, in order to determine maximum utilizations. A schematic summary of the results are depicted in Fig. 6.0.2.



**Abbildung 6.0.2.:** Summary of the results obtained by the different zinc morphologies and coatings, regarding cyclic stability, reversibility and initial zinc utilization and deduced material combinations for further optimization.

With respect to morphological influences of zinc particles, alloyed zinc powder with high amount of electrolyte inside the anode (low bulk density, high internal resistance), such as plate-like zinc with  $d_{50} = 12\mu\text{m}$  (zinc flakes, bulk density  $1.4\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), resulted in high reversibility (charge efficiency  $> 100\%$ ) and cyclic stability (19 cycles) by immobilization of the zincate ions inside the pores of the electrode. Nevertheless, the low bulk density led to decreased volumetric capacity. In contrast to this, electrode materials with aspect ratio  $> 1:1$  and low porosity (high

## Summary

bulk density), such as coin-like flakes ( $d_{50} = 47 \mu\text{m}$ , aspect ratio 10:1, bulk density  $3.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), showed higher initial zinc utilization, due to improved percolation by low internal resistance. By this, however, the reversibility and cyclic stability (3 cycles) was compromised.

250  $\mu\text{m}$  granules and 47  $\mu\text{m}$  flakes showed significant improvements in their cyclic stability, if they are coated with bismuth oxide containing functional glasses (GBFO-a). The discharge products could be immobilized inside the gel-forming coating layer. Due to formation of conductive Bi paths, reduction reactions were possible. 250  $\mu\text{m}$  granules coated with 3.2 wt.-% GBFO-a achieved 20 full cycles. Additionally, the cumulated zinc utilisation could be increased up to 465% under electrolyte limitation, whereas primary zinc air cells reach 100% as a maximum. These materials could be applied e. g. as batteries for hearing aids with improved operation life. An optimum of the surface allocation ( $1.0 - 2.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ , 250  $\mu\text{m}$  granules) should be chosen in order to optimize utilizations or cyclic stabilities. For further improvements of the reversibility, also during partial cycling, 12  $\mu\text{m}$  flakes should be combined with a suitable GBFO-a surface allocation (Fig. 6.0.2).

During half-cell measurements with excess of electrolyte, a quite high amount of zincate ions were dissolved into the electrolyte, which were no longer available for recharge. By coating with GBFO-a and due to high amount of electrolyte inside the electrode (flakes) this effect could be decreased and reversibility was increased. In addition, measurements with electrolyte limitations in full cells reduced zincate diffusion, leading to improved reversibility.

Silicate coated zinc granules (coating by CVD, CSD) improved the 1<sup>st</sup> discharge capacity compared to uncoated zinc, but they showed no recharge. Therefore, these materials could be applied e. g. as range extender. The swellable silicate layers, which were more chemically stable if they were synthesized by CVD, reduced zinc corrosion by decreasing the direct contact of zinc with the electrolyte. Additionally, passivation during discharge was reduced, but they could not ensure an interpenetrating network for rechargeability. In combination with 47  $\mu\text{m}$  flakes, these coatings could further improve zinc utilization (Fig. 6.0.2). KOH modified particles showed some recharging, but reduced capacities (mass transport limitations).

This thesis showed, that optimized anode materials for zinc air secondary batteries could be zinc flakes with  $d_{50} \approx 20 - 30 \mu\text{m}$  (bulk density  $\sim 2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), which are coated with silicate layers (CVD) as well as GBFO-a (Fig. 6.0.2). These materials provide a synergy regarding the reduction of degradations, which could not be realized by one single approach. These anode materials could ensure high utilization as well as high reversibility with high gravimetric and volumetric capacities.

## Uncoated zinc morphologies

As starting materials granule-like zinc morphologies with grain size  $d_{50} = 30 \mu\text{m}$  and  $d_{50} = 250 \mu\text{m}$  (aspect ratio  $\sim 1:1$ ) as well as plate-like zinc particles with  $d_{50} = 12 \mu\text{m}$  (aspect ratio 120:1) and  $d_{50} = 47 \mu\text{m}$  (aspect ratio 10:1) were used. These powders contained the alloying elements Pb (500 ppm), In (300 ppm) and Bi (300 ppm), which reduced electrochemical corrosion in aqueous electrolytes, compared to non-alloyed powders. Results of wet corrosion were obtained by measuring the volumetric  $\text{H}_2$  evolution inside a gassing test cell. Due to the increased stress corrosion of 12  $\mu\text{m}$  flakes, caused by their deformation during their preparation by grinding, a quite high amount of evolved hydrogen gas was observed. Thermal treatment ( $300^\circ\text{C}$ , 72 h) of milled zinc powders reduced the wet corrosion slightly, but not completely. Nevertheless, the alloyed 12  $\mu\text{m}$  flakes showed the highest cyclic stability and reversibility with 19 full cycles (C/20 rate, access

of electrolyte), while alloyed 30  $\mu\text{m}$  and 250  $\mu\text{m}$  granules were not reversible after initial discharge and 47  $\mu\text{m}$  flakes just achieved 3 cycles. All zinc morphologies showed a strong drop of the discharge capacity after 1<sup>st</sup> cycle and a charge efficiency of less than 100% - except of the alloyed 12  $\mu\text{m}$  flakes showing a charge efficiency  $> 100\%$  from the 3<sup>rd</sup> cycle on. This is due to the increased porosity of the bulk powder of 12  $\mu\text{m}$  flakes, leading to improved immobilization of the dissolved zincate ions inside the anode, which supersaturated only later on. Due to the quite high internal resistance by high amount of electrolyte inside the electrode (81%), the zinc utilization was moderate during initial discharge (63%). Additionally, no complete passivation occurred. In contrast to this, due to enabling of percolation (low internal resistance) of 47  $\mu\text{m}$  flakes, an utilization of 91% was achieved (by aspect ratio 10:1, amount of electrolyte 50%).

Post-mortem investigations showed clearly formation of needle-like dendrites on 12  $\mu\text{m}$  flakes. As analyzed by X-ray and electron diffraction, a strong preferred direction of the lattice planes (100) and (103) occurred by grinding of zinc particles to zinc flakes, whereby (100) planes support formation of dendrites. Additionally, zinc morphology changes were mainly analyzed for the flakes after cycling. By means of WILLIAMSON-HALL analysis of XRD measurements less crystal sizes and higher micro strain of alloyed than of non-alloyed zinc flakes, were measured. This explains higher mass transport limitations of alloyed flakes during initial discharge, leading to less zinc utilization than of non-alloyed 12  $\mu\text{m}$  flakes (85%).

### **Bismuth oxide based zinc composites**

The synthesis of composite materials consisting of zinc particles and GBFO-a ( $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaO}$  40-25-35 mol.-%, amorphous) was realized by mechanical coating by use of ball mills. At the chair of material processing an agitator ball mill with a stainless steel grinding vessel was used. Additionally, some of the composite electrode materials were synthesized at Eckart GmbH. The glass powder ( $< 63 \mu\text{m}$ ) was crushed during the coating process forming a glassy layer on zinc consisting of particles with diameters of about 100 - 200 nm. By coating of 250  $\mu\text{m}$  zinc granules with 3.2 wt.-% GBFO-a, a significant improvement of cyclic stability with full cycles (C/20 rate, electrolyte access) was achieved, in contrast to uncoated zinc. The cyclic stability could be improved to 20 cycles with complete utilization. The 1<sup>st</sup> discharge capacity was less (45%) than of uncoated zinc (57%), which could be increased during current break. Furthermore, the reversibility of modified 30  $\mu\text{m}$  granules was improved and a cyclic stability of 5 cycles was reached. The quite low cyclic stability is due to the fact that no optimum surface allocation could be established which would guarantee a compromise between high total zinc utilization and good cyclic stability. Irreversible passivation was facilitated by too high initial active material utilization and insufficient coating quality. The charge efficiency of GBFO-a coated zinc particles was always less than 100%. Besides, with every cycle juvenile zinc was electrochemically utilized.

Gel formation and swelling ability of bismuth oxide based glasses in 6 M KOH was analyzed by use of an electrochemical dilatometer. Penetration depth of  $\text{OH}^-$  into the amorphous system was higher, than into crystalline functional oxides of the same composition due to higher density. In case of low penetration ability, polarization losses during cycling were higher. In contrast to this, due to the swelling ability of the amorphous system charge carrier numbers, cyclic stabilities and utilization could be enhanced, because  $\text{OH}^-$  groups and  $\text{Zn}^{2+}$  ions were able to diffuse more easily through the gel forming coating layer.

## Summary

$\text{Ca}^{2+}$  of the network structure was responsible for the swelling ability of the glass system, because the ions were bond with hydroxide ions forming  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . By substitution of  $\text{CaO}$  with  $\text{SiO}_2$  no advantages were observed, because  $\text{SiO}_2$  was leached in 6 M KOH and the glass did not show any penetration of KOH.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  led to an increase of conductivity: During formation and further cycling electrically conductive Bi paths were formed inside the matrix. Due to the immobilization of  $\text{Zn}^{2+}$  inside the gel layer and due to electronically conductive Bi paths, the discharge products could be reduced again. Irreversible zinc passivation was retarded (impedance spectroscopy). Bonding of zincates was only achieved by reaching mass transport limitation ( $LE < 100\%$ ). Therefore, the volumetric ratio of zinc to GBFO-a should be decreased, or the amount of electrolyte inside the electrode should be increased, which could be achieved by zinc flakes (20-30  $\mu\text{m}$ ) as substrate.

With addition of GBFO as a bulk powder of the single components, just low stability against leaching of ZnO was obtained. Hence, composites with GBFO-a showed the best electrochemical properties, whereby an addition of 3.0-4.0 wt.-% or a surface allocation of 1.6-2.1  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  on 250  $\mu\text{m}$  granules appeared to be ideal. Regarding the optimization of the coating quality of 250  $\mu\text{m}$  powders the following relations have to be considered:

1. With increasing amount of glass the polarizations increase by which the initial active material utilization is reduced.
2. High total zinc utilization was obtained with lower surface allocation (max. around 1.6  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ).
3. High cyclic stability was obtained with higher surface allocation (max. around 2.1  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Point 2 and 3 are related as follows: With high utilization passivation occurs, which cannot be reduced if a too small amount of GBFO is applied, affecting the cyclic stability. This gets improved by a higher amount of GBFO leading to an electrochemically interpenetrating network, but also increases diffusion limitation and reduces zinc utilization.

Post mortem analyses showed less formation of dendrites and less shape change. Due to the gel-forming coating layers, formation of zinc dendrite nucleation and growth during charging was reduced. Also less plating on a NiOOH counter electrode was observed. Hence, it can be assumed that less zincate ions get dissolved into the electrolyte, but immobilized inside the gel-forming coating layer, where more zinc is available during charging.

By presence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  inside the coating, the gassing behavior could not be improved, in contrast to the intention of the concept. The gassing was around 60-times higher than of uncoated zinc particles. With the help of microscopic methods, the main mechanism of the strong hydrogen evolution was led back on the fact that during mechanical coating of zinc with brittle glass particle grain refinement and micro cracking occurred, where  $\text{H}_2$  diffusion was facilitated and intercrystalline corrosion took place.

**Conclusion:** Anode materials could be developed consisting of zinc particles, which were coated by just one single material with complexe structure and which were nevertheless able to reduce various degradation mechanisms. 20 full cycles were achieved with electrolyte in access at defined parameters without any additional additives, instead of just one single discharge by using commercially available battery grade zinc. Further improvements, regarding reversibility, could be achieved by plate-like particles with suitable GBFO-a surface allocation with electrolyte limitation.

### Silicate coated zinc particles

Silicate coatings were synthesized by CVD and CSD processes with TEOS as a Si based precursor system. By CVD process, which was performed under synthetic air, zinc silicates and zinc oxides onto the zinc particles with a thickness of 20 nm were formed, analyzed by Monte-Carlo Simulation. The CSD process was realized under reducing atmosphere in ethylene glycol. On these zinc particles SiO<sub>2</sub> particles were deposited (coating thickness of 15 nm). These phases were also confirmed by thermodynamic calculations using the simulation software *HSC Chemistry*.

Wet corrosion experiments of CVD- and CSD-SiO<sub>2</sub>-zinc particles resulted in about 40% less wet corrosion compared to unmodified zinc. The SiO<sub>2</sub> layers were swellable in aqueous KOH solution and protected zinc metal against direct contact with the electrolyte. The zinc oxide layers formed after the initial discharge (C/20 rate, electrolyte in access) on CVD-SiO<sub>2</sub>- and CSD-SiO<sub>2</sub>-zinc were much thinner (approx. 5 μm), than on uncoated zinc (50 μm). By formation of smaller passivation layers during discharge the active material utilization of CVD-SiO<sub>2</sub>- or CSD-SiO<sub>2</sub>-zinc were with 69% or 62% higher, than of uncoated zinc (57%): By gel formation of the silicates in 6 M KOH, resulting in formation of Si(OH)<sub>4</sub>, more zincate ions were formed, which dissolved and diffused into the electrolyte, instead of formation of ZnO passivation layers after supersaturation of zincate ions. This was analysed by measurement of the relative zinc plating on a NiOOH counter electrode. Hence, due to less formation of ZnO layers the increase in internal resistance was reduced. Charge carrier numbers and diffusion coefficients were reduced by the gel-forming coating layers. Just slight recharge was possible, due to the absence of an electrochemically interpenetrating network with electrically conductive paths and by formation of dissolved zincate ions inside the electrolyte instead of zincate immobilization inside the surface coating. Besides, more nucleation sites for dendrite formation were detected. Moreover, SiO<sub>2</sub> layers synthesized by CVD were more leachable in 6 M KOH, than ZnO-Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> layers of CVD-coated zinc particles.

KOH modifications of the particles were synthesized by swelling in 6 M KOH with drying afterwards. A smaller layer thickness with higher specific surface area, but with 24% less porosity, on SiO<sub>2</sub>-based zinc, than on SiO<sub>2</sub>-free zinc, was obtained. Due to the dense coating and the swelling ability of the silicates, on the one hand a higher protective effect against wet corrosion was ensured. On the other hand, the charge transfer through the coating layer of SiO<sub>2</sub>-KOH-zinc was facilitated due to the high surface area, compared to SiO<sub>2</sub>-free KOH modifications. Up to 3 cycles were obtained. This indicates, that swellable und chemically stable coatings improve reversibility, as applied for GBFO coatings, because zincate ion diffusion is reduced.

# A Geräteliste

Gerät	Typ/Modell	Hersteller
Analysensieb	Maschenweite < 63 $\mu\text{m}$ ; < 32 $\mu\text{m}$	Retsch, D
EDX-Detektor	Inca, Link Pentafet	Oxford Instruments, UK
Elektrochemisches Dilatometer	ECD-2-DL	El Cell GmbH, D
Elektrochemische Zellbausysteme	El Cell aqu.	El Cell GmbH, D
Feinwaage	Kern 870 (Wägegenauigkeit $\pm 1\text{mg}$ )	Kern, D
Gasadsorption (spez. Oberfläche (BET))	ASAP 2010	Micromeritics, US
Helium-Pyknometer	Pyknometer AccuPyk 1330	Micromeritics, US
Hochtemperaturofen	H108/17	Nabertherm Industriefenbau, D
Transmissionselektronen- mikroskop	LEO EM922 Omega	Carl Zeiss Microscopy GmbH, D
Hydraulische Presse	o. A.	T.H.L. Machine Tools Co. Ltd., CHN
Kohleverdampfer	SCD 004	Oerlikon Balzers, CH
Lichtmikroskop	BX 60 MF 5	Olympus Optical Co. Ltd., JPN
Magnetrührer	Combimag RET	IKA, D
Optische Emissionspektroskopie (ICP-OES) zur Elementanalyse	Optima 7300 DV	PerkinElmer, US
Planetenkugelmühle	Pulverisette 5	Fritsch, D
Potentiostat	VMP 3	Bio-Logic, F
Quarzrohröfen	HST 12/400	Carbolite, UK
Quecksilber-Intrusions- Porosimetrie	AutoPore III, Modell 9410	Micromeritics, US

<b>Gerät</b>	<b>Typ/Modell</b>	<b>Hersteller</b>
Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode	Leo Gemini 1530	Carl Zeiss Microscopy GmbH, D
Rasterelektronenmikroskop mit LaB <sub>6</sub> -Kathode und EDX-Detektor	JSM-840A	Jeol, D
Röntgendiffraktometer	X'Pert-MPD System PW 3040 (1998), Cu K <sub>α</sub>	Philips, US
Rührwerkskugelmühle	Simoloyer CM01, W01-0.5l	Zoz GmbH, D
Schleif- und Poliergerät	RotoPol 35	Struers, D
Simultane Thermoanalyse	STA-449C Jupiter	Netzsch, D
Taumelmischer	T2F Turbula	Willy A. Bachofen, CH
Trockenschrank	ED 53	WTC Binder, D
Wirbelschichtanlage	Eigenkonstruktion	Universitätswerkstatt
Halbzellenmessaufbauten	Eigenkonstruktion	Universitätswerkstatt
Zentrifugalmischer	ARE-250	Thinky, US

# B EDV-Liste

<b>Methode</b>	<b>Software</b>	<b>Hersteller</b>
Ansteuerung Rührwerkskugelmühle	Maltoz V5	Zoz GmbH, D
Auswertung von elektrochemischen Messungen am Potentiostat VMP3	EC-Lab software V10.40	Bio-Logic, F
Charakterisierung von Kristallitgrößen	JMicroVision V1.27	Nicolas Roduit, CH
Monte-Carlo Simulation	Casino 2.42	D. Drouin, A. R. Couture, R. Gauvin, P. Hovington, P. Horny, H. Demers, Universität Sherbrooke, CA
REM/EDX-Software und Datenbank	INCA 4.05 EDS	Oxford Instruments Microanalyzis Limited, UK
Simulationssoftware chemischer Gleichgewichte	HSC Chemistry V7.11	Outokumpu, FIN
Auswertung von TGA- und DSC-Daten	Netzsch Software Proteus 6.1.0	Netzsch-Gerätebau GmbH, D
XRD-Software für Auswertungen von Kristallitgrößen und -Verspannungen mittels WILLIAMSON-HALL-Methode (Profilanpassung)	X'Pert HighScore Plus Version 4.1 mit Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD)	PANalytical B. V., NL
Simulation von Glaseigenschaften	SciGlass 7.0	Alex Sukharevsky, US

# C Chemikalienliste

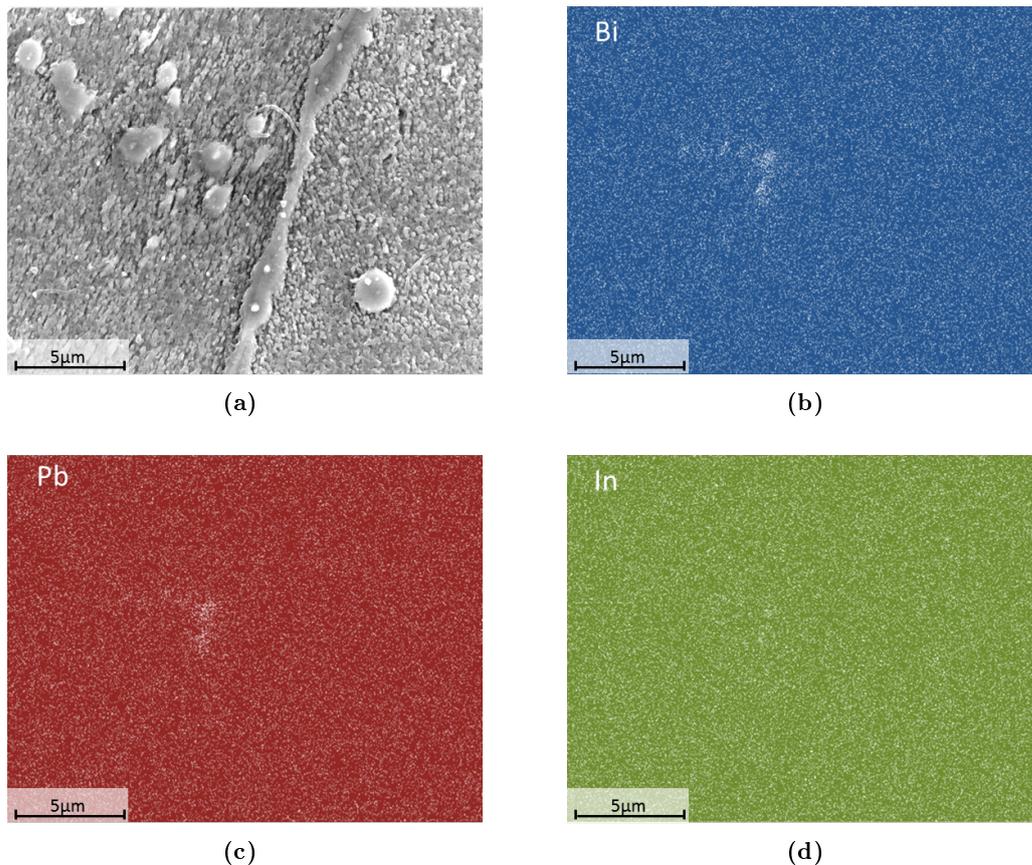
Bezeichnung	Summenformel	Reinheitsgrade	Hersteller
$\gamma$ -Aluminiumoxid-Pulver (kubisch)	$\text{Al}_2\text{O}_3$	98.9%	Merck KGaA
Argon-Gas	Ar	5.0	Rießner Gase
Bismutoxid-Pulver (monoklin)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99.975%	Alfa Aesar
Calciumoxid-Pulver (kubisch)	CaO	reagent grade	Sigma Aldrich
Ethylenglykol (EG)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99.9%	Merck KGaA
Destilliertes Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	o. A.	LSWV
Kaliumhydroxid-Pellets	KOH	purr. p.a., Reag. Ph. Eur., $\geq 85\%$	Sigma Aldrich
NiOOH-Masse (Ni, Graphit, Binder)	-	o. A.	erhalten von Varta Microbattery GmbH
Paraffinöl, dickflüssig	-	o. A.	Grüssing GmbH
Prekursor Tetraoxyorthosilikat (TEOS)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$	$\geq 99.0\%$	Sigma Aldrich
Siliziumoxid-Pulver (trigonal)	$\text{SiO}_2$	99.9%	Chempur GmbH
Synth. Luft (20 Vol.-% $\text{O}_2$ )	-	o. A.	Rießner Gase
Zinkmorphologien, -Legierungen (hexagonal)	-	o. A.	erhalten von Eckart GmbH, s. Tab. 3.1.1
Zinkoxid-Pulver (hexagonal)	ZnO	99.9%	Chempur GmbH

# D Ergänzende Angaben und Untersuchungen

## D.1 Mikroskopische Untersuchungen

### EDX-Mapping vom Querschnitt legierungshaltiger Zinkgranalien

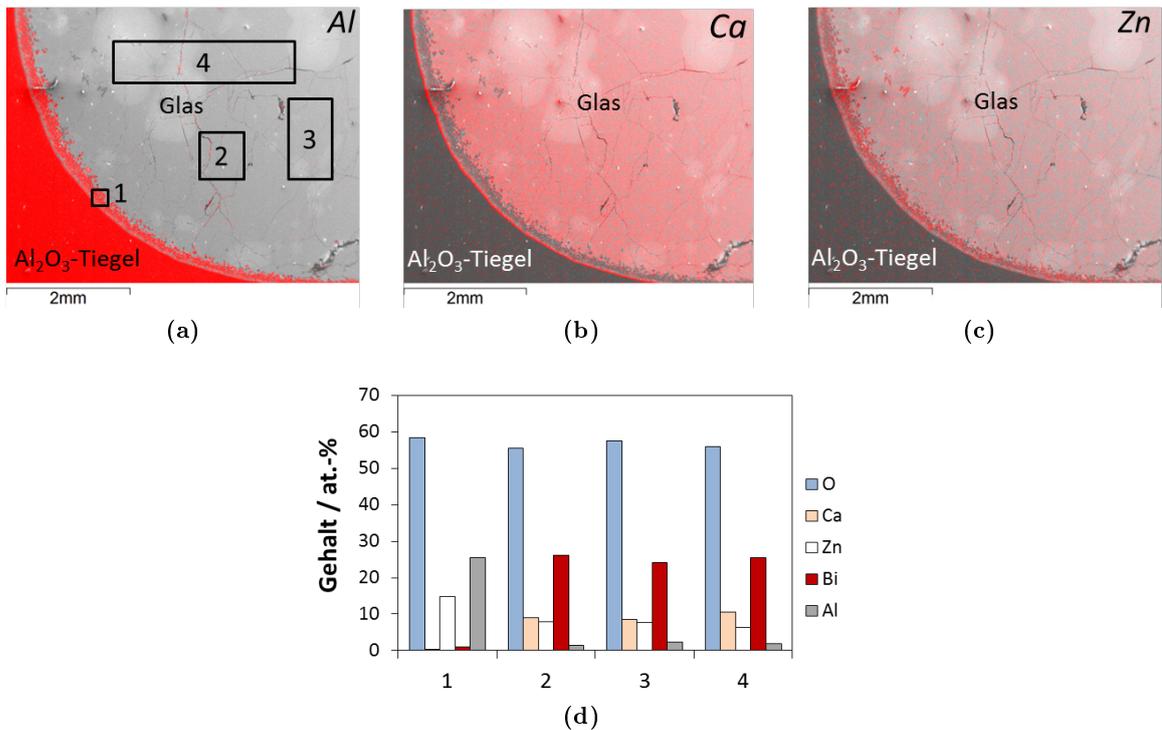
Ergänzend zu dem in Abschnitt 4.1.1 gezeigten BSE-Bild (Abb. 4.1.3b) und den EDX-Messungen (Bild 4.1.3c) ist in Abb. D.0.1a das entsprechende SE-Bild sowie in Abb. D.0.1b-d jeweils ein EDX-Mapping von Bi, Pb und In gezeigt. Letztere zeigen die Elementverteilungen, um die Ausscheidungen an den Korngrenzen zu analysieren. Die hell erscheinenden Bereiche sind Bi-Pb-Legierungen zuzuordnen.



**Abbildung D.0.1.:** REM-Aufnahmen des Querschnitts von 250-Grieße (mLeg) zur Charakterisierung der Ausscheidungen an Korngrenzen; **a:** SE-Bild (BSE-Bild siehe Abb. 4.1.3b); **b:** EDX-Mapping (25 kV) von Bi; **c:** EDX-Mapping (25 kV) von Pb; **d:** EDX-Mapping (25 kV) von In.

### Glascharakterisierung: EDX-Messung am Übergang zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel und Glas

Abb. D.0.2 zeigt anhand eines EDX-Mappings die Verteilung von Al, Ca und Zn nach der Abkühlung der Glasschmelze  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-% in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schmelztiegel. Al dient als Netzwerkbildner, bei hoher Konzentration (Tiegelwand) auch als Keimbildner für ZnO-Kristallbildung.



**Abbildung D.0.2.:** Mapping (13 kV) am Querschnitt des Übergangs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel und Bulkmaterial  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -ZnO-CaO 40-25-35 mol.-%; Einschmelzen der Oxide im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, Abkühlung bis Raumtemperatur: Al-Diffusion aus dem Tiegel in die Glasschmelze, Diffusion von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in das Tiegelmaterial bzw. Anlagerung von Ca an die Tiegelwand; hohe Anteile von Al und Zn auf den Ca-reichen Ablagerungen in Richtung Glasschmelze (Spektrum 1).

### D.2 Schüttwinkel unterschiedlicher Zinkmorphologien



**Abbildung D.0.3.:** Schüttwinkel unterschiedlicher Zinkmorphologien zur Charakterisierung der Rieselfähigkeit; gemessen am LSWV.

## D.3 Analyse von Röntgendiffraktogrammen

### Kristallstrukturen

Folgende PDF-Kartennummern stammen aus der Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD):

Chemische Formel der Verbindung	Kristallstruktur	Kartenummer
Zn	hexagonal	00-004-083
ZnO	hexagonal	04-005-5076
Bi	rhomboedrisch	00-005-0519
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	monoklin	03-065-2366
Ca(OH) <sub>2</sub>	hexagonal	04-007-5231
Ca <sub>3</sub> Bi <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	rhomboedrisch	00-049-0021

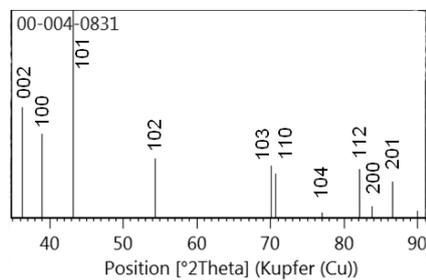


Abbildung D.0.4.: Strichmuster von hexagonalem Zink aus der PDF-Karte 00-004-0831 (Datenbank PDF-4+ 2014 (ICDD)).

### Abschätzung von Kristallitgrößen und Verspannungen: Profilanpassungen und Williamson-Hall-Methode

Abbildungen D.0.5, D.0.6 und D.0.7 zeigen die in Abschnitt 3.5.2 und 4.1.1 diskutierten Profilanpassungen von Röntgendiffraktogrammen unterschiedlicher Zinkmorphologien, welche zur Bestimmung der Peakbreiten  $B_r$  (mit Abzug der Geräteverbreiterung, siehe 3.5.2) nötig sind. Neben den Profilanpassungen der Diffraktogramme sind weiterhin die Differenzdiagramme, die R-Werte (sog. erwarteter R-Wert, Profil R-Wert, Gew. Profil R-Wert und Güte der Annäherung, siehe [130]) sowie die WILLIAMSON-HALL-Plots angegeben, welche die Ausgleichgeraden zur Analyse der Mikroverspannungen  $\varepsilon$  und Kristallitgrößen  $L$  für Netzebenen mit  $TC < 1$  beschreiben.

Die WILLIAMSON-HALL-Gleichung wird wie folgt beschrieben (nach [131]):

$$B_r \cdot \cos\theta = \frac{K \cdot \lambda}{L} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \sin\theta \quad (\text{D.0.1})$$

Diese Gleichung setzt sich aus der Summe der Peakverbreiterungen  $B_r$  zusammen, welche aufgrund der Mikroverspannung  $\varepsilon$ :

$$B_r = 4 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (\text{D.0.2})$$

und der Kristallitgröße  $L$  (SCHERRER-Gleichung):

$$B_r = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (\text{D.0.3})$$

hervorgerufen werden, mit der Scherrer-Konstante  $K \sim 1$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (nach [131]).

47-Flakes (mLeg):

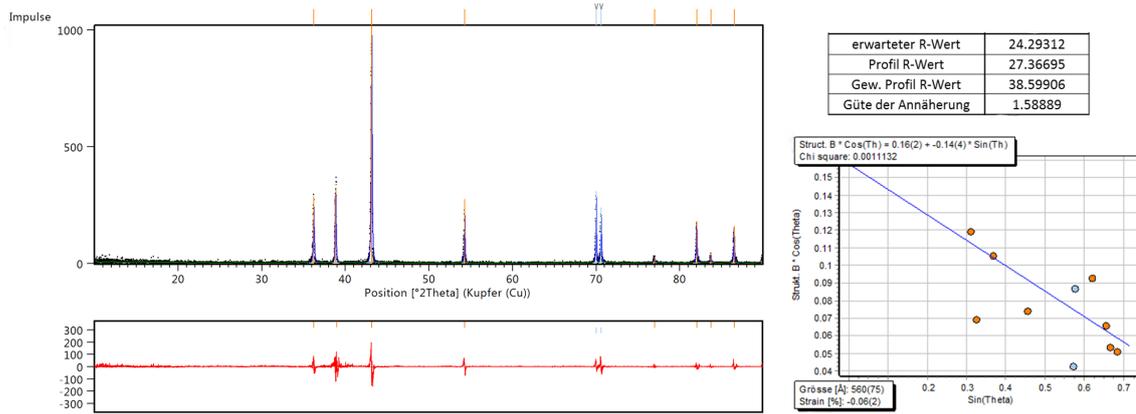


Abbildung D.0.7.: 47-Flakes (mLeg): Profilanpassung, R-Werte, WILLIAMSON-HALL-Plot.

12-Flakes (mLeg):

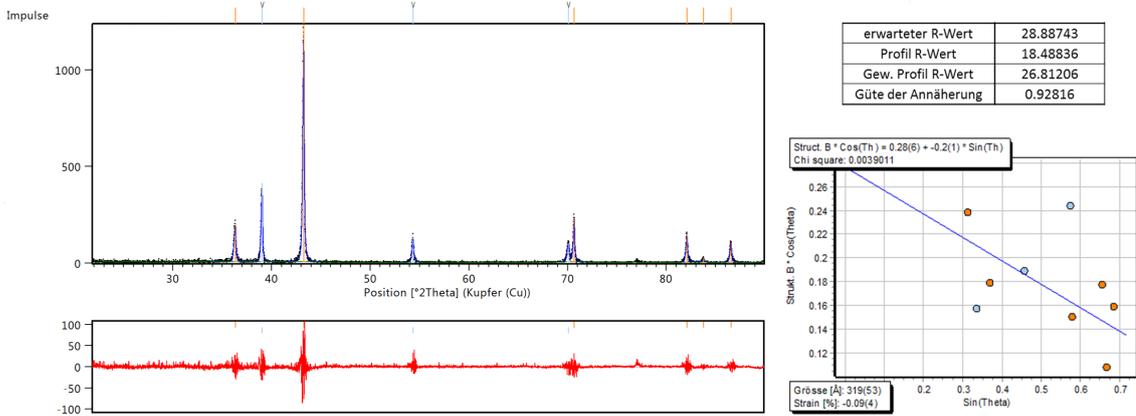


Abbildung D.0.5.: 12-Flakes (mLeg): Profilanpassung, R-Werte, WILLIAMSON-HALL-Plot.

12-Flakes (oLeg):

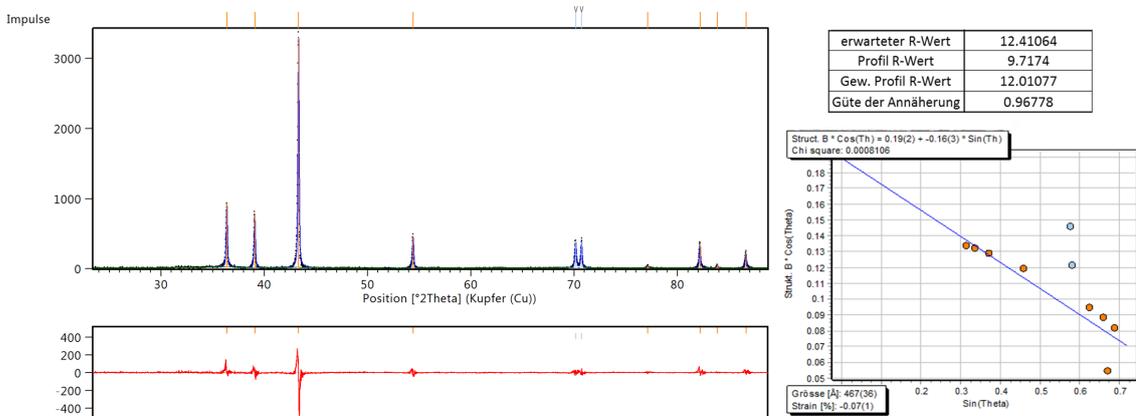


Abbildung D.0.6.: 12-Flakes (oLeg): Profilanpassung, R-Werte, WILLIAMSON-HALL-Plot.

## D.4 ICP-OES

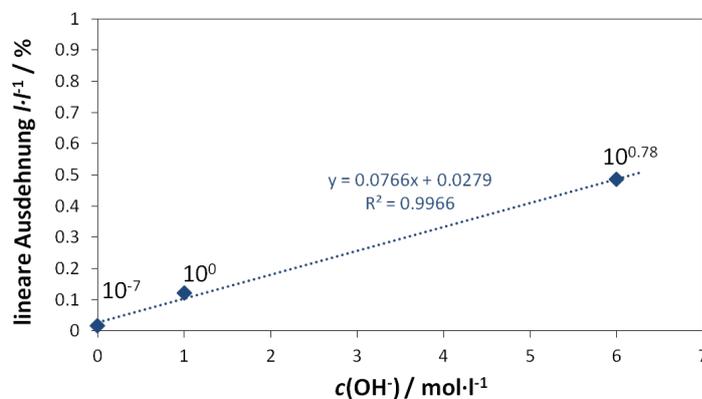
Elementanalysen wurden mittels ICP-OES (Optima 7300 DV, PerkinElmer) am Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik durchgeführt. Der Mikrowellenaufschluss der Proben erfolgte mit der Multiwave 3000 (Anton Paar). Der Aufschluss der Proben erfolgte in einer Säuremischung aus 2 ml HNO<sub>3</sub> und 6 ml HCl (Königswasser).

## D.5 Schichtdickenbestimmung mittels Monte-Carlo Simulation

Mittels der freien Software *Casino 2.42* (copyright: D. Drouin, A. R. Couture, R. Gauvin, P. Hovington, P. Horny, H. Demers; CA) können, basierend auf Berechnungen nach Monte-Carlo, Wechselwirkungen zwischen Elektronen und der Probe in einem REM nachgebildet werden. Dabei können u. a. Röntgenemissionen, SE- und BSE-Signale als auch die in der Probe absorbierte Energie berechnet werden [126, 127]. In vorliegender Arbeit wurden die Schichtdicken von Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> bzw. SiO<sub>2</sub> auf einem Zinksubstrat abgeschätzt. Die *simulierte relative Intensität von Si:Zn* wurde bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen berechnet, indem die Intensität eines simulierten EDX-Spektrums von Si durch die Intensität eines simulierten EDX-Spektrums von Zn geteilt wurde. Diese Verhältnisse wurden durch Variation der Schichtdicken (5, 10, 15, 20 bzw. 25 nm) auf dem Zinksubstrat beeinflusst, welche der Simulationssoftware vorgegeben werden können. Analog dazu wurden mittels experimenteller EDX-Daten ebenfalls die Intensitäten von Si und Zn ermittelt und die *experimentelle relative Si:Zn-Intensität* berechnet. Die simulierten relativen Intensitäten wurden mit den experimentell erhaltenen relativen Intensitäten verglichen, wodurch die gesuchte Schichtdicke abgeleitet werden konnte.

## D.6 Quellverhalten des Glassystems bei unterschiedlichen pH-Werten

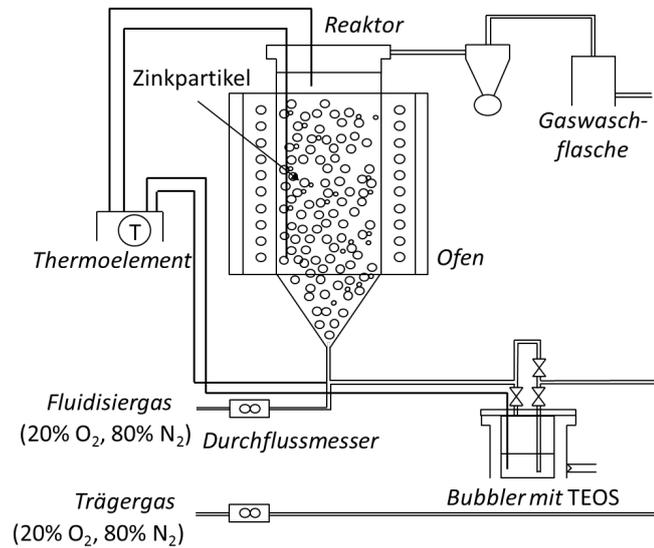
Ergänzend zu Abschnitt 4.2.2 ist nachfolgend die lineare Ausdehnung nach 48 h Quellung von GBFO-a in unterschiedlichen pH-Werten (Konzentration von OH<sup>-</sup>) gezeigt.



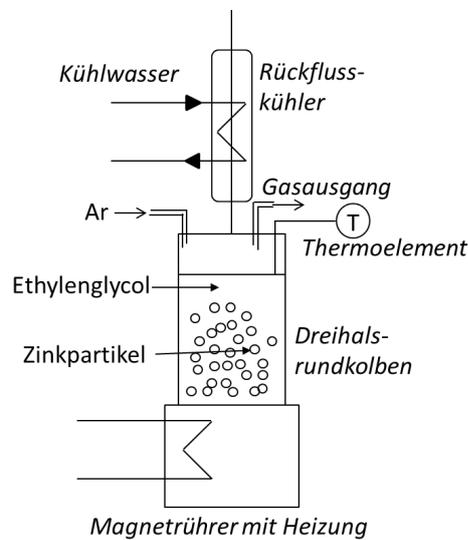
**Abbildung D.0.8.:** Lineare Ausdehnung nach 48 h von GBFO-a ( $< 63 \mu\text{m}$ ) in diH<sub>2</sub>O, 1 M KOH und 6 M KOH (Anfangshöhe der Pulverschüttung  $l_0 = 1.5 \text{ mm}$ ); die Ausdehnung bzw. Quellung steigt linear mit der Konzentration der OH<sup>-</sup>-Ionen an.

## D.7 Anlagenschemata zur Silikatabscheidung

In Abb. D.0.9a ist das Anlagenschema zur Chemischen Gasphasenabscheidung in einem Wirbelschichtreaktor unter synthetischer Luft und in Abb. D.0.9b zur Chemischen Lösungsabscheidung unter reduzierender Atmosphäre in Ethylenglycol dargestellt, wodurch Silikate auf Zinkpartikeln abgeschieden wurden.



(a)



(b)

**Abbildung D.0.9.:** Anlagenschema zur a: Chemischen Gasphasenabscheidung CVD und b: Chemischen Lösungsabscheidung CSD.

# E Ergänzende Berechnungen

## E.1 Schüttdichte und Elektrolytanteil

Mit Hilfe der Schüttdichte  $\rho_{\text{Schütt}}$  von Zinkpulvern können Aussagen über die volumetrische Kapazität und über den Elektrolytanteil in der Elektrode getroffen werden. Für die Berechnung der Schüttdichte wird das Volumen der Pulverschüttung  $V_{\text{Schütt}}$  sowie dessen Masse  $m_{\text{Schütt}}$  benötigt (siehe Gleichung E.0.1):

$$\rho_{\text{Schütt}} = \frac{m_{\text{Schütt}}}{V_{\text{Schütt}}} \quad (\text{E.0.1})$$

Das Volumen der Pulverschüttung wird durch Abfüllen einer definierten Pulvermenge in einen Messzylinder bestimmt. Das Gewicht der Pulverschüttung wird gravimetrisch ermittelt.

Aus der Schüttdichte einer Zinkmorphologie kann nach Gleichung E.0.2 der Elektrolytanteil (Werte zwischen 0 und 1) in einer Elektrode, welche als Pulverschüttung aufgebaut ist, unter Berücksichtigung der theoretischen Dichte von Zink ( $\rho_{\text{th.}} = 7.14 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ) berechnet werden:

$$\text{Elektrolytanteil} = 1 - \frac{\rho_{\text{Schütt}}}{\rho_{\text{th.}}} \quad (\text{E.0.2})$$

## E.2 Oberflächenbelegung

Zur Berechnung der Oberflächenbelegung  $B$  in  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  unterschiedlicher Zinksubstrate mit der spezifischen Oberfläche (BET)  $A_{\text{BET}}$  in  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  und der Masse  $m_{\text{Zn}}$  mit Funktionsoxiden der Masse  $m_{\text{FO}}$  wird folgende Formel herangezogen:

$$B = \frac{m_{\text{FO}}}{A_{\text{BET}} \cdot m_{\text{Zn}}} \quad (\text{E.0.3})$$

## E.3 Rührwerkskugelmühle: Formänderungsarbeit

Während den mechanischen Beschichtungen im Edelmahlaggregat (W01-0.51) der Rührwerkskugelmühle (Simoloyer CM01, Fa. Zoz GmbH) erfolgten abhängig von der Mahldauer und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors unterschiedliche Energieeinträge mit der Einheit kJ in das Mahlgut. Der von der Dichte der Mahlkugeln ( $\text{ZrO}_2$ -Kugeln, Durchmesser 5 mm) abhängige Energieeintrag in das Mahlgut  $W_{\text{Z-ML}}$  wurde aus der Differenz der technischen Zerkleinerungsarbeit  $W_{\text{Z}}$  und der Maschineneleerlaufarbeit  $W_{\text{ML}}$  berechnet (Gl. E.0.4, nach [67, S. 1.04-1.05]):

$$W_{\text{Z-ML}} = W_{\text{Z}} - W_{\text{ML}} \quad (\text{E.0.4})$$

Die Zerkleinerungsarbeit  $W_{\text{Z}}$  wurde dabei aus den Leistungsdaten der Maschine, welche mit Mahlgut und Mahlkugeln befüllt ist, und der Mahldauer berechnet.

Die Leistungsdaten wurden mittels der Software MALTOZ (Fa. Zoz GmbH) aufgezeichnet. Die Maschinenleerlaufarbeit  $W_{ML}$  wurde ebenfalls aus den aufgezeichneten Strom- und Spannungsdaten sowie der Mahldauer bestimmt, jedoch wurde hier die Maschine ohne Mahlgut und Mahlkugeln betrieben.  $W_{Z-ML}$  beschreibt somit einen Energiewert, welcher zusätzlich den Energieeintrag durch die Mahlkugeln beinhaltet. Dies soll für Vergleiche mit Mahlkugeln anderer Dichte (z. B. PEEK-Kugeln [145]) dienen, da diese andere kinetische Energien in das Mahlgut übertragen. Es wird angenommen, dass die gesamte Energie der Mahlkugeln auf das Mahlgut übertragen wird, weshalb in vorliegender Arbeit  $W_{Z-ML}$  als *Energieeintrag in das Mahlgut* bezeichnet wird.

## E.4 Gesamtkapazität einer elektrochemischen Zelle

Nach [147, S. 241-242] berechnet sich die theoretische spez. Gesamtkapazität  $c_{ges}$  einer elektrochemischen Zelle aus Reihenschaltung der spez. Kapazitäten von Anode  $c_A$  und Kathode  $c_K$  (siehe Gleichung E.0.5). Dabei wird  $c_{ges}$  durch das Elektrodenmaterial mit der geringsten spez. Kapazität limitiert.

$$c_{ges} = \frac{c_A \cdot c_K}{c_A + c_K} \quad (E.0.5)$$

Zur Berechnung der theoretischen Gesamtkapazität  $C_{ges}$  aus Anode und Kathode müssen zunächst unter Berücksichtigung der Anoden- und Kathodenmassen die theoretischen Kapazitäten  $C_A = c_A \cdot m_A$  und  $C_K = c_K \cdot m_K$  bestimmt werden. Analog zu Gl. E.0.5, nur ohne spezifische Angaben, kann  $C_{ges}$  ermittelt werden.

## E.5 Abschätzung der Schichtdickenzunahme bei der Quellung

Mittels eines elektrochemischen Dilatometers (ElCell GmbH) wurde die lineare, zeitabhängige Ausdehnung  $l$  (in  $z$ -Richtung) einer Pulverschüttung der Masse  $m_P$  (Reindichte  $\rho_P$ ), welche die Anfangsschütthöhe  $l_0 = 1.5$  mm besitzt, während der Quellung in 6 M KOH gemessen. Die Pulverschüttung wurde auf eine Glasfritte mit runder Fläche (Radius  $r_F = 5$  mm) gegeben. Die Partikel werden als ideal kugelförmig mit dem Radius  $r_K$  vor der Quellung und dem Radius  $r_Q$  nach der Quellung angenommen. Die Zunahme der Schichtdicke  $d_Q$  nach einer Quelldauer von 48 h wurde mit Hilfe eines starren Kugelmodells (Anzahl der Kugeln  $N$ ) wie folgt abgeschätzt:

1. Berechnung des Pulvervolumens  $V_P$ :

$$V_P = \frac{m_P}{\rho_P} \quad (E.0.6)$$

2. Berechnung des Schüttvolumens  $V_S$ :

$$V_S = l_0 \cdot r_F^2 \cdot \pi \quad (E.0.7)$$

3. Zusammenhang Pulvervolumen  $V_P$  und Kugelradius  $r_K$ :

$$V_P = N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_K^3 \quad (E.0.8)$$

4. Zusammenhang Pulveroberfläche  $A$  und Kugelradius  $r_K$ :

$$A = N \cdot 4 \cdot \pi \cdot r_K^2 \quad (E.0.9)$$

mit

$$A = (\text{BET - Oberfläche}) \cdot m_P \quad (E.0.10)$$

## E. Ergänzende Berechnungen

5. Durch Auflösen von Gleichung E.0.8 nach  $N$ :

$$N = \frac{3 \cdot V_P}{4 \cdot \pi \cdot r_K^3} \quad (\text{E.0.11})$$

und Einsetzen in Gleichung E.0.9 ergibt sich nach Auflösen für den Kugelradius  $r_K$ :

$$r_K = \frac{3 \cdot V_P}{A} \quad (\text{E.0.12})$$

6. Unter der Annahme, dass sich die gemessene Volumenausdehnung in  $z$ -Richtung bei dem hier vorausgesetzten homogenen, isotropen Kugelmodell auf alle drei Raumrichtungen gleichmäßig verteilt, kann die Packungsdichte  $P$  als konstant angesehen werden (mit  $V_{P,Q}$  bzw.  $V_{S,Q} = (l_0 + l) \cdot r_F^2 \cdot \pi$ : Pulver- bzw. Schüttvolumen nach der Quellung):

$$P = \frac{V_P}{V_S} = \frac{V_{P,Q}}{V_{S,Q}} = \text{const.} \quad (\text{E.0.13})$$

7. Durch Einsetzen von  $V_{P,Q} = N \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_Q^3$  in Gl. E.0.13 und Auflösung nach  $r_Q$  ergibt sich:

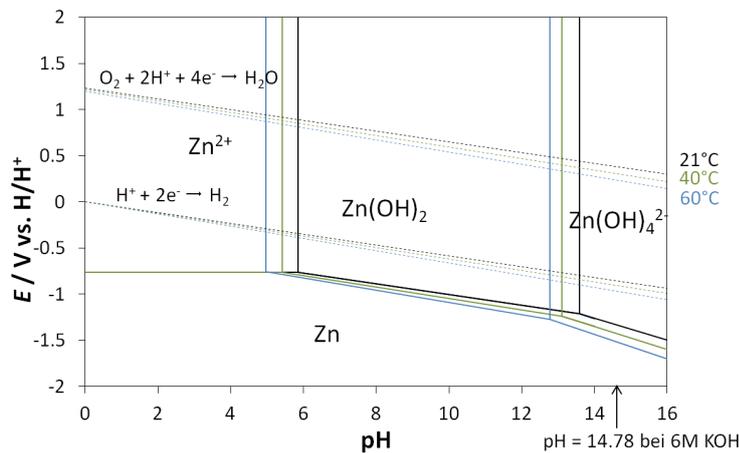
$$r_Q = \left( \frac{3 \cdot P \cdot V_{S,Q}}{4 \cdot N \cdot \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{E.0.14})$$

8. Die Zunahme der Schichtdicke  $d_Q$  nach der Quellung kann aus Gl. E.0.12 und Gl. E.0.14 wie folgt berechnet werden:

$$d_Q = r_Q - r_K \quad (\text{E.0.15})$$

## E.6 Pourbaix-Diagramm von Zink

Nachfolgend aufgeführtes Pourbaix-Diagramm von Zink, welches die Temperaturabhängigkeit der Redoxreaktionen berücksichtigt, wurde mit Hilfe der Software *HSC Chemistry* berechnet.



**Abbildung E.0.1.:** Pourbaix-Diagramm von Zink bei unterschiedlichen Temperaturen (21°C, 40°C, 60°C),  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , berechnet mittels *HSC Chemistry*.

Für die Berechnung des vom pH-Wert abhängigen Potentials liegt die NERNST-Gleichung, siehe Abschnitt 2.1.1, zugrunde. Weiterhin muss der Zusammenhang

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (\text{E.0.16})$$

berücksichtigt werden, welcher in der Gleichgewichtskonstante der NERNST-Gleichung (Gl.

2.1.9) zutragen kommt. Es werden die Potentiale für die Temperaturen 21°C, 40°C und 60°C angegeben.

## E.7 Ergänzende Ergebnisse zur Berechnung von Ladungsträgerzahlen und elektrochemischen Aktivierungsenergien

Nachfolgend sind die Ergebnisse von CVD-, CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink und 250-Grieße (mLeg) gezeigt, welche zur Berechnung der elektrochemischen Aktivierungsenergien  $E_{A,el.chem.}$  bzw. der Ladungsträgerzahlen  $z$  relevant sind. Elektrische Leitwerte  $\theta_a$  wurden aus den  $j$ - $U$ -Auftragungen (Bild E.0.2a) bestimmt (Gl. 3.6.13). Daraus ergeben sich ARRHENIUS-Auftragungen, welche in Bild E.0.2b sowohl mit als auch ohne KOH-Modifikation dargestellt sind. Durch Bestimmung der Steigungen können die elektrochemischen Aktivierungsenergien berechnet werden (Gl. 3.6.15).

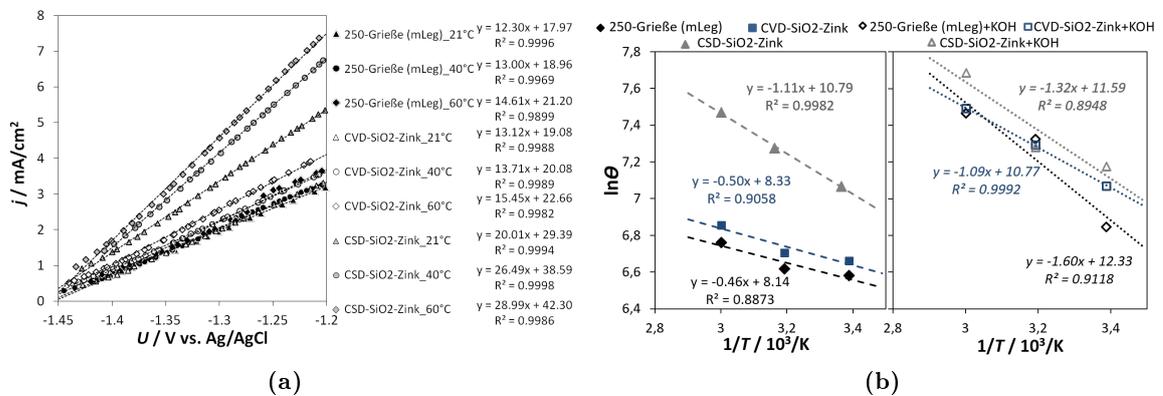


Abbildung E.0.2.: a:  $j$ - $U$ -Auftragungen bei unterschiedlichen Temperaturen in 6 M KOH bei  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , b: ARRHENIUS-Auftragungen (mit und ohne KOH-Modifikation), von 250-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink.

Ladungsträgerzahlen wurden nach Gl. 3.6.11 anhand der Steigungen der  $E_p$ - $\ln(v)$ -Auftragungen (Abb. E.0.3), ermittelt aus CV-Messungen bei unterschiedlichen Scanraten in 6 M KOH, berechnet.

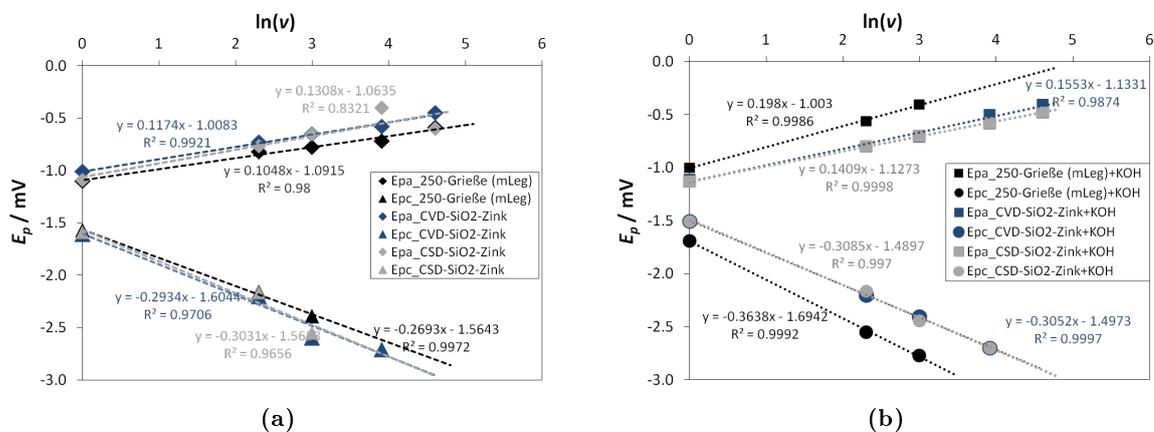


Abbildung E.0.3.: Bestimmung der Ladungsträgerzahlen  $z$  von 250-Grieße (mLeg), CVD-SiO<sub>2</sub>-Zink, CSD-SiO<sub>2</sub>-Zink; a: Auftragung  $E_p$  über  $\ln(v)$  (ohne KOH-Modifikation), b: Auftragung  $E_p$  über  $\ln(v)$  (mit KOH-Modifikation).



# Lebenslauf

**Name** Manuela Schmid  
**Staatsangehörigkeit** deutsch  
**Geburtsdatum und -ort** 27.01.1986 in Nürnberg

## SCHULE

09/1992 - 08/1996 Grundschule in Schwanstetten  
09/1996 - 07/2002 Staatliche Realschule in Schwabach,  
Abschluss: Mittlere Reife  
09/2002 - 06/2006 Johannes-Scharrer Gymnasium in Nürnberg,  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## STUDIUM & AUSBILDUNG

10/2006 - 12/2011 Diplomstudiengang Materialwissenschaften, Universität Bayreuth,  
Abschluss: Diplom-Ingenieurin  
10/2010 - 03/2011 Industriepraktikum im Forschungsbereich Lithium-Schwefel-Batterien,  
Robert-Bosch GmbH, Schillerhöhe  
05/2011 - 12/2011 Diplomarbeit über Kathodenmaterialentwicklung von Lithium-Schwefel-  
Batterien, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth

## BERUFLICHER WERDEGANG

01/2012 - 02/2012 Projektbearbeitung von Kohlenstoffbatteriewerkstoffen an der  
Universität Keimyung in Daegu, Südkorea; Kooperation mit  
Universität Bayreuth im Rahmen des DAAD  
  
seit 06/2012 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung,  
Universität Bayreuth; mit Promotion unter Leitung von  
Prof. Dr. M. Willert-Porada  
06/2012 - 02/2016 Projektbearbeitung Bleibatterien als stationärer Speicher:  
Kooperation im Rahmen von TAO  
02/2013 - 12/2015 Projektbearbeitung Zink-Luft-Batterien: *ZiBa* (BFS-AZ 1025-12)  
seit 02/2016 Projektbearbeitung druckbare Zink-Luft-Batterien:  
*PrintEnergy* (BMBF-Fkz. 13XP5015A)



# Veröffentlichungen

## Referierte Journals

Schmid, M.; Schadeck, U.; Willert-Porada, M.: Development of silica based coatings on zinc particles for improved oxidation behavior in battery applications. In: Journal of Surface and Coatings Technology. Bd. 310. 2017, S. 51-58.

Schmid, M.; Willert-Porada, M.: Electrochemical behavior of zinc particles with silica based coatings as anode material for zinc air batteries with improved discharge capacity. In: Journal of Power Sources. Bd. 351. 2017, S. 115-122.

## Patentanmeldung

Schmid, M.; Schadeck, U.; Saberi, A.; Willert-Porada, M.: Zur Herstellung einer Anode geeignete Metallpartikel, Herstellung einer Anode, hergestellte Anode und elektrochemische Zelle mit der hergestellten Anode. DE 102015224235.8, 2015.

## Konferenzbeiträge

Fink, M.; Schmid, M.; Blenk, T.; Rossner, M.; Willert-Porada, M.: Investigations of ageing mechanisms of lead-acid batteries applied in a grid-connected battery energy storage system; Integration of Sustainable Energy Conference (iSEneC) 11.-12.07.2016, Nürnberg, Posterbeitrag.

Schmid, M.; Blenk, T.; Fink M.; Rossner, M.; Willert-Porada, M.: Testing lead acid batteries for stationary energy storage in grid-connected photovoltaic systems; Kraftwerk Batterie 28.-29.04.2015, Aachen, Posterbeitrag.

Schmid, M.; Schadeck, U.; Willert-Porada, M.: Influence of SiO<sub>2</sub> coatings on the kinetic of zinc oxidation; Energy Materials & Research Conference (EMR) 25.-27.02.2015, Madrid, Vortrag.

Schadeck, U.; Schmid, M.; Willert-Porada, M.: Coating of zinc with nanosized silica: preparation and electrochemical oxidation behavior; Energy Materials & Research Conference (EMR) 25.-27.02.2015, Madrid, Posterbeitrag.

Schmid, M.; Willert-Porada, M.: Zink-Luft Batterien - Stand und Perspektiven - von der Primär- zur Sekundärbatterie; 47. Metallurgisches Seminar der (GDMB) 12.11.2014, Wernigerode, Vortrag.

Schmid, M.; Schadeck, U.; Willert-Porada, M.: Oxidation behavior of zinc particles with functional oxide layers: Comparison of different Coating Processes; Materials Science Engineering (MSE) 23.-25.09.2014, Darmstadt, Posterbeitrag.

Schmid, M.; Willert-Porada, M.: Composites based on zinc particles and functional oxides; 14th Ulm ElectroChemical Talks (UECT) 23.-26.06.2014, Ulm, Posterbeitrag.



# Literaturverzeichnis

- [1] GUTMANN, G.: Electric Vehicle - Batteries. In: GARCHE, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 219-235.
- [2] LI, Y.; DAI, H.: Recent advances in zinc-air batteries. In: *Chem. Soc. Rev.* Bd. 43. 2014, S. 5257-5275.
- [3] HUOT, J. Y.: Zinc. In: *Chemistry, Electrochemistry, and Electrochemical Applications*. 2009, S. 883-892.
- [4] LUDWIG, J.: Bifunctional oxygen air electrodes. In: *J. Power Sources* Bd. 155. 2006, S. 23-32.
- [5] LEE, J.-S.; TAI KIM, S.; CAO, R.; CHOI, N.-S.; LIU, M.; LEE, K. T.; CHO, J.: Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air. In: *Adv. Energy Mater.* Bd. 1. 2011, S. 34-50.
- [6] ARAI, H.; HAYASHI, M.: PRIMARY BATTERIES - AQUEOUS SYSTEMS | Zinc-Air. In: GARCHE, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 55-61.
- [7] REDDY, T.; LINDEN, D.: Kapitel 1, Basic concepts. In: REDDY, T. (Hrsg.); LINDEN, D. (Hrsg.): *Linden's Handbook of Batteries*. 4. Auflage. New York: Mcgraw-Hill Education Ltd, 2011. – ISBN 978-0-07-162419-0, S. 1.12-1.10.
- [8] PHILLIPS, J.; MOHANTA, S.: Kapitel 23, Nickel-Zink Batteries. In: REDDY, T. (Hrsg.); LINDEN, D. (Hrsg.): *Linden's Handbook of Batteries*. 4. Auflage. New York: Mcgraw-Hill Education Ltd, 2011. – ISBN 978-0-07-162419-0, S. 23.1-23.24.
- [9] ARAI, H.; HAYASHI, M.: SECONDARY BATTERIES - METAL-AIR SYSTEMS | Overview (Secondary and Primary). In: GARCHE, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 347-355.
- [10] ZHANG, X. G.: Secondary Batteries - Zinc Systems - Zinc Electrodes: Overview. In: GARCHE, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 454-468.
- [11] LI, Y.; GONG, M.; LIANG, Y.; FENG, J.; KIM, J.-E.; WANG, H.; HONG, G.; ZHANG, B.; DAI, H.: Advanced zinc-air batteries based on high-performance hybrid electrocatalysts. In: *Nature Communications* Bd. 4. 2013, S. 1-7.

- [12] HAAS, O.; VAN WESEMAEL, J.: Secondary Batteries - Metal-Air Systems - Zinc-Air: Electrical Recharge. In: GARCHE, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 384–392.
- [13] HARATS, Y.; GOLDSTEIN, J. R.: *Mechanische wiederaufladbare Batterie*. Electric Fuel (E.F.L.) Limited, EP 0671775 A1, 1995. – Zugriff am 05.07.2016.
- [14] AMENDOLA, S.; JOHNSON, L.; BINDER, M.; KUNZ, M.; BLACK, P. J.; OSTER, M.; SHARP-GOLDMAN, S.; CHCIUK, T.; JOHNSON, R.: *Electrically Rechargeable, Metal-Air Battery Systems and Methods*. Eos Energy Storage LLC, WO 2012012558 A2, 2012.
- [15] SAPKOTA, P.; KIM, H.: Zinc-air fuel cell, a potential candidate for alternative energy. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Bd. 15. 2009, S. 445–450.
- [16] SMEDLEY, S.; ZHANG, X. G.: SECONDARY BATTERIES - METAL-AIR SYSTEMS - Zinc-Air: Hydraulic Recharge. In: GARCHE, J. (Hrsg.): *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier, 2009. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 393–403.
- [17] PAULING, H. J.; REICHARDT, H.-U.: *Zinkelektrode und Verfahren zu deren Herstellung*. Zoxy Energy Systems AG, WO 2003054987 A2, 2003.
- [18] KHAMMAS, A.: Das Buch der Synergie - Teil C - ENERGIESPEICHERN - Weitere Batterie-Technologien III. [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). – Zugriff am 05.07.2016.
- [19] STEWART, S. G.; KOHN, S. I.; KELTY, K. R.; STRAUBEL, J. B.: *Electric Vehicle Extended Range Hybrid Battery Pack System*. Tesla Motors, Inc., US 20130187591 A1, 2013.
- [20] DELL, R.; RAND, D. A. J.: *Understanding Batteries*. 1. Auflage. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2001. – ISBN 978-0-85404-605-8.
- [21] PARK, J.-K.: *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. – ISBN 978-3-527-33151-2.
- [22] JOSSEN, A.; WEYDANZ, W.: *Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen*. 1. Untermeitingen: Inge Reichardt Verlag, 2006. – ISBN 3-939-359-11-4.
- [23] ZHANG, X. G.: *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York: Plenum Press, 1996. – ISBN 0-306-45334-7.
- [24] XU, M.; IVEY, D. G.; XIE, Z.; QU, W.: Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. In: *J. Power Sources* Bd. 283. 2015, S. 358–371.
- [25] BECK, F.; RÜETSCHI, P.: Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. In: *Electrochimica Acta* Bd. 45. 2000, S. 2467–2482.
- [26] HUGGINS, R. A.: *Energy Storage*. New York: Springer Science & Business Media, 2010. – ISBN 978-1-4419-1023-3.

- [27] GLAESER, W.: *Alkaline batteries containing a zinc powder with indium and bismuth*. Grillo-Werke AG, US 5240793 A, 1993.
- [28] IWAKURA, C.; NOHARA, S.; FURUKAWA, N.; INOUE, H.: The possible use of polymer gel electrolytes in nickel/metal hydride battery. In: *Solid State Ionics* Bd. 148. 2002, S. 487–492.
- [29] NIC, M.; JIRAT, J.; KOSATA, B.; JENKINS, A.; MCNAUGHT, A.: *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*. 2.1.0. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009 <http://goldbook.iupac.org>. – ISBN 978–0–9678550–9–7.
- [30] THOMAS, S.; BIRBILIS, N.; VENKATRAMAN, M.s.; COLE, I.S.: Corrosion of Zinc as a Function of pH. In: *Corrosion* Bd. 68. 2012, S. 015009–1.
- [31] THOMAS, S.; BIRBILIS, N.; VENKATRAMAN, M. S.; COLE, I. S.: Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. In: *Corros. Sci.* Bd. 69. 2013, S. 11–22.
- [32] DIRKSE, T. P.: Voltage decay at passivated zinc anodes. In: *J. Appl. Electrochem.* Bd. 1. 1971, S. 27–33.
- [33] DOBRYSZYCKI, J.; BIALLOZOR, S.: On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media. In: *Corros. Sci.* Bd. 43. 2001, S. 1309–1319.
- [34] POWERS, R. W.; BREITER, M. W.: The anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 116. 1969, S. 719–729.
- [35] MCBREEN, J.: Zinc Electrode in Alkaline Electrolyte. In: SALKIND, A. J. (Hrsg.); MCLARNON, F. R. (Hrsg.); BAGOTZKY, V. S. (Hrsg.): *Proceedings of the Symposium on Rechargeable Zinc Batteries: Commemorating the 100th Birthday of A. N. Frumkin*. The Electrochemical Society, 1996. – ISBN 978–1–56677–109–2, S. 12–21.
- [36] LIU, M.-B.; COOK, G. M.; YAO, N. P.: Passivation of Zinc Anodes in KOH Electrolytes. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 128. 1981, S. 1663–1668.
- [37] DIRKSE, T. P.; HAMPSON, N. A.: The anodic behaviour of zinc in aqueous KOH solution -I. Passivation experiments at very high current densities. In: *Electrochim. Acta* Bd. 16. 1971, S. 2049–2056.
- [38] WANG, K.; PEI, P.; MA, Z.; CHEN, H.; XU, H.; CHEN, D.; WANG, X.: Dendrite growth in the recharging process of zinc-air batteries. In: *Journal of Materials Chemistry A* Bd. 3. 2015, S. 22648–22655.
- [39] CHO, Y.-D.; FEY, G. T.-K.: Surface treatment of zinc anodes to improve discharge capacity and suppress hydrogen gas evolution. In: *J. Power Sources* Bd. 184. 2008, S. 610–616.
- [40] MCBREEN, J.: Zinc electrode shape change in secondary cells. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 119. 1972, S. 1620–1628.

- [41] CHOI, K. W.; BENNION, D. N.; NEWMAN, J.: Engineering Analysis of Shape Change in Zinc Secondary Electrodes. I. Theoretical. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 123. 1976, S. 1616–1627.
- [42] EINERHAND, R. E. F.; VISSCHER, W.; GOEIJ, J. J. M.; BARENDRECHT, E.: Zinc Electrode Shape Change II. Process and Mechanism. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 138. 1991, S. 7–17.
- [43] BÜRCEL, R.: *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Grundlagen, Werkstoffbeanspruchungen, Hochtemperaturlegierungen.* 2. Auflage. Vieweg Verlagsgesellschaft, 2001. – ISBN 3–528–13107–7.
- [44] ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H.: *Werkstoffe 2: Metalle, Keramiken und Gläser, Kunststoffe und Verbundwerkstoffe.* M. Heizelmann (dt. Hrsg.), 3. Auflage. München: Elsevier - Spektrum Akademischer Verlag, 2007. – ISBN 978–3–8274–1709–1.
- [45] HUOT, J.-Y.: Chemical Effects on Gassing of Partially-Discharged Zinc Powder in Alkaline Solutions. In: SALKIND, A. J. (Hrsg.); MCLARNON, F. R. (Hrsg.); BAGOTZKY, V. S. (Hrsg.): *Proceedings of the Symposium on Rechargeable Zinc Batteries: Commemorating the 100th Birthday of A. N. Frumkin.* The Electrochemical Society, 1996. – ISBN 978–1–56677–109–2, S. 22–32.
- [46] SCHMIDT, V. M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik - Grundlagen, Reaktionskinetik, Prozessoptimierung.* Weinheim: Wiley-VCH, 2009. – ISBN 3–527–29958–0.
- [47] ROETHELI, B. E.; COX, G. L.; LITTREAL, W. B.: The Effect of pH on the Corrosion Products in the Corrosion Rate of Zinc and Oxygenated Aqueous Solutions. In: *Metal and Alloys* Bd. 3. 1932, S. 73–76.
- [48] DIRKSE, T. P.; TIMMER, R.: The Corrosion of Zinc in KOH Solutions. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 116. 1969, S. 162–165.
- [49] YANO, M.; FUJITANI, S.; NISHIO, K.; AKAI, Y.; KURIMURA, M.: Storage characteristics of mercury-free alkaline manganese batteries. In: *J. Appl. Electrochem.* Bd. 28. 1998, S. 1221–1225.
- [50] THOMAS, S.; COLE, I. S.; SRIDHAR, M.; BIRBILIS, N.: Revisiting zinc passivation in alkaline solutions. In: *Electrochim. Acta* Bd. 97. 2013, S. 192–201.
- [51] MOKADDEM, M.; VOLOVITCH, P.; OGLE, K.: The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel. In: *Electrochim. Acta* Bd. 55. 2010, S. 7867–7875.
- [52] VU, T. N.; MOKADDEM, M.; VOLOVITCH, P.; OGLE, K.: The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. II. Al and Zn partial dissolution from 5% Al-Zn coatings. In: *Electrochim. Acta* Bd. 74. 2012, S. 130–138.
- [53] MCKUBRE, M. C. H.; MACDONALD, D. D.: The dissolution and passivation of zinc in concentrated aqueous hydroxide. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 128. 1981, S. 524–530.
- [54] FRUMKIN, A.: Hydrogen overvoltage. In: *Discuss. Faraday Soc.* Bd. 1. 1947, S. 57–67.

- [55] HICKLING, A.; SALT, F. W.: Studies in hydrogen overvoltage at high current densities. Part IV. the mechanism of hydrogen overvoltage. In: *Trans. Faraday Soc.* Bd. 38. 1942, S. 474–490.
- [56] NEWMAN, J.; THOMAS-ALYEA, K. E.: *Electrochemical Systems*. 3. Auflage. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2004. – ISBN 978-0-471-47756-3.
- [57] LEE, S.-M.; KIM, Y.-J.; EOM, S.-W.; CHOI, N.-S.; KIM, K.-W.; CHO, S.-B.: Improvement in self-discharge of Zn anode by applying surface modification for Zn-air batteries with high energy density. In: *J. Power Sources* Bd. 227. 2013, S. 177–184.
- [58] SHIVKUMAR, R.; KALAIANAN, G. P.; VASUDEVAN, T.: Studies with porous zinc electrodes with additives for secondary alkaline batteries. In: *J. Power Sources* Bd. 75. 1998, S. 90–100.
- [59] HUANG, H.; GU, S. J.; GAN, Y. P.; TAO, X. Y.; ZHANG, W. K.: ZnO/ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite as an anode material for Ni-Zn rechargeable Battery. In: *Advanced Materials Research* Bd. 396-398. 2011, S. 1725–1729.
- [60] DEYAB, M. A.: Application of nonionic surfactant as a corrosion inhibitor for zinc in alkaline battery solution. In: *J. Power Sources* Bd. 292. 2015, S. 66–71.
- [61] PARKER, J. F.; CHERVIN, C. N.; PALA, I. R.; MACHLER, M.; BURZ, M. F.; LONG, J. W.; ROLISON, D. R.: Rechargeable nickel-3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion. In: *Science* Bd. 356. 2017, S. 415–418.
- [62] PARKER, J. F.; CHERVIN, C. N.; NELSON, E. S.; ROLISON, D. R.; LONG, J. W.: Wiring zinc in three dimensions re-writes battery performance - dendrite-free cycling. In: *Energy & Environmental Science* Bd. 7. 2014, S. 1117–1124.
- [63] PARKER, Joseph F.; PALA, Irina R.; CHERVIN, Christopher N.; NELSON, Eric S.; LONG, Jeffrey W.; ROLISON, Debra R.: 3D Zinc Sponge Anodes: Towards Next-Generation Ni-Zn Batteries. In: *ECS Meeting Abstracts* Bd. MA2015-01. 2015, S. 375–375.
- [64] FU, J.; CANO, Z. P.; PARK, M. G.; YU, A.; FOWLER, M.: Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. In: *Adv. Mat.* Bd. 29. 2016, S. 1–34.
- [65] PEASE, L. F.; WEST, W. G.: *Fundamentals of Powder Metallurgy*. 1. Auflage. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 2002. – ISBN: 1-87895-486-5.
- [66] GERMAN, R. M.: *Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing*. 1. Auflage. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 2005. – ISBN 0-9762057-1-8.
- [67] ZOZ, H.; REICHARDT, R.; REN, H.: *Energy Balance during Mechanical Alloying, Measurement and Calculation Method supported by the MALTOZ-software*. [http://www.zoz-group.de/zoz.engl/zoz.main/pdf\\_content/publications/v18.pdf](http://www.zoz-group.de/zoz.engl/zoz.main/pdf_content/publications/v18.pdf). – Zugriff am 05.07.2016.
- [68] ZOZ, H.: Attritor Technology-Latest Developments. In: *Materials Science Forum* Bd. 179-181. 1995, S. 419–424.

- [69] NEIKOV, O. D.: Kapitel 5, Atomization and Granulation. In: NEIKOV, O. D. (Hrsg.); NABOYCHENK, S. S. (Hrsg.); MURASHOVA, I. V. (Hrsg.); GOPIENKO, V. G. (Hrsg.); FRISHBERG, I. V. (Hrsg.); LOTSKO, D. V. (Hrsg.): *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. 1. Oxford: Elsevier, 2009. – ISBN 978-1-85617-422-0, S. 102–142.
- [70] FRISHBERG, I. V.: Kapitel 19, Production of Zinc, Cadmium and their Alloy Powders. In: NEIKOV, O. D. (Hrsg.); NABOYCHENK, S. S. (Hrsg.); MURASHOVA, I. V. (Hrsg.); GOPIENKO, V. G. (Hrsg.); FRISHBERG, I. V. (Hrsg.); LOTSKO, D. V. (Hrsg.): *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. 1. Oxford: Elsevier, 2009. – ISBN 978-1-85617-422-0, S. 409–422.
- [71] PEREZ, M. G.; KENIK, E. A.; O'KEEFE, M. J.; MILLER, F. S.; JOHNSON, B.: Identification of phases in zinc alloy powders using electron backscatter diffraction. In: *Materials Science and Engineering: A* Bd. 424. 2006, S. 239–250.
- [72] CARAMIA, V.; BOZZINI, B.: Materials science aspects of zinc-air batteries: a review. In: *Materials for Renewable and Sustainable Energy* Bd. 3. 2014.
- [73] PEI, P.; WANG, K.; MA, Z.: Technologies for extending zinc-air batteries cyclelife: A review. In: *Applied Energy* Bd. 128. 2014, S. 315–324.
- [74] URRY, Lewis F.: *Zinc anode for an electrochemical cell*. Eveready Battery Company, Inc., US 6022639 A, 2000.
- [75] ZHANG, X. G.: Fibrous zinc anodes for high power batteries. In: *J. Power Sources* Bd. 163. 2006, S. 591–597.
- [76] NEIKOV, O. D.; LOTSKO, D. V.; GOPIENKO, V. G.: Kapitel 1, Powder Characterization and Testing. In: NEIKOV, O. D. (Hrsg.); NABOYCHENK, S. S. (Hrsg.); MURASHOVA, I. V. (Hrsg.); GOPIENKO, V. G. (Hrsg.); FRISHBERG, I. V. (Hrsg.); LOTSKO, D. V. (Hrsg.): *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. 1. Oxford: Elsevier, 2009. – ISBN 978-1-85617-422-0, S. 7–44.
- [77] FactSage (Hrsg.): Phasendiagramm Bi-Zn. <http://www.factsage.cn/fact/documentation/SGTE/Bi-Zn.jpg>. – Zugriff am 12.01.2016.
- [78] FactSage (Hrsg.): Phasendiagramm In-Zn. <https://sites.google.com/site/atdinsdale/inzn-custom-crop-0.03-0.02-0.78-0.94-size-840-646.png>. – Zugriff am 02.02.2016.
- [79] FactSage (Hrsg.): Phasendiagramm Pb-Zn. <http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FSlead/Pb-Zn.jpg>. – Zugriff am 12.01.2016.
- [80] YANO, M.; FUJITANI, S.; NISHIO, K.; AKAI, Y.; KURIMURA, M.: Effect of additives in zinc alloy powder on suppressing hydrogen evolution. In: *J. Power Sources* Bd. 74. 1998, S. 129–134.
- [81] FactSage (Hrsg.): Phasendiagramm Bi-Pb. <http://www.factsage.cn/fact/documentation/SGTE/Bi-Pb.jpg>. – Zugriff am 12.01.2016.

- [82] NEIKOV, O. D.: Kapitel 2, Mechanical crushing and grinding. In: NEIKOV, O. D. (Hrsg.); NABOYCHENK, S. S. (Hrsg.); MURASHOVA, I. V. (Hrsg.); GOPIENKO, V. G. (Hrsg.); FRISHBERG, I. V. (Hrsg.); LOTSKO, D. V. (Hrsg.): *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders*. 1. Oxford: Elsevier, 2009. – ISBN 978-1-85617-422-0, S. 45–62.
- [83] SURYANARAYANA, C.: Mechanical alloying and milling. In: *Progress in Materials Science* Bd. 46. 2001, S. 1–184.
- [84] REICHARDT, R.: *Ereignisdiskrete Simulation einer Hochenergie-Kugelmühle*, Fachbereich Maschinenbau, Universität Siegen, Diss., 2005.
- [85] MCBREEN, J.; GANNON, E.: Bismuth oxide as an additive in pasted zinc electrodes. In: *J. Power Sources* Bd. 15. 1985, S. 169–177.
- [86] ZHANG, C.; WANG, J. M.; ZHANG, L.; ZHANG, J. Q.; CAO, C. N.: Study of the performance of secondary alkaline pasted zinc electrodes. In: *J. of Appl. Electrochemistry* Bd. 31. 2001, S. 1049–1054.
- [87] HONGXIA, L.; FURONG, L.; ZHILIN, W.: Effect Of Bi Addition on the Electrochemical Behavior of Zinc Electrodes in Concentrated Alkaline Solutions. In: *Advanced Materials Research* Bd. 805-806. 2013, S. 1240–1249.
- [88] SHIVKUMAR, R.; PARUTHIMAL KALAIANAN, G.; VASUDEVAN, T.: Effect of additives on zinc electrodes in alkaline battery systems. In: *J. Power Sources* Bd. 55. 1995, S. 53–62.
- [89] CHENG, J.; WEN, Y.-H.; CAO, G.-P.; YANG, Y.-S.: Influence of zinc ions in electrolytes on the stability of nickel oxide electrodes for single flow zinc-nickel batteries. In: *J. Power Sources* Bd. 196. 2011, S. 1589–1592.
- [90] SHAIGAN, N.; QU, W.; TAKEDA, T.: Morphology Control of Electrodeposited Zinc from Alkaline Zincate Solutions for Rechargeable Zinc Air Batteries. In: *ECS Transactions* Bd. 28. 2010, S. 35–44.
- [91] PARKER, J. F.; NELSON, E. S.; WATTENDORF, M. D.; CHERVIN, C. N.; LONG, J. W.; ROLISON, D. R.: Retaining the 3D Framework of Zinc Sponge Anodes upon Deep Discharge in Zn-Air Cells. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 6. 2014, S. 19471–19476.
- [92] LEE, C. W.; SATHIYANARAYANAN, K.; EOM, S. W.; YUN, M. S.: Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery. In: *J. Power Sources* Bd. 160. 2006, S. 1436–1441.
- [93] SATO, Y.; TAKAHASHI, M.; ASAKURA, H.; YOSHIDA, T.; TADA, K.; KOBAYAKAWA, K.; CHIBA, N.; YOSHIDA, K.: Gas evolution behavior of Zn alloy powder in KOH solution. In: *J. Power Sources* Bd. 38. 1992, S. 317–325.
- [94] ZHANG, X. G.: Galvanic Corrosion of Zinc and Its Alloys. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 143. 1996, S. 1472–1484.
- [95] YANG, H.; CAO, Y.; AI, X.; XIAO, L.: Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives. In: *J. Power Sources* Bd. 128. 2004, S. 97–101.

- [96] YUN, J.-J.; KIM, N.-I.; HONG, C. K.; PARK, K. H.: Inhibition of Hydrogen Formation with Calcium Hydroxide on Zinc Electrode of Film-type Manganese Battery. In: *Transactions on Electrical and Electronic Materials* Bd. 16. 2015, S. 135–138.
- [97] PEPE, A.; APARICIO, M.; CERÉ, S.; DURÁN, A.: Synthesis of hybrid silica sol-gel coatings containing Zn particles on carbon steel and Al/Zn coated carbon steel. In: *Mater. Lett.* Bd. 59. 2005, S. 3937–3940.
- [98] HUOT, J.-Y.: The effects of silicate ion on the corrosion of zinc powder in alkaline solutions. In: *J. Appl. Electrochem.* Bd. 22. 1992, S. 443–447.
- [99] LAUDISE, R. A.; KOLB, E. D.; CAPORASO, A. J.: Hydrothermal Growth of Large Sound Crystals of Zinc Oxide. In: *J. Am. Ceram. Soc.* Bd. 47. 1964, S. 9–12.
- [100] AKOLKAR, R.: *Additives for Suppressing Zinc Dendrites in Rechargeable Zinc Metal Batteries*. Chicago: The Electrochemical Society, 2015. <https://ecs.confex.com/ecs/227/webprogram/Paper48856.html>. – Zugriff am 05.07.2016.
- [101] KIM, H.; JEONG, G.; KIM, Y.-U.; KIM, J.-H.; PARK, C.-M.; SOHN, H.-J.: Metallic anodes for next generation secondary batteries. In: *Chem. Soc. Rev.* Bd. 42. 2013, S. 9011–9034.
- [102] MCBREEN, J.; GANNON, E.: The Effect of Additives on Current Distribution in Pasted Zinc Electrodes. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 130. 1983, S. 1980–1982.
- [103] SHARMA, R. A.: Kinetics of Calcium Zincate Formation. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 135. 1988, S. 1875–1882.
- [104] YU, J.; YANG, H.; AI, X.; ZHU, X.: A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries. In: *J. Power Sources* Bd. 103. 2001, S. 93–97.
- [105] LEE, S.-H.; JEONG, Y.-J.; LIM, S.-H.; LEE, E.-A; YI, C.-W.; KIM, K.: The Stable Rechargeability of Secondary Zn-Air Batteries: Is It Possible to Recharge a Zn-Air Battery? In: *J. Korean Electrochem. Soc.* Bd. 13. 2010, S. 45–49.
- [106] SALOMON, M.: Kapitel 2, Electrochemical Principles and Reactions. In: REDDY, T. (Hrsg.); LINDEN, D. (Hrsg.): *Linden's Handbook of Batteries*. 4. Auflage. New York: Mcgraw-Hill Education Ltd, 2011. – ISBN 978-0-07-162419-0, S. 2.1–2.36.
- [107] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R.: *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: Wiley-Interscience, 2005. – ISBN 0-471-64749-7.
- [108] DORNBUSCH, D. A.; HILTON, R.; GORDON, M. J.; SUPPES, G. J.: Effects of Sonication on EIS Results for Zinc Alkaline Batteries. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 2. 2013, S. A89–A92.
- [109] WANG, J.: *Analytical Electrochemistry*. 2. Auflage. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000. – ISBN 0-471-28272-3.
- [110] KO, Y.; PARK, S.-M.: Zinc Oxidation in Dilute Alkaline Solutions Studied by Real-Time Electrochemical Impedance Spectroscopy. In: *The Journal of Physical Chemistry C* Bd. 116. 2012, S. 7260–7268.

- [111] SCHAEFFER, H. A.; LANGFELD, R.: *Werkstoff Glas - Alter Werkstoff mit großer Zukunft*. Springer Berlin Heidelberg, 2014. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-37231-5\\_4](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-37231-5_4). – ISBN 978-3-642-37230-8. – Zugriff am 05.07.2016.
- [112] PAUL, A.: *Chemistry of Glasses*. 2. London: Chapman&Hall, 1995. – ISBN 0-412-27820-0.
- [113] CONRADT, R.: Eigenschaften. In: GLOCKER, W. (Hrsg.); SCHAEFFER, H. A. (Hrsg.); LANGFELD, R. (Hrsg.); BENZ-ZAUNER, M. (Hrsg.): *Glastechnik - Werkstoff Glas* Bd. 1. München: Deutsches Museum, 2012. – ISBN 978-3-940396-35-8, S. 79–98.
- [114] KOPITZKI, K.; HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 5., durchgesehene Auflage. Wiesbaden: Teubner Verlag, 2004. – ISBN 978-3-322-91797-3.
- [115] VOGEL, W.: *Struktur und Kristallisation der Gläser*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1971. – ISBN VLN-Nr. 152-915/59/71.
- [116] HANSEN, S.; RITTER, S. M.; SCHREDER, B.; WÖLFEL, U.: *Blei- und arsenfreies hochbrechendes optisches Glas*. Schott AG, DE 102005052090 A1, 2007.
- [117] SCHOLZE, H.: *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. 2., neubearbeitete Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1977. – ISBN 978-3-662-07498-5.
- [118] OKA, Y.; WAHL, J. M.; TOMOZAWA, M.: Swelling and mechanical strength of glass. In: *J. Non-Cryst. Solids* Bd. 38-39. 1980. – ISBN 978-0-444-52745-5, S. 397–402.
- [119] MELZER, A.; MERKEL, P.; SPIESTERSBACH, J.; KUBE, R.; SCHULZ, N.: *Zinc powder or zinc alloy powder for alkaline batteries*. Grillo-Werke AG, US 7524582 B2, 2009.
- [120] FU, J.; YATSUDA, H.: New families of glasses based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Phys. Chem. Glasses* Bd. 36. 1995, S. 211–215.
- [121] SIVARAM, S.: *Chemical Vapor Deposition - Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials*. 1. Auflage. Van Nostrand Reinhold, 1995. – ISBN 978-0-8155-1442-8.
- [122] DOBKIN, D.; ZURAW, M. K.: *Principles of Chemical Vapor Deposition*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. – ISBN 978-1-4020-1248-8.
- [123] FUJINO, K.; NISHIMOTO, Y.; TOKUMASU, N.; MAEDA, K.: Silicon Dioxide Deposition by Atmospheric Pressure and Low-Temperature CVD Using TEOS and Ozone. In: *J. Electrochem. Soc.* Bd. 137. 1990, S. 2883–2887.
- [124] LARCHER, D.; PATRICE, R.: Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach. In: *J. Solid State Chem.* Bd. 154. 2000, S. 405–411.
- [125] BUCKLEY, A. M.; GREENBLATT, M.: The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. In: *J. Chem. Educ.* Bd. 71. 1994, S. 599.
- [126] HOVINGTON, P.; DROUIN, D.; GAUVIN, R.: CASINO : A New Monte Carlo Code in C Language for Electron Beam Interaction - Part I: Description of the Program. In: *Scanning* Bd. 19. 1997, S. 1–14.

- [127] DROUIN, D.; COUTURE, A. R.; JOLY, D.; TASTET, X.; AIMEZ, V.; GAUVIN, R.: CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users. In: *Scanning* Bd. 29. 2007, S. 92–101.
- [128] EL-CELL GmbH (Hrsg.): Anleitung Elektrochemisches Dilatometer ECD-2-DL (ElCell). [http://www.el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/{ECD}-2\\_manual.pdf](http://www.el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/{ECD}-2_manual.pdf). – Zugriff am 16.01.2016.
- [129] SPIESS, L.: *Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009. – ISBN 978–3–8351–0166–1.
- [130] SPEAKMAN, S. A.: *Profile Fitting*. MIT Center for Materials Science and Engineering, USA. <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/420Profile20Fitting20for20Quantitative20Analysis.pdf>. – Zugriff am 09.08.2016.
- [131] SPEAKMAN, S. A.: *Estimating Crystallite Size Using XRD*. MIT Center for Materials Science and Engineering, USA. <http://prism.mit.edu/xray/tutorials.htm>. – Zugriff am 15.11.2015.
- [132] SMALL, J. A.; WATTERS, R. L.: *National Institute of Standards & Technology - Certificate of Analysis - Standard Reference Material 1976b*. 2015. <https://www-s.nist.gov/m-srmors/certificates/1976b.pdf>. – Zugriff am 25.09.2015.
- [133] SPEAKMAN, S. A.: *HighScore Plus for Crystallite Size Analysis*. MIT Center for Materials Science and Engineering, USA. <http://prism.mit.edu/xray/tutorials.htm>. – Zugriff am 15.11.2015.
- [134] PETZOW, Günter: *Metallographic Etching*. 2. Auflage. Materials Park, Ohio: ASM International, 2001. – ISBN 0–87170–633–4.
- [135] SCHMID, M.: *Präparation und elektrochemische Charakterisierung von schwefelbasierten Kathodenmaterialien*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2011.
- [136] WOLF, H.; WILLERT-PORADA, M.: Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell. In: *J. Power Sources* Bd. 153. 2006, S. 41–46.
- [137] WINTER, M.; BRODD, R. J.: What are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? In: *Chem. Rev.* Bd. 104. 2004, S. 4245–4269.
- [138] YU, Lin; DUAN, J.; ZHAO, W.; HUANG, Y.; HOU, B.: Characteristics of hydrogen evolution and oxidation catalyzed by *Desulfovibrio caledoniensis* biofilm on pyrolytic graphite electrode. In: *Electrochim. Acta* Bd. 56. 2011, S. 9041–9047.
- [139] KUMAR, R. V.; SARAKONSRI, T.: Introduction to Electrochemical Cells. In: AIFANTIS, K. E. (Hrsg.); HACKNEY, S. A. (Hrsg.); KUMAR, R. V. (Hrsg.): *High energy density lithium batteries: materials, engineering, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – ISBN 978–3–527–32407–1, S. 1–26.

- [140] GUHA, J. P.; KUNEJ, A; SUVOROV, D.: Phase equilibrium relations in the binary system Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. In: *J. Mater. Sci.* Bd. 39. 2004, S. 911–918.
- [141] ROTH, R. S.; HWANG, N. M.; RAWN, C. J.; BURTON, B. P.; RITTER, J. J.: Phase Equilibria in the Systems CaO-CuO and CaO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *J. Am. Ceram. Soc.* Bd. 74. 1991, S. 2148–2151.
- [142] SCHADECK, U.: *Untersuchung von zinkbeschichteten Gläsern als Anodenmaterial für Zink-Luft-Batterien in unterschiedlichen Elektrolyten*. Masterarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2014.
- [143] HASHIMOTO, T.; SHIMODA, Y.; NASU, H.; ISHIHARA, A.: ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses as Molding Glasses with High Refractive Indices and Low Coloration Codes. In: *J. Am. Ceram. Soc.* Bd. 94. 2011, S. 2061–2066.
- [144] DONG, G.; XIAO, X.; PENG, M.; MA, Z.; YE, S.; CHEN, D.; QIN, H.; DENG, G.; LIANG, Q.; QIU, J.: Synthesis and optical properties of chromium-doped spinel hollow nanofibers by single-nozzle electrospinning. In: *RSC Adv.* Bd. 2. 2012, S. 2773–2782.
- [145] MICHLIK, T.: *Modifizierung und Charakterisierung von Zinkbatterieelektroden mit lithiumoxidhaltigen Gläsern*. Masterarbeit, Universität Bayreuth, Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, 2016.
- [146] WANG, Z. L.: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. In: *J. Phys.: Condens. Matter* Bd. 16. 2004, S. R829.
- [147] DIMOV, N.: Development of Metal Alloy Anodes. In: YOSHIO, M. (Hrsg.); BRODD, R. J. (Hrsg.); AKIYA, K. (Hrsg.): *Lithium-Ion Batteries - Science and Technologies*. New York: Springer Science & Business Media, 2009. – ISBN 978-0-387-34444-7, S. 241–265.