Laurens Reining (Autor)
**Kinetik und Stofftransport der anodischen Zinkauflösung in der alkalischen Zink-Luft Batterie**

https://cuvillier.de/de/shop/publications/8315

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

# 1. Einleitung

Die in Deutschland angestrebte Energiewende soll auf Dauer die erneuerbaren Energien fördern, damit diese den Hauptanteil der verfügbaren Energie liefern. Ziel ist es, Nuklear- sowie Kohlestrom dabei weitestgehend zu ersetzen. Bis zum Jahr 2050 soll die Stromerzeugung der erneuerbaren Energieträger von aktuell 28 % auf 80 % wachsen [1]. Die damit einhergehende Veränderung der Energieversorgung fordert unter anderem die Nutzung und Etablierung von umweltfreundlichen und leistungsfähigen dezentralen Energiespeichern [2]. Für diese Anwendung ist die Speicherung in Form von chemischer Energie in Batterien, welche je nach Bedarf sehr schnell Strom speichern und an das Netz zurückgeben können, eine sinnvolle Maßnahme. Ein kostengünstiger Betrieb sowie ein hoher Wirkungsgrad sind die Voraussetzung, um einen (chemischen) Energiespeicher wirtschaftlich betreiben zu können. Ein mögliches Konzept zur dezentralen Energiespeicherung ist die Zink-Luft Batterie (ZLB).

Zink-Luft Batterien werden aktuell als primäre Batterien eingesetzt, in denen niedrige Stromdichten bei langer Entladezeit benötigt werden. Sekundäre Zink-Luft Batterien mit technisch relevanter Zyklenzahl und Leistungsdichte sind bisher nicht bekannt. Geschuldet ist dies vor allem den bisher nicht gelösten Schwierigkeiten, wie dem Dendritenwachstum während des Aufladeprozesses und der Passivierung während der Entladung. Als Dendritenwachstum wird das Wachsen feiner Nadeln (Dendriten) horizontal zur Elektrode bezeichnet, welches aufgrund von ungünstigen Konzentrationsgradienten der Zinkate erfolgt [3]. Dies kann zu einem Kurzschluss innerhalb der Batterie und damit zu einem Defekt führen. Unter Passivierung wird die Ablagerung des Zinkoxids oder der Zinkat-Ionen als Produkt der elektrochemischen Reaktion der Entladung auf der Oberfläche der Elektrode bezeichnet [4]. Werden die Zinkate nicht ausreichend schnell abtransportiert, fallen diese aufgrund der Überschreitung der Löslichkeitsgrenze aus und bilden eine isolierende Deckschicht auf der Elektrodenoberfläche, welche sich nicht wieder auflösen lässt.

Trotz der genannten Nachteile ist die Entwicklung der sekundären Zink-Luft Batterie ein erfolgversprechendes und lohnendes Forschungsziel [5, 6]. Die eingesetzten Materialien sind gut verfügbar und umweltschonend [7], können zu nahezu 100 % recycelt werden [8] und zeichnen sich durch ihr geringes Gefahrenpotential aus [9, 10].

Zudem ist die mögliche Energiedichte der ZLB ist mit ca. 350 Wh/kg besonders hoch im Vergleich zu bestehenden Systemen wie Lithium-Ionen oder Redox-Flow Batterien [11]. Hinzu kommt, dass durch die Sauerstoffverzehrelektrode als Gegenelektrode kein zusätzliches Medium aktiv gespeichert werden muss, da der Sauerstoff als Reaktionspartner direkt der Umgebungsluft entnommen werden kann.

Ein mögliches Konzept für die Zink-Luft Batterie stellt die durchströmte Zelle dar, in welcher der Elektrolyt über eine ebene Zinkplatte oder durch eine 3-D Struktur gefördert wird. Hierbei ist das Zink auf einem Trägermaterial aufgebracht, welches elektrochemisch stabil ist. Die Durchströmung hat maßgeblich zwei Effekte: Zum einen soll durch die Bildung einer Grenzschicht der Stofftransport verbessert werden, um somit gebildete Ionen, welche zur Passivierung führen, abzutransportieren oder ausgefälltes Zinkhydroxid durch Abrasion direkt abzutragen. Zum anderen können benötige Zinkate während der Ladung zur Oberfläche diffundieren um so die Dendritenbildung vermeiden. Die Vorteile einer durchströmten Zelle müssen jedoch immer unter dem Aspekt betrachtet werden, dass der Elektrolyt gefördert werden muss, was einen Teil der gespeicherten Energie benötigt.

Ein Aspekt, der bisher nur unzureichend untersucht wurde, ist die Kinetik der Zinkauflösung, welche für die Auslegung von Batterien von grundlegender Bedeutung ist. Im Allgemeinen lässt sich die Reaktion der alkalischen Zinkauflösung über folgende Reaktion beschreiben:

$$\mathrm{Zn} + 4\,\mathrm{OH^-} \leftrightarrows \mathrm{Zn(OH)_4^{2-}} + 2\,\mathrm{e^-} \qquad \mathrm{I}$$

Anhand der Analyse von Tafelsteigungen wurde von Bockris *et al.* [12] vorgeschlagen, diesen Mechanismus durch zwei hintereinander ablaufende Einzelreaktionen weiter zu entwickeln, in denen jeweils ein Elektronenübertragungsschritt stattfindet. Dies wurde von Cachet *et al.* durch impedanzspektroskopische Untersuchungen grundlegend bestätigt [13], jedoch ist der genaue Ablauf der Reaktion sowie der Einfluss der einzelnen Teilschritte auf die Reaktions- und die Durchtrittüberspannung weiter unbekannt.

Um diesen Mechanismus weiter untersuchen zu können, muss eine geeignete Messzelle entwickelt werden, an welcher die Kinetik der aktiven Zinkauflösung genauer spezifiziert und gemessen werden kann. Dabei ist es notwendig, auch den Einfluss der Konzentration der Reaktionspartner sowie die Temperaturabhängigkeit

der Reaktion zu bestimmen, um so einen vollständigen Datensatz der Kinetik zu erhalten. Mit diesem können anschließend weitere Untersuchungen erfolgen, welche den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Kenndaten der Batterie aufzeigen, um die Basis für eine Auslegung der Zink-Luft Batterie zu schaffen.

Weiterhin ist ein mathematisches Modell der Zinkseite unterstützend zu den Experimenten zu entwickeln. Das Modell sollte genutzt werden können, um gemessene Überspannungs-Stromdichtekurven auf Basis der ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse an der planaren Elektrode zu simulieren. Mit Hilfe des Modells kann so aufgezeigt werden, wo die Limitierung der Elektrode liegen, um Hinweise für einen optimalen Betriebspunkt für die Anwendung in stationären Batterien zu geben und infolgedessen eine Auslegung einer stationären Zink-Luft Batterie zu ermöglichen.

Für die Beschreibung der Kinetik wird die Verwendung der Butler-Volmer-Gleichung vorgeschlagen. Diese Gleichung ist jedoch nur für einzelnen Elektronenübertragungsschritt gültig [14 S. 129–131]. Da es sich aber, wie von den vorhergehenden Autoren bestätigt wurde, um zwei nicht identische Übertragungsschritte handelt, muss die Kinetik durch zwei gekoppelte Butler-Volmer-Gleichungen beschrieben werden, welche jeweils durch einen Elektronenübertragungsschritt charakterisiert sind. Das Modell ist mit den in Experimenten gewonnenen Daten zur Kinetik und Betriebsparametern zu validieren.

# 2. Zink-Luft Batterie

Im Folgenden Kapitel wird die Zink-Luft Batterie beschrieben sowie ein Überblick über den aktuellen Stand der Technik gegeben. Neben den Reaktionsmechanismen an den Elektroden werden auch mögliche technische Umsetzungen von sekundären Zink-Luft Batterien vorgestellt und erläutert.

Derzeit existieren keine bewährten industriell angewendeten Energiespeicher im MW-Bereich [15]. Zink-Luft Batterien könnten hier potenziell eingesetzt werden, jedoch verhindert derzeit der technische Stand die großtechnische Umsetzung. Eine Realisierung von Zink-Luft Batterie als MW-Speicher ist daher in den nächsten Jahren nicht wahrscheinlich. Die primäre ZLB wird heute meist für einen Bereich mit geringem Leistungsbedarf, wie beispielsweise in Hörgeraten und Weidezäunen, gewählt [16]. Von großem Vorteil ist hier der sehr günstige Preis der eingesetzten Materialien. Zudem besitzt die Zink-Luft Batterie im Vergleich zu anderen Systemen den Vorteil einer hohen Energiedichte, welche mit 350 Wh/kg z. B. deutlich über denen von Lithium-Ionen-Batterien liegt [17], wie dies auch in Tabelle 1 für verschiedene Systeme dargestellt ist. Um die Zink-Luft Batterie als Energiespeicher der Zukunft attraktiv zu gestalten, müssen Batterien mit größerem Energieeintrag sowie einer akzeptablen Wiederaufladbarkeit über die Lebensdauer entwickelt werden.

*Tabelle 1: Leistungsdatenvergleich verschiedener großtechnischer Energiespeicher.*

| Batterietyp | Wh/kg | Quelle |
|---|---|---|
| Zink-Luft Batterie | 350 | [11] |
| Lithium-Ionen Batterie | 100-200 | [17] |
| Redox-Flow Batterie | 30 | [18] |
| Blei-Säure-Akkumulator | 30-50 | [19 S. 507] |

## 2.1. Elektrodenreaktion und Halbzellenpotential

Die Gesamtreaktion der alkalischen Zink-Luft Batterie lässt sich über folgende Gleichung beschreiben:

$$Zn + {}^{1}/_{2}\, O_2 \rightleftarrows ZnO \qquad E^0 = 1{,}616\ V. \qquad \text{II}$$

Wird der Batterie Strom entnommen, reagiert das Zink mit Sauerstoff zu Zinkoxid.

Diese Reaktion lässt sich in die beiden räumlich getrennten Halbzellenreaktionen aufteilen. Für die Zinkelektrode lässt sich die generelle Gleichung zur Beschreibung der Reaktion formulieren

$$Zn + 4\ OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \qquad E^0 = -1{,}216\ V. \qquad \text{III}$$

An der Zinkseite reagiert das Zink mit den Hydroxidionen des alkalischen Elektrolyten zu einem Komplex, in welchem vier Hydroxidionen gebunden sind. Da die Struktur sowie die genaue Anzahl der Liganden unklar sind, werden diese Formen allgemein als Zinkate bezeichnet. Das Zinkat kann in einer Folgereaktion ohne elektrochemische Komponente in einer Gleichgewichtsreaktion weiter zu Zinkoxid reagieren:

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightleftarrows ZnO + 2\ H_2O \qquad \text{IV}$$

Für die Sauerstoffseite ergibt sich als Halbzellenreaktion

$${}^{1}/_{2}\, O_2 + H_2O + \rightleftarrows 2\ OH^- \qquad E^0 = +0{,}401\ V. \qquad \text{V}$$

Hier werden die aufgrund der Massenbilanz benötigten Hydroxidionen nachgebildet. Dabei werden Wasser und Sauerstoff verbraucht. Das Wasser wird, wie in Reaktion IV beschrieben, in einer Folgereaktion wieder freigesetzt.

MacDonald *et al.* [20] führten Versuche zur Bestimmung der Zinkate in Abhängigkeit vom pH-Wert durch und konnten so entschlüsseln, bei welchem pH-Wert eine Spezies vermehrt auftritt. Abbildung 1 zeigt die auftretenden Spezies im jeweiligen pH-Bereich. Für den hier betrachteten Fall der hoch konzentrierten KOH (20 - 40 Gew.%, pH 14+) ist die Spezies $Zn(OH)_4^{2-}$ prädominant.

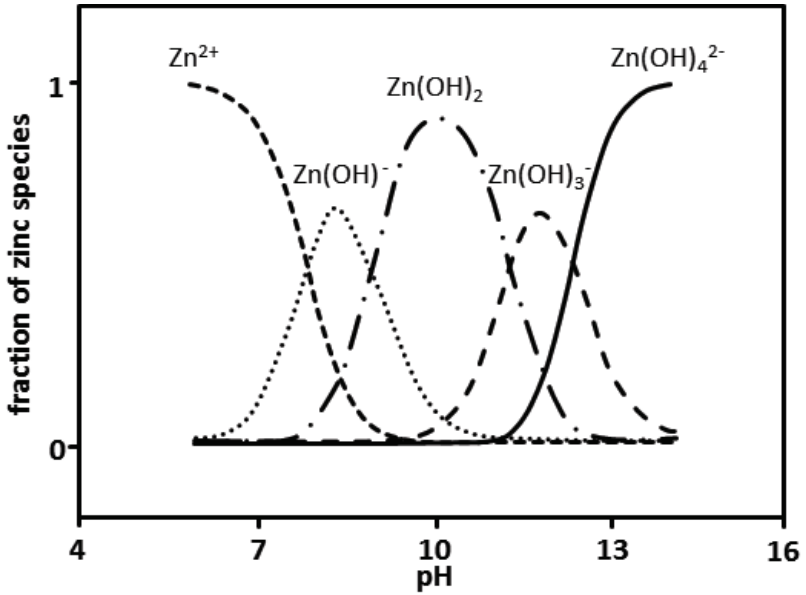


*Abbildung 1: Verteilung der Zinkspezies im pH-Bereich zwischen 0 und 14 nach MacDonald et al. [20].*

### 2.1.1. *Passivierung*

Unter Passivierung wird grundsätzlich die Inaktivierung der Oberfläche durch das Bilden einer nichtleitenden oder nur schlecht leitenden Schicht verstanden [19 S.236]. Dies führt dazu, dass Nebenreaktionen wie die Sauerstoffentwicklung verstärkt auftreten oder eine weitere Entladung nicht mehr möglich ist. Dieses Phänomen tritt bei Zink-Luft Batterien auf und muss daher bei der Auslegung einer Batterie berücksichtigt werden.

Das Phänomen wurde in den vergangenen Dekaden untersucht, jedoch konnte hier kein Konsens über den genauen Ablauf und den Mechanismus gefunden werden [21–28]. Bockelmann *et al.* [4] fassten die bisher gemachten Ergebnisse aus Experimenten sowie den Modellansätzen zusammen. In nachfolgenden Arbeiten konnten Bockelmann *et al.* zeigen, wie es zu einer Passivierung der Zinkelektrode bei der anodischen Entladung kommen kann [29, 30]. Dafür kombinierten die Autoren optische Methoden mit Impedanzmessungen.

Zum einen konnten zwei verschiedene Typen der Zinkpassivierung ausgemacht werden (Typ I, Typ II). Schematisch sind diese in Abbildung 2 dargestellt. Der Typ I Film besteht dabei aus einer polymerisierten Schicht aus Zinkaten, welche sich nach einer bestimmten übertragenen Ladungsmenge bildet. Dieser noch poröse Film ermöglicht unter Einschränkungen den weiteren Betrieb der Elektrode. Im Anschluss an die Bildung des Typ I Films bildet sich der Typ II Film als Schicht unter dem ersten durch die zunehmende Verarmung an Ionen. Dieser Schichttyp II ist nicht durchlässig für Ionen, sodass es letztendlich zu einem Zusammenbruch der Zellspannung kommt.

Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die Zinkpassivierung bestimmten Kriterien unterliegt. So wurde bestätigt, dass der Typ I Film durch eine kritische Zinkatkonzentration an der Oberfläche hervorgerufen wird. Zudem tritt die Filmbildung unabhängig von der Stromstärke erst bei einem Ladungsaustausch von 45 °C auf, was im Schluss dazu führt, dass die Ionen nicht in den Kern der Strömung abtransportiert werden, sondern an der Oberfläche der Elektrode polymerisieren.

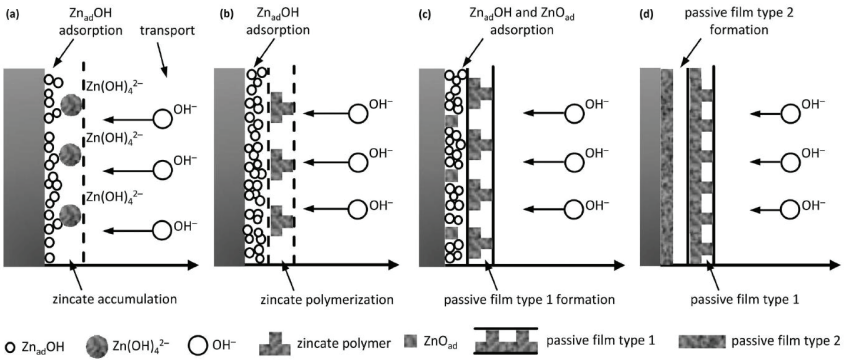


*Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zinkpassivierung a) aktive Zinkauflösung; b) Beginn der Polymerisation von Zinkaten und Beginn der Bildung der Typ I Schicht; c) Bildung der Typ I Passivschicht, welche die Diffusion der Zinkate in der Nähe der Oberfläche erschwert; d) Bildung der Typ II Passivschicht, welche die Diffusion der Ionen verhindert; nach [30].*

## 2.2. **Technische Umsetzung und Aufbau**

Bisher gibt es drei Überlegungen, eine sekundäre ZLB zu entwickeln [11]:

- Zwei-Elektrodenanordnung
- Drei-Elektrodenanordnung
- Zink-Slurry Batterie

Eine erfolgreiche großtechnische Umsetzung ist bisher mit keinem System gelungen, jedoch erscheinen diese Konzepte als erfolgversprechend. Bockelmann *et al.* [31] war es beispielsweise möglich, eine Zink-Luft Batterie zu entwickeln, welche sich durch eine hohe Zyklenzahl von über 600 Zyklen auszeichnet.

Als Elektrolyt werden in der alkalischen Zink-Luft Batterie Kaliumhydroxid (KOH) oder Natriumhydroxid (NaOH) eingesetzt, wobei der meisteingesetzte Elektrolyt aufgrund der besseren Leitfähigkeit bei vergleichbarer Viskosität KOH ist [32].

Für die Zwei-Elektrodenanordnung wird eine bifunktionelle Elektrode auf der Sauerstoffseite benötigt. Diese muss für beide Reaktionen, also für Entladung und Aufladung der Batterie, einen möglichst hohen Umsatz bei geringer Überspannung erzielen und ist aktuell ein Ziel der Forschung [33, 34].

Abbildung 3 zeigt die in der Batterie übliche Drei-Elektrodenanordnung mit Zinkelektrode und den jeweils für eine Reaktion zuständigen Gegenelektroden, welche durch den Elektrolytraum voneinander getrennt sind. Dabei ist die Gegenelektrode für die Zinkauflösung die Sauerstoffverzehrkathode *SVK*, für die Zinkabscheidung wird die Sauerstoff entwickelnde Elektrode *SEE* eingesetzt.

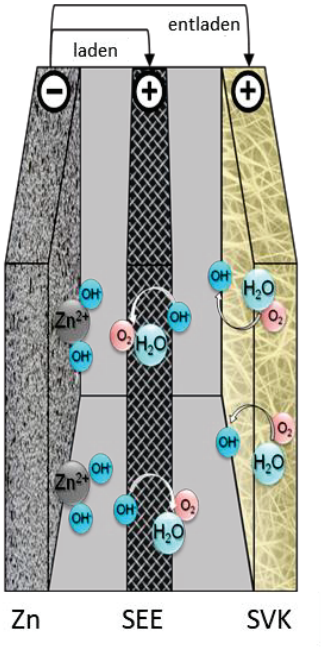


*Abbildung 3: Drei-Elektroden Anordnung der Zink-Luft Batterie mit der Zinkelektrode und den beiden Gegenelektroden für die Sauerstoffreduktion (SVK) und Sauerstoffentwicklung (SEE).*

Bei der Drei-Elektrodenanordnung werden anstatt einer bifunktionellen Elektrode auf der Sauerstoffseite zwei Elektroden benutzt. Eine Elektrode ist die Sauerstoffverzehrkathode (*SVK*), welche Sauerstoff aus der Umgebung entnimmt und diesen nach Reaktion V wandelt. Auf der einen Seite dringt der Elektrolyt bis zu einer gewissen Tiefe in die poröse Struktur der Elektrode ein und benetzt die Oberfläche. Von der anderen Seite kann der Sauerstoff an die aktive Oberfläche gelangen. Hier muss er durch Diffusion durch die dünne Elektrolytschicht an die aktiven Zentren gelangen um dort zu Hydroxidionen zu reagieren. Pinnow *et al.* [35, 36] stellten für die Vorgänge innerhalb der Elektrode ein komplexes stationäres Modell auf, um die Überspannungen eines solchen Systems modellieren zu können. Das Modell wurde für den bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendeten Elektrolyten NaOH entwickelt und beschreibt eine solche poröse Elektrode mit einer Reaktionsschicht, Diffusionsschicht sowie den Grenzschichten für Gas- und Elektrolytraum.