



DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink:
Untersuchung des elektrochemischen
Reaktionsablaufes durch Experiment und Simulation

Verfasser

Roland Scharf

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag. rer. nat.)

Wien, Juni 2011

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 419

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Diplomstudium Chemie

Betreuer:

Ao. Univ.-Prof. tit. Univ.-Prof. Dr. Peter Herzig

Menschen, bei denen ich mich herzlich bedanken möchte:

Bei meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten und mich immer unterstützten, bedanke ich mich aus ganzem Herzen.

Ich bedanke mich sehr bei A.o. Univ.-Prof. Dr. Peter Herzig vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien für die Betreuung der Diplomarbeit und seine Hinweise zur Erstellung der Endfassung.

Ich bedanke mich sehr bei Dr. Bernhard Mollay, „Area Manager“ der Abteilung „Modelling and Simulation“ des Forschungszentrum CEST in Wiener Neustadt, in dessen Arbeitsgruppe ich mitgewirkt habe. Durch Ihn wurde diese Arbeit erst ermöglicht und ich konnte in dieser Zeit vieles an wissenschaftlicher Erfahrung sammeln. Während der gemeinsamen Besprechungen in Wien wurde die Thematik des Projekts abgesteckt; Dankeschön für diese Diskussionen. Ebenso bedanke ich mich sehr bei Dr. Volodymyr Nedashkivskyi für die freundliche Unterstützung in den Labors des Forschungszentrums in Wiener Neustadt.

Weiterer Dank gilt dem „Center of Electrochemical Surface Technology“ (CEST), das mich als Diplomand aufnahm, für die Bereitstellung der Geräte und Materialien sowie für die finanzielle Unterstützung.

Ich Danke dir Johanna, für die schöne gemeinsame Zeit.

KURZFASSUNG

Ziel dieser Arbeit war es, möglichst viele Aspekte der elektrochemischen Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink aufzuklären, insbesondere den Reaktionsmechanismus. Dazu dienten rotierende Zylinderelektroden-Experimente und eine Versuchsmatrix (Variation von pH-Wert, Konzentration, Leitsalz, Rotationsgeschwindigkeit,...) wurde aufgestellt. Es wurde ein weiterer Konzentrationsbereich von ZnSO_4 untersucht und Modellsysteme mit einer Konzentration von 0.61 M definiert. Diese experimentellen Ergebnisse dienten der Einführung einer Strategie zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus über die Modellierung. Durch die systematische Vorgehensweise in der gewählten Strategie erhielt man einen vollständiger Satz an elektrochemischen Parametern. Die Modellierung basiert auf einem „Multi Ion Continuum Approach“, der auch den Einfluss homogener Reaktionen berücksichtigt: „Multi Ion Transport and Reaction Model“ (MITReM).

In der Interpretation der Hochgeschwindigkeitsabscheidung mit Hilfe von Experimenten und Simulationen lag der Schwerpunkt auf der auftretenden Alkalisierung in Elektrodennähe und der Gasblasenrührung bei stark negativen Potentialen durch die Wasserstoffproduktion. Die erhaltenen experimentellen Ergebnissen konnten mittels Modellierung mit verifiziert werden und es wurde eine Übereinstimmung der erstellten Theorie (pH-abhängiger Reaktionsmechanismus) mit den gemessenen Strom-Spannungskurven, Effizienzmessungen oder spektroskopischen Messungen gefunden.

Abstract

The aim of this work is the investigation of high-speed zinc deposition from aqueous solutions. For this purpose, a well considered experimental matrix was established in order to explore the characteristic features of the electrochemical system. As can be assumed, these characteristics of the system depend on the potential, the electrolyte composition (ZnSO_4 concentration, supporting electrolyte concentration, pH value), the electrolyte convection due to the rotation speed of the cylinder electrode, the temperature, etc. The strategy was to start the investigation with simple systems and to proceed to more complex model systems of interest. This approach includes the investigation of all possible electrochemical reaction mechanisms. These experiments were performed using a Rotating Cylinder Electrode (RCE).

In order to obtain the maximum amount of information, particularly on the occurring reaction mechanisms, simulations have been performed using a suitable mathematical model. This model is based on a multi-ion continuum approach. The employed simulation tool MITReM (Multi-Ion Transport and Reaction Model) even considers homogeneous reactions in addition to the electrode reactions. Through the applied simulation approach not only assumptions are possible, but a proof of the exact behaviour of the system can be made. The results obtained from modelling are in good agreement with experimental findings, therefore a good description by the chosen electrochemical parameters has been achieved.

Besides the electrochemical parameters and the investigation of the mechanism, the main emphasis in the interpretation of high-speed zinc deposition by means of experiments and simulation lies in the observed alkalisation close to the surface of the zinc electrode, the gas-bubble stirring at negative potentials caused by hydrogen production, and the change of the surface structure during deposition.

INHALTSVERZEICHNIS

Abkürzungsverzeichnis	11
1. Einleitung	13
2. Elektrochemische Grundlagen.....	20
2.1. <i>Elektrochemie im Gleichgewicht:</i>	20
2.2. <i>Elektrodenkinetik und Stofftransport.....</i>	22
2.2.1 Entstehung einer Polarisationskurve	22
2.2.2 Verschiedene Arten der Überspannung.....	24
2.3. <i>Weitere wichtige elektrochemische Grundlagen</i>	31
2.3.1 Faraday-Gesetz.....	31
2.3.2 Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix	32
2.3.3 Ionenwanderung und Leitfähigkeit	33
2.3.4 Reaktionsmechanismus der Wasserstoffelektrode	34
3. Für die Modellierung relevante Aspekte.....	36
3.1. <i>Wichtige Grundlagen zur Entwicklung einer numerischen Näherung des elektrochemischen Reaktionsmodells</i>	36
3.1.1 Der Stofftransport.....	36
3.1.2 Die Stromdichte	37
3.1.3 Berücksichtigung der Massenerhaltung	38
3.1.4 Elektroneutralitätsbedingung	38
3.1.5 Kontinuitätsbedingung	38
3.1.6 Strömungsfeld	39
3.1.7 Zusammenfassung zur Transportgleichung.....	39
3.2. <i>Strategie zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und Bestimmung der elektrochemischen Parameter durch Modellierung von RCE-Experimenten.....</i>	41

4.	Versuchsdurchführung	43
4.1.	<i>Verwendete Arbeitsgeräte</i>	43
4.2.	<i>Probenvorbereitung</i>	46
5.	Experimente und Resultate	48
5.1.	<i>Strom-Spannungskurven verschiedener H₂-Elektroden</i>	48
5.1.1	Variation der Leitsalzkonzentration	
	bei Lösungen mit einem pH-Wert von 1.5	48
5.1.2	Variation der Leitsalzkonzentration	
	bei Lösungen mit einem pH-Wert von 2.5	52
5.1.3	Variation der Leitsalzkonzentration bei neutralen Bedingungen	
	mit einer geringen ZnSO ₄ -Zugabe von 0.015 M zu den Lösungen.....	55
5.1.4	Detektion der Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche	
	bei stark negativen Potentialen.....	58
5.2.	<i>Strom-Spannungskurven verschiedener Zn-Elektroden</i>	62
5.2.1	Variation der ZnSO ₄ -Konzentration.....	
	bei Lösungen mit einem pH-Wert von 2.5	62
5.2.2	Variation der ZnSO ₄ -Konzentration bei neutralen Bedingungen.....	66
5.2.3	Einfluss der Gasblasenrührung auf die Stromdichte	68
5.3.	<i>Strom-Spannungskurven und Effizienzmessungen verschiedener Modell-Systeme</i>	70
5.3.1	Modellsystem 1	73
5.3.2	Modellsystem 2	78
5.3.3	Modellsystem 3	82
6.	Interpretation der Zink–Elektrolyse durch Simulation	85
6.1.	<i>Angenommener Reaktionsmechanismus zur Beschreibung des elektrochemischen Systems</i>	85
6.1.1	Grafische Darstellung und Diskussion	
	der zu erwartenden Strom-Spannungs-Kurven	86
6.2.	<i>Gewählte elektrochemische Parameter für die Simulation</i>	91
6.2.1	In der Literatur gefundene Werte	91
6.2.2	Verwendeter Parametersatz.....	93

Inhaltsverzeichnis

6.3.	<i>Vergleich Experiment und Simulation – Diskussion</i>	95
6.3.1	Variation der Leitsalzkonzentration bei neutralen Bedingungen	
	mit einer geringen ZnSO_4 -Zugabe von 0.015 M zu den Lösungen.....	95
6.3.2	Variation des Leitsalzelektrolyten	
	bei einem pH-Wert der Lösungen von 2.5	97
6.3.3	Variation der ZnSO_4 -Konzentration.....	99
6.3.4	Simulation der Modellsysteme.....	101
7.	Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick.....	103
8.	Anhang	105

AUFBAU DER DIPLOMARBEIT

Theoretische Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen wurden in zwei Kapitel eingeteilt. Zum einen wurden die für das Verständnis der Arbeit dienlichen elektrochemischen Aspekte aus Lehrbüchern kurz wiedergegeben. Zumal für die Analyse der elektrochemischen Systeme stationäre Polarisationskurven benötigt werden und diese durch „linear-sweep“ Experimente erhalten wurden, liegt das Augenmerk vor allem auf die Vorgänge in der Elektrodenkinetik. Zum anderen wurden im darauffolgenden zweiten Kapitel über Grundlagen die Basisgleichungen der Simulation erläutert. Diese sind in der sogenannten Transportgleichung zusammengefasst.

Experimente, Simulation und Interpretation

In Kapitel 5 wurden die Experimente in Form der durchgeführten Versuchsmatrix aufgelistet und alle Systemeigenschaften wie Viskositäten oder Säurekonzentrationen angegeben. Das darauffolgende Kapitel befasst sich mit der Simulation der gemessenen Polarisationskurven. Es beinhaltet eine Beschreibung der verwendeten Vorgehensweise in den Simulationen, den Parametersatz mit Literaturrecherche zum Vergleich und vorausgesetzte Annahmen. Resultate und Interpretationen wurden in beiden Kapiteln fließend am Ende jedes Unterkapitels eingefügt. Im vorletzten Kapitel wurden diese Resultate nochmals zusammengefasst und ein kurzer Ausblick wurde gegeben. Das abschließende Kapitel der Diplomarbeit ist ein Anhang, in dem für die Interpretation unterstützende spektroskopische Aufnahmen gezeigt sind.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

c_i^b	Konzentration in der Bulk-Phase ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
c_i^s	Oberflächenkonzentration ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
c_i^0	ungestörte Konzentration im Glgw. ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)
a_i	Aktivität der Spezies i
C	Kapazität (C)
D_i	Diffusionskoeffizient ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
E	Potential (V)
\vec{E}	elektrisches Feld (Vm^{-1})
F	Faraday-Konstante ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
\vec{F}	elektrische Kraft (N)
I	Stromstärke (A)
j	Stromdichte ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
j_{lim}	Grenzstromdichte ($\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$)
k_f	Geschwindigkeitskonstante der „Hinreaktion“
k_b	Geschwindigkeitskonstante der „Rückreaktion“
K	Dissoziationskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)
M	Molmasse ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)
n	Stoffmenge (mol)
N_A	Avogadro-Konstante ($6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
\vec{N}	Teilchenflussdichte ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)
R	Gaskonstante ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
RCE	Rotating Cylinder Electrode – Rotierende Zylinderelektrode
RDE	Rotating Disc Electrode – Rotierende Scheibenelektrode
r_{solvat}	Radius des solvatisierten Teilchens (m)
SMSE	gesättigte Quecksilber-Elektrode
t	Zeit (s)
T	Temperatur (K)
u	Ionenbeweglichkeit ($\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
V_{pot}	Geschwindigkeit des Potentialvorschubs ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Abkürzungsverzeichnis

\mathbf{v}	Strömungsfeld der Elektrolytlösung ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
v	Wanderungsgeschwindigkeit eines Teilchens ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
z	Wertigkeit des Ions
ΔG_{akt}	Aktivierungsenthalpie (J)
α	Durchtrittsfaktor (-)
η	Überspannung (V)
$\eta\text{-dyn}$	dynamische Viskosität ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
μ_i	chemisches Pot. der Komponente i in Lösung
$\nu\text{-kin}$	kinematische Viskosität ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
θ	Bedeckungsgrad ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)
σ	Leitfähigkeit ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$)
ω	Rotationsgeschwindigkeit der Zylinderelektrode (s^{-1})
λ^\pm	Ionenleitfähigkeit eines Kations bzw. Anions ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^2$)
ρ	Dichte ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

1. EINLEITUNG

Zink erscheint mit einem Vorkommen von 0.013% in der Erdkruste auf Rang 23 der am häufigsten Elemente und ist deutlich seltener anzutreffen als etwa Aluminium (8.13%) oder Eisen (5.0%). Jedoch in Bezug auf Produktion und Verbrauch rangiert es weltweit auf Rang 4. Schon in der Römerzeit wurde Messing verwendet und diese Zink-Kupferlegierung ist auch heute noch eine wichtige Legierungsart. Metallisches Zink wurde in Europa erstmals im Jahre 1746 durch den deutschen Chemiker Marggraf über Destillation von Zinkoxiden vermischt mit Kohle erhalten.¹ Es ist ein bläulich weißes und sprödes Metall mit hexagonal-dichtester Kugelpackung welches an Luft eine farblose Schutzschicht aus Zinkoxid bildet. Zwischen 100 und 150 °C wird es weich und kann gewalzt werden, der Schmelzpunkt liegt bei 419.4°C. Gemeinsam mit Cadmium und Quecksilber bildet Zink die Zinkgruppe, die „letzte“ Gruppe der Übergangselemente.² Die wichtigsten Zinkerze für die Verhüttung sind Zinksulfid (Sphalerit und Wurtzit), ZnCO_3 (Zinkspat) und $\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kieselzinkerz). Auf die Masse bezogen erfolgt die Weltproduktion von Zink aus etwa gleichen Teilen durch Reduktion von ZnO mit Kohlenstoff oder durch Elektrolyse von Zinklösungen. In der elektrochemischen Erzeugung wird das Elektrolytzink im Abstand von ca. 24 h von Aluminiumelektroden abgezogen und in 99.99 prozentiger Reinheit erhalten. Das gewonnene Zink wird weltweit zu über 50% in Verzinkungsanlagen verbraucht, sowie für Druckgusserzeugnisse oder als Legierungsbestandteil. Über 20% aller Gebrauchsteile aus Stahl werden verzinkt und somit stellt die Verzinkung eine Schlüsseltechnologie zur Vermeidung von Korrosionsschäden dar. Eine wichtige Art der Verzinkung stellt das Feuerverzinken dar, in dem die gebeizten Eisenteile in eine Schmelze von Zink getaucht werden. Durch neue Verfahren sind mit dieser Technologie Zinkschichten bis zu 25 µm oder dicker möglich. Einige weitere Vorteile bietet das galvanische Verzinken, z.B.: eine beliebig variable Schichtdicke (von Monolayerdicke aufwärts), eine feinkristalline und dichte Struktur, Materialeinsparungen und aufgrund der niedrigen Temperatur keine Bildung von Eisen-Zink-Legierungen in der Grenzphase¹. Zugleich wird die elektrochemische Abscheidung für die Herstellung von Zinklegierungen eingesetzt, um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Zink-Nickel-Schichten liefern den höchsten bekannten Korrosionsschutz und auch das Chromatieren (Verfahren für Zn-Cr-Schichten) spielt eine wichtige wirtschaftliche Rolle.

Galvanisches Verzinken:

Die ersten Patente zur galvanischen Verzinkung stammen aus dem 19. Jahrhundert und basierten auf sauren Elektrolytlösungen. Obwohl Zink ein unedles Metall ist und die Protonen in der Spannungsreihe eine leichtere Entladbarkeit aufweisen, ist die Zinkabscheidung im Säuren durch die hohe Überspannung des Wasserstoffs an Zink möglich. Jedoch ist die Effizienz der Zinkabscheidung stark von der Reinheit des eingesetzten Zinks abhängig. Erst zu Beginn des 20. Jahrhunderts brachten Patente über den Einsatz von alkalischen, cyanidhaltigen Elektrolyten als Komplexbildner und deren praktische Umsetzung einen markanten Aufschwung in der galvanischen Verzinkung. Seit den Achzigern werden das toxische Cyanid, aber auch andere Komplexbildner, wegen störender Effekte verbannt.³ Verwendet werden unterschiedlichste Bad-zusammensetzungen mit sauren, basischen oder neutralen Lösungen. Als wirtschaftliche Anforderung spielt heutzutage die Geschwindigkeit der Zinkabscheidung eine wichtige Rolle. In der Hochgeschwindigkeitsabscheidung (HGA) werden Abscheideraten von 60 $\mu\text{m}/\text{Minute}$ erreicht; dies geschieht industriell z.B. in Durchlaufanlagen für Bandplattenverzinkungen. Für die HGA sind Stromstärken von mindestens 1000 A/m^2 nötig und reichen in der Bandplattenverzinkung bis zu 35000 A/m^2 . Hingegen werden in der konventionellen Galvanik, welche für komplexe Bauteile eingesetzt wird, Abscheideraten von 1 $\mu\text{m}/\text{Minute}$ erreicht.⁴

Hochgeschwindigkeits-Zinkabscheidung:

Um die Abscheidegeschwindigkeit ohne große Einbußen in der Qualität zu erhöhen, müssen die Auswirkung der Elektrokristallisation auf der Elektrodenoberfläche berücksichtigt werden.

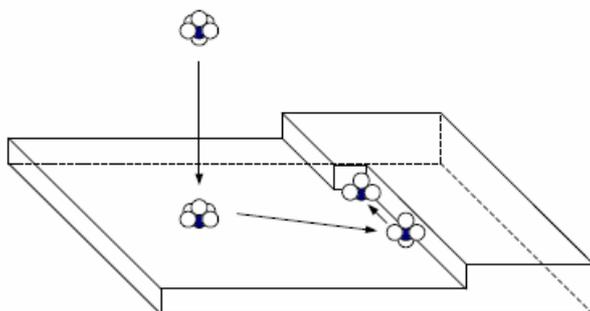


Abbildung 1-1 [Entnommen aus Janisch⁴]: Schematisch dargestellt ist die Reduktion eines Kations. Nach Adsorption und Oberflächendiffusion folgt der Einbau ins Kristallgitter.

Erfolgt der Einbau des neuen Gitteratoms nicht wie in Abbildung 1-1 entlang einer Wachstumslinie (Wachstumsstellen begünstigen diesen Prozess), kann aus einer zuerst zweidimensionalen Keimbildung eine neue Netzebene entstehen. Ein anhaltender Einbau von Fehlstrukturen hat Auswirkungen auf die dreidimensionale Kristallisation und führt zu einer Makromorphologie in Streifen, poröser, gekörnter oder dendritischer Form^{5,6}. Nach Winand⁷ erhält man perfektes Kristallwachstum (Bevorzugung einkristallinen Wachstums), wenn sich das System im Gleichgewichtszustand befindet und ihm eine größtmögliche Reversibilität der dynamischen Prozesse erlaubt wird. Bei externem Stromfluss führt ein Mangel an adsorbierten Atomen zu einer „zu schnellen“ Reduktion am falschen Ort, aber auch eine Übersättigung kann durch Zusammenlagerung von ad-Atomen zu zweidimensionaler Keimbildung führen. Die Auswirkungen auf die Elektrokristallisation unter externem Stromfluss und der dadurch entstehende Abweichung vom Gleichgewichtszustand kann nicht als abgetrenntes Phänomen behandelt werden. Zusätzlich zur Elektrokristallisationsüberspannung beeinflussen weitere Überspannungsarten die Abscheidung, siehe Kapitel 2.2.2. Will man verschiedene Systeme vergleichen, wurde von Winand⁷ die Angabe des Verhältnisses j/j_{lim} verwendet. Aber nicht nur eine hohe Grenzstromdichte, auch die systemspezifische Intensität der Hemmung der Vorgänge muss berücksichtigt werden.

Es ist für die HGA von ausschlaggebender Bedeutung den Stofftransport (erfolgt durch Konvektion, Diffusion und Migration) zur Kathodenoberfläche zu erhöhen, damit qualitativen Einbußen minimiert werden. Durch Optimierung der folgenden Faktoren sind Verbesserungen möglich.

- *Richtige Elektrolytzusammensetzung, Leitfähigkeit und Metallionenkonzentration:* stark saure Lösungen sind für die hohen Stromdichten nötig und ermöglichen dank der großen Leitfähigkeit die größten Abscheidegeschwindigkeiten¹. Eine hohe Zinksulfatkonzentration ist mit bis zu 622 g/l (9.5 M) in schwefelsauren Lösungen gegeben³. Jedoch führt die hohe Säurekonzentration zu einem Absinken der Effizienz (Stromausbeute) und zu einer dunklen Verfärbung des abgeschiedenen Produktes. Brauchbare Schichten durch eine Leitsalzzugabe realisierbar, deren Funktion nicht nur in der Verbesserung der Leitfähigkeit, sondern auch auf einer Pufferwirkung basiert. Verwendet werden Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat oder Borsäure. Diese fangen eine steigende Konzentration von Hydroxidionen ab und verhindern die Bildung von Zinkhydroxid. Auch organische Zusätze wie Acetate und Amide werden zugesetzt. In schwachsauren oder neutralen Bädern wird häufig ZnCl mit einem Ammoniumchloridzusatz eingesetzt.

Der Zusammenhang von Stromausbeute und Schwefelsäurekonzentration kann über das Wark-Gesetz berechnet werden: $\frac{QE}{(1-QE)} = K^w \frac{[ZnSO_4]}{[H_2SO_4]}$, mit QE als

Coulomb-ffizienz und K^w als Wark-Konstante. Biegler⁸ berechnete diese Konstante für RDE-Experimente ohne Leitsalz-Zugabe mit 73. Sind $ZnSO_4$ und Schwefelsäure im gleichen Verhältnis gelöst, wird dadurch eine Effizienz von 98% errechnet und gleichzeitig ein hoher Leitwert gegeben.

- *Ausreichende Konvektion:* Eine starke Strömung vor der Arbeitselektrode steigert den Stoffaustausch. Die hydrodynamischen Bedingungen haben nach Hamann⁹ unter turbulentem Strömungsverlauf Auswirkungen auf die Diffusionsschichtdicke $\delta_N \approx 1/\sqrt{v}$ und den Grenzstrom $j_{lim} \approx \sqrt{v}$ (siehe Kapitel 2.2.2), mit v als mittlerer Strömungsgeschwindigkeit. Der Übergang von laminarer Strömung in turbulente Strömung bringt eine zusätzliche Erhöhung des Stofftransportes. Die Turbulenzen sind kein makroskopisches Phänomen, sondern Geschwindigkeitsschwankungen mikroskopischer Flüssigkeitselemente vertikal zur Hauptströmungsrichtung. Der Beginn dieser Fluktuationsbewegungen kann mit Hilfe der kritischen Größe Re_{krit} beschrieben werden und beträgt für eine rotierende Scheibe $1 - 3 \cdot 10^5$ (Hamann⁹). Re , die Reynoldszahl, lässt sich über die kinematische Viskosität ν , der Drehgeschwindigkeit ω und dem Radius r berechnen: $Re = \frac{\omega r^2}{\nu}$. Im Labor werden die Strömungsverhältnisse im Gegensatz zu Durchlaufanlagen oder Jetplating (Anströmen) durch rotierende Elektroden eingestellt.
- Wahl der richtigen Temperatur
- Einsatz von Tensiden zur Vermeidung großer Gasblasenbildung
- Zellaufbau: durch einen möglichst kleinen Kathoden-Anodenabstand wird der Zellwiderstand vermindert.

Rotierende Elektroden:

Rotierende Elektroden werden schon seit Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts verwendet, um elektrochemische Vorgänge in Kombination mit Elektrolytströmungen zu untersuchen¹⁰. Es gibt eine große Anzahl verschiedener Elektrodenausführungen mit unterschiedlichsten Geometrien. Die bestuntersuchte Elektrode ist die rotierende Scheibenelektrode (RDE), siehe Abbildung 1-2. Levich beschrieb 1962 detailliert die

strömungsabhängigen Stofftransportvorgänge dieser Elektrodenart und hat erstmals eine Formel zur Berechnung der Grenzstromdichte abgeleitet, die Levich-Gleichung:

$$j_{\text{lim,RDE}} = 0.62nFD^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}\omega^{\frac{1}{2}}c^b$$

Formel 1-1

mit ν als kinematische Viskosität. Sehr beliebt sind auch kombinierte Zweielektroden-Anordnungen wie die Ring-Scheiben-Elektroden (RRDE). In dieser Ausführung wird die Ringelektrode von einer scheibenförmigen Elektrode umgeben und somit die Erfassung von chemischen Reaktionen, die der Durchtrittsreaktion an der Scheibenelektrode nachgelagert sind, ermöglicht. Auch zur Identifikation von Zwischenprodukten kann die Scheibenelektrode eingesetzt werden.

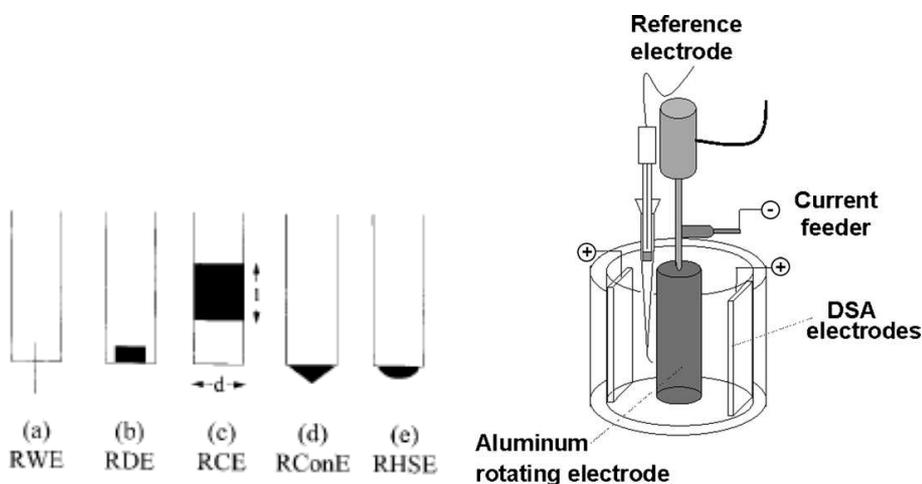


Abbildung 1-2 [Entnommen aus Recendiz¹⁸ und Gabe¹⁰]: Links sind kommerzielle rotierende Elektroden zu sehen (Draht-, Scheiben-, Zylinder-, konische und sphärische Elektrode). Rechts ein Zellaufbau mit Zylinderelektrode in Dreielektrodenanordnung.

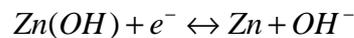
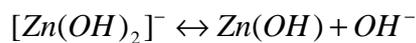
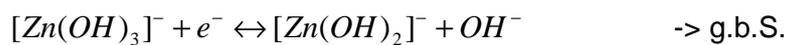
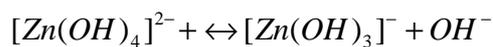
Rotierende Zylinderelektrode: Für diese Arbeit wurde eine rotierende Zylinderelektrode (RCE) aus dem Angebot der rotierenden Elektroden ausgewählt. In der Literatur sind Informationen zum Verständnis der Geometrie, des Stofftransport oder auch Untersuchungen über elektrochemische Abscheidungen, Metallgewinnung und Korrosionsvorgänge zu finden^{11,12}. Die Vorteile der RCE liegen in der vorteilhaften Fluidodynamik und hohen Stofftransports, da die kritischen Reynoldszahl nur 200 beträgt. Ein weiterer Vorteil dieser Elektrode für diese Arbeit ist die Möglichkeit, die Referenzelektrode sehr nahe an der Arbeitselektrode platzieren zu können (Minimierung des Ohmschen Spannungsabfalls in der Messung). Überdies ist durch Verwendung der RCE im Gegensatz zur RDE keine „Oberflächenblockade“ durch Gasblasen zu erwarten. In den durchzuführenden Experimenten wird Wasserstoff freigesetzt und durch die

vertikale Anordnung schnellstmöglich von der Oberfläche in die Lösung abgegeben. Zur Berechnung der Grenzstromdichte wird die folgende Gleichung aus der Literatur¹³

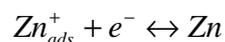
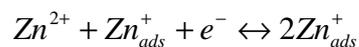
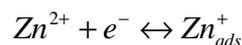
verwendet: $j_{\text{lim,RCE}} = \frac{nF}{15.564} \omega^{0.7} \nu^{-0.344} D^{0.644} r^{0.4} c^b$. Ebenso wurde eine große Anzahl an

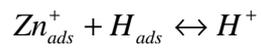
Informationsstellen über RCE-Untersuchungen für ein wissenschaftliches Verständnis der Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink mit rotierenden Elektroden aus schwefelsauren Lösungen gefunden. Von den Autoren eingesetzte Konzentrationen betragen für $c(\text{ZnSO}_4) = 0.5 \text{ M} - 1.5 \text{ M}$ und $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ M} - 3 \text{ M}$ mit unterschiedlichen Leitelektrolyten bei maximalen Temperaturen von $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Die publizierten Effizienzen betragen um oder über 90% ^{14,15,16,17,18} und auch der Einfluss der Gasblasen in Lösung ist Gegenstand von Untersuchungen^{19, 20}. Die Menge an veröffentlichten Daten zu unterschiedlichsten Themen der HGA ist ein Resultat der vielen elektrochemischen Variablen und unterschiedlichen Interessen. Um Prognosen aufstellen zu können, wurden mathematische Modelle entwickelt. Diese stellen eine elegante Methode dar, Systemzustände ohne Experimente prognostizieren zu können^{21,22,23,24} und gezielt nach individuellen Problemlösungen zu suchen. Trotz dieser neueren Arbeiten findet man eine größere Varianz in den publizierten Parametern und unterschiedliche Lösungsansätze. Die Modelle gelten meist nur für Potentialabschnitte der Polarisationskurve und präzise Prognosen gelingen nur für Modelle für unendlich verdünnte Systeme.

Die Reaktionsgleichungen für die Zinkabscheidung aus dem basischen Zinkatanion wird in folgenden Schritten angegeben²⁵:



Der zweite Teilschritt wird als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (g.b.S.) festgemacht. Für saure Bedingungen listet Winand²⁵ nachstehende Teilschritte auf:





Wünschenswert ist ein einheitliches Modell zur Modellierung der Prozesse vor der Elektrode mit größtmöglichem Geltungsbereich. Es müssen alle Parameter und wissenschaftlichen Erkenntnisse einbezogen werden. Das wissenschaftliche Werkzeug hierfür bietet PIRoDE, ein mathematisches Modell der Firma Elsyca²⁶.

2. ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN

Die Grundlagen werden so kurz wie möglich wiedergegeben. Es wurde nur auf die Formeln, die für die Diskussion wesentlich sind, Rücksicht genommen. In den Lehrbüchern Hamann⁹, Bard²⁷, Kortüm²⁸, Wang²⁹ oder, als kleinere Zusammenfassung, Holze³⁰, aus denen die Formeln entnommen sind, sind ausführlichere Darstellungen enthalten.

2.1. Elektrochemie im Gleichgewicht:

Das chemische Potential einer realen Mischphase (Elektrolytlösung) beträgt:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n(n \neq i)} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i. \text{ Stehen zwei Mischphasen in direktem Kontakt, gilt}$$

aus der Thermodynamik: $\mu_i(I) = \mu_i(II)$. Ist jedoch Phase I ein Metall und Phase II eine Lösung derselben Metallionen ($\text{Me} \leftrightarrow \text{Me}^{z+} + z\text{e}^-$), muss für ein Verständnis der Phänomene an der Phasengrenze das herrschende elektrische Potential berücksichtigt werden. Das elektrochemische Potential $\mu_i^* = \mu_i + z_i F E$ der Ionen in Lösung und im Metall ist meist nicht identisch und durch die Herstellung eines Kontaktes liegt zunächst ein Ungleichgewicht vor. Der startende Ausgleichsprozess (Metallabscheidung oder Metallauflösung) führt zur Ausbildung einer Potentialdifferenz, die elektrolytische Doppelschicht, und muss daher im chemischen Potential in Form der elektrischen Arbeit: $F_{\text{Kraft}} = z \cdot F \cdot E$ berücksichtigt werden. Im Gleichgewichtszustand herrscht stets ein dynamisches Gleichgewicht.

Berechnung des Gleichgewichts-Galvanispannung, Nernstsche Gleichung:

Zur Berechnung des Elektrodenpotentials setzt man die beiden elektrochemischen Potentiale der oben genannten Phasen gleich, die Aktivität des Metalls gleich Eins und gibt die erhaltene Spannungsdifferenz in Relation zu einer festgelegten, konstanten Bezugselektrode an. Das Gleichgewichtspotential einer Metallionenelektrode ist somit durch die Nernstsche Gleichung wie folgt gegeben

$$E_0 = E_{00} + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad \text{Formel 2-1}$$

und für Redoxelektroden ($\text{S}_{\text{ox}} + z\text{e}^- \leftrightarrow \text{S}_{\text{red}}$, wobei Substanz S der Lösung enthalten ist)

dementsprechend: $E_0 = E_{00} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$, wobei E_0 das Gleichgewichtspotential und E_{00}

das Standardpotential der Metallelektrode ist. Handelt es sich bei der Bezugs-elektrode um die Normal-Wasserstoffelektrode NHE, ergeben die tabellierten Werte unter Standardbedingungen die elektrochemische Spannungsreihe.

Die elektrochemische Doppelschicht:

Durch die entstandene Potentialdifferenz zwischen Lösung und Elektrode bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. Diese wurde von Helmholtz (starre Doppelschicht) und in einer genaueren Version von Gouy-Chapman (Erweiterung um eine diffuse Doppelschicht auf die starre Doppelschicht folgend) beschrieben. Abbildung 2-1 zeigt eine anschauliche Darstellung des Potentialverlaufs mit fortlaufendem Abstand zur Elektrodenoberfläche bei Gleichgewichtspotential. Die Doppelschichtkapazität kann in einfachster Näherung mit einem Kondensator verglichen werden: $C=Q/E$. Je größer die Leitsalzkonzentration und dadurch die vorhandenen Ladungsteilchen in Lösung, desto eher kann man das System vor der Elektrode als starre Doppelschicht betrachten.

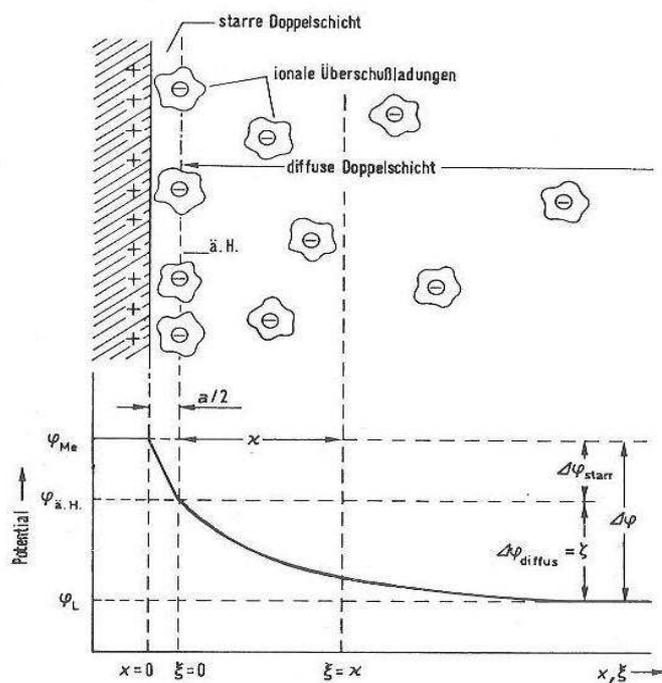


Abbildung 2-1 [entnommen aus Hamann⁹, Seite 122]: Gezeigt ist der Potentialverlauf mit zunehmendem Abstand von der Elektrode. Innerhalb der äußeren Helmholtz-Fläche (ä. H.),

zwischen Elektrode und solvatisierten Gegenionen, gilt: $\frac{dE}{dx} = 0$. ($a/2$ entspricht dem

Radius der solvatisierten Ionen, x entspricht in der Abbildung der Dicke der diffusen Doppelschicht und ζ dem Zetapotential, also dem Spannungsunterschied zwischen der Galvanispannung $\Delta\phi$ und der Spannung an der starren Doppelschicht $\Delta\phi_{\text{starr}}$).

2.2. Elektrodenkinetik und Stofftransport

2.2.1 Entstehung einer Polarisationskurve

Die Vorgänge bei externem Stromfluss und daher gestörtem Gleichgewicht in einer elektrochemischen Zelle lassen auf einen Anstieg oder eine Reduktion des Standardpotentials schließen, siehe Abbildung 2-2. An den Phasengrenzen liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor und da die Geschwindigkeit der heterogenen elektrochemischen Reaktion von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst wird, herrscht in diesem Bereich ein nicht-ohmscher Widerstand, welcher von der Größe des Stromes abhängt. Die Größe der Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom thermodynamischen oder Gleichgewichtspotential E_0 wird als Überspannung η bezeichnet.

$$\eta = E_0 - E(I)$$

Formel 2-2

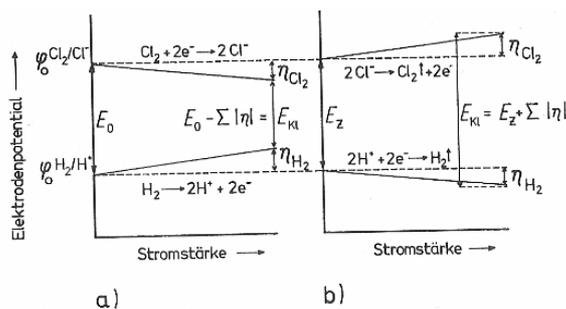


Abbildung 2-2 [entnommen aus Hamann⁹, Seite 157]: Verlauf der Klemmspannung und der Überspannungen an den Elektroden für eine Chlorknallgaszelle a) und eine Salzsäureelektrolyse b). Die Abbildung ist schematisch, der dargestellte lineare Anstieg der Überspannung mit der Stromstärke ist nicht korrekt.

Die Strom-Spannungskurven einer Zelle setzen sich aus den Strom-Potential-Charakteristiken der Einzelelektroden und dem linearen Spannungsabfall in der Elektrolytlösung zusammen. Da die Polarisationskurve durch eine Reihe an Parametern bestimmt wird, ist ein linearer Stromanstieg nicht die Folge einer auferlegten Spannungsänderung. Die Charakteristik der Polarisationskurve hängt von den Geschehnissen vor der Elektrode ab und wird vor allem durch deren Hemmungen dieser beeinflusst.

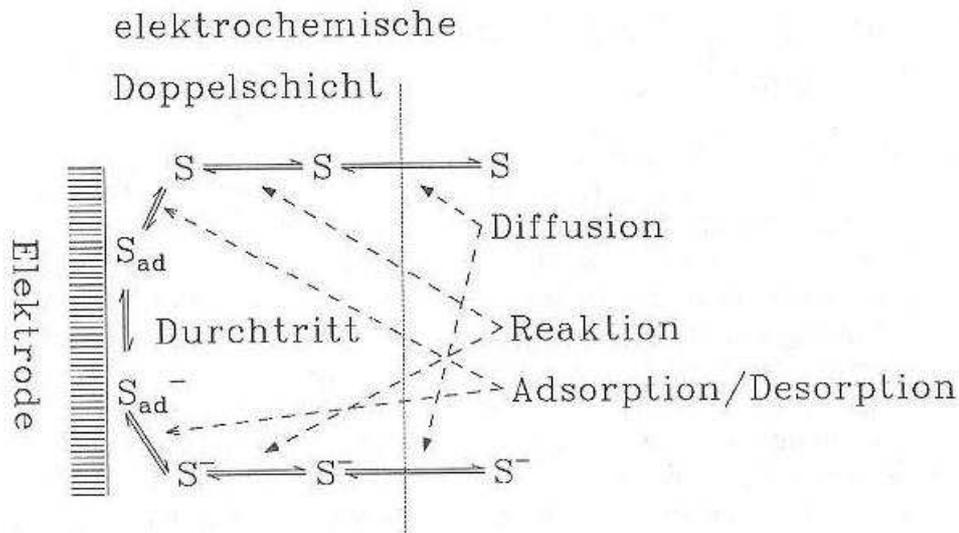


Abbildung 2-3 [entnommen aus Holze³⁰, Seite 154]: Bis zur Vollendung einer elektrochemischen Reaktion sind eine Reihe an Teilschritten nötig. Die Summe aller Teilschritte bestimmt die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion.

Mögliche Hemmungen der Metallabscheidung (z.B.: Zn²⁺) durch einen kathodischen Strom:

- Andiffusion des Metallions
- Adsorption auf der Elektrode und Abstreifen der Solvathülle
- Ladungsdurchtritt eines Elektrons
- Oberflächenwanderung und Kristallisation

Für die Wasserstoffentwicklung aus einer schwachen Säure (z.B.: Hydrogensulfat – HSO₄⁻) können die Teilschritte wie folgt aussehen:

- Andiffusion des Hydrogensulfat
- Eventuelle Dissoziation des Hydrogensulfat
- Adsorption des Protons

- Ladungsübertritt eines Elektrons zum Proton
- Rekombination von zwei Wasserstoffatomen zu einem Wasserstoffmolekül oder Reaktion mit einem adsorbierten Proton unter gleichzeitiger Elektronenaufnahme
- Desorption des Wasserstoffmoleküls
- Abdiffusion des gelösten Wasserstoffs

2.2.2 Verschiedene Arten der Überspannung

- *Die Durchtrittsüberspannung*

Ist der Ladungsdurchtritt der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Reaktion, spricht man von einer durchtrittsgehemmten Reaktion. Dies ist bei kleinen Polarisierungen der Fall und die Überspannung wird mit η_D abgekürzt.

Man kann die Verknüpfung des Elektrodenpotentials und der resultierenden Stromstärke mit Hilfe der chemischen Reaktionskinetik beschreiben, wenn die Redoxpaare der Reaktion als die Elektronen der Elektrode und den in der Doppelschicht befindlichen Ionen angesehen werden. Hierin liegt auch der große Vorteil der elektrochemischen Synthese, da durch Veränderung der angelegten Spannung und somit der Reduktions- oder Oxidationskraft Reaktionen begünstigt werden können. Betrachtet man den Übergangszustand als aktivierten Komplex, kann zur Berechnung der Geschwindigkeits-

konstante k die Arrhenius-Beziehung $k_{red} = k_{0,red} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta E_a}{R \cdot T}\right\}$ benützt werden, mit E_a als

Aktivierungsenergie in J/mol. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Abscheidung beträgt $v = k_{red} \cdot c_{Ox}$, der resultierende Strom $I_{red} = v \cdot z \cdot F$ und durch Umformen erhalten wir für die Stromdichte bei einem Potential E_1 einer durchtrittsgehemmten Reaktion:

$$j_{D,red,E1} = -z \cdot F \cdot k_{0,red} \cdot c_{ox} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{akt,E1}}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-3}$$

Verschiebt man das Potential des Elektrons auf E_2 , ändert sich die Energie des Elektrons um $z \cdot F \cdot \Delta E$ und die freie Aktivierungsenthalpie um $\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta E$. α wird als Durchtrittsfaktor bezeichnet und liegt zwischen 0 und 1, siehe Abbildung 2-4. Der Durchtrittsfaktor ist eine vom System abhängige Konstante.

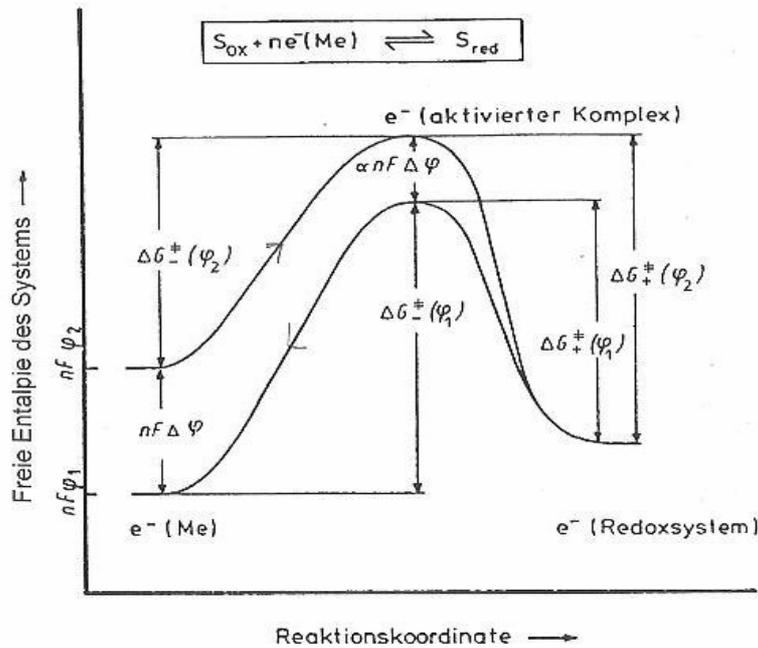


Abbildung 2-4 [entnommen aus Hamann⁹, Seite 163]: Der Energieverlauf entlang der Reaktionskoordinate ändert sich nach Veränderung des Potentials auf E2. Die Energie des aktivierten Komplexes ändert sich um $\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta E$, wobei α zwischen 0 und 1 liegt. In der Abbildung entspricht $\Delta G_{\text{akt}} \Delta G^\ddagger$

Die Stromdichte wird auch als Durchtrittsstromdichte j_D bezeichnet und eine Veränderung des Elektrodenpotentials um ΔE führt zu einer Anpassung im Exponenten:

$$j_{D,\text{red},E2} = -z \cdot F \cdot k_{0,\text{red}}' \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_{\text{akt},E1} + (1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta E}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-4}$$

Setzt man E1 willkürlich gleich Null und bezieht den Wert von ΔG_{akt} in die Geschwindigkeitskonstante ein, so erhält man für die anodische und kathodische Durchtrittsstromdichte:

$$j_{D,\text{red},E2} = -z \cdot F \cdot k_{0,\text{red}}' \cdot c_{\text{ox}} \cdot \exp\left\{-\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-5}$$

$$j_{D,\text{ox},E2} = -z \cdot F \cdot k_{0,\text{ox}}' \cdot c_{\text{red}} \cdot \exp\left\{+\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-6}$$

Im Gleichgewichtsfall entspricht $j_{D,\text{ox}}$ dem Betrag von $j_{D,\text{red}}$.

Beschreibt man das Elektrodenpotential durch einen zusammengesetzten Wert aus dem Ruhepotential und der Durchtrittsüberspannung η_D , gilt für die Teilstromdichten:

$$j_{D,red}(\eta_D) = -j_0 \cdot \exp\left\{\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-7}$$

$$j_{D,ox}(\eta_D) = j_0 \cdot \exp\left\{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-8}$$

Die Konstante j_0 wird als Austauschstromdichte bezeichnet. Sie ist identisch mit Formel 2-5 und Formel 2-6 für $E=E_0-\eta_D$ bzw. $E=E_0+\eta_D$.

Die Vereinigung der Teilstromdichten führt zur gesuchten Abhängigkeit der Gesamtstromdichte von der Überspannung, der Butler–Volmer-Gleichung:

$$j_D = j_{D,ox} + j_{D,red} = j_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) + \exp\left(\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) \right\} \quad \text{Formel 2-9}$$

Logarithmiert man den anodischen Ast und vernachlässigt bei anodischer Überspannung die kathodische Durchtrittsströme, so folgt nach Umwandlung für die Durchtrittsüberspannung:

$$\eta_D = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln \frac{j_D}{j_0} \quad \text{Formel 2-10}$$

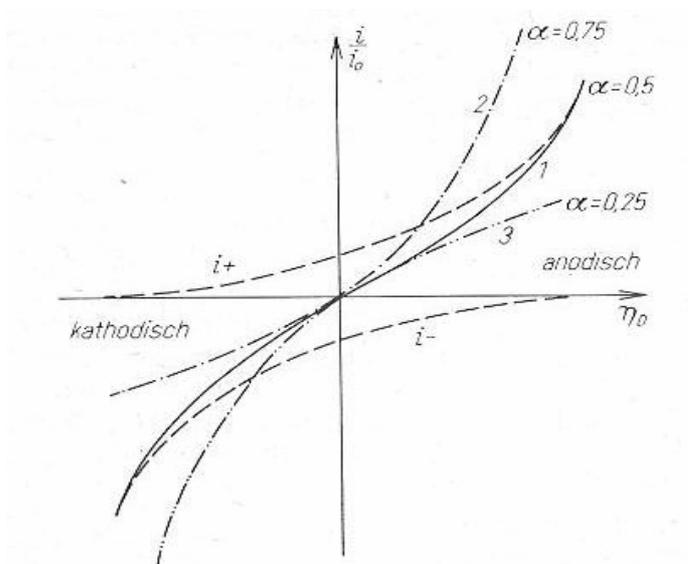


Abbildung 2-5 [entnommen aus Kortüm²⁸, Seite 466]: Graphische Darstellung der Butler–Volmer-Gleichung. Die Symmetrie zum Nullpunkt wird von α bestimmt, eine Zunahme von j_0 führt zu einem steileren Anstieg.

Durchtrittsfaktor und Austauschstromdichte: Formel 2-10 wurde aus dem anodischen Teil der Strom-Spannungskurve abgeleitet. Dies ist legitim, wenn die Überspannung stark anodisch ist und die Gegenreaktion vernachlässigt werden kann. Für den kathodischen Teil gilt: $\eta_D = \frac{R \cdot T}{(1-\alpha) \cdot z \cdot F} \ln \frac{j_D}{j_0}$. Gibt man Formel 2-10 in der Form $\eta_D = a + b \ln |j_D|$ an, ist erkennbar, dass bei Auftragung der Überspannung gegen den Logarithmus der Stromdichte eine Gerade erhalten wird. Mit Kenntnis der Neigung $b = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F}$ steht der Bestimmung des Durchtrittsfaktors nichts mehr im Wege. Diese Neigung ist als *Tafel-Neigung* bekannt. In Term a ist die Austauschstromdichte enthalten [$a = \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{R \cdot T} \ln(j_0)$] und kann bei Auftragung $\ln j_0$ gegen η_D durch Extrapolation aus dem Achsenabschnitt bestimmt werden. Sofern die Hemmung der Reaktion ausschließlich auf den Ladungsdurchtritt beschränkt ist, können α und j_0 gemessen werden.

j_0 bestimmt den Anstieg der Kurve in der Butler–Volmer-Gleichung und ist daher auch als ein Maß für die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion und der Reversibilität geläufig. Um die elektrokatalytische Aktivität verschiedener Systeme vergleichen zu können, muss die Konzentration der Reaktanden über die Nernst-Gleichung im Standardpotential berücksichtigt werden ($j_0 = Fk_0' c_{ox}^\alpha c_{red}^{(1-\alpha)} = j_{00} c_{ox}^\alpha c_{red}^{(1-\alpha)}$, j_{00} entspricht der Standard-Austauschstromdichte). Die Hemmung des Ladungsdurchtritts ist also je nach Metallart unterschiedlich (ΔG_{akt} wurde in k_0' miteinbezogen) und die bisher aufgestellten Gleichungen gelten nur für Elektronenübertragungen in einem Schritt.

- *Die Diffusionsüberspannung*

Bei höheren Stromdichten wird die Geschwindigkeit des Elektrodenvorgangs durch Transportvorgänge (Diffusion, Konvektion und Migration) hin zur Elektrodenoberfläche bestimmt. Durch einen hohen Leitsalzgehalt lässt sich die Migration der elektrisch aktiven Ionenspezies unterdrücken. Das Leitsalz übernimmt den Ladungstransport und damit ist der Migrationseinfluss des elektrischen Feldes auf die Analytione vernachlässigbar. Ist die Konvektion zeitlich konstant, stellt sich ein stationärer Zustand mit konstanter Diffusion ein. Die Konzentration in Elektrodennähe ändert sich durch die Abscheidung und es entsteht ein Konzentrationsgradient. Zur Berechnung der Austauschstromdichte ist, da nun zum Ladungsdurchtritt auch Transportvorgänge eine Reaktionshemmung darstellen,

dies zu berücksichtigen. In der Austauschstromdichte muss der Konzentrationsgradient berücksichtigt werden und man erhält für die anodische Stromdichte:

$$j_{D,ox}(\eta_D) = j_0 \frac{c_{red}^0}{c_{red}^s} \exp\left\{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right\} \quad \text{Formel 2-11}$$

c_{red}^0 entspricht der Konzentration im Gleichgewichtszustand ($j=0$).

Ein Absinken der Oberflächenkonzentration auf Null entspricht dem Grenzstrombereich, siehe

Abbildung 2-6.

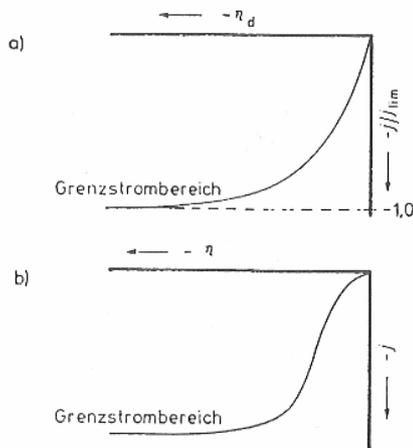


Abbildung 2-6 [entnommen aus Hamann⁹, Seite 193]:
 a) In diesem System herrscht ausschließlich Diffusionskontrolle. b) Polarisationskurve bei Kombination von Durchtritts- und Diffusionsüberspannung. Im Grenzstrombereich sinkt c^s auf 0 ab.

Die Nernstsche Diffusionsschicht δ_N ist definiert als diejenige Zone vor der Elektrode, in der der Konzentrationsgradienten von 0 abweicht.

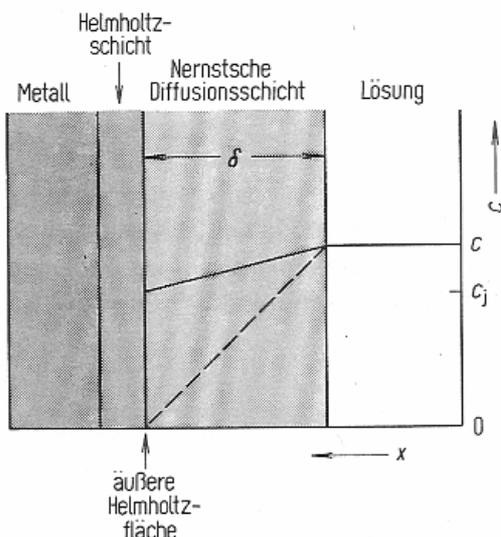


Abbildung 2-7 [entnommen aus Wedler³¹, Seite 970]:
 Ausbildung der Nernstschen Diffusionsschicht bei konstantem Strom; die Oberflächenkonzentration kann auf $c^s=0$ absinken. Die Schichtdicke δ_N beginnt an der äußeren Helmholtz-Schicht.

Mit Hilfe des 1. Fickschen Gesetzes (Stoffbewegung durch thermische Anregung:

$\vec{N} = -D \frac{\partial c}{\partial x}$) und δ_N lässt sich zwischen elektrischer Stromdichte und Konzentrations-

Gefälle ein Zusammenhang herstellen. Für $c^s = 0$ gilt:

$$\vec{j} = \vec{N} \cdot z \cdot F = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^0 - c^s}{\delta_N} \rightarrow j_{\text{lim,diff}} = z \cdot F \cdot D \frac{c^0}{\delta_N} \quad \text{Formel 2-12}$$

j_{lim} drückt den Diffusionsgrenzstrom aus. Eine weitere Zunahme der Überspannung führt in diesem Spannungsbereich zu keiner weiteren Stromdichtezunahme.

Die Diffusionsüberspannung einer Metallionenelektrode kann mit Hilfe der Nernst-

Gleichung beschrieben werden: $\eta_d = E_0(c^s) - E_0(c^0) = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \ln \frac{c^s}{c^0}$ für eine kathodische

Abscheidung.

- *Die Reaktionsüberspannung*

Zuzüglich zur Diffusion kann eine vor- oder nachgelagerte chemische Reaktion zu einem Konzentrationsunterschied zwischen Lösungsinnen und Elektrode führen. Als Beispiel wurde bereits die schwache Säure Hydrogensulfat in diesem Kapitel erwähnt, genauso verhält sich die Rolle der elektrochemisch inerten Essigsäure bei der H₂-Elektrolyse. Vorgelagerte Reaktionen werden als homogene Reaktionen bezeichnet, der Ladungsdurchtritt zwischen Elektrode und Ion als heterogen. Die homogenen Reaktionen laufen knapp vor der Elektrode ab, heterogene Reaktionen sind auf Adsorption angewiesen. Sofern die Dissoziation nah genug vor der Elektrode geschieht und zuvor keine Rekombination auftritt, reagiert das Proton an der Elektrode ab. Im Reaktionsgrenzstrombereich sinkt das entstandene Konzentrationsprofil der aktiven Spezies auf Null ab. Die Dicke der Reaktionsgrenzschicht δ_R ist um ein vielfaches kleiner als die Dicke der Nernst-Diffusionsschicht δ_N . Die Schichtdicke δ_R ist vor allem von der Geschwindigkeitskonstante der Rekombinationsreaktion abhängig, da die Essigsäurekonzentration im gesamten Bereich um ein vielfaches größer ist als die Protonenkonzentration.

Treten die Diffusionsüberspannung und die Reaktionsüberspannung simultan auf, setzt sich auch das Konzentrationsprofil des Analytens durch eine Überlagerung beider Teil-

Konzentrationsprofile zusammen. Der Gesamtgrenzstrom setzt sich additiv aus dem Reaktionsgrenzstrom und dem Diffusionsgrenzstrom zusammen.

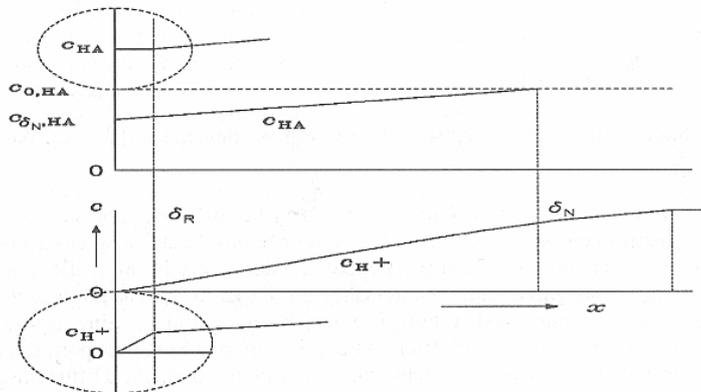


Abbildung 2-8 [entnommen aus Holze³⁰, Seite 173]: Illustriert ist die Diffusionsschicht der Essigsäure und der Protonenkonzentration für die H₂-Elektrolyse im Grenzstrombereich. Zusätzlich bildet sich eine Reaktionsgrenzschicht δ_R mit sehr starkem Konzentrationsgradienten aus. Für diese System beträgt δ_R 10^{-7} cm und δ_N 10^{-4} cm

Beide Hemmungen, die Reaktionsüberspannung und Diffusionsüberspannung, führen zu einem Abweichen der Konzentration und werden als Konzentrationsüberspannung bezeichnet. Um zu klären, ob der gemessene Grenzstrom durch η_R oder η_d verursacht wird, kann man sich zunutze machen, dass sich ein reiner Reaktionsgrenzstrom nicht durch Konvektion der Lösung steigert.

- *Die Adsorptionsüberspannung*

Für den Elektronendurchtritt einer elektrochemischen Reaktion ist eine Adsorption ein vorausgehender Schritt. Dieser reicht von einer leichten Physisorption bis zu einer stark wirkenden Chemisorption. Liegt in der Adsorption eine Hemmung der Reaktion, spricht man von der Adsorptionsüberspannung η_{ad} . Das dynamische Gleichgewicht zwischen gelösten und adsorbierten Teilchen wird durch die Elektrodenreaktion gestört, die Konzentration im Lösungsinnenen, c^0 , weicht von der Oberflächenkonzentration ab. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche (θ = Verhältnis adsorbierte Teilchen zu Gesamtzahl der Oberflächenplätze), nimmt ab und der Gleichgewichtswert θ^0 wird nicht mehr erreicht. Wie schnell sich das Gleichgewicht wieder einstellt, hängt von der Geschwindigkeitskonstante k_{ad} ab und die adsorptive Wechselwirkung wird durch freie Adsorptionsenthalpie ΔG_{ad} kontrolliert.

- *Die Kristallisationsüberspannung*

Die Metallabscheidung ist mit dem Einbau des neutralen Teilchens in das Gitter verknüpft. Bei der so genannten Elektrokristallisation sind vor allem bei der Einlagerung des Atoms in den Kristallverbund Hemmungen zu überwinden. Hier ist je nach Oberflächenzusammensetzung (atomar glatte Oberfläche eines Einkristalls, oder polykristallines Material) eine unterschiedliche Hemmung zu erwarten. Das Atom kann:

- am Ort seiner Reduktion spontan kristallisieren und einen Kristallisationskeim bilden
- vom Ort seiner Reduktion zu einer bereits vorhandenen energetisch günstigen Wachstumsstelle durch Oberflächendiffusion wandern
- sich am Ort seiner Reduktion direkt in einen Kristallverband einfügen.

Zur Erzeugung einer glatten Oberfläche durch Elektrokristallisation ist im Allgemeinen eine Erhöhung des Bedeckungsgrades während der Abscheidung förderlich.

2.3. Weitere wichtige elektrochemische Grundlagen

In den folgenden Unterkapiteln werden ausgewählte Themen angesprochen, die zur Diskussion und Verständnis der Arbeit wichtig sind.

2.3.1 Faraday-Gesetz

Zur Feststellung der Effizienz ist der Zusammenhang zwischen abgeschiedener Masse m eines Metalls und der verbrauchten Ladung ($Q = I \cdot t$) notwendig. Nach dem 1. Faraday Gesetz ist die abgeschiedene Stoffmenge proportional zur elektrischen Ladung und nach dem 2. Faraday-Gesetz ist die Stoffmenge proportional zu den durch die Wertigkeit der Ionen dividierten Atommassen.

Die abgeschiedene Masse lässt sich einfach berechnen $m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$ und die Effizienz der

Metallabscheidung im Bezug zur Wasserstoffentwicklung entspricht dem Verhältnis der entstandenen Massen, bzw. der verbrauchten Ladung $Q = m \cdot z \cdot F / M$. Eine Prognose der entstandenen Schichtdicke bei glatter Abscheidung lässt sich nach Umformen mit

$Q = \frac{\rho \cdot A \cdot r \cdot z \cdot F}{M \cdot \text{eff}}$ vornehmen, wobei r die Dicke darstellt und eff die Effizienz.

Gemessener Strom, der auf die elektrochemische Umsetzung zurückzuführen ist, wird als Faraday-Strom bezeichnet. Der zur Auf- oder Entladung der elektrochemischen Doppelschicht benötigte Strom entzieht sich jedoch dem Faraday-Gesetz. Für

Elektrolysezellen gilt, dass bis zum Erreichen der Zersetzungsspannung und dem Start der Elektrolyse kapazitiver Strom herrscht.

2.3.2 Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix

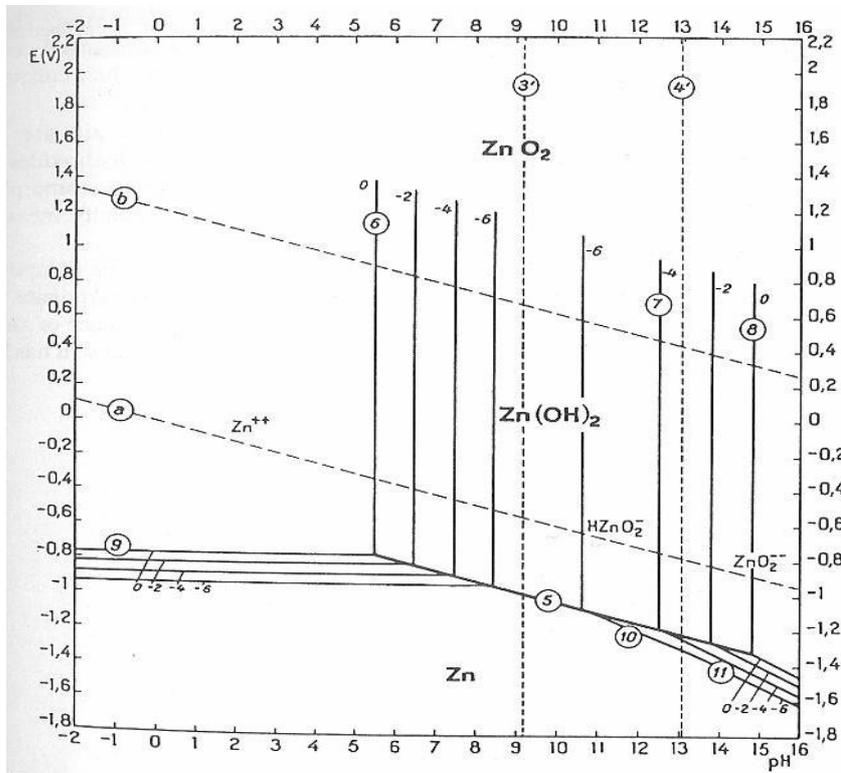


Abbildung 2-9 [entnommen aus Zhang⁴⁰, Seite 21]: Potential-pH-Diagramm für das System Zink/Wasser. Die Geraden entsprechen den Gleichgewichtspotentialen der im System möglichen Reaktionen.

Bedeutung und Informationen aus dem Pourbaix-Diagramm: Die thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse des Metall-Elektrolyt-Systems werden graphisch in Abhängigkeit des Potentials (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) und des pH-Wertes dargestellt. Man unterscheidet zwischen 3 Zonen im Diagramm: dem Korrosionsbereich, den Immunitätsbereich und den Passivitätsbereich mit Bildung von Oxiden und/oder Hydroxiden. Alle möglichen Reaktionen zur Umwandlung der Phasen des betrachteten Systems werden im Diagramm berücksichtigt.

Pourbaix-Diagramm für Zink in wässriger Lösung: Dieses System soll anhand von Abbildung 2-9 näher beschrieben werden. Die mit a und b markierten Linien flankieren den stabilen Bereich des Wassers; a bildet die Grenze zur Wasserstoffproduktion und b zur Sauerstoffentwicklung. Die Darstellung ist rein thermodynamisch und berücksichtigt keine gehemmte Wasserstoffüberspannung an der Zinkoberfläche, wodurch nicht wie

dargestellt eine Zinkauflösung unter Wasserstoffentwicklung über den gesamten pH-Bereich ohne angelegter Spannung stattfindet. Betrachtet man den Bereich des gelösten Zn^{2+} , ist eine Abscheidung zu festem Zink an der Elektrode bei -0.8 V gegen die NHE zu erwarten ($-1,4$ V gegen SMSE). Ist Zink in fester Form stabil, spricht man vom Immunitätsbereich. Im Korrosionsbereich hingegen ist es in gelöster Form stabil. Hin zu basischen pH-Werten sind verschiedene Zinkate stabil, mit einem „dazwischen liegenden“ passiven Zustand in Form von festen Zinkhydroxid.

Die für diese Arbeit wichtigen Übergangsbedingungen der Bereiche Zn, Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ und $Zn(OH)_3^-$ in Abhängigkeit vom Potential und pH-Wert sind daher aus diesem nützlichen Diagramm schnell ersichtlich. Für das System Mg/H₂O zeigt sich ab einem pH-Wert von 12 ein passiver Bereich. Durch das gebildete $Mg(OH)_2$ ist Magnesiumsulfat als Leitsalz für basische Lösungen nicht verwendbar und fällt auch aus, wenn vor der Elektrodenoberfläche stark basische pH-Werte erreicht werden.

2.3.3 Ionenwanderung und Leitfähigkeit

In einem elektrischen Feld ($\vec{E} = dE / dx$ Spannung zu Abstand) wird auf ein geladenes Teilchen die elektrische Kraft $\vec{F}_{el} = z \cdot e_0 \cdot \vec{E}$ ausgeübt. Dem entgegen wirkt die Reibungskraft nach Stoke $\vec{F}_r = 6 \cdot \pi \cdot \eta_{dyn} \cdot r \cdot \vec{v}$ (r ist der Radius des Teilchens nach der Debye Hückel Theorie und \vec{v} entspricht der Wanderungsgeschwindigkeit/Driftgeschwindigkeit).

$$\vec{v} = \frac{z \cdot e \cdot \vec{E}}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Formel 2-13}$$

Eine vom elektrischen Feld unabhängige Beschreibung der Wanderungsfähigkeit eines Ions stellt die Proportionalitätskonstante (Ionenbeweglichkeit) zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und dem elektrischen Feld dar: $\vec{v} = u \cdot \vec{E}$.

$$u = \frac{z \cdot e_0}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad \text{Formel 2-14}$$

Der Leitwert eines gelösten Stoffes wird in Bezug auf seine Konzentration als molarer Leitwert $\Lambda = \kappa / c$ oder Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda_{eq} = \kappa / (c \cdot z)$ angegeben. κ ist die spezifische Leitwert in $S \cdot m^{-1}$. Die Leitwerte der einzelnen Ionen addieren sich zum Gesamtleitwert $\Lambda = \lambda_+ + \lambda_-$ und die Verknüpfung zur Beweglichkeit u und dem molaren Leitwert eines Ions besteht durch: $\lambda^\pm = z \cdot u \cdot F$, bzw. für den Gesamtleitwert:

$$\Lambda = (z_+ \cdot u_+ \cdot \nu_+ + z_- \cdot u_- \cdot \nu_-) \cdot F \quad \text{Formel 2-15}$$

mit ν als stöchiometrischen Faktor.

Aus der Einstein-Beziehung kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden,

$$u = \frac{z \cdot F \cdot D}{R \cdot T}, \text{ und der Einzelionenleitwert beträgt: } \lambda_{\pm} = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot D}{R \cdot T}. \text{ Für den}$$

Gesamtleitwert gilt die Nernst–Einstein-Gleichung:

$$\Lambda = \frac{F^2}{R \cdot T} (z_+^2 \cdot D_+ \cdot \nu_+ + z_-^2 \cdot D_- \cdot \nu_-) \quad \text{Formel 2-16}$$

und auch die Stoke–Einstein-Beziehung $D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r}$ kann zur Berechnung des

Diffusionskoeffizienten benutzt werden.

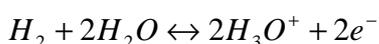
Der molare Leitwert ist konzentrationsabhängig und daher wird in Tabellen der Grenzleitwert Λ_0 für unendliche Verdünnung angegeben (aus Kohlrauschgesetz). Für schwache Säuren kann der Dissoziationsgrad α als Verhältnis des Leitwerts bei unendlicher Verdünnung und endlicher Konzentration angegeben werden, da die undissoziierte Säure nicht zur Leitfähigkeit beiträgt, $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$. Ein für diese Arbeit wichtiger Parameter, die Dissoziationskonstante für homogene Reaktionen, kann nach Umformen des Massenwirkungsgesetzes $K_d = ([A^-] \cdot [H^+]) / [HA]$ mit Hilfe des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes und Kenntnis des molaren Leitwerts bestimmt werden:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} = \frac{\Lambda^2 \cdot c}{[\Lambda_0 \cdot (\Lambda_0 - \Lambda)]}, \text{ mit } c \text{ als Konzentration der Säure.}$$

Als Migrationseffekt bezeichnet man die Situation, in der durch einen lokalen Mangel an geladener Spezies, aufgrund mangelnder Diffusion, ein Spannungsunterschied entsteht und einen zusätzlichen migrativen Effekt in diesem Bereich bewirkt. Durch ein Leitsalz wird dieser Ohmsche Spannungsabfall minimiert und die Elektroneutralität auch vor der Elektrode aufrecht gehalten.

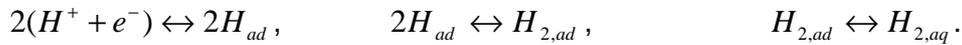
2.3.4 Reaktionsmechanismus der Wasserstoffelektrode

Die Bruttoreaktionen im sauren und basischen Milieu der Wasserstoffentwicklung

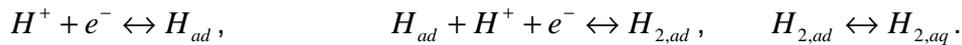


teilen sich nach Untersuchungsergebnissen in mehrere zu unterscheidende Reaktionsschritte auf.

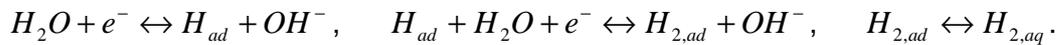
Im sauren Bereich ist der Volmer–Tafel-Mechanismus bekannt, wobei der erste Teilschritt, die Volmer-Reaktion, von der Tafel Reaktion gefolgt wird,



Die Wasserstoffreduktion kann auch nach dem Volmer–Heyrovsky-Mechanismus ablaufen:



Für alkalische Systeme wird die Volmer-Reaktion von der Heyrovsky-Reaktion gefolgt:



Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist stets die Elektronenübertragung zu H_{ad} ^{9, Seite}

368 und 40, Seite 44

3. FÜR DIE MODELLIERUNG RELEVANTE ASPEKTE

In diesem Kapitel werden die Grundlagen für das verwendete mathematische Modell aufgelistet und etwaige Formeln nochmals spezifisch aufgelistet und für den Einbau ins Modell korrekt dargestellt, sofern diese im Modell Verwendung finden.

In der Folge wird nunmehr auf die Unterscheidung von skalaren Größen und vektoriellen Größen Wert gelegt.

3.1. Wichtige Grundlagen zur Entwicklung einer numerischen Näherung des elektrochemischen Reaktionsmodells

Um den Stofftransport des Analytens zur Elektrodenoberfläche zu beschreiben, benötigt man Kenntnisse über die ionische Spezies (z.B.: Diffusionskoeffizient, Ionenbeweglichkeit), der Materialien, des Stromflusses, der Strömungsmechanik und die Berücksichtigung der Elektroneutralitätsbedingungen. Für die Herleitung der Transportgleichung wurde in den Formeln der Nabla Operator $\vec{\nabla}$ eingesetzt. Der partielle Differentialoperator liefert den Gradienten (grad f) eines Skalarfeldes und die Divergenz ($\text{div } \vec{V}$) eines Vektorfeldes.

3.1.1 Der Stofftransport

Der Stofftransport wird wie bereits erwähnt durch Migration, Diffusion und Konvektion hervorgerufen.

Diffusion

Aufgrund eines Konzentrationsgradienten kommt es aus entropischen Gründen zur Diffusion. Kationen und Anionen wandern in entgegengesetzte Richtungen. Der Proportionalitätsfaktor zwischen Diffusion und Konzentrationsgradient ist die Diffusionskonstante. Nach dem ersten Fickschen Gesetz wird der resultierende Teilchenstrom beschrieben durch:

$$\vec{N}_{i,diff} = -D_i \cdot \vec{\nabla} c_i \quad \text{Formel 3-1}$$

Das zweite Ficksche Gesetz erhält man aus Kombination der Kontinuitätsgleichung für den Teilchenstrom (siehe Kapitel 3.1.5) $\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i$ und dem ersten Fickschen Gesetz:

$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \vec{\nabla}(D_i \vec{\nabla} c_i)$. Es stellt eine Beziehung von örtlichen und zeitlichen Konzentrationsunterschieden dar, weshalb es zur Beschreibung instationärer Diffusion verwendet werden kann. Das erste Ficksche Gesetz berücksichtigt nur zeitunabhängige Diffusion.

Konvektion

Ist die gesamte Flüssigkeit in Bewegung, so ist auch die Bewegung der Ionen in Lösung durch das Strömungsfeld \vec{v} der Flüssigkeit beeinflusst. Diese Rührung der Lösung führt zu einer Bewegung der an der Elektrode verarmenden Teilchen zur Oberfläche. Die Nernstsche Schichtdicke kann durch konvektive Diffusion verringert werden.

$$\vec{N}_{i, \text{kon}} = c_i \cdot \vec{v} \quad \text{Formel 3-2}$$

Migration

Durch das elektrische Feld in einer elektrochemischen Zelle werden die Kationen zur Kathode und die Anionen zu Anode beschleunigt. Die ausgeübte Kraft auf ein Mol Teilchen entspricht $z \cdot F \cdot E$. Multipliziert man die Kraft mit der Konzentration und der Ionenbeweglichkeit, erhält man die Teilchenstromdichte:

$$\vec{N}_{i, \text{mig}} = -z_i \cdot u_i \cdot F \cdot c_i \cdot \vec{\nabla} E \quad \text{Formel 3-3}$$

Summiert man alle drei Transportvorgänge erhält man die Bruttoteilchenstromdichte, auch bezeichnet als *Nernst-Planck-Gleichung*.

$$\vec{N}_i = -D_i \vec{\nabla} c_i + c_i \vec{v} - z_i u_i F c_i \vec{\nabla} E \quad \text{Formel 3-4}$$

mit c_i als molare Konzentration des Ions in mol/m³, z_i der Wertigkeit, u_i der mechanischen Beweglichkeit in m²•mol/Js, E_i dem Potential in Volt, D_i dem Diffusionskoeffizienten in m²/s und \vec{v} dem Strömungsfeld der Lösung in m/s. Die Teilchenflussdichte \vec{N}_i (mol/m²s) ist somit der Vektor der quantitativ die Richtung angibt, in die sich die Teilchen durch einen Querschnitt senkrecht bewegen.

3.1.2 Die Stromdichte

Die Stromdichte ist eine Konsequenz der Bewegung der geladenen Teilchen. Die Stromdichte resultiert aus der Multiplikation der Teilchenflussdichte mit der Ladung jedes mol an Teilchen, $z_i \cdot F$, für die Anzahl i an Ionen:

$$\vec{j} = F \sum_i z_i \cdot \vec{N}_i \quad \text{Formel 3-5}$$

3.1.3 Berücksichtigung der Massenerhaltung

Die Konzentration jeder Spezies in einem infinitesimalen Volumen setzt sich aus dem Zufluss (Divergenz der Flussdichte) und der lokalen Produktions- bzw. Reduktionsrate R_i in der Bulk-Phase zusammen.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_i + R_i \quad \text{Formel 3-6}$$

R_i bezieht sich nicht auf die Elektrodenreaktionen, sondern auf die homogenen vorgelagerten Reaktionen sehr nahe der Elektrode, die sogenannten chemisch-elektrochemischen-Reaktionen. Für die homogene, vorgelagerte chemische Reaktion gilt:

$$R_i = \mp(k_f[\text{Edukte}] - k_b[\text{Produkte}]) \quad \text{Formel 3-7}$$

In der Bulk-Phase ist die Produktionsrate gleich Null, da im Gleichgewicht beide Terme gleich groß sind.

3.1.4 Elektroneutralitätsbedingung

Die Ladungsdichte der Lösung ist die Summe über alle geladenen Teilchen pro Volumeneinheit. Besteht ein Ladungsgradient wird das elektrische Potential über die Poisson-Gleichung beschrieben. Eine Ladungstrennung ist jedoch nur unter gewissen Umständen in der Diffusionsschicht möglich und mit großem Energieaufwand verbunden. Für die gleichmäßige Ladungsverteilung wird das Elektroneutralitätsgesetz durch

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad \text{Formel 3-8}$$

ausgedrückt.

3.1.5 Kontinuitätsbedingung

Eine Bedingung, um das Strömungsfeld \mathbf{v} in der Nernst–Planck-Gleichung zu definieren, ist die Annahme eines Kontinuumsfeldes (stetige Funktion), in dem der Impulserhaltungssatz gilt. Die Kontinuitätsgleichung verbindet die zeitliche Änderung der zur Erhaltungsgröße gehörenden Dichte mit der räumlichen: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v})$. Da die

Dichte im gesamten Kontinuum konstant bleibt, muss die Divergenz des Strömungsfeldes Null sein.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0 \quad \text{Formel 3-9}$$

3.1.6 Strömungsfeld

Die nötige Information über das Strömungsfeld zu erlangen, sei aus der Strömungsmechanik die Navier–Stokes Gleichung für viskose Flüssigkeiten angegeben. Sie gibt den Impulserhaltungssatz für Strömungsfelder wieder. Für inkompressible Strömungen, d.h. wenn sich die Dichte nicht entlang der Teilchenbahnen bei Druckänderung ändert, lautet die partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\rho \left\{ \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{v} \right\} = \eta \cdot \vec{\nabla}^2 \cdot \vec{v} + \vec{\nabla} p + \rho \vec{g} \quad \text{Formel 3-10}$$

Hier ist \vec{v} die Geschwindigkeit des Teilchens, p der Druck und ρ die Dichte; $\eta \vec{\nabla}^2 \vec{v}$ ist die viskose Belastung mit der dynamischen Viskosität, $\vec{\nabla} p$ der Gradienten des hydrostatischen Drucks und $\rho \vec{g}$ die Belastung durch die Gravitation.

Löst man Formel 3-10 unter Berücksichtigung der Kontinuitätsbedingung, erhält man das gesuchte Strömungsfeld. Für die RDE wurde diese Berechnung analytisch für die Elektrodenrandzone im Jahre 1921 durch von Karman realisiert³². Später, ebenfalls für die RDE, gelang Cochran³³ eine Reihenentwicklung für das Strömungsfeld. Um sich nicht länger mit der Lösung der Navier–Stokes-Gleichung aufzuhalten, sei das eindimensionale Strömungsfeld für die RCE rechtwinklig zur Oberfläche (x-Koordinate) durch eine empirische Lösung angegeben³⁴:

$$\vec{v} = \frac{1.288}{15.564} \omega^{2.1} \nu^{-1.032} D^{-0.022} r_{\text{Elektrode}}^{1.2} x^2 \quad \text{Formel 3-11}$$

ω kennzeichnet die Rotationsgeschwindigkeit der Zylinderelektrode und ν die kinematische Viskosität. Das Strömungsfeld lässt sich mit der Nernstschen Diffusionsschicht verknüpfen, wodurch die in der Einleitung angegebene Grenzstromdichte für die RCE berechnet werden kann.

3.1.7 Zusammenfassung zur Transportgleichung

Die in diesem Kapitel gesammelten Formeln beschreiben den Transport der Masse durch Strömung und Wanderung der Ladungen in einer verdünnten Lösung. Eine zusammenfassende Transportgleichung aufzustellen ist wünschenswert. Kombiniert man Formel 3-5 mit Formel 3-4 erhält man für die Stromdichte:

$$\vec{j} = -F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i \vec{\nabla} E - F \sum_i z_i D_i \vec{\nabla} c_i + F \vec{v} \sum_i z_i c_i \quad \text{Formel 3-12}$$

Mit Einsetzen der Leitfähigkeit $\sigma = F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i$ (σ entspricht der gesamten Ladung multipliziert mit der Beweglichkeit) und Einhaltung der Elektroneutralitätsbedingung, vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\vec{j} = -\sigma \cdot \vec{\nabla} \cdot E - F \sum_i z_i \cdot D_i \cdot \vec{\nabla} c_i \quad \text{Formel 3-13}$$

→ Die Stromdichte hängt von einem Konzentrationsgradienten und Potentialgradienten ab. Diese Gleichung degeneriert für verschwindende Konzentrationsgradienten zum sogenannten *Potentialmodell*.

Mit Hilfe der Formeln zur Beschreibung des Stofftransports, Formel 3-4, und des Massenerhaltungssatzes, Formel 3-6, ergibt sich eine Formulierung für den Transport von Masse und Ladung in verdünnten Lösungen:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} c_i + z_i F \vec{\nabla} (u_i c_i \vec{\nabla} E) + \vec{\nabla} (D_i \vec{\nabla} c_i) + R_i \quad \text{Formel 3-14}$$

Somit ist die zentrale Gleichung eines „Multi Ion Transport and Reaction model“ (MITReM) für verdünnte Lösungen eines Kontinuums gegeben. Sie stellt eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden dar und gilt daher auch für instationäre Bedingungen (zeitlich veränderte Werte für einen Parameter). Um Elektrodenvorgänge simulieren zu können, muss diese Gleichung numerisch gelöst werden, wobei je nach vorgegebenem System diverse Randbedingungen nötig sind.

Die verwendete Software der Firma Elsyca erlaubt die Simulation von Scheiben- und Zylinderelektroden Experimenten, wobei eine eindimensionale Näherung angenommen wird. In dieses Modell ein. Mit diesem Modell können sowohl Elektrodenreaktionen als auch homogene Reaktionen modelliert werden, wobei die Elektrodenkinetik als Randbedingung einfließt.

3.2. Strategie zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus und Bestimmung der elektrochemischen Parameter durch Modellierung von RCE-Experimenten

Es ist für uns erstrebenswert, einen bestmöglichen Abgleich zwischen gemessenen und simulierten Polarisationskurven zu erhalten. Dies bedeutet Sicherheit zu haben, den richtigen Satz an elektrochemischen Parametern sowie den korrekten Reaktionsmechanismus gewählt zu haben. Die Extraktion der elektrochemischen Parameter geschieht folglich durch das Anpassen der numerischen Lösung des MITReM an die experimentellen Resultate. Die als Startsatz verwendeten Parameter müssen nach und nach angepasst werden. In dieser Vorgehensweise liegt die Schwierigkeit, da wahlloses Variieren der Parameter nur mit Glück zu einem guten Satz an Parameter führt. Eine gute Strategie, basierend auf profundem elektrochemischem Wissen ist von Nöten, um für möglichst viele Messsituationen eine Korrelation zwischen Experiment und Simulation mit einem einzigen vorgegeben Satz an Parametern zu erreichen. Es ist sinnvoll, langsam von einfachen Systemen auf komplexere überzugehen.

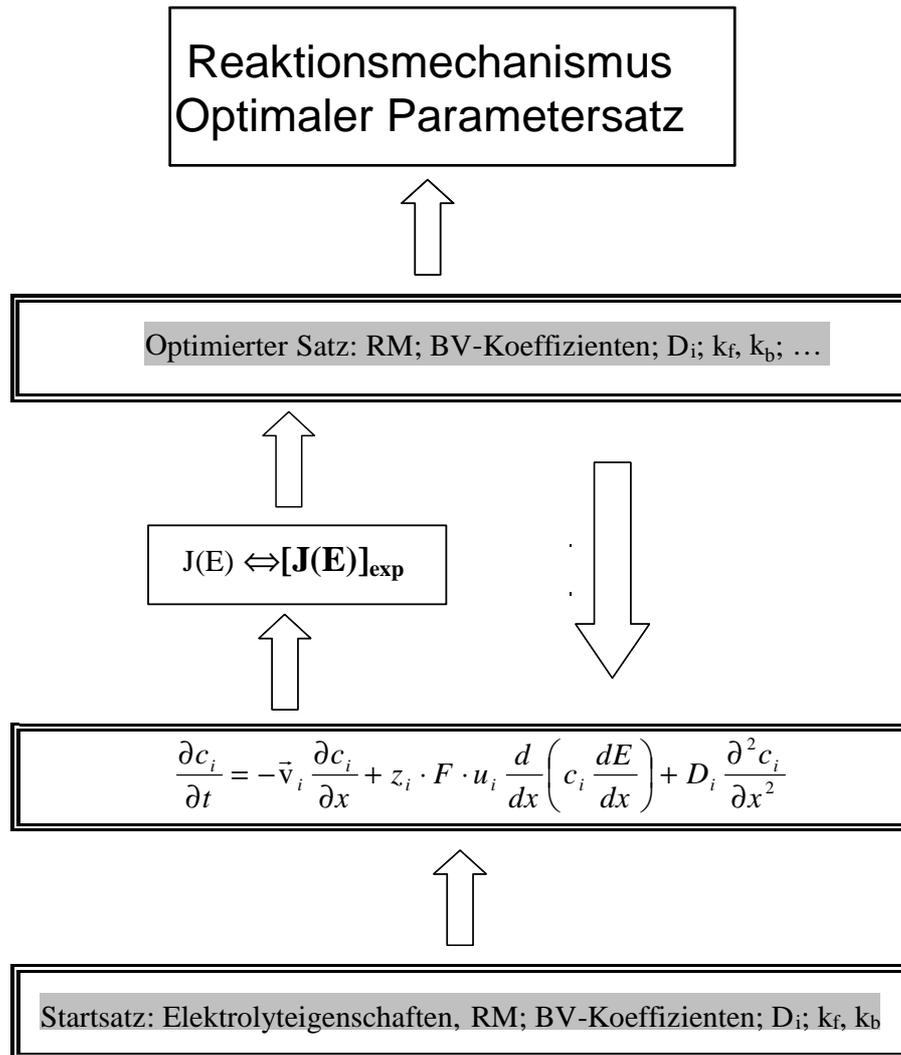


Abbildung 3-1: Diese schematische Darstellung soll zeigen, wie durch mehrfaches Variieren ein optimierter Satz an Parametern erlangt wird. Ist der Abgleich von Experiment und Modell für alle Systeme zufrieden stellend, hat man die angestrebten Resultate und den bestmöglichen Satz an Parametern gefunden. Symbolhaft für die Simulation ist die zentrale Gleichung für eine eindimensionale Aufgabenstellung (RCE) gezeigt, siehe Formel 3-14. (BV steht für Butler-Volmer, RM für Reaktionsmechanismus, x für den rechtwinkeligen Abstand zur Elektrode, z_i für die Wertigkeit eines Ions, E für das angelegte Potential der Lösung, \bar{v}_i für die Strömungsgeschwindigkeit eines Ions)

Das für die Simulation verwendete Programm PIRoDE ("Simulation Software for Parameter Identification at Rotating Disc Electrode") entspricht somit einem eindimensionalen Kontinuums-Ansatz zur Beschreibung eines „Multi Ion Transport and Reaction Model“. PIRoDE löst numerisch die Transportgleichung unter Berücksichtigung der Massenerhaltung. Die simulierten Polarisationskurven sind in Kapitel 6 zu finden.

4. VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Experimente wurden in Wiener Neustadt auf Geräten der Firma CEST aufgenommen und die Simulationen durch PIRoDE im Büro von Dr. Bernhard Mollay in Wien. Alle Polarisationskurven wurden, um Fehler in den Aufnahmen auszuschließen, mindestens zweimal aufgenommen um bestmögliche Daten für den Vergleich in der Simulation zu liefern. In den Messgrafiken ist meist nur eine Kurve dargestellt.

4.1. Verwendete Arbeitsgeräte

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einer Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Die Versuchsanordnung, abgebildet in Abbildung 4-1, beinhaltet:

eine doppelwandige in Wasser gehüllte Zelle mit angeschlossenen Thermostaten zur Temperaturregulation; einen Zelldeckel mit eingebauter kreisförmiger platinierter Gegenelektrode und 2 Öffnungen für die Referenzelektrode und Arbeitselektrode (siehe Abbildung 4-2); einen Drehzahlregulator für die Arbeitselektrode; eine gesättigte Quecksilbersulfatelektrode mit in die Zelle passender Luggin-Kapillare und einer Zylinderelektrode (siehe Abbildung 4-3); einen Jaissle 30 A – 10 V Potentiostat-Galvanostat bzw. einen Jaissle 10 A – 5 V Potentiostat-Galvanostat; eine PC-Karte zur Datenverarbeitung; einen PC mit installierter in C++ geschriebener Software namens EcmWin der Firma Ingenieur Peter Schrems IPS zur automatischen Steuerung über eine Benutzeroberfläche; einige Koaxialkabel mit BNC-Steckverbinder, einen Magnetrührer.

Die wichtigsten Anforderungen an die Referenzelektrode sind: das Potential möglichst nahe der Zylinderelektrode messen zu können und ein konstantes Eigenpotential über den gesamten Zeitraum des Projektes zu gewährleisten. Es wurde eine gesättigte Quecksilber-Sulfat-Elektrode (SMSE) gewählt und ein Verbindungsraum (ein Dreihalskolben) gefüllt mit gesättigtem KCl verwendet, um die Referenzelektrode über ein Diaphragma mit der Luggin-Kapillare zu verknüpfen. Durch die KCl-Lösung kann eine Protonenkontamination der Messlösung ausgeschlossen werden. Die Luggin-Kapillare wurde mit einem Brenner aus einer Glaskapillare hergestellt und durch ziehen des geschmolzenen Glases zu einer hauchdünnen Öffnung gezogen. Über einen dünnen PVC-Schlauch wurde die Kapillare mit dem Dreihalskolben verbunden. Diese Konstruktion ermöglicht es die Referenzelektrode mit einem Abstand von weniger als einem Millimeter an die Zylinderelektrode anzunähern und so den Ohmschen Spannungsabfall in den Messergebnissen auf ein Minimum zu reduzieren. Die

Potentialdifferenz der Referenzelektrode betrug $+0.65\text{ V}$ gegenüber der Normal-Wasserstoff-Elektrode. Daher müssen, wenn immer in dieser Arbeit das Potential gegen die NHE angegeben ist, 0.65 V für die Umrechnung abgezogen werden.

Die Zylinderelektrode ist an den Drehzahlregler anschließbar.



Abbildung 4-1: Versuchsanordnung der Zylinderelektroden-Experimente. Die Zelle steht auf der Laborhebebühne und fasst ungefähr 750 ml .

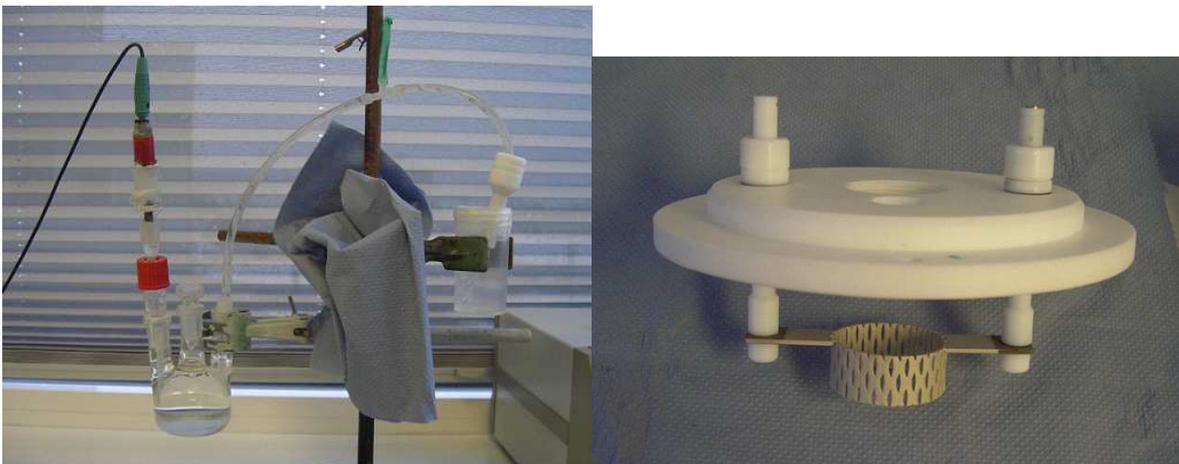


Abbildung 4-2: linke Bildhälfte: die verwendete $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ -Elektrode (SMSE); rechte Bildhälfte: Deckel der thermostatisierten Zelle mit Öffnungen für die Zylinder- und Referenzelektrode. Die platinierete Gegenelektrode ist unterhalb des Deckels befestigt.



Abbildung 4-3: linke Bildhälfte: Lugginkapillare; rechte Bildhälfte: Zylinderelektrode. Die Spitze vor dem Stahlzylinder ist abnehmbar und der gehöhlte Stahlzylinder kann ausgetauscht werden.

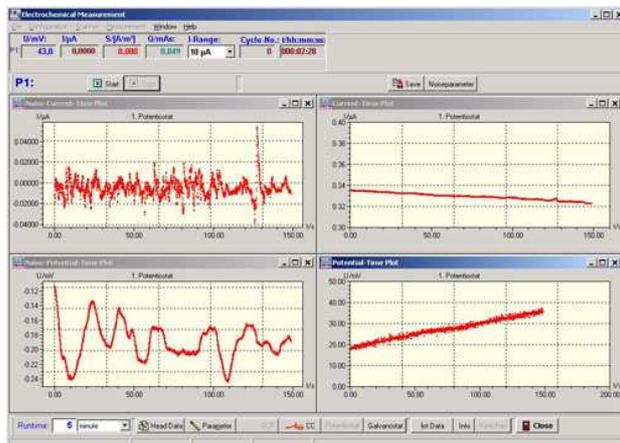


Abbildung 4-4: EcmWin Outlook zur Steuerung der verwendeten Geräte.

Für die Viskositätsmessungen wurde das Kugelrollviskosimeter AMV – 200 der Firma Anton Paar AG verwendet. Für die Leitfähigkeitsmessungen und pH-Feststellungen der Messlösungen waren eine pH-Messelektrode und ein Konduktometer der Firma Metrohm im Einsatz. Für die Elementanalyse und Strukturanalyse der abgeschiedenen Schichten wurde ein Rasterelektronenmikroskop mit EDX (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) der Firma Philipps eingesetzt.

Für Messungen an kleineren Stromdichten wurde ein 10 A Potentiostat-Galvanostat verwendet um genauere Daten zu erhalten. Um den Messbereich zu erhöhen wurde ein 30 A Potentiostat-Galvanostat eingesetzt, welcher eine Zellspannung von 10 V bereitstellen kann.

Die aus den Experimenten und Simulationen erhaltenen Daten wurden mit OriginPro 7.5 zu Grafiken verarbeitet. Schematisch dargestellte Grafiken, um eine Diskussion grafisch zu unterstützen, wurden in dieser Arbeit mit einem Zeichenprogramm erstellt.

4.2. Probenvorbereitung



Abbildung 4-5: Verzinkter Stahlzylinder präpariert für Messungen.

Der in Abbildung 4-3 gezeigte Stahlzylinder wurde für die durchgeführten Messungen vorbehandelt und mit einer möglichst feinkörnigen Zinkschicht elektrochemisch überzogen. Dadurch findet die experimentelle Abscheidung auf einer Zinkschicht statt. Es wird weder dendritisches Wachstum begünstigt noch Elektrokristallisation auf Stahl, wodurch andersartige Wachstumskristalle entstehen könnten. Für die Verzinkung wurde eine 0.61 M ZnSO_4 -Lösung mit 1.02 M MgSO_4 und einem pH-Wert von 1.5 verwendet. Zuerst wurde galvanostatisch eine höhere Stromdichte von -8000 A/m^2 angelegt um eine gewisse Schichtdicke zu erzeugen und anschließend über 14 Minuten bei einer schwachen Stromstärke von -500 A/m^2 abgeschieden. Die Temperatur betrug $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Rotationsgeschwindigkeit 500 rpm. Getrocknet wurden die Zylinder an Luft.

Vor jeder Messung wurden die Stahlzylinder mit einer Schiebelehre vermessen, um über die Oberfläche die Stromdichte messen zu können. Für die Effizienzmessungen wurden die Zylinder auf einer Mikrowaage abgewogen, wodurch auf 10^{-4} g genaue Messungen möglich waren.

Die verwendeten analytischen Reagenzien wurden in dreifach destilliertem Wasser aufgelöst. ZnSO_4 und MgSO_4 wurden als Heptahydrate gekauft. Zur Potentialeinstellung wurde konzentrierte Schwefelsäure oder eine verdünnte Lösung von dieser benutzt. Für

manche hochkonzentrierte Lösungen mit sehr niedrigen pH-Wert musste über 24 Stunden gewartet werden, bis ein konstantes pH-Messsignal erhalten wurde. Da die korrekte Einstellung des pH-Wertes und das dafür benötigte Volumen an Säure von essentieller Bedeutung sind, wurde im Laufe dieser Arbeit eine neue pH-Elektrode angeschafft und auf korrekte Eichung großer Wert gelegt. Eine Störung des Messsignals der pH-Elektrode durch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oder ähnlichen Oberflächenblockaden wurde in der Literatur nicht gefunden, weshalb den eingestellten pH-Werten der MgSO_4 -Lösungen vertraut werden kann.

5. EXPERIMENTE UND RESULTATE

Wie bereits erwähnt wurden in den durchgeführten Experimenten dieser Arbeit die unterschiedlichsten Parameter variiert, z.B.: die Elektrolytkonzentrationen, der pH-Wert, die Rotationsgeschwindigkeit, der Messbereich oder die Elektrolytzusammensetzung. Folgende Parameter wurden für jedes Experiment, falls nicht dezidiert angegeben, verwendet.

Kathode	verzinkter Stahlzylinder
Temperatur [°C]	25
Vorschub [mV/s]	5
Zylinderoberfläche [mm ²]	920 – 1000

Mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/sec kann davon ausgegangen werden, dass in den gemessenen Halbzyklen stationäre Bedingungen an der Elektrode herrschen. Versuche mit größeren/kleineren Vorschubgeschwindigkeiten zeigten reproduzierbare Kurven. Die Verwendung eines noch niedrigeren Vorschubs wurde nicht gewählt, da sich mit zunehmender Messdauer die Oberfläche verändert und dadurch die Kurven verfälscht werden würden. Zu noch „schnelleren Messungen“ überzugehen, wurde nicht gemacht, da, trotz der starken konvektiven Diffusion einer RCE Wert auf möglichst stationäre Bedingungen gelegt wurde.

Die gemachten Angaben zur Protonenkonzentration der verwendeten Lösungen würden einer vollständigen Dissoziation der Schwefelsäure entsprechen. Mit der in Kapitel 6 angegebenen Dissoziationskonstante ist zumindest für den zweiten Schritt keine vollständige Dissoziation des Hydrogensulfat zu erwarten.

5.1. Strom–Spannungskurven verschiedener H₂–Elektroden

5.1.1 Variation der Leitsalzkonzentration bei Lösungen mit einem pH-Wert von 1.5

In dieser Messserie wurden die Strom-Spannungskurven verschiedener Leitsalzkonzentrationen bei einem pH von 1.5 aufgenommen. Die größte Konzentration wurde analog der Ionenstärke des Modellsystems gewählt. Zu erwarten ist eine Strom-Spannungs-Kurve wie in Abbildung 6-1 mit den Teilstromdichten $J^{H^+}(U)$ und

$J^{OH^-}(U)$ der Protonenreduktion und basischer Wasserzersetzung, näheres in Kapitel 6.1.1.1).

Systemeigenschaften

c(MgSO ₄) [mol/l]	0.1, 0.5, 1 und 1.63
Potentialbereich	-1.4 bis -2.8 V
Rotationsgeschwindigkeit [min ⁻¹]	250 – 1500
pH-Wert	1.5

Elektrolyteigenschaften

	0.1M MgSO ₄	0.5M MgSO ₄	1M MgSO ₄	1.63M MgSO ₄
V (konz. H ₂ SO ₄) [ml]	2.4	3.4	3.6	3.3
c (H ⁺) [mol/l]	0.086	0.122	0.129	0.119
σ [Sm ⁻¹]	2.243	4.337	5.542	5.891
v-kin [m ² /s]	9.32*10 ⁻⁷	1.15*10 ⁻⁶	1.53*10 ⁻⁶	2.28*10 ⁻⁶

5.1.1.1 Grafische Darstellungen

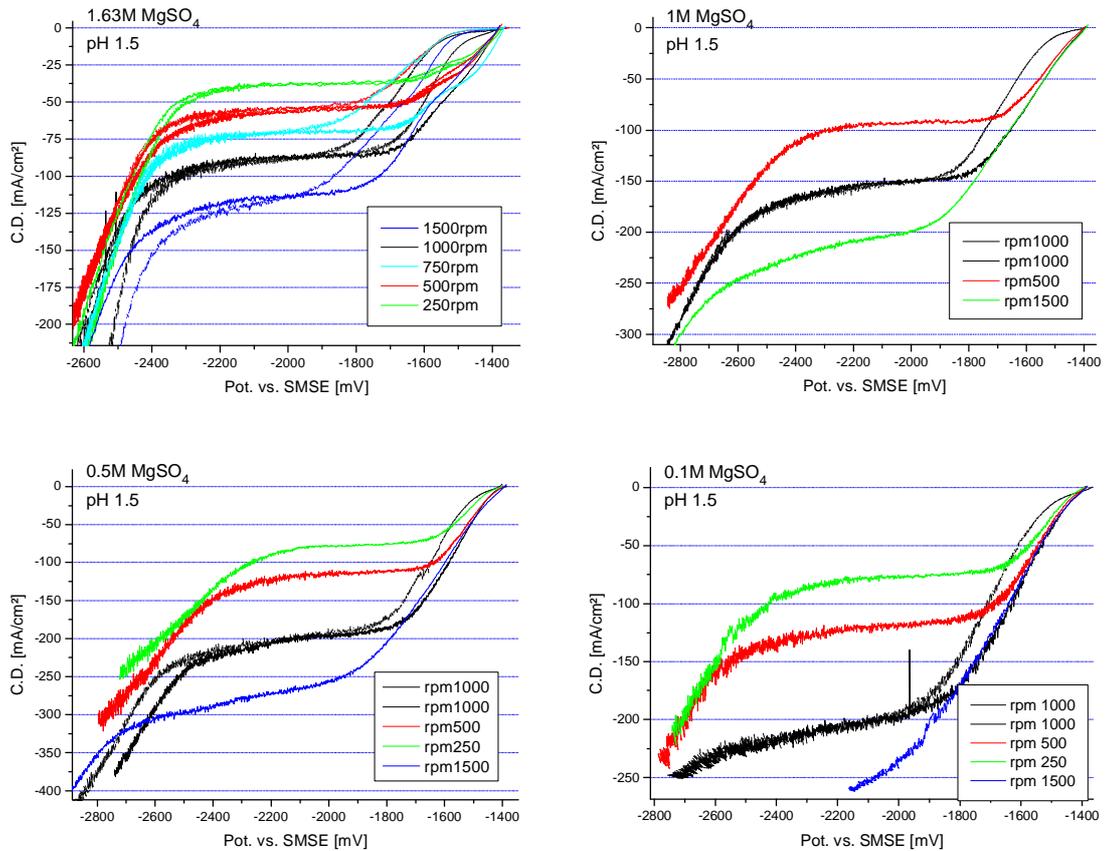


Abbildung 5-1: Abgebildet sind linear voltammetrische Messungen an einer RCE in vier verschiedenen MgSO₄-Konzentrationen bei pH 1.5. Die verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten sind farblich dargestellt. Eine verzinkte Kathode wurde für mehrere Messungen verwendet, ohne den Zylinder aus der Lösung zu entfernen. Die erste Messung mit einer Kathode wurde gestrichelt dargestellt, da hier bei Messbeginn eine leichte Abweichung zu niedrigeren Stromdichten erkennbar ist und durch Adsorptionseffekte verursacht werden könnte.

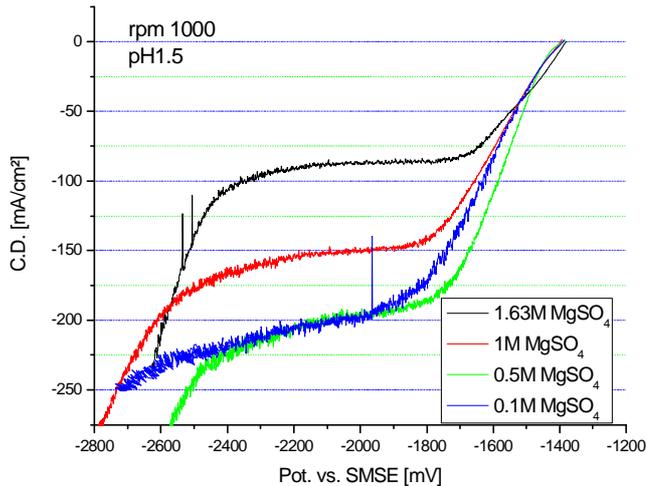


Abbildung 5-2: Vergleich der erhaltenen Grenzströme mit verschiedener MgSO_4 -Konzentrationen bei identischen Messbedingungen. Die Kurven sind ebenfalls in Abbildung 5-1 enthalten.

5.1.1.2 Erörterung der Messungen mit einem pH-Wert der Lösungen von 1.5

Folgende Erkenntnisse konnten gewonnen bzw. bestätigt werden.

- Je größer die eingestellte Rotationsgeschwindigkeit, desto größer ist der Diffusionsgrenzstrom. Die durch die Rotationsgeschwindigkeit steigende Konvektion bewirkt eine Verkleinerung der Nernstschen Diffusionsschicht und einen steileren Anstieg des Konzentrationsgradienten, siehe Formel 2-12.
- Bei Steigerung der MgSO_4 -Konzentration von 0.5 M zu 1.63 M und gleich bleibender Rotationsgeschwindigkeit verringert sich der Grenzstrom kontinuierlich, siehe Abbildung 5-2. Die kinematische Viskosität steigt proportional mit der Elektrolytkonzentration, was sich negativ auf das Strömungsfeld auswirkt. Der Grenzstrom in Formel 1-1 sinkt mit steigender Viskosität. Nach Einsetzen der Viskositäten folgt aus der Gleichung folgendes Verhältnis: $j_{lim}(1.63M)/j_{lim}(0.1M)=1/1.36$; ein zusätzlicher Effekt ist möglich, da das experimentelle Verhältnis 1/2.2 beträgt.

Betrachtet man die 0.1 und 0.5 M Leitsalzkonzentration, war kein weiterer Anstieg des Grenzstromes mehr zu erkennen. Da der pH-Elektrode und den eingestellten Werten zu vertrauen ist, ist hierfür bisher keine offensichtliche Erklärung gefunden worden.

Eine mögliche Theorie ist, dass der zuvor erwähnte zusätzliche Effekt ein zum elektrischen Feld zuzüglicher Migrationseffekt auf die Protonen ist, welcher durch ein Ladungsdefizit aufgrund der Protonenreduktion an der Elektrode entsteht, siehe Kapitel 2.3.3. Je geringer die Mg^{2+} -Konzentration, desto größer ist dieser Effekt und desto stärker wird die erhaltene Grenzstromdichte. Von 0.5 auf 0.1 kommt es möglicherweise zu keiner weiteren Steigerung mehr, da der Effekt an seine Grenzen stößt.

Die Wasserzersetzungsreaktion tritt in den obigen Messungen nicht exakt am gleichen Potential auf. Auch die Oberflächenstruktur der hergestellten Zylinder hat Auswirkungen auf die Hemmung der Reaktion.

5.1.2 Variation der Leitsalzkonzentration bei Lösungen mit einem pH-

Wert von 2.5

In dieser Messserie wurden auch Messungen an unverzinkten Stahlzylindern durchgeführt. Dadurch wird der Einfluss von Zink als Elektrodenmaterial auf die Potentialverschiebung der Wasserstoffentwicklung veranschaulicht.

Systemeigenschaften

c(MgSO ₄) [mol/l]	0.1, 0.5, 1 und 1.63
Kathode	Stahlzylinder und verzinkter Stahlzylinder
Potentialbereich	-1.4 bis -2.8 V
Rotationsgeschwindigkeit [min ⁻¹]	1000
pH-Wert	2.5

Elektrolyteigenschaften

	0.1M MgSO ₄	0.5M MgSO ₄	1M MgSO ₄	1.63M MgSO ₄
V (0,5M H ₂ SO ₄) [ml]	8.4	12.5	13	12
c (H ⁺) [mol/l]	0.0084	0.0125	0.013	0.012
σ [Sm ⁻¹]	1.115	3.153	4.57	5.21
v-kin [m ² /s]	9.32*10 ⁻⁷	1.15*10 ⁻⁶	1.53*10 ⁻⁶	2.28*10 ⁻⁶

5.1.2.1 Grafische Darstellungen

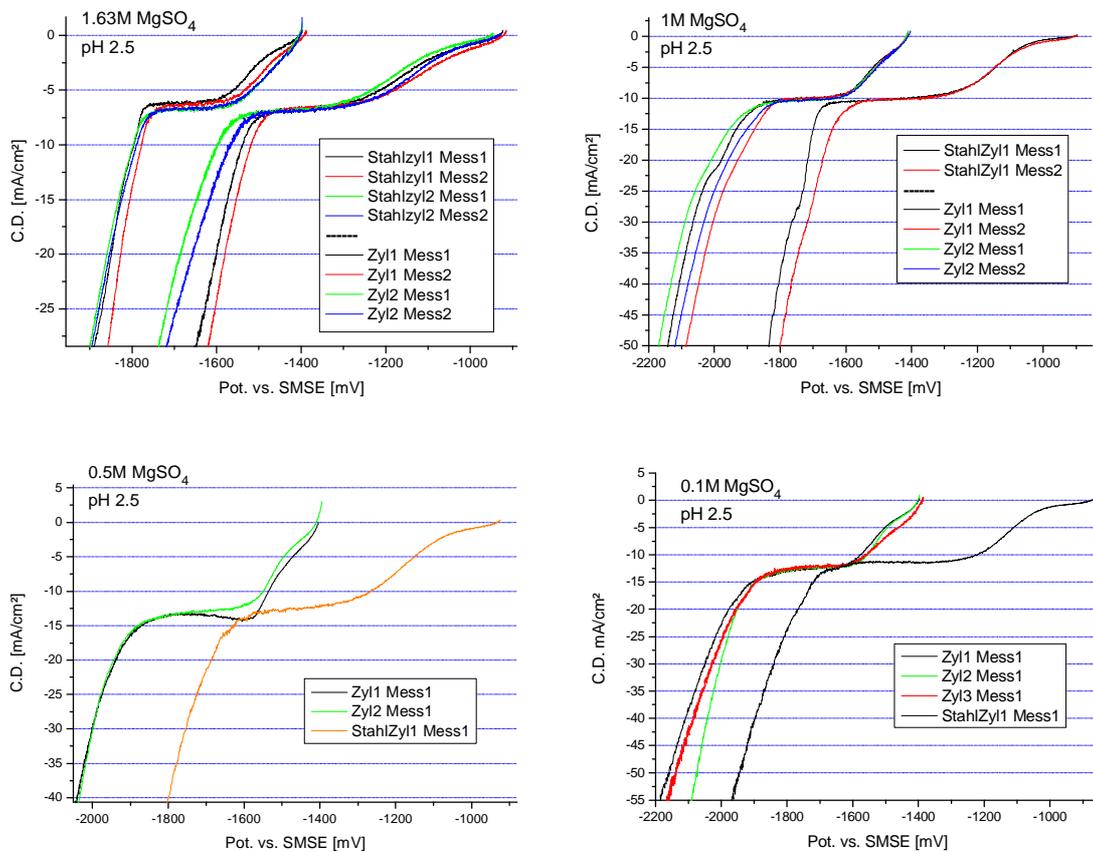


Abbildung 5-3: Abgebildet sind linear voltammetrische Messungen. Als Messlösungen dienten vier verschiedenen MgSO₄-Konzentrationen bei pH 1.5. Kurven die bei einem Potential von ca. -920mV beginnen, wurden mit Stahlzylindern aufgenommen und sind in den Legenden gekennzeichnet. Verzinkte Zylinder verschieben das Zellpotential auf ca. -1400 mV. Eine Zylinderkathode konnte wie bei der obigen Messserie für mehrere Messungen verwendet werden. Jede Kathode wurde mit aufsteigender Ziffer versehen.

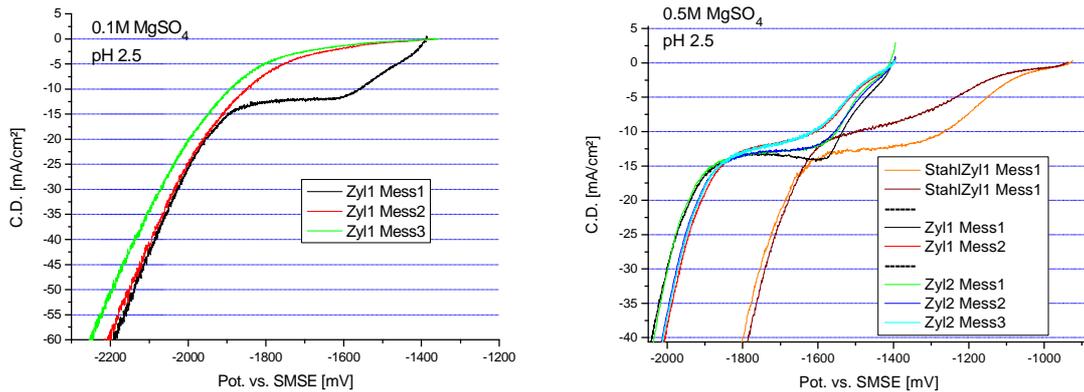


Abbildung 5-4: Diese aufgenommenen Kurven wurden in Abbildung 5-3 nicht gezeigt. Bei den niedrigeren MgSO₄-Konzentrationen ergaben sich, bei mehrfacher Verwendung derselben Elektrode, nach der ersten Messung nicht mehr reproduzierbare Kurven. Dieses Phänomen wird bei den Messungen in neutralen Lösungen genauer behandelt werden.

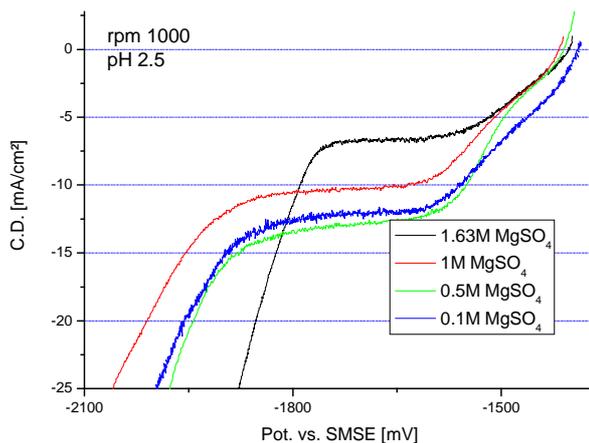


Abbildung 5-5: Vergleich der erhaltenen Grenzströme aus verschiedenen MgSO₄-Lösungen bei identischen Messbedingungen. Die Kurven sind ebenfalls in Abbildung 5-4 enthalten.

5.1.2.2 Erörterung der Messungen aus Lösungen mit einem pH-Wert von 2.5

- Die Potentialkurven zeigen ähnliche Charakteristika wie die aus Lösungen mit pH 1.5 aufgenommenen Kurven. Die Überlegungen aus Kapitel 5.1.1.2 sind ebenso gültig. Die gemessenen Diffusionsgrenzströme aus der 0.1 und 0.5 M MgSO₄-Lösung sind wie zuvor unter noch saureren Bedingungen etwa gleich

groß. Sogar eine Umkehrung des Grenzstromes ist in der Arbeitsgruppe unter Verwendung eines anderen Leitsalzes (Na_2SO_4) gefunden worden.

- Vergleicht man die Werte der Grenzströme mit den Messungen bei pH 1.5, so sind in diesem pH-Umfeld niedrigere Grenzströme erhalten worden. Grund hierfür ist zweifellos die unterschiedliche Protonenkonzentration in der Bulk-Phase und an der Oberfläche.

5.1.3 Variation der Leitsalzkonzentration bei neutralen Bedingungen mit einer geringen ZnSO_4 -Zugabe von 0.015 M zu den Lösungen

In dieser Messserie wurden zusätzlich zur H_2 -Elektrode auch Messungen mit geringen Mengen an ZnSO_4 im Elektrolyt durchgeführt. Dadurch können Erkenntnisse auf die Zinkelektrode gewonnen werden, deren Grenzstrom bei neutralen pH-Wert ohne Überlagerung mit der Wasserstoffelektrode gut abgrenzbar ist. Dieser wird für die Modellierung benötigt. Die Protonenreduktion ist in dieser Messserie vollständig unterdrückt. Bei geringen Zinkkonzentrationen und einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV/sec ist außerdem keine große Verfälschung der Kathodenoberfläche zu erwarten.

Für die Zusammensetzung der Polarisationskurve werden die Teilstromdichten $J^{\text{OH}^-}(U)$, $J^{\text{Zn}^{2+}}(U)$ und eventuell, bei negativen Potentialen und einer auftretenden Alkalisierung vor der Oberfläche, $J^{\text{Zn(OH)}_3^-}(U)$ erwartet. Die Teilstromdichten sind in Abbildung 6-2 grafisch verdeutlicht.

Systemeigenschaften

c(MgSO_4) [mol/l]	0.1, 0.5, 1 und 1.63
c(ZnSO_4) [mol/l]	0.015
Potentialbereich	-1.4 bis -2.3 V
Rotationsgeschwindigkeit [min^{-1}]	1000
pH-Wert	neutral

Elektrolyteigenschaften

	0.1M MgSO ₄	0.5M MgSO ₄	1M MgSO ₄	1.63M MgSO ₄
σ [Sm ⁻¹]	0.925	3.004	4.405	5.068
σ [Sm ⁻¹] mit ZnSO ₄	1.025	3.057	4.44	5.065
ν -kin [m ² /s]	$9.32 \cdot 10^{-7}$	$1.15 \cdot 10^{-6}$	$1.53 \cdot 10^{-6}$	$2.31 \cdot 10^{-6}$
Exakter – pH	5.7	5.75	5.68	5.63
Exakter – pH mit ZnSO ₄	5.5	5.58	5.56	5.53

5.1.3.1 Grafische Darstellung

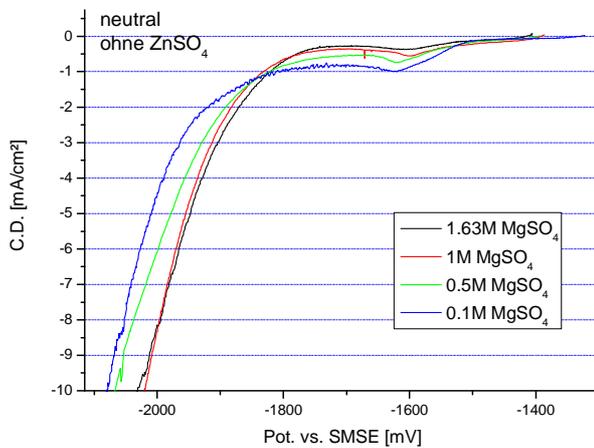


Abbildung 5-6: Diese Grafik zeigt Strom-Spannungskurven aus verschiedenen MgSO₄-Konzentrationen in neutralen Milieu. Dadurch wird das Einsetzen der basischen Wasserzersetzung erkannt. Ebenso sind Adsorptionseffekte und ein minimaler Protonengrenzstrom durch eine pH-Veränderung des Reinstwassers mittels MgSO₄.

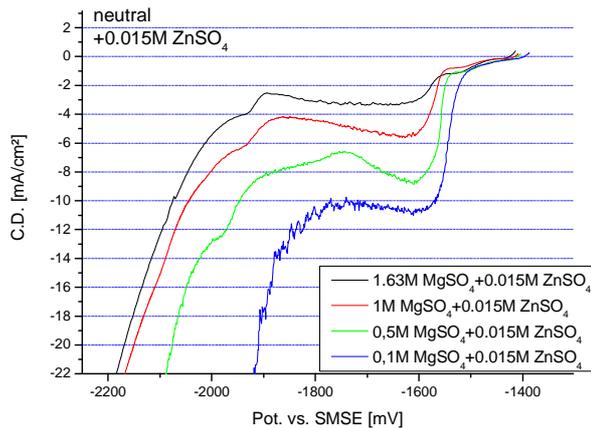


Abbildung 5-7: Die Zugabe von 0.015M ZnSO_4 in die verwendeten Lösungen führt zu einem deutlich sichtbaren Grenzstrom. Der optisch eckige Kurvenverlauf liegt an Adsorptionsvorgängen während des linearen Spannungsvorschubs. Bei Erhöhung des Spannungsvorschubes sind diese Effekte aus den Aufzeichnungen „ausgeklammert“ und waagrechte Grenzströme werden deutlich.

5.1.3.2 Erörterung der Messungen aus den verschiedenen Leitsalzlösungen mit geringer ZnSO_4 -Zugabe

- Die Messungen der Wasserstoffelektrode aus verschiedenen MgSO_4 -Lösungen zeigen einen Stromanstieg bei ca. -1800 mV mit einem Verhalten nach der Butler–Volmer-Gleichung. Man kann folgern, dass es sich um die einsetzende basische Wasserzersetzung handelt.
- Die Messungen an der Zinkelektrode, siehe Abbildung 5-7, ergeben einen deutlichen Grenzstrom. Ein Anstieg des Grenzstromes ist mit sinkender Leitsalzkonzentration zu erkennen. Dies kann durch einen zusätzlichen Migrationseffekt erklärt werden. Das Absinken von $c_{\text{Zn}^{2+}}$ vor der Elektrode führt zu einem Kationendefizit. Je kleiner die Magnesiumkonzentration in Lösung, desto größer die Auswirkungen auf die Zinkionen außerhalb der Nernst-Schicht und den resultierenden Grenzstrom. Dieser Effekt konnte simuliert werden.

Auch die sinkende Viskosität und das daraus resultierende Strömungsfeld begünstigen den Grenzstrom bei niedrigen Leitsalzkonzentrationen.

- Mit ansteigendem Grenzstrom verschiebt sich die einsetzende Wasserzersetzung merklich zu positiveren Potentialen. Eine größere Stromdichte wirkt sich auf das Oberflächenwachstum während der

Abscheidung aus. Eine raue Oberfläche kann die Wasserzersetzung begünstigen.

5.1.4 Detektion der Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche bei stark negativen Potentialen

5.1.4.1 Nachweis von $Mg(OH)_2$

Optischer Nachweis von $Mg(OH)_2$

Bei den in Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7 gezeigten Ergebnissen konnte auf den verwendeten Kathoden, nach Durchlaufen des Messpotentials, teilweise mit freiem Auge ein weißer, lose haftender, Niederschlag auf der Zylinderoberfläche erkannt werden. Die Vermutung, dass es sich um festes $Mg(OH)_2$ handelt, konnte bestätigt werden und ein Nachweis erfolgte spektroskopisch, siehe Abbildung 8-1 und Abbildung 8-2. Ein einfacher Beweis für die starke Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche wurde dadurch gefunden. Nach dem Pourbaix-Diagramm von Magnesium entsteht ein pH-Wert von mindestens 12 und ein Auftreten der basischen Zinkreduktion aus dem Zinkat-Anion muss stattfinden. In den aufgezeichneten Polarisationskurven ist somit die Teilstromdichte $J^{Zn(OH)_3^-}(U)$, siehe Kapitel 6, enthalten.

Nachweis von $Mg(OH)_2$ durch die Veränderung zweier aufeinander folgender Messungen

Die in Abbildung 5-7 gezeigten Strom-Spannungskurven wurden mit jeweils neuer Kathode aufgenommen. Nun wurde auch auf die zweite aufgenommene Messung einer Kathode acht gegeben.

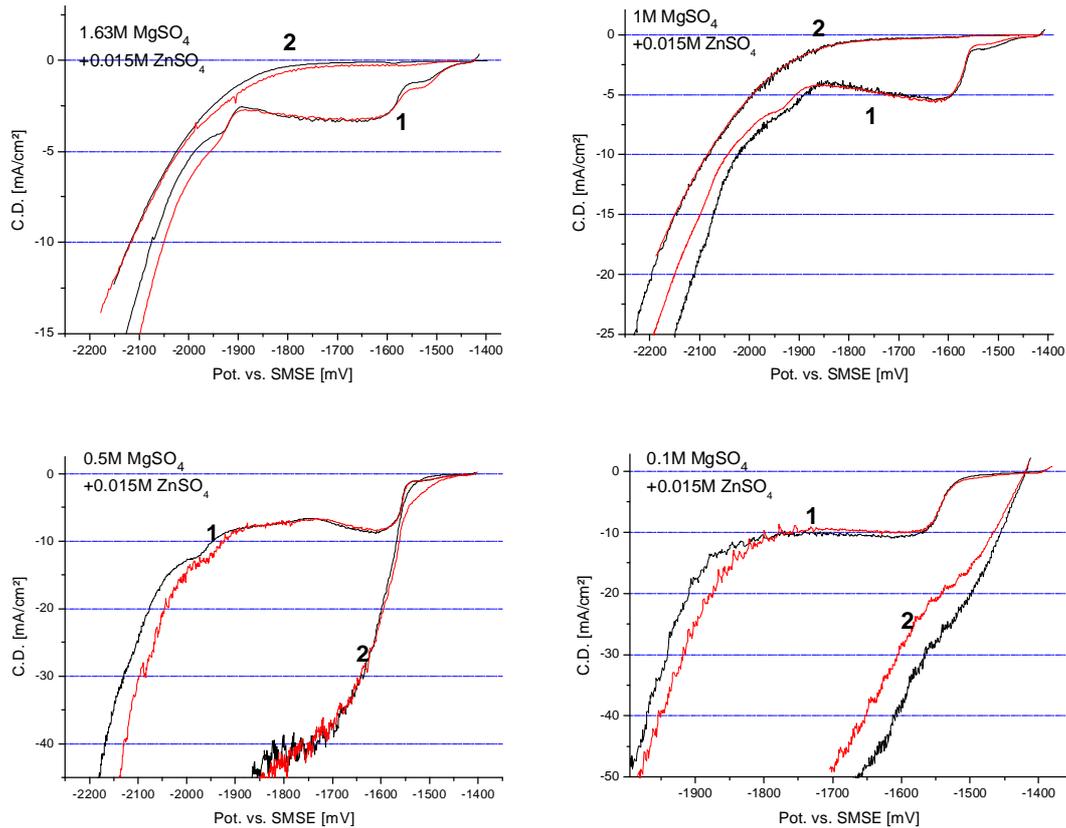


Abbildung 5-8: Gezeigt sind 4 Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen in verschiedenen Elektrolytsystemen. Die in der Grafik hinzugefügte Nummer 1 weist auf reproduzierbare Messungen zweier frischer Lösungen hin (Farbe rot und schwarz) mit neuen Elektroden. Diese Messungen wurden bis zu -2300mV gemessen, was ungefähr -48 mA/cm^2 entspricht. Die Nummer 2 zeigt die Wiederholungen mit Verwendung der Messelektrode aus der vorangegangenen Messung. Die dargestellte Stromdichte der Wiederholungsmessung darf nicht als richtig angenommen werden, da durch die vorangegangene Messung die Oberfläche nicht mehr einer gewünschten glatten Struktur entspricht oder die Oberfläche elektrisch durch zuvor entstandenes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ blockiert ist.

Die Interpretation der Messserie mit variierenden Leitsalzkonzentrationen und geringer Zinksulfatkonzentration in Abbildung 5-8 lässt Aussagen über das Entstehen von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ auf der Kathode zu. Ist dies der Fall und benützt man denselben Zylinder für mehr als eine Messung, ist im zweiten Durchlauf kein Grenzstrom zu sehen, da $\text{Mg}(\text{OH})_2$ als Nichtleiter die Oberfläche blockiert. Die basische Wasserzersetzung ist trotzdem in den Polarisationskurven erkennbar, da das an der Oberfläche haftende Pulver löchrig wird, siehe Abbildung 8-1, und die Zinkoberfläche frei wird.

Da diese Blockade der Elektrodenoberfläche bei einer mehrfachen Verwendung der Kathode in der Polarisationskurve sichtbar ist, kann dies experimentell schnell als Nachweis der $Mg(OH)_2$ -Bildung verwendet werden. Es genügt einen weiteren Potentialvorlauf durchzuführen, wobei die Elektrode einfach in der Zelle belassen werden kann.

Die Bildung eines $Mg(OH)_2$ -Films geschah bei Verwendung einer Leitsalzkonzentration von 1 M und 1.63 M. Im Falle einer Leitsalzkonzentration von 0.5M oder 0.1M war keine Blockade erkennbar und die erhaltenen Wiederholungskurven sind wie erwartet zu stärker negativen Stromdichten verschoben. Die effektive Zylinderoberfläche vergrößerte sich nach dem ersten linearen Potentialvorschub bis -2300 mV durch dendritisches Wachstum und stimmte nicht mehr mit der zur Berechnung der Stromdichte verwendeten Oberfläche überein.

5.1.4.2 Diskussion der Faktoren, die eine Potential abhängige Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche begünstigen

Aus Abbildung 5-8 ist ersichtlich, dass die auftretende Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche in Lösungen mit hohen Leitsalzkonzentrationen bei einer Spannung von -2300 mV weiter fortgeschritten war, als bei niedrigen. Nicht nur nach Messungen im neutralen Bereich, sondern auch bei einem pH-Wert 2.5 (ohne geringer $ZnSO_4$ -Konzentration) konnte teilweise eine Blockade der Oberfläche erkannt werden, siehe Abbildung 5-4. Die Faktoren, die zu einer Alkalisierung an der Elektrodennähe führen, sollen in diesem Unterkapitel diskutiert werden.

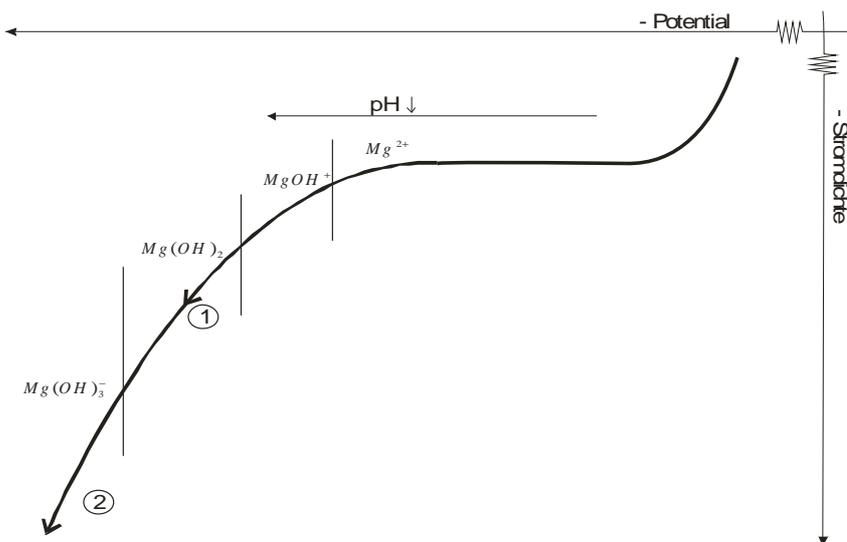


Abbildung 5-9: Diese Grafik skizziert die in Abbildung 5-7 bzw. Abbildung 5-8 gezeigten Messungen. Sie verdeutlicht die Änderung der Existenzbereiche des solvatisierten

Magnesiums in Abhängigkeit des pH-Wertes und dem Potential. Je negativer das Elektrodenpotential wird, desto alkalischer wird die Lösung vor der Elektrode durch die Protonenreduktion bzw. basische Wasserzersetzung, siehe Kapitel 6.1. Somit ist der Zustand des Magnesiums mit der Zellspannung verknüpft. Würde man die Messung erst bei Punkt 1 abbrechen, hätte sich auf der Elektrode schon Mg(OH)_2 gebildet. Bei Erreichen der Spannung des theoretischen Punktes 2 geht das gebildete Mg(OH)_2 als Mg(OH)_3^- wieder in den gelösten Zustand über.

Dass bei der **Messserie an der Zinkelektrode in neutralen Lösungen** mit hohen Leitsalzkonzentrationen keine und bei kleinen Leitsalzkonzentrationen sehr wohl eine Bildung von Mg(OH)_2 auftritt, erwartet man durch das Massenwirkungsgesetz. In dieser Messserie reichte das Potential für die 0.1 und 0.5 M Leitsalzlösung nicht aus um Mg(OH)_2 zu erzeugen. Für den Übergang von MgOH^+ zu Mg(OH)_2 gilt, $K_{\text{diss}} = [\text{MgOH}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{Mg(OH)}_2]$. Eine geringere Zugabe von MgSO_4 führt zu einer geringeren Bildung von MgOH^+ und im Gleichgewicht liegt mehr gelöstes MgOH^+ vor. Auch wenn der Spannungsvorschub für die Messung der Polarisationskurve bei jeder Messung bis zum gleichen Potential geschah, wird bei niedrigen MgSO_4 -Konzentrationen Punkt 1 aus Abbildung 5-9 nicht erreicht. Auch durch einen Migrationseffekt wird bei niedrigen Konzentrationen die Bildung von Mg(OH)_2 gemindert. Dieser verschiebt die Alkalisierung an der Elektrodenoberfläche zu negativeren Potentialen. Es entsteht ein Kationendefizit vor der Elektrode, proportional zur Stromstärke. Bei geringen Leitsalzkonzentrationen kann MgSO_4 alleine den Neutralitätsausgleich nicht mehr bewerkstelligen, ein zusätzlicher Migrationseffekt auf die Protonen erhöht den lokalen pH-Wert.

Auch in der **Messserie der Wasserstoffelektrode in einer Lösung mit pH 2.5** zeigt sich eine Blockade der Oberfläche, bevorzugt bzw. ausschließlich bei niedrigen MgSO_4 -Konzentrationen, siehe Abbildung 5-4. Diese Beobachtung ist genau umgekehrt im Vergleich zu den Messungen an der Zn-Elektrode in Lösungen mit neutralem pH-Wert (Blockade der Oberfläche bei Lösungen mit hohen Leitsalzkonzentrationen). Es muss erwähnt werden, dass die Messserie, mit einem pH-Wert der Elektrolytlösung von 2.5, bis zu einem Potential von -2800 mV getätigt wurde. Die Stromdichte zu Messende betrug je nach Leitsalzkonzentration zwischen -110 und -125 mA/cm². Die aufgenommenen Polarisationskurven der Zn-Elektrode wurden hingegen bei einer Stromdichte zwischen -40 und -50 mA/cm² gestoppt. Somit könnten, trotz eines pH-Wertes der Bulk-Phase von 2.5, durch die starke Wasserzersetzung genügend Hydroxid-Ionen erzeugt werden, um vor der Elektrode die Existenz des Magnesiumanions zu ermöglichen (Punkt 2 in Abbildung 5-9). Daher

ist keine Blockade bei hohen Leitsalzkonzentrationen zu bemerken. Durch den starken Migrationseffekt auf die Protonen bei kleinen Leitsalzkonzentrationen, wurde hier nur Punkt 1 in Abbildung 5-9 erreicht (Blockade der Oberfläche). Bei Messlösungen mit einem pH von 1.5 wurde bei keiner Messung ein Hinweis auf die Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bzw. einer Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche erhalten. Die Protonenkonzentration steigt für die vorgenommene pH-Wert Änderung um eine Zehnerpotenz an. Die erreichte Stromdichte nach Messungen an der H_2 -Elektrode betragen ca. 300 mA/cm^2 .

5.1.4.3 Auflistung der Faktoren, die eine Alkalisierung vor der Elektrodenoberfläche beeinflussen:

- Die Stromstärke, bzw. die Protonenreduktion und basische Wasserzersetzung führt zur Bildung von Hydroxid-Ionen an der Oberfläche.
- Ein durch Mangel an Leitsalz hervorgerufener Migrationseffekt auf die Protonen.
- Die Protonenkonzentration in der Bulk-Phase
- Eine Bildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ an der Elektrodenoberfläche wird auch durch die MgSO_4 -Konzentration der Lösung positiv beeinflusst.

5.2. Strom–Spannungskurven verschiedener Zn–Elektroden

Nach den Untersuchungen der Wasserstoffelektrode dienen die Messserien dieses Kapitels dazu, die Veränderung des elektrochemischen Systems bei sukzessiver Erhöhung der ZnSO_4 -Konzentration in Lösung zu charakterisieren. Eine einmolare Gesamtkonzentration wurde für die gewählten Elektrolytsysteme stets erhalten, die maximale ZnSO_4 -Konzentration betrug 0.5 M .

5.2.1 Variation der ZnSO_4 -Konzentration bei Lösungen mit einem pH-Wert von 2.5

Zu erwarten sind alle in Kapitel 6.1 aufgelisteten Elektrodenreaktionen und Teilstromdichten. Die experimentelle Strom-Spannungskurve müsste mit Abbildung 6-3 Ähnlichkeiten aufweisen.

Hergestellte Lösungen

	c(Na ₂ SO ₄) [mol/l]	c(ZnSO ₄) [mol/l]
System 1	1	0
System 2	0.985	0.015
System 3	0.95	0.05
System 4	0.9	0.1
System 5	0.7	0.3
System 6	0.5	0.5

Systemeigenschaften

Rotationsgeschwindigkeit [min ⁻¹]	1000 und 200
pH-Wert	2.5

Elektrolyteigenschaften

	V (0,5M H ₂ SO ₄) [ml]	c (H ⁺) [mol/l]	σ [Sm ⁻¹]	v-kin [m ² /s]
System 1	34.5	0.0345	8.42	1.24*10 ⁻⁶
System 2	34.5	0.0345	8.40	1.25*10 ⁻⁶
System 3	34.5	0.0345	8.21	1.26*10 ⁻⁶
System 4	32	0.032	7.97	1.28*10 ⁻⁶
System 5	25.5	0.0255	7.01	1.35*10 ⁻⁶
System 6	21.5	0.0215	6.14	1.42*10 ⁻⁶

5.2.1.1 Grafische Darstellung

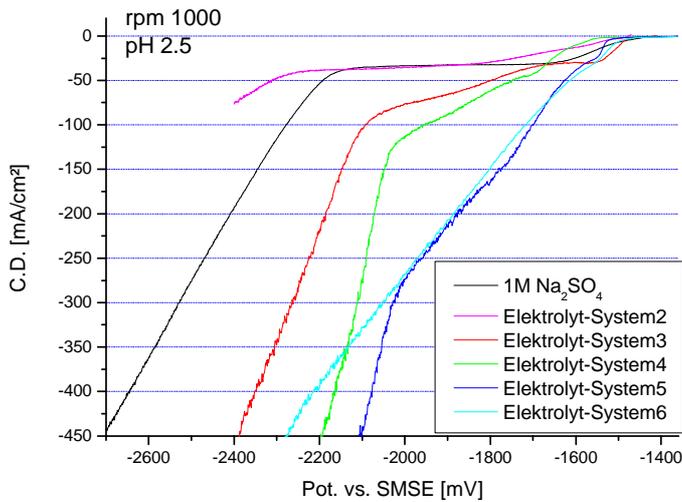


Abbildung 5-10: Strom-Spannungs-Kurven verschiedener Messungen bei einem pH-Wert der Lösung von 2.5 und einer Rotationsgeschwindigkeit der Zylinderelektrode von 1000 min⁻¹. Die ZnSO₄-Konzentration der Elektrolytlösungen liegt zwischen 0 und 0.5 M, die Gesamtkonzentration beträgt gleichbleibend 1 M.

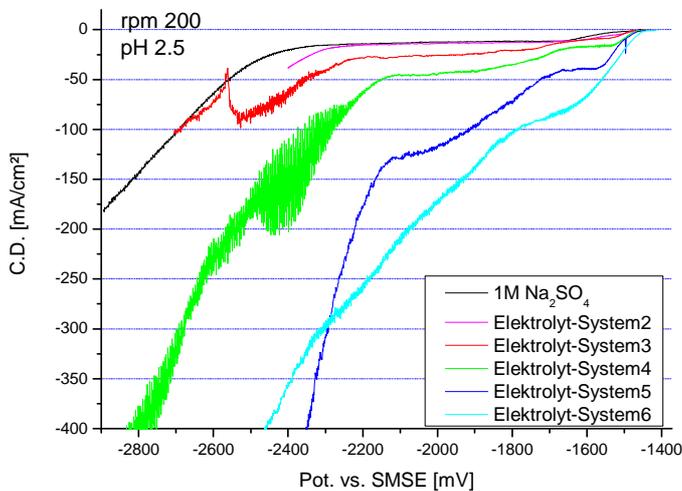


Abbildung 5-11: Strom-Spannungs-Kurven verschiedener RCE Messungen einer Lösung mit einem pH-Wert von 2.5 und einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 min⁻¹. Die ZnSO₄-Konzentration der Elektrolytlösungen liegt zwischen 0 und 0.5 M, die Gesamtkonzentration beträgt gleichbleibend 1 M.

5.2.1.2 Erörterung der Messungen mit einem pH-Wert der Lösungen von 2.5

- Sowohl in Abbildung 5-10 als auch in Abbildung 5-11 sind Adsorptionseffekte von Zink, bei niedrigen Potentialenvorschüben, im Grenzstrombereich und auch nach Einsetzen der basischen Wasserzersetzung in den Kurven in von von Schwankungen sichtbar. Durch Adsorption der verschiedenen Zink-Komplexe in den spezifischen Potentialbereichen kommt es zu einer Erniedrigung der Stromdichte, da durch die adsorbierten Komplexe eine teilweise Besetzung der aktiven Kristallisationsplätze an der Elektrode erfolgt. Nach Eintreten der Wasserzersetzung entstehen diverse Hydroxokomplexe des Zinks, siehe Kapitel 2.3.2.
- Mit zunehmender ZnSO_4 -Konzentration im Elektrolytsystem steigt die Stromdichte im Grenzstrombereich an, der allerdings bei Systemen mit zu hohem ZnSO_4 -Gehalt in Lösung nicht mehr erkannt werden kann. Die Elektrodenoberfläche nimmt während des Messfortschritts eine zunehmend raue Beschaffenheit mit dendritischen Kristallisationskeimen an, die zur Vergrößerung der Oberfläche führt. Bei konstant glatt bleibender Struktur während der Abscheidung, wie in der Modellierung simuliert, würde ein Grenzstrom auch bei hohen Zinkkonzentrationen sichtbar sein.
- Messungen mit niedrigerer Rotationsgeschwindigkeit lassen bis zu einer Zinkkonzentration von 0.3 M ein Ablesen des Grenzstromes zu. Demzufolge erleichtert diese Änderung in den Messparametern eine Detektion des Grenzstromes. Eine Absenkung der Rotationsgeschwindigkeit führt zu einer geringeren Zinkabscheidung und mindert die Gasblasenentstehung, wodurch die Oberflächenstruktur des präparierten Zylinders weniger stark verändert wird.

5.2.2 Variation der ZnSO₄-Konzentration bei neutralen Bedingungen

In diesem System ist keine Protonenreduktion zu erwarten. Die experimentelle Strom-Spannungs-Kurve sollte mit Abbildung 6-2 Ähnlichkeiten zeigen.

Hergestellte Lösungen

	c(Na ₂ SO ₄) [mol/l]	c(ZnSO ₄) [mol/l]
System 1b	1	0
System 2b	0.985	0.015
System 3b	0.95	0.05
System 4b	0.9	0.1
System 5b	0.7	0.3
System 6b	0.5	0.5

Systemeigenschaften

Rotationsgeschwindigkeit [min ⁻¹]	1000 und 200
Zylinderoberfläche [mm ²]	920 – 1000

Elektrolyteigenschaften

	pH	σ [Sm ⁻¹]	v-kin [m ² /s]
System 1b	6.09	8.09	1.24*10 ⁻⁶
System 2b	5.90	8.07	1.25*10 ⁻⁶
System 3b	5.8	7.80	1.26*10 ⁻⁶
System 4b	5.75	7.56	1.28*10 ⁻⁶
System 5b	5.41	6.67	1.35*10 ⁻⁶
System 6b	5.15	5.85	1.42*10 ⁻⁶

5.2.2.1 Grafische Darstellung

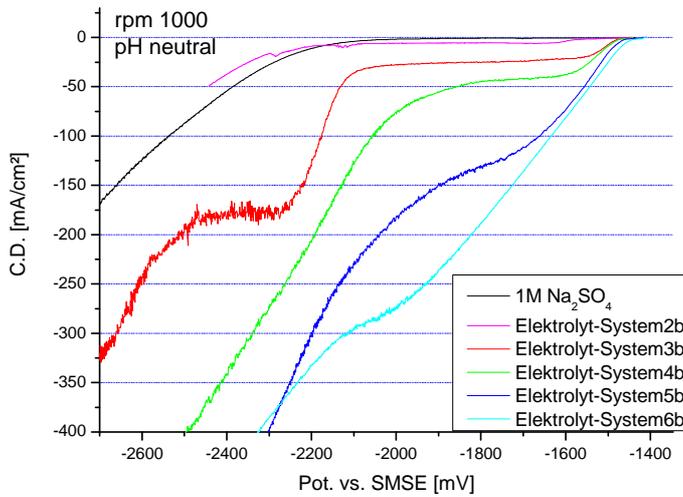


Abbildung 5-12: Strom-Spannungs-Kurven verschiedener RCE Messungen mit Verwendung neutraler Lösungen und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 min⁻¹. Die ZnSO₄-Konzentration der Elektrolytlösungen liegt zwischen 0 und 0.5 M.

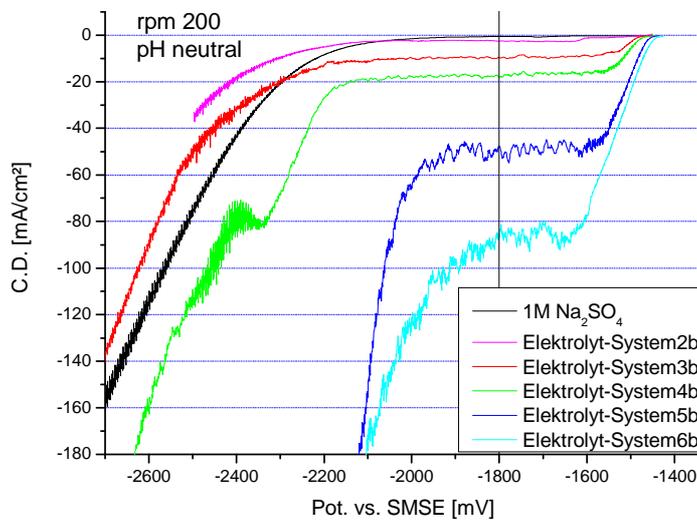


Abbildung 5-13: Strom-Spannungs-Kurven verschiedener RCE Messungen mit Verwendung neutraler Lösungen und einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 min⁻¹. Die ZnSO₄-Konzentration der Elektrolytlösungen liegt zwischen 0 und 0.5 M.

5.2.2.2 Erörterung der Messungen mit neutralen Lösungen

Bildet man einen Vergleich zu den Messungen in Kapitel 5.2.1 unter sauerem Milieu, findet unter neutralen Bedingungen keine Protonenreduktion statt. Die Zink-Grenzstromdichten in Abbildung 5-13 sind für alle Elektrolytsysteme erkennbar. Ohne den Grenzstrom aus der Protonenreduktion und ohne Wasserstoffentwicklung in diesem Potentialbereich wird die Veränderung der Oberflächenstruktur minimiert.

5.2.3 Einfluss der Gasblasenrührung auf die Stromdichte

Handelt es sich bei der verwendeten Elektrolytlösung um eine angesäuerte ZnSO_4 -Lösung, so addieren sich die Teilstromdichten der Wasserstoffelektrode und der Zinkelektrode zur Polarisationskurve des gemessenen Gesamtsystems. Als erste Annahme muss daher gelten: $(J_{\text{lim}, c_{\text{Zn}}=i})_{\text{pH}=2.5} = (J_{\text{lim}, c_{\text{Zn}}=0}^{\text{H}^+})_{\text{pH}=2.5} + (J_{\text{lim}, c_{\text{Zn}}=i}^{\text{Zn}^{2+}})_{\text{pH}=6}$. Die Werte für die Grenzströme können aus den Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-13 nur unter großem Bedenken bestimmt werden. Wegen des bereits erwähnten nicht-linearen Kurvenverlaufs im Grenzstrombereich sind die erhaltenen Stromdichten nicht repräsentativ. Allerdings ist eine Angabe der gemessenen Grenzstromdichten bei niedrigen Konzentrationen für eine weitere Diskussion nützlich, um die getroffene Annahme des additiven Verhaltens der Grenzstromdichten zu überprüfen.

Tabelle 5-1: Gezeigt sind die aus den Elektrolytsystemen mit bis zu 0.1 M ZnSO₄-Konzentration erhaltenen Grenzströme. Die Werte wurden bei einem Potential von –2000 mV abgelesen, da bei Einsetzen des Grenzstromes oft Adsorptionseffekte auftreten (siehe Abbildung 5-10 bis Abbildung 5-13).

c_{Zn} (mol/l)	Elektrolyt	pH	Bezeichnung	ω (min ⁻¹)	j_{lim} (mA/cm ²)
0	H ₂ -Elektrode	2.5	$(J_{lim}^{H^+})_{pH=2.5}$	1000	-33
0	System 1b	6.0	$(J_{lim}^{H^+})_{pH=6}$	1000	-1
0.015	System 2	2.5	$(J_{lim, c_{Zn}=0.015M})_{pH=2.5}$	1000	-38
0.015	System 2b	6	$(J_{lim, c_{Zn}=0.015M}^{Zn^{2+}})_{pH=6}$	1000	-6
0.05	System 3	2.5	$(J_{lim, c_{Zn}=0.05M})_{pH=2.5}$	1000	-76
0.05	System 3b	6	$(J_{lim, c_{Zn}=0.05M}^{Zn^{2+}})_{pH=6}$	1000	-28
0.1	System 4	2.5	$(J_{lim, c_{Zn}=0.1M})_{pH=2.5}$	1000	-110
0.1	System 4b	6.0	$(J_{lim, c_{Zn}=0.1M}^{Zn^{2+}})_{pH=6}$	1000	-43
0	H ₂ -Elektrode	2.5	$(J_{lim}^{H^+})_{pH=2.5}$	200	-12
0	System 1b	6.0	$(J_{lim}^{H^+})_{pH=6}$	200	-1
0.015	System 2	2.5	$(J_{lim, c_{Zn}=0.015M})_{pH=2.5}$	200	-14
0.015	System 2b	6	$(J_{lim, c_{Zn}=0.015M}^{Zn^{2+}})_{pH=6}$	200	-3
0.05	System 3	2.5	$(J_{lim, c_{Zn}=0.05M})_{pH=2.5}$	200	-26
0.05	System 3b	6	$(J_{lim, c_{Zn}=0.05M}^{Zn^{2+}})_{pH=6}$	200	-10
0.1	System 4	2.5	$(J_{lim, c_{Zn}=0.1M})_{pH=2.5}$	200	-45
0.1	System 4b	6.0	$(J_{lim, c_{Zn}=0.1M}^{Zn^{2+}})_{pH=6}$	200	-18

Nach Tabelle 5-1 entspricht der Grenzstrom einer angesäuerten Zinkelektrode nicht einer Addition der Grenzströme einer neutralen Zinkelektrode plus der zugehörigen Wasserstoffelektrode aus saurer Lösung. Nimmt man das Elektrolytsystem 3 mit 1000 rpm als Beispiel, ergibt die Addition des Grenzstromes der sauren Wasserstoffelektrode und der neutralen Zinkelektrode –61 mA/cm², der erhaltene Grenzstrom für die angesäuerte Zinkelektrode beträgt hingegen –76 mA/cm². Eine Erklärung, warum für alle Elektrolytsysteme die Zink-Teilstromdichte im sauren Milieu größer ist als die Teilstromdichte der neutralen Elektrolyte und identischen Bedingungen, gibt der Einfluss der *Gasblasenrührung* auf die Polarisationskurve. Mit neutralen Lösungen kommt es zu keiner Entwicklung von Gasblasen, bei niedrigen pH-Werten der Lösung führen diese zu stärkerer Konvektion und begünstigt damit den Stofftransport der Zinkionen zur Elektrode. Die zuvor getroffene Annahme zur

Berechnung der Gesamtstromdichte muss aus diesem Grund um den Einfluss der Gasblasenrührung erweitert werden:

$$(J_{\text{lim}, c_{\text{Zn}}=i})_{\text{pH}=2.5} = (J_{\text{lim}, c_{\text{Zn}}=0}^{\text{H}^+})_{\text{pH}=2.5} + (J_{\text{lim}, c_{\text{Zn}}=i}^{\text{Zn}^{2+}})_{\text{pH}=6} + \Delta J_{\text{Gasblasen}}$$
 Um auszuschließen, dass bei neutralen Bedingungen aufgrund des niedrigeren Leitwerts der Elektrolytlösung nicht einfach die Effizienz der Abscheidung geringer ist, als bei sauren Bedingungen, wurden im Grenzstrombereich Effizienzmessungen durchgeführt, welche für jedes System über 93 Prozent lagen. Der quantitative Einfluss der Gasblasenrührung auf die Polarisationskurve kann mit Hilfe einer schrittweisen Vorgehensweise und Modellierung von Experimenten bestimmt werden³⁵. Der Einfluss $\Delta J_{\text{Gasblasen}}^{\text{Zn}^{2+}}$ ist abhängig vom pH-Wert und der Rotationsgeschwindigkeit.

Feststellung aus Kapitel 5.2:

Die Messserien in Kapitel 5.2 mit verschiedenen ZnSO₄-Elektrolytkonzentrationen verdeutlichen, dass eine genaue naturwissenschaftliche Beschreibung der elektrochemischen Zinkabscheidung unter experimentellen Bedingungen durch mehrere Faktoren erschwert wird. Erwähnt sei vor allem die Auswirkung auf die Zink-Teilstromdichte durch die Erhöhung des Strömungsfeldes mit Gasblasen und die Veränderung der Oberflächenstruktur mit der Abscheidezeit.

5.3. Strom–Spannungskurven und Effizienzmessungen verschiedener Modell–Systeme

In diesem Kapitel widmen sich die Messungen ausschließlich Elektrolytlösungen mit einer Zinksulfatkonzentration von 0.61 M in stark alkalischem Milieu. Diese werden im Folgenden je nach Zusammensetzung mit Modellsystem 1 bis 3 abgekürzt. Unter dem Begriff Modellsystem werden alle Systemeigenschaften zusammengefasst. In dem daraus resultierenden elektrochemischen System treten alle, in den vorangegangenen Unterkapiteln besprochenen, Vorgänge auf. Die Oberflächenveränderung bei hohen Stromdichten, die intensive Bildung von Gasblasen oder z.B. die Überlagerung der Wasserstoff – und Zinkelektrode führen zu einer großen Komplexität und lassen eine analytische Aufspaltung der elektrochemischen Prozesse vor der Elektrode nur schwer zu erkennen. Die Messungen in diesem Kapitel sind von grundlegender Bedeutung, da die gewählten Faktoren eine möglichst fein strukturierte Abscheidung bei hoher Effizienz und Geschwindigkeit begünstigen. Das System ähnelt industriellen

Bedingungen und wurde in vergleichbarer Zusammensetzung des öfteren von Forschungsgruppen untersucht.

Um zu verdeutlichen, wie aus den durchgeführten Effizienzmessungen und Polarisationskurven die dargestellten Informationen extrahiert werden, wird nachfolgend auf die Vorgehensweise eingegangen. Der untersuchte Spannungsbereich wurde auf die, von den Geräten zugelassene maximale Größe ausgeweitet.

Vorgehensweise der Datensammlung

Die Annahme, eine stationäre Strom-Spannungs-Kurve bei langsamem Polarisationsvorschub zu erhalten, kann nicht mehr gehalten werden. Lässt man dem System genügend Zeit, um ein stationäres Konzentrationsprofil zu erreichen, ist die Oberflächenveränderung nicht mehr tolerierbar. Aus diesem Grund wird die stationäre Polarisationskurve folgendermaßen zusammengestellt:

Unter galvanostatischen Messbedingungen werden verschiedene Stromdichten für eine vorgegebene Dauer eingestellt. Aus diesen Effizienzmessungen können daher durch Zuordnen einer Spannung zur eingestellten Stromstärke Punkt für Punkt die Polarisationskurven in einem Diagramm aufgetragen werden. Mit fortschreitender Dauer der Abscheidung tritt natürlich eine Oberflächenveränderung auf und somit bleibt die Spannung nicht konstant. Der Stromdichte kann jedoch einer Spannung unter stationären Bedingungen zugeordnet werden, indem man aus den aufgenommenen Spannungs/Zeit Diagrammen die Spannung bei möglichst kleinem t abliest, Abbildung 5-14, da zu Beginn noch die unveränderte Oberfläche vorliegt. Da die Messzylinder nicht vollkommen identisch angefertigt werden können und ihre Eigenschaften leicht unterschiedlich sind, weisen Messwiederholungen mit galvanostatisch vorgegebener Stromdichte eine leicht abweichende Anfangsspannung auf. Um ein gutes Referenzpotential zu erhalten, müssen mehrere Wiederholungen pro Stromdichte gemacht werden, um einen aussagekräftigen Mittelwert in den Diagrammen zu erhalten.

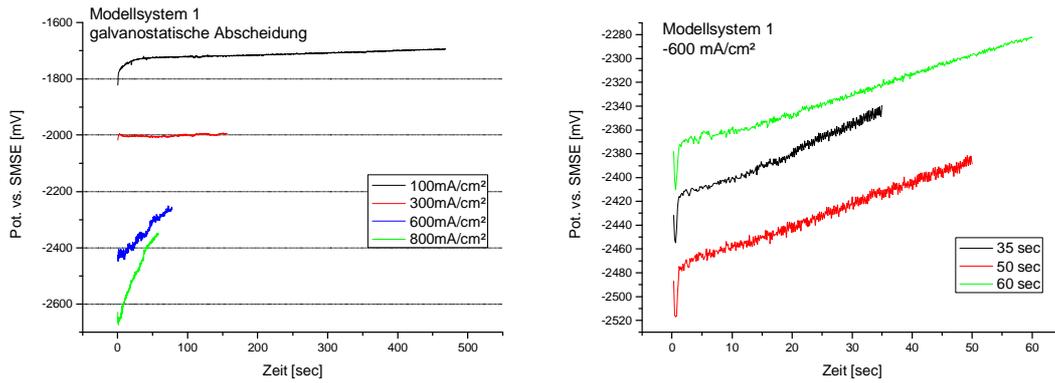


Abbildung 5-14: Gezeigt ist das Spannungsverhalten ausgewählter galvanostatischer Effizienzmessungen. Man erkennt deutlich, dass bei hohen Stromdichten mit fortschreitender Abscheidedauer der Potentiostat ein kontinuierliches Absinken der Spannung anzeigt. Zu erklären ist dieses Verhalten des Potentiostaten durch eine zeitlich anwachsende Oberflächenvergrößerung, wodurch eine kleinere Spannung genügt um die Stromstärke konstant zu halten. Auch die einzeln verwendeten Zylinder zeigen ein unterschiedliches Anfangspotential, siehe rechte Bildhälfte.

Da bei jeder Messung unabhängig von der Stromdichte die gleiche Masse abgeschieden wurde, ergeben sich unterschiedliche Abscheidezeiten. Die umgesetzte Ladung beträgt stets 50 C, wodurch die durchschnittliche Dicke des abgeschiedenen Zinks auf über 20 μm geschätzt werden kann. Die Massenzunahme des Zylinders ist aufgrund der galvanostatischen Messmethode für alle verwendeten Abscheidezeiten linear. Der Abscheidemechanismus und die Effizienz ändern sich somit nicht bei einer längeren Abscheidedauer (keine Abscheidung von ZnO z.B.).

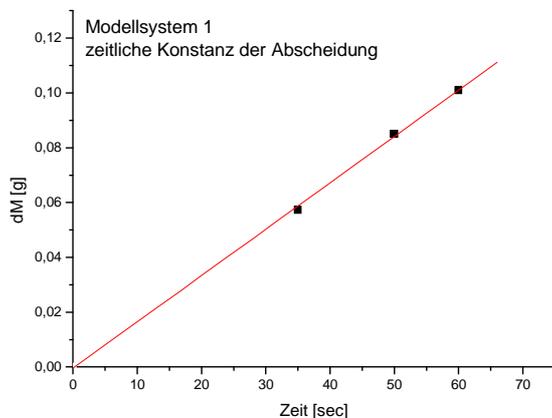


Abbildung 5-15: Gezeigt sind 3 Messungen bei -6000A/m^2 . Trotz verschiedener Abscheidezeiten ist die abgeschiedene Masse stets linear zur Zeit.

In den folgenden Kapiteln wurden die Experimente in drei Kategorien unterteilt. Der Begriff Modellsystem fasst die Elektrolytzusammensetzung und die Bedingungen, unter denen die Messungen durchgeführt wurden, zusammen.

5.3.1 Modellsystem 1

Für das erste System ist eine hohe Leitsalzkonzentration gewählt worden, um elektroneutrale Bedingungen an der Elektrode zu begünstigen. Der pH-Wert liegt im stark sauren Bereich und dient einem guten Leitwert, wobei die Protonenkonzentration deutlich unter der des Leitsalzes liegt. Als Leitsalz dient Magnesiumsulfat, da ein zweiwertiges Kation auch Ähnlichkeit mit einer eventuell zu untersuchenden Legierungsabscheidung Zink/Nickel aufweist. Daher wird diese Lösung auch an der kooperierenden TU-Wien untersucht.

Systemeigenschaften

c(MgSO ₄) [mol/l]	1.02
c(ZnSO ₄) [mol/l]	0.61
Rotationsgeschwindigkeit [min ⁻¹]	1000
pH-Wert	1.5

Elektrolyteigenschaften

V (konz. H ₂ SO ₄) [ml]	4.3
c (H ⁺) [mol/l]	0.155
σ [Sm ⁻¹]	6.14
v-kin [m ² /s]	2.35*10 ⁻⁶

5.3.1.1 Effizienzmessungen und resultierende stationäre Strom-Spannungskurve, Modellsystem1

Die einzelnen Effizienzmessungen sind als einzelne Datenpunkte dargestellt und wurden wie zuvor beschrieben durchgeführt.

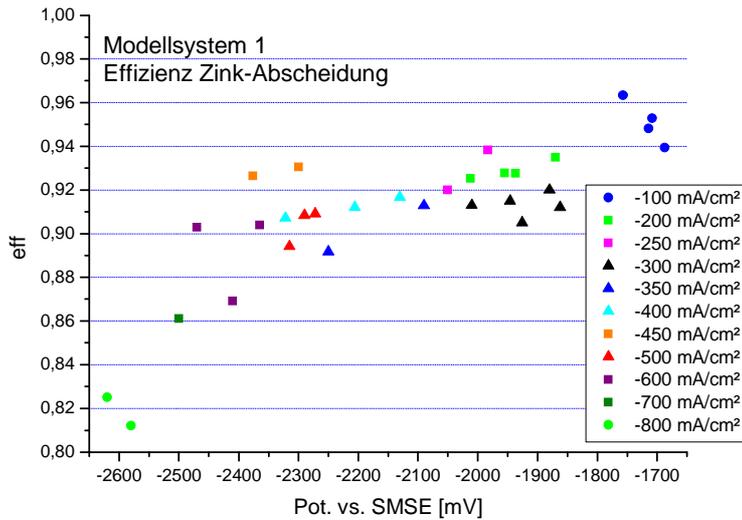


Abbildung 5-16: Experimentelle Bestimmung der Effizienz der Zinkabscheidung bei unterschiedlichen Stromdichten unter Bedingungen des Modellsystems 1. Pro vorgegebener Stromdichte sind mehrere Wiederholungen zu sehen.

Aus den einzelnen Datenpunkten kann mit der jeweiligen Effizienz die stationäre Polarisationskurve für die Wasserstoff- und Zinkelektrode aufgezeichnet werden.

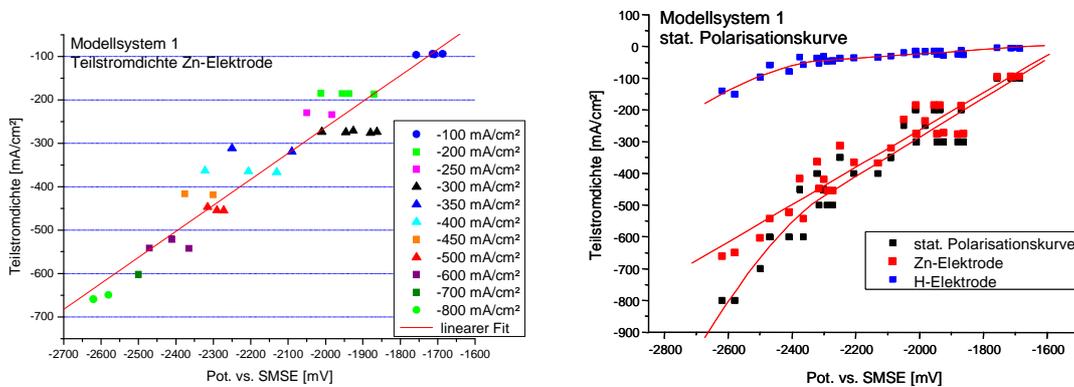


Abbildung 5-17: Stationäre Strom-Spannungskurve aus den Effizienzergebnissen in Abbildung 5-16 für die Zn-Elektrode. In der rechten Bildhälfte ist eine Aufspaltung der Gesamtstromdichte in Zn-Elektrode und H₂-Elektrode dargestellt. Der gezeigte interpolierte Kurvenverlauf nützt einer besseren Veranschaulichung und wird für die H₂-Elektrode bei einer Zusammensetzung aus einer genäherten Kurve für niedrige und einer für hohe Stromstärken genauer. Ein Anstieg der Wasserstoffproduktion ist mit weiterem Messfortschritt zu erwarten, konnte aber aus technischen Gründen nicht weiter verfolgt werden.

5.3.1.2 Polarisationskurven, Modellsystem 1

Polarisationskurven unter diesen Systembedingungen mit linearem Spannungsvorschub ergeben Resultate wie in Abbildung 5-18. Die Kurven verlaufen etwas flacher als die Kurve aus den stationär berechneten Daten in Abbildung 5-17. Dafür wird das Oberflächenwachstum während des Messvorgangs verantwortlich sein.

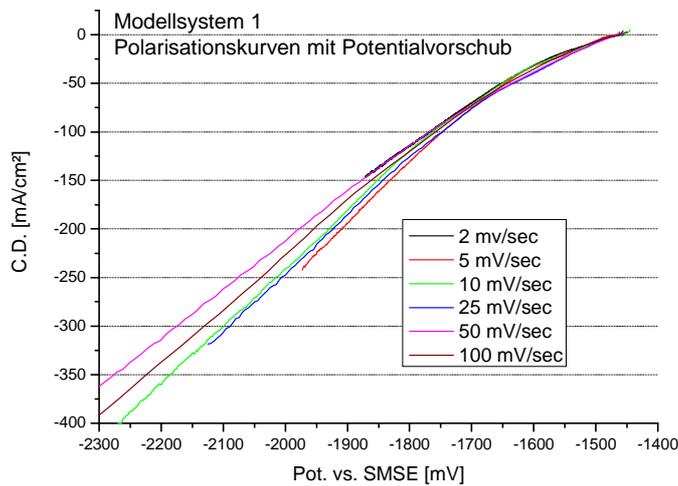


Abbildung 5-18: Es wurden Polarisationskurven mit unterschiedlichem Potentialvorschub aufgezeichnet. Die Zylinder sind auch bei einem Messtopp nach 500 mV Potentialvorschub mit Dendriten bedeckt, daher können diese Daten nicht für die Auswertung verwendet werden.

Wasserstoffelektrode: Modellsystem 1

Um Einzelheiten über die H₂-Elektrode des Modellsystems1 herauszufinden, muss das System auf die beiden Reaktionen der H₂-Elektrode reduziert werden. Die Bedingungen sind dem des Modellsystem 1 bestmöglich angepasst, aber die Zink-Reduktion ausgeblendet. Die Aufnahme der Kurve erfolgte linear-voltammetrisch mit einem Vorschub von 5mV/sec. Daraus ergibt sich folgende Systemzusammensetzung:

Systemeigenschaften

c(MgSO ₄) [mol/l]	1.63
V (konz. H ₂ SO ₄) [ml]	3.3
c (H ⁺) [mol/l]	0.119
pH-Wert	1.5
σ [Sm ⁻¹]	5.891
v-kin [m ² /s]	2.28*10 ⁻⁶

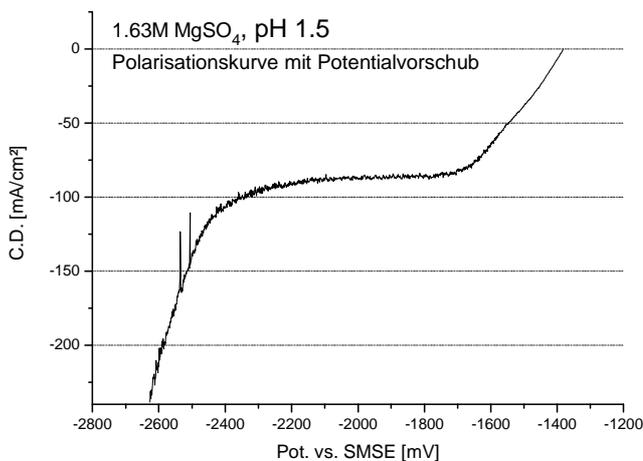


Abbildung 5-19: Die Wasserstoffkurve dieses Systems ohne Zinksulfat wurde mit einem Spannungsvorschub von 5 mV/sec aufgezeichnet.

5.3.1.3 Erkenntnisse aus den Untersuchungen anhand des Modellsystems 1:

- Über fast den gesamten untersuchten Spannungsbereich besteht eine Effizienz von über 90 %, siehe Abbildung 5-16.
- Ein Verhalten nach Butler-Volmer ist in den Untersuchungen unter Bedingungen des Modellsystems 1 für die Zinkelektrode anzunehmen. Im Fall eines diffusionskontrollierter Reaktionsmechanismus würde für die Teilstromdichte der Zinkabscheidung keinen so schön linear ansteigenden Kurvenverlauf wie in Abbildung 5-17 zeigen. Ein eventueller Grenzstrom könnte nur dann vorhanden sein, wenn dieser einen sehr kleinen Spannungsbereich einnimmt und zwischen den Messlücken und Messungenauigkeiten der einzelnen Datenpunkte nicht erkennbar ist.

- Betrachtet man die Polarisationskurve der Wasserstoffelektrode in Abbildung 5-19 unter möglichst ähnlichen Bedingungen wie die des Modellsystem 1, so ist ein diffusionskontrollierter Grenzstrom zu sehen. Die basische Wasserzersetzung, siehe Kapitel 6.1, beginnt ab -2500 mV und negativer; ebenso unter Modellsystem 1 in Abbildung 5-17. Aufgrund dieser Erkenntnis muss es vor der Elektrode zu einer zunehmenden Neutralisierung und Basizität kommen, sofern die beiden Systeme vergleichbar sind. Für die Zinkelektrode unter Bedingungen des Modellsystems 1 kommt es zu keiner Diffusionskontrolle von Zn^{2+} -Ionen, da diese in \sim vierfach höherer Konzentration vorliegen. Auch eine basische Abscheidung von Zink über HZnO_2^- erfolgt nach dem Pourbaix-Diagramm in Abbildung 2-9 erst unter stark basischem Milieu. Da Zn^{2+} sich als weiche Base verhält, hat die starke Stromstärke resultierend aus der Zn-Abscheidung keine so starken Auswirkungen auf die Basizität vor der Elektrode wie die Protonenreduktion.

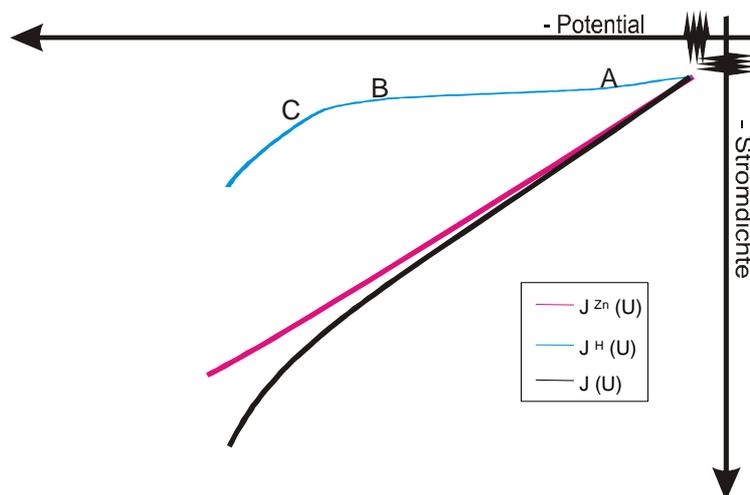


Abbildung 5-20: Diese Abbildung soll das Entstehen der Polarisationskurve aufgrund des Verhaltens des Systems graphisch verdeutlichen. In Abbildung 5-17 beginnt die Aufzeichnung mit Punkt A und endet bei Punkt C. Die H₂-Teilstromdichte befindet sich ab Punkt A bereits im Grenzstrombereich und die Zn-Teilstromdichte hat diesen noch nicht erreicht.

- Das gekoppelte System der Zink- und Wasserstoffelektrode ergibt eine geringere Stromdichte für die H₂-Teilstromdichte als das System ohne Zink bei gleichem pH-Wert. Hier kann die Diffusion und darauf folgende Adsorption als bestimmender Reaktionsschritt verantwortlich gemacht werden. Durch die Besetzung der Oberfläche mit Zinkionen an katalytischen Plätzen treffen die diffundierenden Protonen schwerer auf einen freien Platz für den

anschließenden Ladungsdurchtritt. Die Oberflächenkonzentration von Zink sinkt nicht auf 0 ab.

5.3.2 Modellsystem 2

Für System 2 wurde als Leitsalz Na_2SO_4 verwendet. Durch diesen Wechsel kann festgestellt werden, ob eventuell auftretendes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ die Ergebnisse beeinflusst und wie sich generell der Einsatz von verschiedenen Elektrolyten auswirkt.

Systemeigenschaften

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ [mol/l]	1.02
$c(\text{ZnSO}_4)$ [mol/l]	0.61
Rotationsgeschwindigkeit [min^{-1}]	1000
pH-Wert	1.5

Elektrolyteigenschaften

V (konz. H_2SO_4) [ml]	6
$c(\text{H}^+)$ [mol/l]	0.216
σ [Sm^{-1}]	9.215
ν -kin [m^2/s]	$1.92 \cdot 10^{-6}$

5.3.2.1 Effizienzmessungen und resultierende stationäre Strom-Spannungskurve, Modellsystem 2

Die Datenpunkte wurden wie zuvor beschrieben aufgenommen.

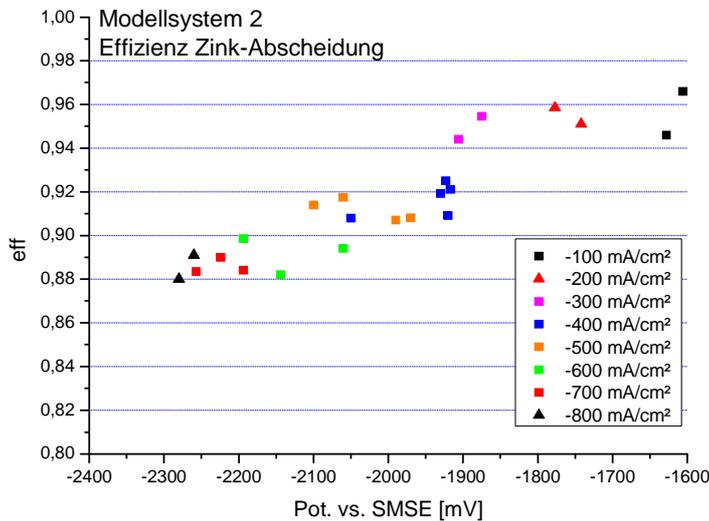


Abbildung 5-21: Experimentelle Bestimmung der Effizienz der Zinkabscheidung bei unterschiedlichen Stromdichten unter Bedingungen des Modellsystems 2. Pro vorgegebener Stromdichte sind mehrere Wiederholungen zu sehen.

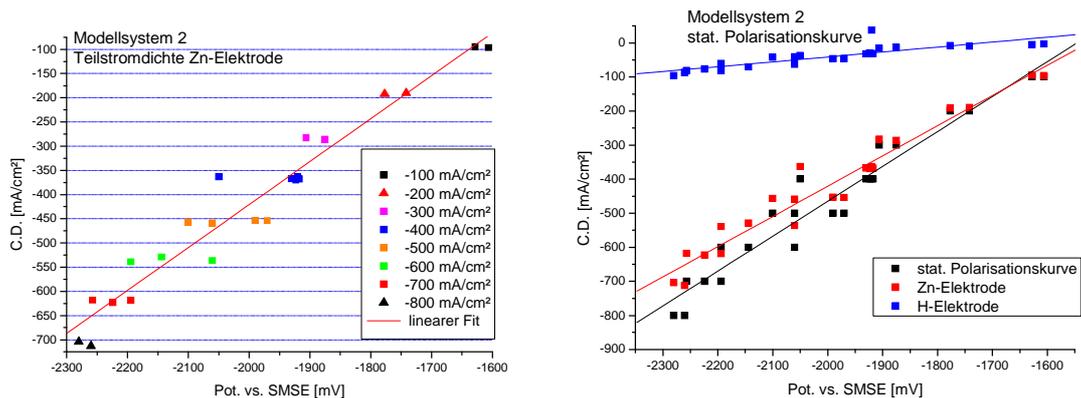


Abbildung 5-22: Diese Abbildung zeigt die stationäre Strom-Spannungskurve aus den Effizienzresultaten in Abbildung 5-21 für die Zn-Elektrode. In der rechten Bildhälfte ist eine Aufspaltung der Gesamtstromdichte in Zn-Elektrode und H_2 -Elektrode dargestellt. Die Polarisationskurven zeigen lineares Verhalten.

5.3.2.2 Polarisationskurve, Modellsystem 2

Linear Voltammetrisch aufgenommene Polarisationskurven zeigen einen flacheren Kurvenverlauf wie die stationär ausgewertete Kurve. Dendriten waren deutlich sichtbar.

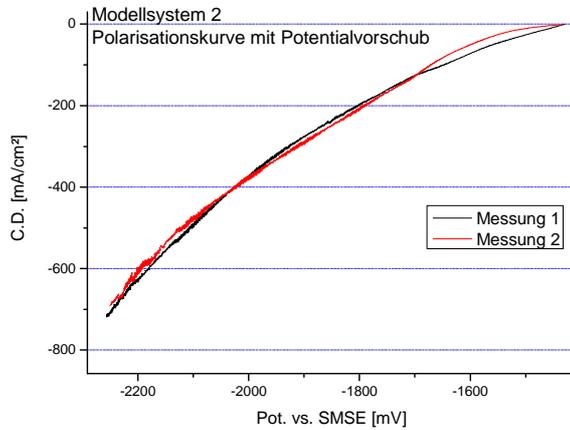


Abbildung 5-23: Es wurden Polarisationskurven mit einem Potentialvorschub von 5 mV/s aus Modellsystem 2 aufgezeichnet.

Wasserstoffelektrode: Modellsystems 2:

Das Zinksulfat wurde aus dem System entfernt und die Gesamtkonzentration sowie pH-Wert konstant gehalten. Die Aufnahme der Kurve erfolgte voltammetrisch mit linearem Spannungsvorschub.

Systemeigenschaften

c(Na ₂ SO ₄) [mol/l]	1.63
V (konz. H ₂ SO ₄) [ml]	7.7
c (H ⁺) [mol/l]	0.276687
pH-Wert	1.5
σ [Sm ⁻¹]	11.7
v-kin [m ² /s]	1.56*10 ⁻⁶

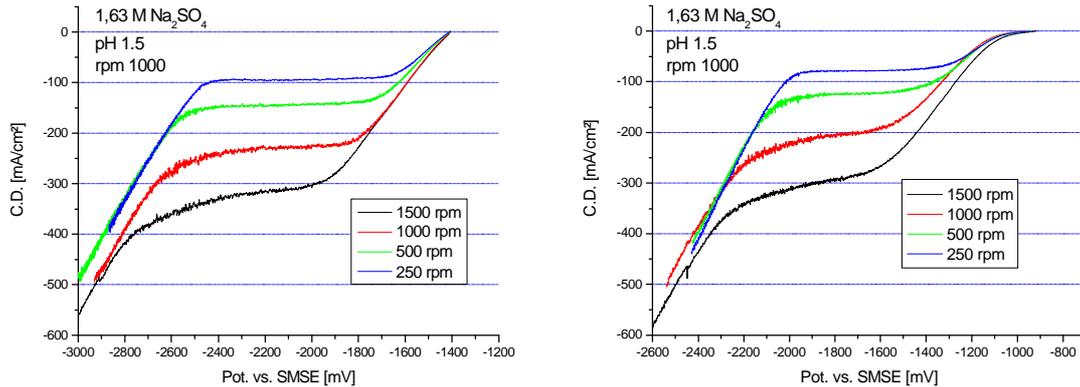


Abbildung 5-24: Die Wasserstoffkurve dieses Systems wurde mit einem Spannungsvorschub von 5 mV/s aufgezeichnet. Es sind mehrere Rotationsgeschwindigkeiten dargestellt sowie, zur Demonstration, der Unterschied durch Einsatz von Zink- oder Stahlelektroden gezeigt.

5.3.2.3 Erkenntnisse aus den Untersuchungen anhand des Modellsystems 2:

- Die Ergebnisse decken sich im Großteil mit den Untersuchungen von Modellsystem 1: Es kommt zu keiner Diffusionskontrolle für die Zn-Teilstromdichte. Auch für die berechnete H₂-Teilstromdichte in Abbildung 5-22 ist ein lineares Verhalten ersichtlich. Dies könnte aber auch ein „schleifender“ Grenzstrom sein, da die Untersuchungen der Wasserstoffelektrode ohne Zinksulfat in diesem Spannungsbereich einen deutlichen Grenzstrom aufweisen.
- Durch die Substitution von MgSO₄ durch Na₂SO₄ erhält man eine höhere Stromdichte. Der Leitwert der Lösung wurde erhöht.

5.3.3 Modellsystem 3

In diesem Modellsystem wurden 0.61 M ZnSO₄ und 80 g konzentrierte Schwefelsäure verwendet, ohne die Verwendung eines Leitsalzes. Der Einsatz sehr stark negativer Lösungen war des Öfteren Gegenstand von Untersuchungen^{37,36}.

Systemeigenschaften

c(ZnSO ₄) [mol/l]	0.61
Konzentrierte H ₂ SO ₄ [g]	80
Rotationsgeschwindigkeit [min ⁻¹]	1000
pH-Wert gemessen	0.34

Elektrolyteigenschaften

V (konz. H ₂ SO ₄) [ml]	43,6
c (H ⁺) [mol/l]	1.57
σ [Sm ⁻¹]	*
v-kin [m ² /s]	-

* Für diesen Elektrolyt sind die verwendeten Geräte zur Bestimmung der Leitfähigkeit und der Viskosität nicht geeignet. Für eventuelle Simulationen können die Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die kinematische Viskosität von sauren Zinklösungen mit Hilfe empirisch aufgestellter Funktionen ermittelt werden^{37 38}. Mit Hilfe der Formeln aus diesen Publikationen ergeben sich für den verwendeten Elektrolyten Werte für σ Werte von 25 bis 30 S/m und für die kinematische Viskosität stark abweichende Werte von 1•10⁻⁵ bis 3•10⁻⁶ m²•s⁻¹.

5.3.3.1 Effizienzmessungen und resultierende stationäre Strom-Spannungskurve, Modellsystem 3

Die Daten wurden wie beschrieben gesammelt.

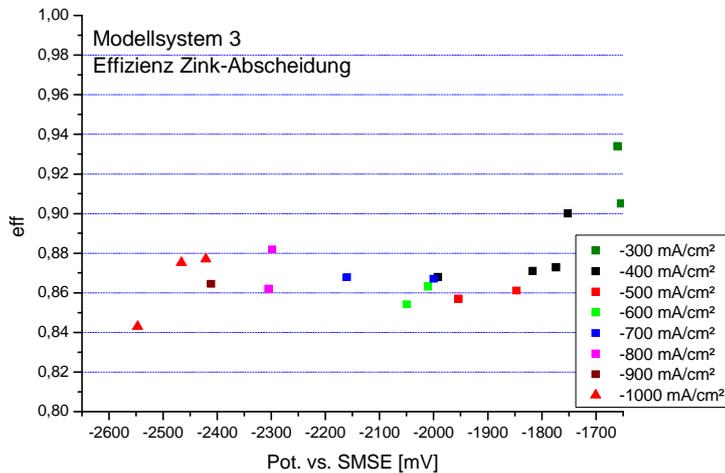


Abbildung 5-25: Experimentelle Bestimmung der Effizienz der Zinkabscheidung bei unterschiedlichen Stromdichten unter Bedingungen des Modellsystems 3.

5.3.3.2 Polarisationskurve, Modellsystem 3

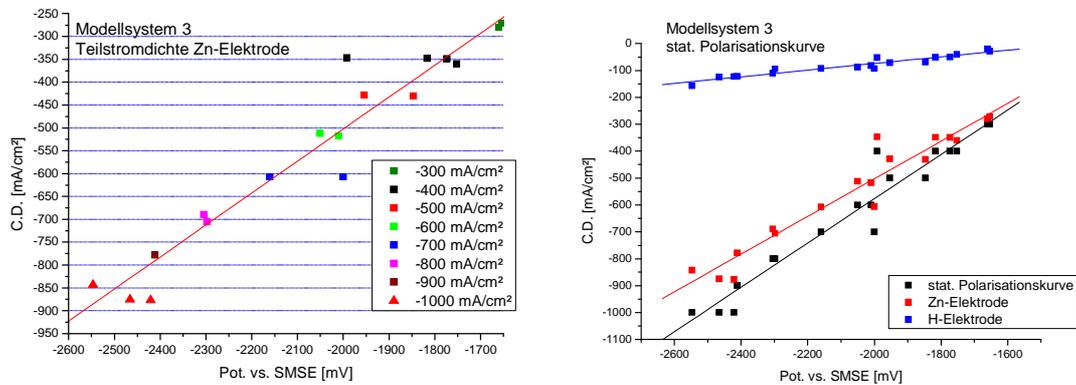


Abbildung 5-26: Stationäre Strom-Spannungskurve aus den Effizienzergebnissen in Abbildung 5-16 für die Zn-Elektrode. In der rechten Bildhälfte ist eine Aufspaltung der Gesamtstromdichte in Zn-Elektrode und H₂-Elektrode dargestellt.

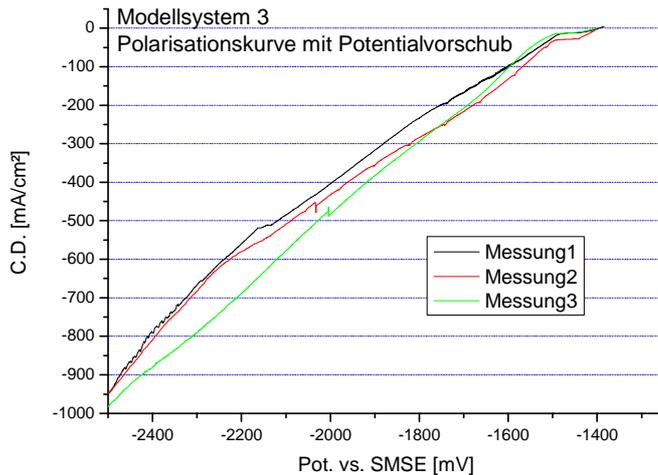


Abbildung 5-27: Es wurden Polarisationen aus Modellsystem 3 mit einem Potentialvorschub von 5 mV/s aufgezeichnet.

Die experimentell aufgenommene Polarisationenkurve zeigt einen etwas flacheren Kurvenverlauf wie die stationär ausgewertete Kurve. Dendriten waren nur nach Messungen bis zu sehr negativem Potential ersichtlich.

5.3.3.3 Erkenntnisse aus den Untersuchungen anhand des Modellsystems 3:

- Die Effizienz über den untersuchten Spannungsbereich ist relativ konstant um die 90%. Es ist ausschließlich ein linearer Verlauf in den erhaltenen Polarisationenkurven beobachtbar.
- Im Vergleich zu Modellsystem 1 und 2 ist vor allem die H₂-Teilstromdichte stärker, da die Effizienz durch die hohe Protonenkonzentration in Lösung geringfügig absinkt. Für die Gesamtstromdichte und Zn-Teilstromdichte ist der Einfluss der hohen Leitfähigkeit auf die Erhöhung der Stromdichten nicht in großem Ausmaß gegeben.
- Auch weil optisch eine feinere Abscheidung erkennbar ist und da der Anstieg der Zink-Teilstromdichte etwas steiler ist als bei den anderen Modellsystemen, kann man davon ausgehen, dass der Zink-Diffusionsgrenzstrom erst bei negativerem Potential einsetzt und das Verhältnis j/j_{lim} größer ist. Die Leitfähigkeit wurde durch die hohe Schwefelsäurezugabe um das Zweifache bis Dreifache gesteigert.

6. INTERPRETATION DER ZINK–ELEKTROLYSE DURCH SIMULATION

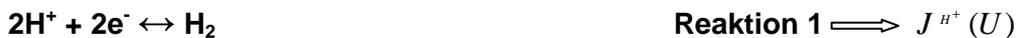
Ziel dieses Kapitels ist es die elektrochemischen Prozesse und Zustände bestmöglich durch Simulation zu erfassen. Die verwendete Methode wurde bereits in Kapitel 3.2 beschrieben. Zuerst müssen die angenommenen Reaktionsgleichungen und die benutzten naturwissenschaftlichen Parameter festgesetzt werden.

6.1. Angenommener Reaktionsmechanismus zur Beschreibung des elektrochemischen Systems

Der gewählte Satz an Reaktionsgleichungen ist eine vereinfachte Annahme der realen Gegebenheiten, ist aber ausreichend um eine zufrieden stellende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment zu erhalten. Wichtig ist, alle unter den Bedingungen im Experiment auftretenden geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritte der elektrochemischen Reaktion zu berücksichtigen.

Elektrodenreaktionen:

Die verwendeten elektrochemischen Reaktionsgleichungen sind:



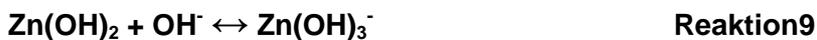
Die ablaufenden Reaktionsschritte werden in dieser Arbeit in aufsteigender Reihenfolge auf folgende Weise benannt: Protonenreduktion, basische Wasserzersetzung, Zinkreduktion und basische Zinkreduktion. Die Kurzschreibweisen für die resultierenden Teilstromdichten stehen bereits neben den Reaktionsgleichungen. Die Teilstromdichten aus den Reaktion 1 und 2 werden unter dem Begriff Wasserstoffelektrode mit $J^{\text{H}_2}(U)$ zusammengefasst, sowie die Reaktionen 3 und 4 als Zinkelektrode $J^{\text{Zn}}(U)$. Somit sind

die Auswirkungen der mit dem Potential zunehmenden Basizität vor der Elektrode auf den Abscheidungsprozess und den Reaktionsmechanismus berücksichtigt.

Alle verwendeten elektrochemischen Reaktionen sind Zweielektronen-Transfer-Reaktionen in einem Schritt. Diese Vereinfachung kann verwendet werden, da sie stellvertretend den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion beinhalten. Diese Vereinfachung zur Betrachtung des Problems wurde unter anderem bereits von Zouari³⁹ angewendet.

Homogene Reaktionen

Die Elektrodenreaktionen sind mit vorgelagerten homogenen Reaktionen gekoppelt. Folgende in der Elektrodennähe ablaufenden Reaktionen wurden berücksichtigt:



Diese können ebenso zu einem Reaktionsgrenzstrom, additiv zum Diffusionsgrenzstrom führen, wenn die Konzentration eines der „intermediates“ vor der Elektrode auf 0 absinkt.

6.1.1 Grafische Darstellung und Diskussion der zu erwartenden Strom-Spannungs-Kurven

Alle theoretisch möglichen, stationären Polarisationskurven und deren Teilstromdichten werden in diesem Kapitel näher diskutiert. Die Abhängigkeit vom pH-Wert der Bulk-Phase wird berücksichtigt und in den Polarisationskurven werden ein stationäres Verhalten und eine „glatte“ Abscheidung angenommen. Die folgenden Grafiken skizzieren nur den zu erwartenden Verlauf, weder die Form der Kurve, noch das Skalierungsverhältnis entsprechen der Realität. Migrationseffekte sind in den Darstellungen nicht enthalten.

6.1.1.1 Polarisationskurve der reinen H–Elektrode:

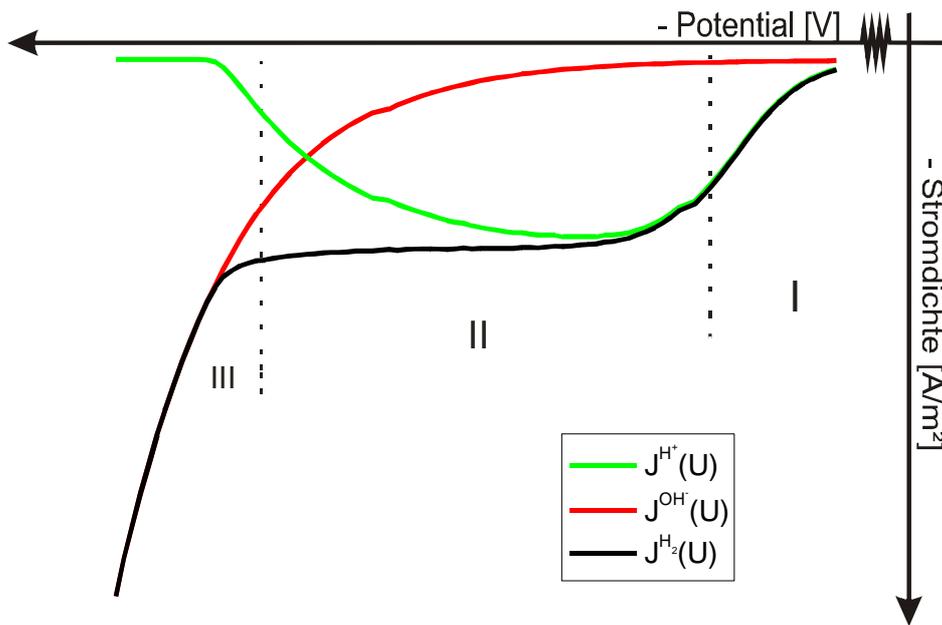


Abbildung 6-1: zeigt den Potentialverlauf einer H_2 -Elektrode und die Zusammensetzung aus den Teilstromdichten. Die zusammengesetzte Polarisationskurve ist schwarz dargestellt, die Teilstromdichten in Farbe. Diese Abbildung verdeutlicht eine Polarisationskurve aus einer Lösung mit saurem pH. Wäre die Bulk-Phase basisch, würde $J^{H_2}(U)$ der roten Kurve $J^{OH^-}(U)$ entsprechen und $J^{H^+}(U)$ entfallen.

Betrachtet man die schwarze Polarisationskurve in Abbildung 6-1, erscheint eine Unterteilung in 3 Zonen sinnvoll. Dadurch können die potentialabhängigen Abläufe in unterschiedliche Kategorien eingeteilt werden. Diese sind in den Grundlagen unter Kapitel 2.2.2 näher beschrieben.

Zone I:

Die abgesteckte Zone I gibt den Stromanstieg mit Hemmung nach Butler-Volmer durch Protonenreduktion an. Da in Abbildung 6-1 die Bulk-Phase sauer gesetzt wurde, sind in Zone I genügend Protonen vorhanden und die Hemmung der Reaktion beruht auf dem Ladungsdurchtritt an der Elektrode. Die Überspannung wird als η_D bezeichnet.

Zone II:

In Zone II beginnt sich der Diffusionsgrenzstrom einzustellen. Eine mögliche Vereinigung durch einen Reaktionsgrenzstrom wäre in Abbildung 6-1 nicht ersichtlich. Auf jeden Fall sinkt in Zone II die Protonenkonzentration an der Oberfläche auf Null ab und der pH-Wert

vor der Elektrode neutralisiert sich. Mit weiterem Spannungsvorschub reicht die Zellspannung aus, um die Wasserzersetzung nach Reaktion 2 anspringen zu lassen. Die Teilstromdichten $J^{OH^-}(U)$ und $J^{H^+}(U)$ summieren sich zur Gesamtstromdichte. Es bleibt jedoch auch nach Einsetzen der Wasserzersetzung bei einem konstanten Grenzstrom, da die Stromzunahme aus der basischen Wasserzersetzung durch die Produktion von Hydroxidionen der Protonenreduktion entgegenwirkt. Die Hydroxidionen diffundieren in die Bulk-Phase und bilden eine neutrale, zunehmend alkalische und protonenfreie Zone vor der Elektrode.

Zone III:

Durch die kontinuierliche Steigerung der Wasserzersetzung und dem daraus hervorgehenden Anstieg der Teilstromdichte erhöht sich die Produktion an Hydroxidionen in Oberflächennähe. Ab einer gewissen Spannung (Start Zone III) erreichen die Protonen die Oberfläche nicht mehr, sondern werden zuvor in der Diffusionsschicht neutralisiert. Damit wird eine alkalische Zone vor der Elektrode geschaffen. Die Stromdichte steigt erneut, wie in Zone I, stark an und die, basischen Wasserzersetzung entstammende Polarisationskurve ,zeigt wiederum ein Verhalten nach Butler-Volmer.

6.1.1.2 Polarisationskurve der Zn–Elektrode gekoppelt mit der H–Elektrode

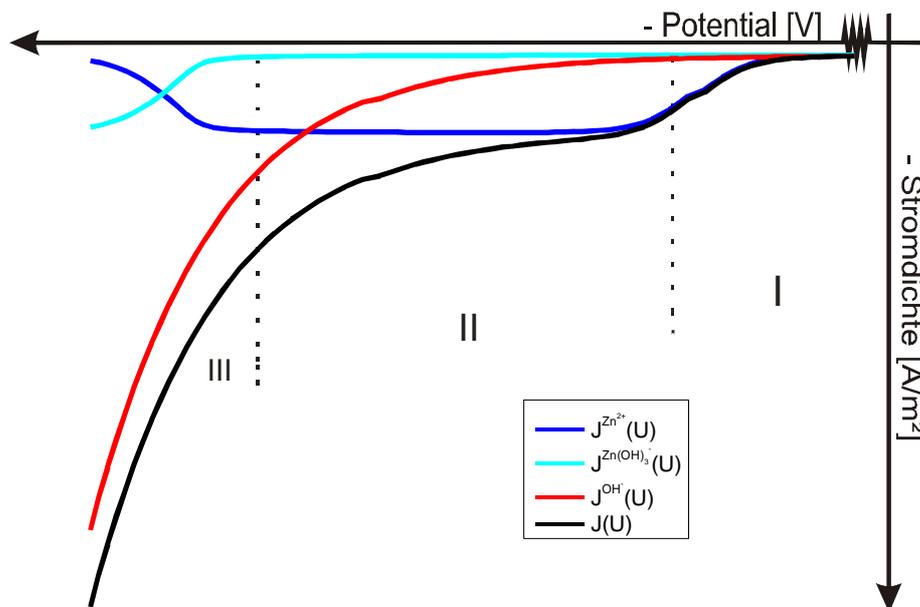


Abbildung 6-2: Teilstromdichten der Zinkabscheidung und die Teilstromdichte der Wasserzersetzung. Die summierten Teilstromdichten ergeben die im „linear sweep“

Experiment erwartete Polarisationskurve $J(U)$, welche schwarz dargestellt ist. Für diese theoretische Kurve ist die Bulk-Phase neutral bzw. basisch.

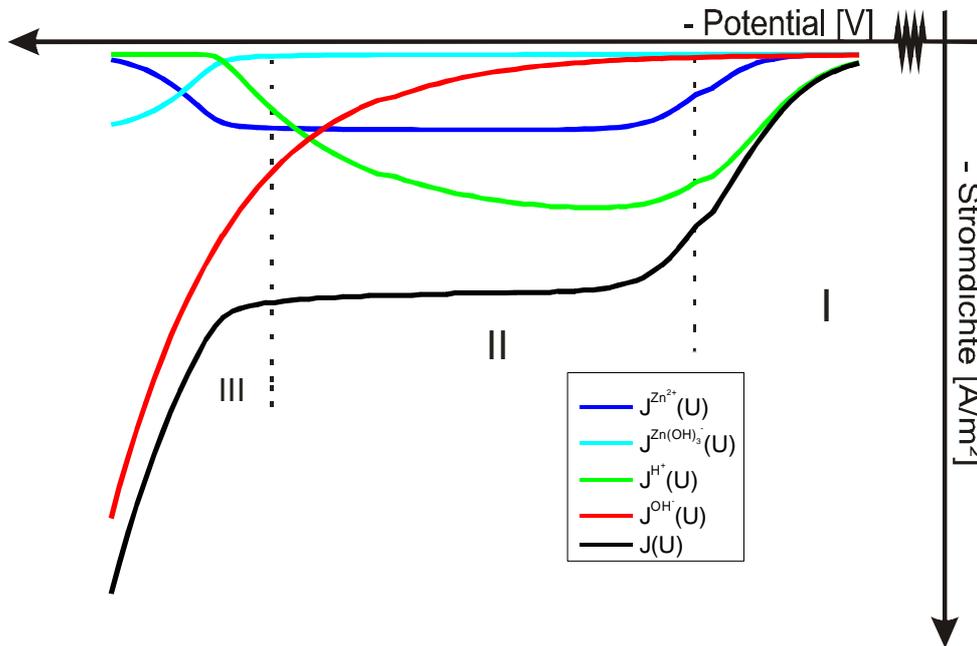


Abbildung 6-3: Skizze der Teilstromdichten der Zinkabscheidung und die Teilstromdichten der Wasserstoffproduktion. Die Summation der Teilstromdichten ergibt die im Experiment erwartete Polarisationskurve $J(U)$, welche schwarz dargestellt ist. Für diese theoretische Kurve ist die Bulk-Phase sauer.

In Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3 sind theoretische stationäre Strom-Spannungskurven der Zn-Elektrode gezeigt. Der Diffusionsgrenzstrom $J(U)$ in Abbildung 6-3 entspricht dem Grenzstrom der H_2 -Elektrode plus dem Grenzstrom der Zinkelektrode. Hier ist der angenommene Zinkgrenzstrom kleiner dargestellt. Würde man in diesem System im Potentialbereich des Grenzstromes die Effizienz der Zinkabscheidung durch ein Experiment bestimmen, wäre diese bei ca. einem Drittel. Da die Stromdichte der Wasserstoffelektrode in diesem Bereich etwa zweimal so stark dargestellt wurde wie die der Zinkelektrode.

Für die Beschreibung der in Abbildung 6-2 und Abbildung 6-3 eingezeichneten Zonen gilt für die Wasserstoffelektrode selbiges wie in der Diskussion von Kapitel 6.1.1.1. Hinzu kommt die Zinkelektrode, dessen Polarisationskurve in **Zone I** ebenso durch die Butler-Volmer Gleichung beschrieben werden kann. Der Diffusionsgrenzstrom der Zinkelektrode wurde analog mit **Zone II** benannt. Die resultierende Teilstromdichte $J^{Zn^{2+}}(U)$ ist der Diffusionskontrolle der Zn^{2+} -Ionen zuzuordnen. Die Grenzströme verhalten sich additiv Da

der Grenzstrom der Wasserstoffelektrode aus 2 Teilstromdichten besteht, ist jener in Abbildung 6-3 nicht extra eingezeichnet.

In **Zone III** wird eine Änderung der Zinkabscheidung aus dem sauren zu einer Elektrodenreaktion aus dem basischen angenommen. Ähnlich wie in Kapitel 6.1.1.1 die Wasserstoffproduktion mit zunehmender Basizität einen anderen Reaktionsmechanismus annimmt.

Die kontinuierlich steigende Hydroxidionen Konzentration durch die Wasserzersetzung hat Auswirkungen auf die thermodynamischen Stabilitätsverhältnisse des gelösten Zinks. Der basische pH-Wert in Elektrodennähe führt, wie im Pourbaix-Diagramm, Kapitel 2.3.2, ersichtlich ist, zu einer Verschiebung des Gleichgewichts über Zwischenstufen auf die Seite des Zinkatanions (Zn(OH)_3^- oder HZnO_2^- , je nach Schreibweise). Die zur Oberfläche diffundierenden Zn^{2+} -Ionen komplexieren auf ihrem Weg nach und nach mit Hydroxidionen, bis ab einem gewissen Potential nur noch Zn(OH)_3^- -Ionen an der Elektrodenreaktion teilnehmen. Da die Zinkkonzentration in Lösung konstant bleibt, entspricht der Grenzstrom in Zone 3, $J^{\text{Zn(OH)}_3^-}(U)$, im Betrag dem Grenzstrom bei positiverem Zellpotential $J^{\text{Zn}^{2+}}(U)$, sofern die Diffusionskoeffizienten der Zinkkomplexe gleich groß sind. Die Zonen der Wasserstoffelektrode und der Zinkelektrode liegen nicht direkt übereinander, weil wie aus den Pourbaix-Diagrammen ersichtlich, die Gleichgewichtspotentiale der homogenen Reaktionen je nach pH-Wert unterschiedlich sind.

Aussagen der Effizienzmessungen durch Kombination mit Abbildung 6-3: Befindet man sich mit dem für die Effizienzmessung verwendeten Potential in Zone I oder II, so sind die Effizienzwerte vergleichsweise hoch. Erst ab Zone III beginnt die Strom-Spannungs-Kurve der Wasserstoffelektrode kontinuierlich mit starker Steigung zu wachsen. Wird das System bei stark negativen Potentialen in Zone III gemessen, wird durch den starken Anstieg der Wasserstoffelektrode, aber gleich bleibender Stromdichte der Zinkelektrode, die Effizienz stark absinken.

6.2. Gewählte elektrochemische Parameter für die Simulation

6.2.1 In der Literatur gefundene Werte

Diffusionskoeffizienten:

Diffusionskoeffizienten von gelösten Ionen sind in der Literatur gut zugänglich. Häufig findet man Angaben für die freie Diffusion D_0 . Ein weiterer Zugang zu den Daten ist durch

die Einstein – Beziehung möglich: $\lambda_{\pm} = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot D}{R \cdot T}$. λ_{\pm} steht für die Ionenleitfähigkeit.

Werte für die Ionengrenzleitfähigkeit λ_{\pm}^0 sind einfach zugänglich. Die Leitfähigkeit der Lösung ist mit dem Diffusionskoeffizienten eines Ions wie folgt verknüpft:

$\sigma = F^2 \sum_i z_i^2 u_i c_i = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i c_i$ und zur Berechnung von j_{lim} in Formel 2-12 enthalten.

Tabelle 6-1: Die Werte wurden aus Hamann⁹ und Zhang⁴⁰ entnommen. Angaben für 25°C.

Spezies	D_0 [$10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$]
H^+	9.3
OH^-	5.2
SO_4^{2-}	1.1
Mg^{2+}	0.7
HSO_4^-	1.3
Zn^{2+}	0.7
Na^+	1.3

Die Werte in Tabelle 6-1 sind für unendliche Verdünnung angegeben. Um etwas besser abschätzen zu können, wie sich D_0 mit der Konzentration oder Temperatur einer Lösung ändert, wurden von Guerra³⁷ empirische Modelle aufgestellt. Für eine schnellere Abschätzung sei für den wichtigen Koeffizienten $D_{\text{Zn}^{2+}}$ ein experimentell festgestellter Wert für eine industrielle Elektrolyt­lösung für 25°C angegeben⁴¹. $D_{\text{Zn}^{2+}} = 3.8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ für eine 0.84 M ZnSO_4 Lösung in 1.54 M H_2SO_4 .

Gleichgewichtskonstanten homogener Reaktionen:

Für $MgSO_4$ und den ersten Dissoziationsschritt von H_2SO_4 wird vollständige Dissoziation angenommen.

Tabelle 6-2: Gleichgewichtskonstanten der homogenen Reaktionen.

	K		Ref
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$1 \cdot 10^{-14}$	$mol\ m^{-3}$	
$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	85	$mol\ m^{-3}$	42
	74	$mol\ m^{-3}$	43
$MgSO_4 \leftrightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$	125	$mol\ m^{-3}$	42
$MgOH^+ \leftrightarrow Mg^{2+} + OH^-$	200	$mol\ m^{-3}$	42
$Zn^{2+} + OH^- \leftrightarrow ZnOH^+$	2040	$mol^{-1}\ m^3$	44
$ZnOH^+ + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2$	$1.6 \cdot 10^*$	$mol^{-1}\ m^3$	44
$Zn(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_3^-$	$2.1 \cdot 10^{11}$	$mol^{-1}\ m^3$	44

Die Gleichgewichtskonstante K kann über das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in Abhängigkeit der Konzentration abgeschätzt werden, wenn der molare Leitwert gemessen wird und der Grenzleitwert bekannt ist, siehe Kapitel 2.3.3. Es wurden jedoch für alle homogenen Reaktionen Werte für die Grenzleitfähigkeit gefunden, sodass keine Notwendigkeit für Abschätzungen gegeben war.

Im mathematischen Modell werden nicht die Gleichgewichtskonstanten, sondern die Geschwindigkeitskonstanten eingesetzt: $K = k_f/k_b$. Die Größe der Geschwindigkeitskonstanten wurde willkürlich gewählt, sodass die homogenen Reaktionen schneller sind als die elektrochemischen Reaktionen. Zum Beispiel beträgt für die Wasserdissoziation $k_f=1.5E08\ m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ und $k_b=2.5E-05\ s^{-1}$.^{45, Seite 425}

Für die kinetischen Parameter der Elektrodenreaktionen wurden in der Literatur, je nach Autoren und Anwendung voneinander abweichende Parameter gefunden^{46 47}. Die konzentrationsunabhängigen Geschwindigkeitskonstanten sind theoretisch über die Standard-Austauschstromdichte berechenbar, siehe Tafel-Gerade Kapitel 2.2.2.

6.2.2 Verwendeter Parametersatz

Um einen möglichst einheitlichen Parametersatz für viele Systeme anwenden zu können, wurden zuerst ein Abgleich der Simulationen mit den gemessenen stationären Polarisationskurven ohne Zinksulfat und einem pH-Wert von 6 vorgenommen. Die Gleichgewichtskonstanten und Diffusionskoeffizienten wurden möglichst nahe den Literaturwerten belassen. Mit diesen Werten wurde im nächsten Schritt das Prozedere für die Zinkelektrode bei neutralem pH wiederholt. Hier wurde auf eine Übereinstimmung der experimentellen und simulierten Grenzströme geachtet und der Parametersatz verfeinert. Daraus resultierte der wichtige Diffusionskoeffizient $D_{Zn^{2+}}$ und wurde erst durch den Einsatz einer geringen $ZnSO_4$ -Konzentration von 0.015 M ermöglicht, da sonst kein Grenzstrom experimentell messbar gewesen wäre. Für die Simulation von Elektrolytssystemen mit einem pH-Wert von 2.5 ist es sinnvoll sich eine Methode zu überlegen, welche ohne das Variieren vieler Parameter funktioniert. Die Auswirkungen der Wasserstoffproduktion sind vielfältig und die Veränderung der Parameter ist zu komplex um im mathematischen Modell berücksichtigt zu werden. Die größte Auswirkung auf die Polarisationskurve hat die Gasblasenrührung und der dadurch erhöhte Stofftransport der Zinkionen. Eine Möglichkeit, diesen Einfluss zu berücksichtigen ist, die Rotationsgeschwindigkeit der Zylinderelektrode in den Simulationen höher anzusetzen als dies in den Experimenten der Fall war³⁵. Man erhält also eine gute Simulation für die Zinkelektrode unter sauren Bedingungen, indem man sich in folgender Reihenfolge vorarbeitet: 1) neutrale Bedingungen ohne gelöstem Zinksulfat; 2) neutrale Bedingungen mit geringer Menge Zink in Lösung und 3) saures Milieu mit hoher Zinksulfat-Konzentration (Modellsysteme). Die Gleichgewichtskonstanten der homogenen Reaktionen im sauren Milieu wurden so weit wie möglich im Bezug auf die Literaturwerte unverändert belassen und auf eine Protonenkonzentration von 0.0032 mol/l in Lösung Rücksicht genommen. Zum Beispiel musste eine höhere $MgSO_4$ -Konzentration in der Dissoziationskonstante von HSO_4^- einkalkuliert werden.

In Tabelle 6-3 bis

Tabelle 6-5 ist der verwendete einheitliche Parametersatz angegeben. Die Werte sind wie diskutiert für eine 1.63 M Lösung optimiert und wurden auch für das saure Milieu nur geringfügig angepasst.

Tabelle 6-3: Verwendete Gleichgewichtskonstanten für die angenommenen homogenen Reaktionen.

	K	
$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$	$1.00 \cdot 10^{-8}$	mol m^{-3}
$HSO_4^- \leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$	62	mol m^{-3}
$Zn^{2+} + OH^- \leftrightarrow ZnOH^+$	2040	$\text{mol}^{-1} \text{m}^3$
$ZnOH^+ + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_2$	$1.5 \cdot 10^8$	$\text{mol}^{-1} \text{m}^3$
$Zn(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow Zn(OH)_3^-$	$2.00 \cdot 10^{11}$	$\text{mol}^{-1} \text{m}^3$

Tabelle 6-4: Verwendete Diffusionskonstanten für die Simulation.

Spezies	D [$10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]
H^+	65
OH^-	5
SO_4^{2-}	4
Mg^{2+}	3
HSO_4^-	8
Zn^{2+}	5
$ZnOH^+$	5
$Zn(OH)_2$	5
$Zn(OH)_3^-$	5

Tabelle 6-5: Verwendete Reaktionsgeschwindigkeiten für die angenommenen Elektrodenreaktionen.

	k_{red}	
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	$4 \cdot 10^{-3}$	s^{-1}
$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- + H_2$	0.4	s^{-1}
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	$1 \cdot 10^4$	s^{-1}
$Zn(OH)_3^- + 2e^- \leftrightarrow Zn + 3OH^-$	$1 \cdot 10^6$	s^{-1}

Parameter wie die Austauschstromdichte oder der Durchtrittsfaktor sind Naturkonstanten, die unter keinen Umständen variiert werden dürfen.

Für den Durchtrittsfaktor α der Reaktionen wurden in der Literatur unterschiedliche Werte gefunden. Diese Konstante lag für die Reaktionen zwischen 0.4 und 0.6, wodurch ein guter fit des Anstiegs im Butler–Volmer–Bereich der Polarisationskurven erreicht wurde. Eine sinnvolle Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N wurde angenommen.

Alle weiteren zur Simulation benötigten Parameter, wie Viskosität oder Konzentrationen, sind bereits in Kapitel 5 aufgelistet.

6.3. Vergleich Experiment und Simulation – Diskussion

Mit dem aufgelisteten Parametersatz wurden die Experimente in Kapitel 5 simuliert und verglichen. Letztendlich können dadurch viele Faktoren geklärt werden, wie zum Beispiel: bei welchem Potentialbereich der Diffusionsgrenzstrom der vermessenen Modellsysteme liegt.

6.3.1 Variation der Leitsalzkonzentration bei neutralen Bedingungen mit einer geringen $ZnSO_4$ –Zugabe von 0.015 M zu den Lösungen

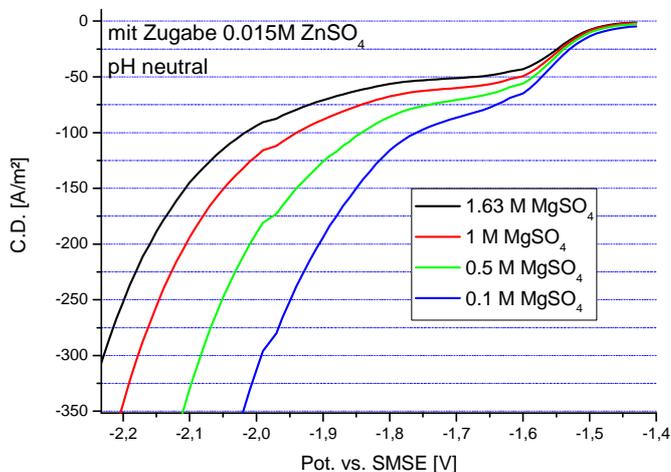


Abbildung 6-4: Die Simulationen der Polarisationskurven aus Lösungen mit variierender Leitsalzkonzentration, einer niedrigen Konzentration an $ZnSO_4$ und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 rpm ergaben einen guten Abgleich mit den experimentellen Kurven, siehe Abbildung 5-7.

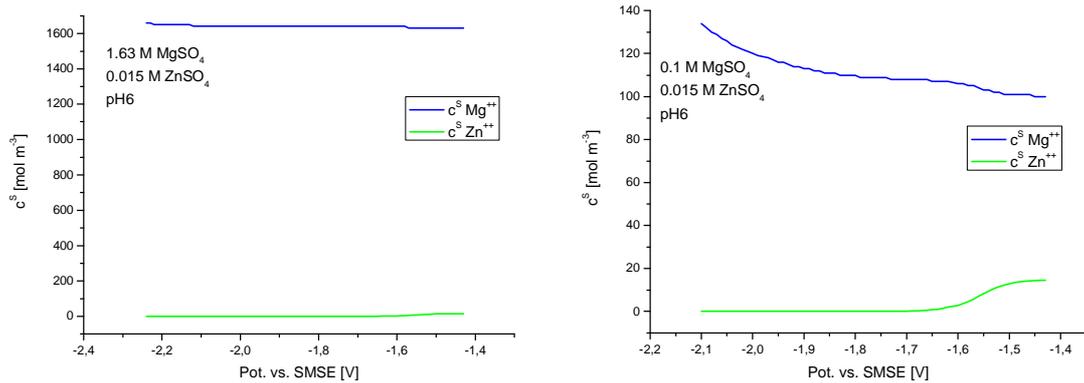


Abbildung 6-5: Änderung der Oberflächenkonzentration von Mg^{2+} und Zn^{2+} . Dadurch kann der Migrationseffekt bei geringen Leitsalzkonzentrationen erklärt werden.

Mit Hilfe der Daten aus der Simulation kann auch der verstärkte Migrationseffekt bei niedrigen Leitsalzkonzentrationen erklärt werden. Links in **Abbildung 6-5** sieht man die Änderung der Oberflächenkonzentration mit der Spannung bei Verwendung einer Lösung mit 1.63 M Mg^{2+} und rechts mit 0.1 M, jeweils mit den 0.015 M Zn^{2+} . Im linken Bild beträgt die absolute Zunahme der Mg^{2+} -Oberflächenkonzentration bei Anlegen einer negativen Spannung von 0,7 V (bei -2.1 V in der Grafik) nur 10 mol/m³ (0.01 mol/l). Im rechten Bild, trotz niedrigerer Mg^{2+} -Konzentration in der Bulk-Phase, beträgt die Zunahme sogar 34 mol/m³ (0.034 mol/l) im Vergleich zur Gleichgewichtskonzentration. Anmerkung: Dass die Mg^{2+} -Oberflächenkonzentration mit zunehmender Spannung in der Simulation stärker steigt, als die Zn^{2+} -Oberflächenkonzentration abnimmt, liegt an der zunehmenden Basizität (OH^- -Anstieg) vor der Elektrode mit dem Einsetzen der basischen Wasserzersetzung und ist eine Folge der Elektroneutralität. Die lokale Hydroxidionenkonzentration steigt „stark“ an und die Sulfatkonzentration nimmt sogar ab.

Erkenntnisse aus den simulierten Strom–Spannungskurven von verschiedenen Leitsalzelektrolyten unter neutralen Bedingungen

- Die Erkenntnisse aus den Experimenten in Kapitel 5.1.3 konnten belegt werden. Die Mg^{2+} -Oberflächenkonzentration hat den stärksten Zuwachs, wenn die Leitsalzkonzentration am geringsten ist. Durch den Mangel an Kationen vor der Elektrode wird ein verstärkter Migrationseffekt auf die Zinkionen ausgeübt. Dadurch lässt sich die Änderung des Grenzstroms resultierend aus der Zinkreduktion in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration erklären. Effizienzmessungen im Grenzstrombereich ergaben jeweils nahezu 100%,

wodurch der in den Experimenten abgelesene Wert j_{lim} ausschließlich der Zinkteilstromdichte zugerechnet werden kann. Wurde in der Simulation zum Test für alle 4 Kurven die gleiche Viskosität oder die gleiche Sulfatkonzentration eingegeben, hatte dies keine großen Auswirkungen. Somit ist hauptsächlich der Migrationseffekt ausschlaggebend für die Reihenfolge der Grenzstromwerte.

6.3.2 Variation des Leitsalzelektrolyten bei einem pH-Wert der Lösungen von 2.5

Die durch den niedrigen pH-Werte verursachten Effekte werden wie erwähnt in die Rotationsgeschwindigkeit der Zylinderelektrode einberechnet. Die zuvor aus den Arbeiten in neutralen Systemen eruierten Parameter wurden nur im Falle einer pH-Abhängigkeit sinnvoll geändert. Für die Simulation der Polarisationskurve aus einer 1.63 M $MgSO_4$ -Lösung unter einem pH-Wert von 2.5 wurde eine Korrelation zwischen Experiment und Simulation durch Anheben der Rotationsgeschwindigkeit von 1000 auf 1200 rpm erhalten.

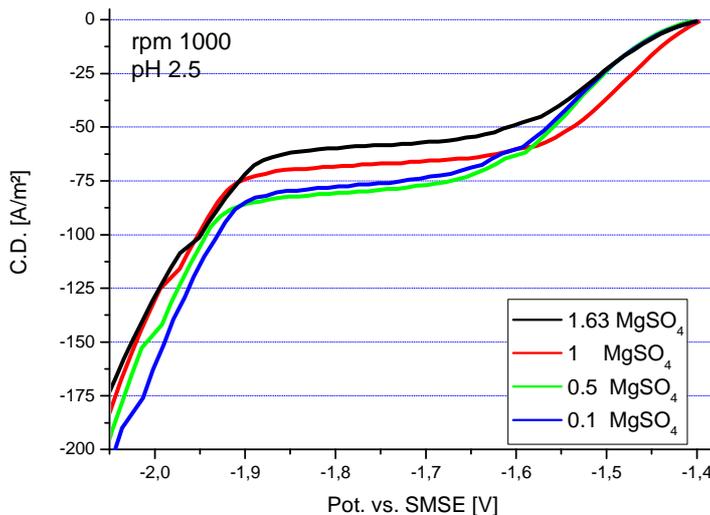


Abbildung 6-6: Ergebnis der Simulation verschiedener Polarisationskurven unter Verwendung der angegebenen $MgSO_4$ -Konzentrationen bei einem pH-Wert von 2.5. Diese Abbildung sollte die experimentell zusammengefassten Kurven in Abbildung 5-5 entsprechen.

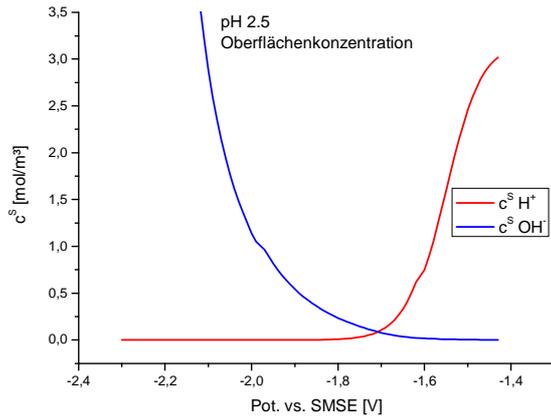


Abbildung 6-7: Gezeigt ist die potentialabhängige Protonen- und Hydroxidionen-Konzentration in Elektrodennähe der simulierten Polarisationskurve aus der 1.63 M MgSO₄-Lösung, siehe Abbildung 6-6.

Erkenntnisse aus den simulierten Strom–Spannungskurven, die aus den unterschiedlichen Leitsalzelektrolyten mit einem pH-Wert von 2.5 erhalten wurden

- Die Reihenfolge der auftretenden Grenzströme lässt sich mit der Beeinflussung des Strömungsfeldes in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration erklären. Je größer die Viskosität der verwendeten Lösung, und je kleiner das Strömungsfeld, desto geringer wird der Grenzstrom.
- Für Verwendung der 1.63 molaren MgSO₄-Lösung gilt: Erhöht man die Rotationsgeschwindigkeit in der Eingabe von den tatsächlichen 1000 rpm auf 1200, so kann der Parametersatz der aus den Arbeiten unter neutralen Bedingungen erhalten wurde größtenteils übernommen werden. Im Experiment betrug der Grenzstrom ungefähr -67 A/m^2 und in der Simulation -58 A/m^2 .
- Durch die Simulation wird eine potentialabhängige Alkalisierung in Elektrodennähe vorausgesagt. Bei stark negativen Potentialen entsteht eine alkalische, protonenfreie Zone in der Diffusionsschicht, siehe Mollay⁴⁸, welche im gekoppelten System der Wasserstoff- und Zinkelektrode für die Hochgeschwindigkeitsabscheidung ebenso gültig ist.

6.3.3 Variation der ZnSO_4 -Konzentration

Die verwendeten Zinkkonzentrationen der Lösungen betragen 0, 0.015, 0.05, 0.1, 0.3 und 0.5 mol/ und wurden wie in Kapitel 5.2 mit Elektrolytsystem 1 – 6 nummeriert. Die Gesamtkonzentration betrug stets 1 mol/l.

6.3.3.1 Zink-Elektrolytlösungen mit neutralem Bedingungen

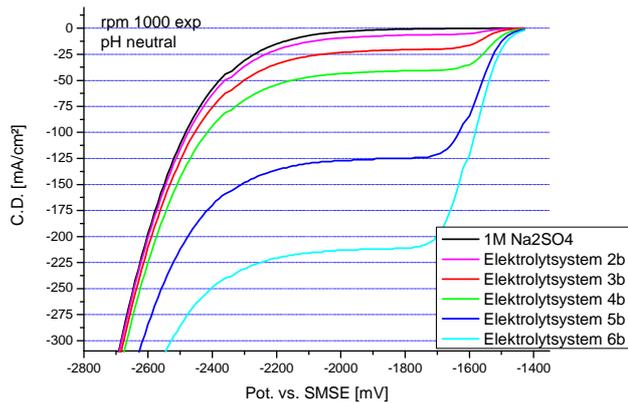


Abbildung 6-8: In den Simulationsergebnissen durch Variation der Zinkkonzentrationen sind die Grenzströme deutlich zu erkennen. Der Grenzstrom steigt proportional zur Zn^{2+} -Konzentration in Lösung an und die Werte decken sich hervorragend mit den experimentellen aus Abbildung 5-12.

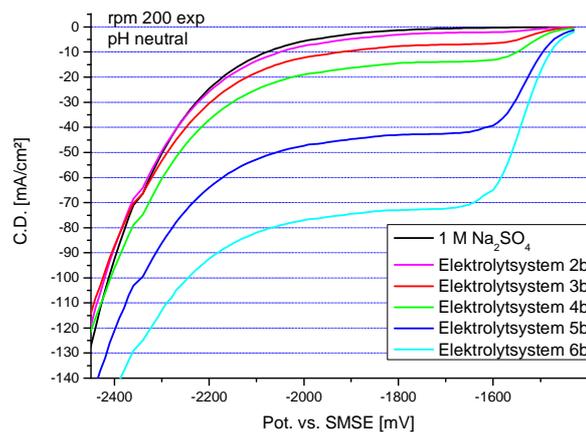


Abbildung 6-9: Es sind modellierte Polarisationskurven mit Zn^{2+} -Konzentrationen von 0 bis 0.5 mol/l und einer Rotationsgeschwindigkeit von 200 rpm zu sehen. Experimentell wurde ein übereinstimmendes Bild erhalten, Abbildung 5-13.

Erkenntnisse aus den simulierten Strom–Spannungskurven mit unterschiedlichen ZnSO₄–Konzentrationen in neutraler Umgebung

- Der verwendete Parametersatz im neutralen Milieu gibt die experimentellen Resultate gut wieder. Nur für die höchste Konzentration von 0.5 M ZnSO₄ und rpm 200 sind die experimentellen Werte ein wenig größer, was auch mit dem Einfluss des Oberflächenwachstums korreliert. Mit Hilfe des mathematischen Modells sind auch Grenzstromwerte auszumachen, welche im Experiment aufgrund von Oberflächeneffekten unerkennbar werden. Der Grenzstrom steigt linear mit der Zinkkonzentration in der Bulk-Phase.

6.3.3.2 Zink–Elektrolytlösungen mit einem pH–Wert von 2.5

Für die Modellierung von Lösungen mit einem pH-Wert von 2.5 wurden die tatsächlichen Rotationsgeschwindigkeiten von 1000 und 200 rpm auf 1200 und 240 erhöht, um die auftretende Gasblasenrührung zu berücksichtigen. Die zuvor erhaltenen elektrochemischen Parameter unter neutralem Milieu wurden nur verändert, falls diese pH – abhängig sind.

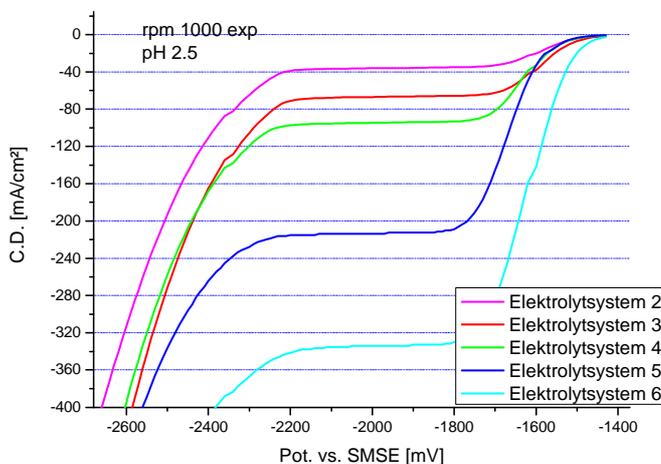


Abbildung 6-10: Die erhaltenen Polarisationskurven aus den jeweiligen Elektrolytlösungen sind mit den experimentellen in Abbildung 5-10 zu vergleichen. Die eingestellte Rotationsgeschwindigkeit betrug 1200.

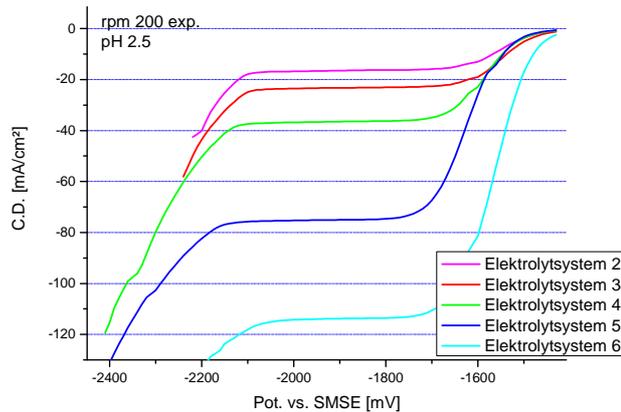


Abbildung 6-11: Die erhaltenen Polarisationskurven aus den jeweiligen Elektrolytlösungen sind mit den experimentellen in Abbildung 5-11 zu vergleichen. Die eingestellte Rotationsgeschwindigkeit betrug 240.

Erkenntnisse aus den simulierten Strom–Spannungskurven mit unterschiedlichen ZnSO₄–Lösungen bei einem pH-Wert von 2.5

- Die erreichte Kongruenz zwischen experimentellen und simulierten Kurven ist für saure Systeme mit hohen Zinkkonzentrationen noch nicht ausreichend zufrieden stellend. Dies kann angenommen werden, auch wenn im Experiment kein Grenzstrom zu sehen war. Im Experiment konnten für hohe Zinkkonzentrationen in Lösung zwar keine Grenzwerte festgestellt werden, aber auch für niedrige Konzentrationen liegen die Abweichungen etwas über 10 Prozent. Der in dieser Arbeit aufgestellte einheitliche Satz an elektrochemischen Parametern kann bis zu diesem System als Stütze der Interpretation genutzt werden.

6.3.4 Simulation der Modellsysteme

Systeme mit stark saurem pH-Wert und ZnSO₄-Konzentrationen von 0.61 mol/l oder größer können noch nicht mit der gewünschten Präzision modelliert werden. Ein Abgleich wird erschwert, da im Experiment mit den vorhandenen Geräten noch kein Grenzstrom aufgezeichnet werden konnte. Aufgrund der Vorgehensweise in der Analyse von einfachen zu komplexen Systemen kann man aber schlussfolgern, dass in den gemessenen stationären Polarisationskurven sicher kein Grenzstrom „übersehen“ wurde. Dieser erfolgt für die Modellsysteme also erst mit negativeren Potentialen, weshalb eine „zu bevorzugende“ Abscheidung nach Winand⁷ zutrifft. Die Grenzströme J(U) müssen

deutlich höher sein als in den simulierten Kurven aus einem System mit pH 2.5. Das exakte Verhältnis von j/j_{lim} kann auch über die Simulation ermittelt werden, wenn man einen einheitlichen Satz an elektrochemischen Parametern erarbeitet, dem für jedes System vertraut werden kann. Nach Umformen der Diffusionsüberspannung wird verständlicher, warum das Verhältnis der gegenwärtigen Stromstärke zum Diffusionsgrenzstrom eine Charakteristik für den Stofftransport zur Elektrode ist:

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln(1 - j / j_{\text{lim}}).$$

7. KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK

In diesem Kapitel werden die Erörterungen, die in Kapitel 5 und 6 fließend am Ende jedes Unterkapitels eingebaut wurden, kurz zusammengefasst.

Um das Ziel, die Grundlagen für die Simulation der Hochgeschwindigkeits-Zinkabscheidung für verschiedene Systeme, in Angriff nehmen zu können, ist die wichtigste Grundvoraussetzung das Vorhandensein von *stationär gemessenen Polarisationskurven*. Da in der Literatur keine oder fehlerhafte Anleitungen vorhanden sind, um aus Lösungen mit hoher Zink-Konzentration und saurem pH-Wert auf experimentelle Art eine stationäre Strom-Spannungskurve erhalten zu können, wurde das in Kapitel 5.3 beschriebene Verfahren entwickelt und Effizienzmessungen durchgeführt.

Zwei wichtige Schwerpunkte der Arbeit ergeben sich aus dem gekoppelten System der Zinkelektrode und der Wasserstoffelektrode im sauren Milieu. Unter hohen Stromdichten ist der Einfluss der Alkalisierung in Elektrodennähe und die Gasblasenrührung nicht mehr zu vernachlässigen. Die optisch sichtbaren Wasserstoffblasen in Lösung beeinflussen das Strömungsfeld der Zelle und haben Auswirkungen auf die Teilstromdichte der Zinkelektrode. Dies konnte experimentell auch quantitativ festgehalten werden (siehe Kapitel 5.2.3). Sofern es im Experiment möglich war den Grenzstrom des Systems zu messen, konnte dies in der Simulation durch Erhöhung der Rotationsgeschwindigkeit berücksichtigt werden. Die auftretende Alkalisierung in Elektrodennähe ist ein Resultat der mit fortschreitendem Potentialvorschub aufeinander folgenden elektrochemischen Prozesse. Dies wurde in Verbindung mit dem Reaktionsmechanismus der Zinkabscheidung gebracht und in Abhängigkeit der Gleichgewichtspotentiale nach Pourbaix wurde ein Wechsel des Reaktionsmechanismus angenommen. Der aufgestellte Satz an Reaktionsgleichungen ist in Kapitel 6.1 zusammengefasst und beinhaltet auch vorgelagerte homogene Reaktionen. Die Zweielektronen-Transfer Reaktionen stehen stellvertretend für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Da die verwendeten Lösungen sauer sind, ist der Reaktionsmechanismus nach Alkalisierung in Elektrodennähe mit dem sauren Reaktionsmechanismus gekoppelt. Die Möglichkeit, dass sich das Abscheidprodukt ändert (z.B. zu ZnO) kann für die verwendeten Systeme ausgeschlossen werden, da in den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen immer dieselben Gitterkonstanten gefunden wurden und die Massenzunahme mit der Abscheidezeit konstant blieb. Die Kristallgröße des abgeschiedenen Zink variiert nach verwendetem Modellsystem und angelegter Zellspannung.

Mit Hilfe der verfolgten Strategie wurde ein einheitlicher Satz an elektrochemischen Parametern aufgestellt (siehe Kapitel 6.2) und damit die Simulation vieler Systeme durchgeführt. Der mögliche Bereich der Simulation erfasst pH-Werte von 7 bis 2.5 und ist auch für Zinkkonzentrationen von bis zu 0.3 M in Lösung zufrieden stellend.

Durch Verfeinerung der aufgestellten Strategie zur Simulation und Fortführung des eingeschlagenen Weges gibt es keinen Grund, weshalb die Modellsystemen mit einem pH der Elektrolytlösung von 1.5 und Zinkkonzentrationen von 0.61 nicht mit derselben Strategie eine Übereinstimmung von Experiment und Simulation liefern sollten. Wegen der in solchen Systemen auftretenden Gasblasenrührung, die sich dem Zylinderelektrodenströmungsfeld überlagert, ist - wie weiter vorne diskutiert - eine Anpassung der Rotationsgeschwindigkeit in der Simulation nötig.

Mit einem einheitlichen Parametersatz des Vertrauens können wissenschaftliche Resultate auch ohne Experimente eruiert und sogar in einigen Punkten genauer analysiert und aufgespaltet werden. So könnte in Zukunft der Diffusionsgrenzstrom der Modellsysteme, die Qualität des Abscheidungsprodukts über j/j_{lim} , die Teilstromdichten, die Effizienz zu jedem Potential und die gesamte Polarisationskurve durch Simulation unter Einsatz eines einheitlichen Parametersatzes erhalten werden. Weiters ausweiten könnte man die Arbeiten auf Legierungsabscheidungen (Zink-Nickel) und alkalische Elektrolytlösungen (jedoch $MgSO_4$ als Leitsalz nicht einsetzbar).

8. ANHANG

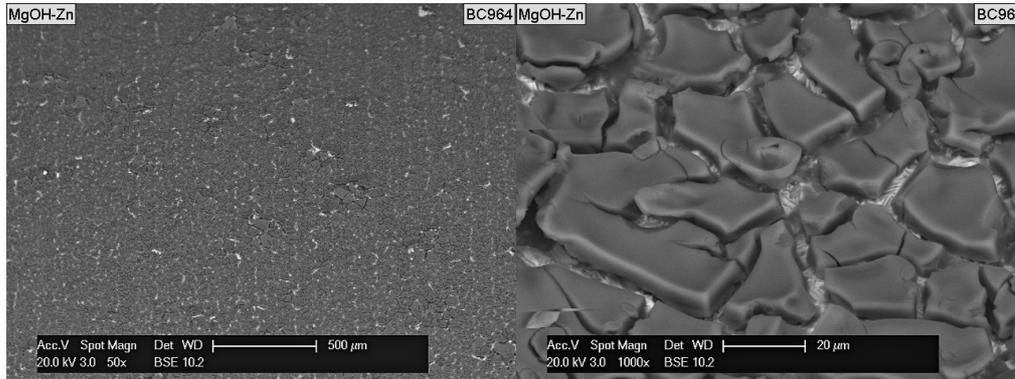


Abbildung 8-1: ESEM-Aufnahmen eines verwendeten Zinkzylinders für die Abscheidung aus 0.015 M ZnSO_4 und hohen Leitsalzkonzentrationen (MgSO_4) mit 1000 rpm und einer Stromdichte größer als 8000 A/m^2 . Die Bildung des festen Mg(OH)_2 in poröser Form an der Oberfläche ist gut zu erkennen.

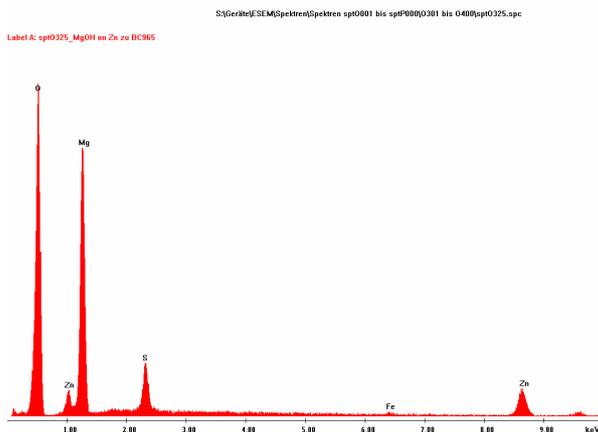


Abbildung 8-2: EDX-Messung des abgeschiedenen Substrats in Abbildung 8-1 für den Nachweis des Mg(OH)_2 .

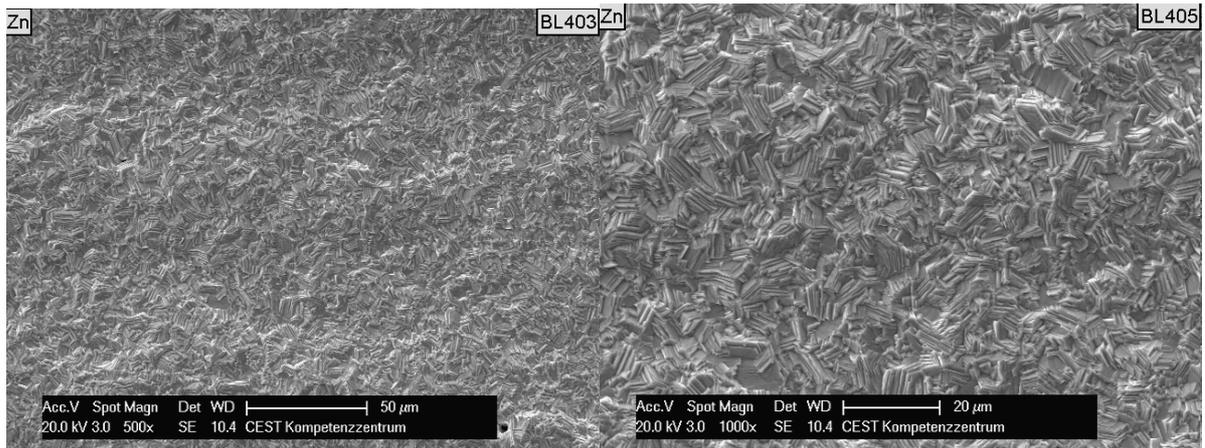


Abbildung 8-3: Zu sehen ist die glatte Oberflächenstruktur der präparierten Zinkzylinder, die für die Messungen präpariert wurden. Durch Anlegen einer kleinen Stromdichte für über 15 Minuten wurden die Stahlzylinder behandelt. Der Achsenabschnitt beträgt 50 und 20 µm.

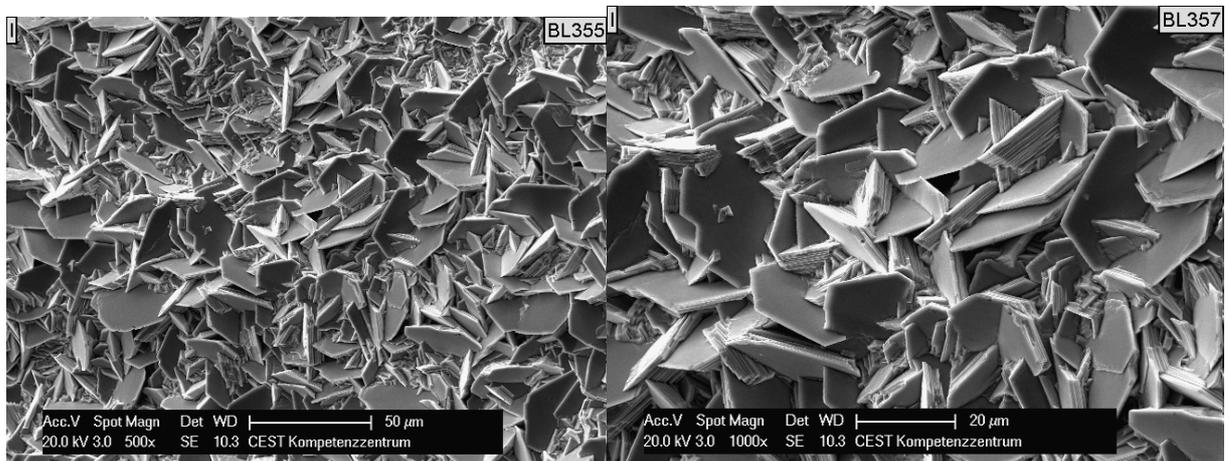


Abbildung 8-4: Entladung von 50 C aus Modellsystem 1 an einem rotierenden Zinkzylinder (Schichtdicke 20 µm plus) unter Verwendung einer Stromstärke von 1000 A/m². Der Achsenabschnitte betragen 50 und 20 µm.

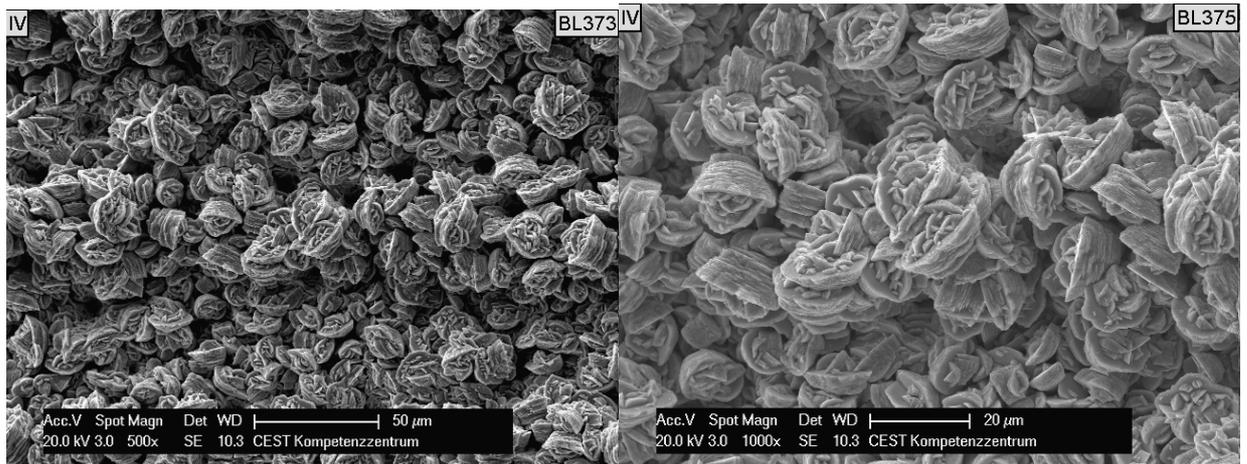


Abbildung 8-5: Entladung von 50 C aus Modellsystem 1 an einem Zinkzylinder (Schichtdicke 20 µm plus) unter Verwendung einer Stromstärke von 8000 A/m². Der Achsenabschnitt beträgt 50 und 20 µm.

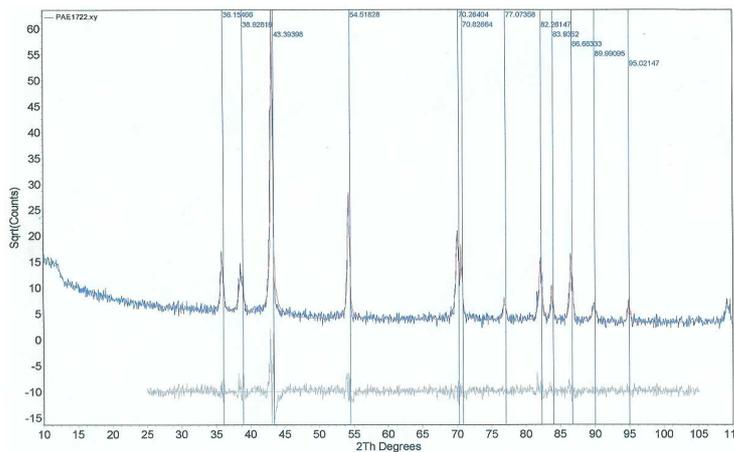
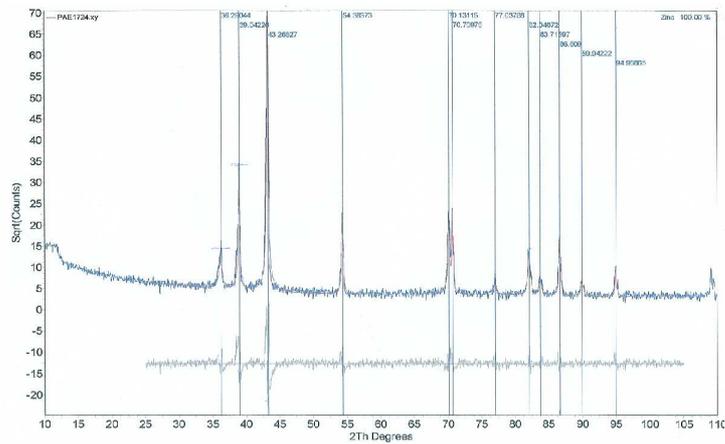


Abbildung 8-6: Röntgendiffraktogramme des abgeschiedenen Zinks in Abbildung 8-4 und Abbildung 8-5. In der oberen Bildhälfte betrug die Stromstärke 8000 A/m² und in der unteren 1000 A/m². Die Gitterparameter blieben für beide Produkte gleich.

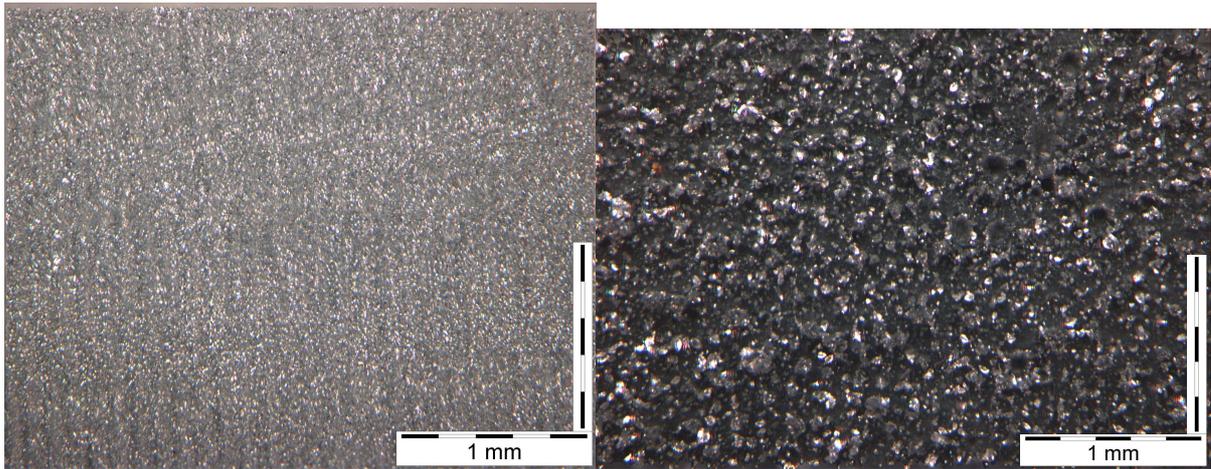


Abbildung 8-7: Zur optischen Auswertung wurden mit einem Auflichtmikroskop Bilder des präparierten Zylinders und das Resultat der Hochgeschwindigkeitsabscheidung mit 4000 A/m^2 aus Modellsystem 1 aufgenommen.

Lebenslauf

persönliche Daten:

Name: Roland Scharf
Geburtsdatum: 08. Nov. 1984
Geburtsort: Braunau am Inn
Kontakt: rolandscharf@gmx.at

Ausbildung:

1991 – 1995 Volksschule Moosbach
1995 – 2003 Gymnasium Braunau am Inn
2003 (Oktober) – 2011 Studium der Chemie. Universität Wien
1. Diplomprüfung (6 Sem.) im März 2007
Sept. – Dez. 2008 Laborpraktikum „Cavity Ring Down Spectroscopy“
Erasmus-Semester an der University of Warwick
2009 (Jänner) – 2011 Diplomarbeit in Elektrochemie
Diplomand Center of Electrochemical Surface Technology (CEST)

Konferenzbeiträge:

ISE 2009 – Peking, China, August 2009

B. Mollay, V. Nedashkivskiy, R. Scharf, P. Raffelstetter, H. Kronberger

A Simulation Study on the Role of Alkaline Films in the Zn High Speed Deposition Process

Literaturverzeichnis

Ich habe mich bemüht, sämtliche Inhaber der Bildrechte ausfindig zu machen und ihre Zustimmung zur Verwendung der Bilder in dieser Arbeit eingeholt. Sollte dennoch eine Urheberrechtsverletzung bekannt werden, ersuche ich um Meldung bei mir.

-
- ¹ Gaida, B.; Andreas, B.; Aßmann, K.; Technologie der Galvanotechnik. 2. Auflage. *Eugen und Leuze Verlag*. Bad Saulgau
- ² Holleman – Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 91. – 100. Auflage. *Walter de Gruyter*. 1985
- ³ Jelinek, T. W.; Galvanische Verzinkung ; 1. Auflage, *Eugen G. Leuze Verlag*. 2003
- ⁴ Janisch, C.; Hochgeschwindigkeitsverzinkung (HGV) geometrisch komplexer Bauteile. *Dissertation* Universität Stuttgart. 2007
- ⁵ St-Pierre, J.; Piron, D. L. ; Electrowinning of Zinc from alkaline solutions at high current densities. *J. of Appl. Electrochemistry. Short Communications*. 20. 1990. 163 - 165
- ⁶ Jaksic, M. M.; Impurity Effects on the Macromorphology of Electrodeposited Zinc II. Causes, Appearances and Consequences of Spongy Zinc Growth. *Surface and Coatings Technology*. 28. 1986. 113 - 127
- ⁷ Winand, R.; Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating. *J. of Applied Electrochemistry*. 21. 1991. 377 - 385
- ⁸ Biegler, T.; Frazer, E. J.; The coulombic efficiency of zinc electrowinning in high-purity synthetic electrolytes. *J. of Applied Electrochemistry*. 16. 1986. 654 - 662
- ⁹ Hamann, C.H.; Vielstich, W.: Elektrochemie. 4.Aufl. Weinheim: *Wiley-VCH*
- ¹⁰ Gabe, D. R.; Wilcox, G. D.; The rotating cylinder electrode: its continued development and application. *J. of Applied Electrochemistry*. 28. 1998. 759 - 780
- ¹¹ Low, C. T.; de Leon, C. P.; Walsh, F. C.; The Rotating Cylinder Electrode (RCE) and its Application to the Electrodeposition of Metals. *Aust. J. Chem*. 2005. 58. 246 - 262
- ¹² Maciel, J. M.; Agostinho, S. M. L.; Construction and characterization of a rotating cylinder electrode for different technological applications. *J. of Applied Electrochemistry*. 29. 1999. 741 - 745
- ¹³ ElSyCa SoftWare Documentation. *PiRode Manual*, 2003
- ¹⁴ Furuya, N.; Sakakibara, T.; High speed zinc electrowinning system using a hydrogen anode and a rotating aluminium disc cathode. *J. of Applied Electrochemistry*. 26. 1996. 58 - 62
- ¹⁵ Scott, A. C.; Pitblado, R. M.; Barton, G. W.; Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency. *J. of Applied Electrochemistry*. 18. 1988. 120 - 127
- ¹⁶ Ault, A. R.; Frazer, E. J.; Smith, G. D. J.; Effect of sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning. *J. of Applied Electrochemistry*. 18. 1988. 32 - 37
- ¹⁷ Frazer, E. J.; Hamilton, I. C.; The estimation of the coulombic efficiency of zinc electrodeposition by measurement of current efficiencies at rotating ring disc electrode. *J. of Applied Electrochemistry*. 16. 1986. 387 - 392

- ¹⁸ Recendiz, A.; Gonzalez, I.; Nava, J. L.; Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminium rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives. *Electrochimica Acta*. 52. 2007. 6880 - 6887
- ¹⁹ Einerhand, R. E. F.; Visscher, W. H. M.; Barendrecht, E.; Hydrogen production during zinc deposition from alkaline zincate solutions. *J. of Applied Electrochemistry*. 18. 1988. 799 - 806
- ²⁰ Thomas, B. K.; Fray, D. J.; The effect of additives on the morphology of zinc electrodeposited from a zinc chloride electrolyte at high current densities. *J. of Applied Electrochemistry*. 11. 1981. 677 - 683
- ²¹ Van den Bossche, B.; Bortels, L.; Deconinck, J.; Vandeputte, S.; Hubin, A.; Numerical steady state analysis of current density distributions in axisymmetrical systems for multi-ion electrolytes: application to the rotating disc electrode. *J. of Electroanalytical Chemistry*. 411. 1996. 129 - 143
- ²² Tourwe, E.; Pintelon, R.; Hubin, A.; Extraction of a quantitative reaction mechanism from linear sweep voltammograms obtained on a rotating disk electrode. Part I: Theory and validation. *J. of Electroanalytical Chemistry*. 594. 2006. 50 - 58
- ²³ Barton, G. W.; Scott, A. C.; A validated mathematical model for a zinc electrowinning cell. *J. of Applied Electrochemistry*. 22. 1994. 104 - 115
- ²⁴ Dan, C.; Van den Bossche, B.; Bortels, L.; Nelissen, G.; Deconinck, J.; Numerical simulation of transient current responses in diluted electrochemical ionic systems. *J. of Electroanalytical Chemistry*. 505. 2001. 12 - 23
- ²⁵ Winand, R.; Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys. Modern Electroplating, fourth edition. 2000. *John Wiley*
- ²⁶ <http://www.elsyca.com>
- ²⁷ Bard, Allen J.; Faulkner, Larry R.: Electrochemical Methods 2. Aufl. Austin: *John Wiley & Sons*
- ²⁸ Kortüm, G.: Lehrbuch der Elektrochemie, 4. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie
- ²⁹ Wang, J; Analytical Electrochemistry, 2nd Edition, *Wiley-VCH*
- ³⁰ Holze, R.; Leitfaden der Elektrochemie, *B. G. Teubner*. Leipzig 1998
- ³¹ Wedler, Gerd; Lehrbuch der physikalischen Chemie; Vierte Auflage, *Wiley VCH*
- ³² von Karman, T.; *Z. Angew. Math. Mech.*, 1 (1921) 233
- ³³ Cochran, W.G.; *Proc. Cambridge Philos. Soc. Math.*, 30 (1934) 365
- ³⁴ ElSyCa Software Documentation. *PiRode Manual*, 2003
- ³⁵ Mollay, B.; A Modeling Strategy to Study the Influence of Gas Bubble Stirring on the Polarization Function of Hydrogen Electrodes. *60th Annual ISE Meeting Beijing*, 2009
- ³⁶ Karavasteva, M.; Karaivanov, St.; Electrowinning of zinc at high current density in the presence of some surfactants. *J. of Applied electrochemistry*. 23. 1993. 763 - 765
- ³⁷ Guerra, E.; Bestetti, M.; Physicochemical Properties of ZnSO₄ – H₂SO₄ – H₂O Electrolytes of Relevance to Zinc Electrowinning. *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 4191-4197

- ³⁸ Barton, G. W.; Scott A. C.; A validated mathematical model for a zinc electrowinning cell. *J. Appl. Electrochem.* 1992, 22, 104-115
- ³⁹ Zouari, I.; Lapique, F.; An electrochemical study of Zinc deposition in a sulphate Medium. *Electrochimica Acta.* 37. 1992. 439 - 446
- ⁴⁰ Zhang, Xiaoge Gregory; Corrosion and Electrochemistry of Zinc; *Plenum Press* 1996
- ⁴¹ Hosny, A.Y; O'Keefe, T.J.; Johnson, J.W.; James, W.J. Correlation between mass transfer and operating parameters in zinc electrowinning. *J. Appl. Electrochem.* 1991, 21, 785-792
- ⁴² Pivovarov, S.; Modelling of ionic equilibria of trace metals (Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) in concentrated aqueous electrolyte solutions at 25°C. *J. of Colloid and Interface Science.* 2005, 291, 421-432
- ⁴³ Gmelin, L.; Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. C. *Winter* Heidelberg. 1906
- ⁴⁴ Bockris, J. O'M., Nagy, Z., Damjanovic, A.; On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. *J. of the electr. Society.* 1972, 119, 285-295
- ⁴⁵ Moore, Hummel; *Physikalische Chemie.* 3. Auflage. de Gruyter 1982
- ⁴⁶ Vasilakopoulos, D., Bouroushian, M., Spyrellis, N.; Electrocrystallisation of zinc from acidic sulphate baths ; A nucleation and crystal growth process. *Electrochimica Acta.* 2,9, 54, 2509-2514
- ⁴⁷ Maciel, P., Nierhaus, T., Hubin, A.; New model for gas evolving electrodes based on supersaturation. *Electrochemistry Communications.* 2009, 11, 875-877
- ⁴⁸ Mollay, B.; Role of Alkaline Film Formation in High-Speed Deposition Processes: A Simulation Study. talk 60th Annual ISE Meeting. Peking. 2009