Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffent Schlussbericht	lichung)
 Titel ZIB – Zink-lonen-Batterie: Ökonomische ur Teilvorhaben: Herstellung und Charakterisi 	nd ökologische Alternative für Großspeicher erung von Manganoxidbasierten Interkalations	smaterialien für die Zink-Ionen-Batterie
4. Autor(en) Peters, Willi		5. Abschlussdatum des Vorhabens Dezember 2022
Antony, Jithin Drillet, Jean-Francois		6. Veröffentlichungsdatum Juli 2023
		7. Form der Publikation Digital, Pdf
8. Durchführende Institution(en) DECHEMA-Forschungsinstitut		9. Ber. Nr. Durchführende Institution
Energiespeicher und -wandler Theodor-Heuss-Allee 25		10. Förderkennzeichen 03XP0204D
60486 Frankfurt am Main		11. Seitenzahl 41
12. Fördernde Institution		13. Literaturangaben 38
Bundesministerium für Bilduna und Forschuna (BMBF)		14. Tabellen 13
53170 Bonn		15. Abbildungen 25
16. Zusätzliche Angaben		
17. Vorgelegt bei		
Projektträger Jülich (PTJ), Geschäftsbereic Ansprechpartner: Dr. Felix Schrader Digital/PdF, 14.07.2023	h Energie Grundlagenforschung, Forschungs:	zentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich
18. Kurzfassung Der Stand von Wissenschaft und Tec einzuordnen. Kleine Knopf- und Pouchzell V ₂ O ₃ , CuHCF) wurden bisher berichtet. Ein der Zinkanodenstabilisierung liegt. Mittels (Ruß, Graphit) sowie Elektrolytadditiven so unterdrückt werden. Die Zielsetzung der Moduls für stationäre Anwendungen zu dei und kritische Rohstoffe (Co, Ni, etc.) sollter des Projektes zunächst der Bau und T Forschungsinstituts (DFI) beinhalteten i Elektrodenmaterialien sowie den Bau und T übernahm das DFI den Bau und Test ein hochskalierbare Methode für die δ-MnO ₂ S eine eigene Bindermischung für wäs Korrosionsbeständigkeit in Zinksulfat-Lösu elektrodenmischen Untersuchungen herges pro Batch zu erwähnen. Für die Herstellur Polyurethan) entwickelt. Die Beschichtu Elektrodenflächen von bis zu 175 cm ² . Die korrodieren. Edelstahl und kohlenstoffbasie als Additive zum Zink oder in den Elektrolyt auf die Dendritbildung. Auf Basis dieser M Mittels 3D-Druck wurden Zellen aus Polyp die serielle Verschaltung von fünf prismatis (C25) konnten bis zu 4,2 Ah bei einer spezi Die sehr niedrigen erzielten Energie- bzw.	hnik der Zink-Ionen-Batterien (ZIB) ist im en mit geringer Beladung (0,3-4 mg/cm ²) ve he Vielzahl von Elektrolyten wird nach wie vo hochkonzentrierter Elektrolyte, Gelelektrolyte II die Zinkkorrosion, die Dendritbildung sowie Untersuchungen des ZIB-Projekts war es, o monstrieren. Toxische Lösungsmittel (NMP), dabei vermieden werden. In Zusammenarbei est eines 6V/10Ah – Demonstrators gepla m Wesentlichen die Synthese des δ-MnO ₂ Test einer 1,4 V ZIB-Einzelzelle. Nach dem Au es kleineren (6V/5Ah/20 W kg ⁻¹ /60 Wh kg ⁻¹ Synthese wurde eine Solid-State-Route gewä srige Pasten entwickelt. Passive und a ngen hin untersucht und auf Basis dieser Un tetlt. Als Ergebnis der Arbeiten ist die erfolgre ig der Kathoden- und Anodenpasten wurden ngen auf Edelstahlblechen gelang mit Be Korrosionsuntersuchungen der Stromableiter erte Materialien, sowie Zink, waren dagegen o ten senkte die Zinkkorrosion, steigerte die Effi laterialien wurden prismatische, durchsichtig- ropylen im prismatischen Format gedruckt. Z schen Einzelzellen gebaut und getestet. Bei e fischen Leistung bzw. Energie von 1 W kg ⁻¹ & Leistungswerten sind durch die hohe Masse	Forschungs – und Entwicklungsstadium rschiedener Kathodenmaterialien (MnO ₂ , r erforscht, wobei der Fokus verstärkt auf & Beschichtungen mit hoher Oberfläche die Wasserstoffentwicklung gesenkt bzw. die Machbarkeit eines prismatischen ZIB- herkömmliche Binder (PVDF) sowie teure it mit den Industriepartnern war zum Ende ant. Die Arbeitspakete des DECHEMA - Pulvers, die Vorauswahl der jeweiligen usscheiden des Projektpartners Hoppecke) Demonstrators. Als einfache und leicht ihlt. Zur Beschichtung des δ -MnO ₂ wurde aktive Komponenten wurde auf ihre itersuchungen prismatische Zellen für die eiche Skalierung der δ -MnO ₂ auf über 1 kg Binder auf wässriger Basis (NaCMC und eladungen von bis zu 30 mg/cm ² auf zeigte, dass die meisten Metalle in ZnSO4 chemisch stabil. Die Zugabe von Bi und In izienz der Abscheidung & wirkte mindernd e Zellen für den Laborbetrieb hergestellt. wei 6V ZIB-Batteriemodule wurden durch einer 25stündigen Lade-/Entlade-Prozedur 6 Wh kg ⁻¹ für 8 Zyklen gemessen werden.

Die sehr hiedrigen erzielten Energie- bzw. Leistungswerten sind durch die none Masse der Edelstahl-Stromkoliektoren sowie die unzureichende Leitfähigkeit der aktiven Kathodenschicht zu begründen. Als **Schlussfolgerungen** ist festzuhalten, dass der Bau und Betrieb eines 6 V / 4 Ah ZIB-Moduls zum ersten Mal für 8 Zyklen erfolgreich demonstriert werden konnten. Diese ZIB-Variante bestehend aus günstigen, unkritischen, nichtbrennbaren und ungiftigen Materialen nämlich einer Zink-Folie, einer MnO₂.Kathode und einem wässrigen Zinksulfat-basierten Elektrolyten erscheint als Speicher für stationäre **Anwendungen** prädestiniert zu sein. Zur Steigerung der Performance soll die Masse einiger passiven Komponente deutlich reduziert bzw. die Leitfähigkeit des δ-MnO₂-Interkalationsmaterials durch z.B. Doping wesentlich erhöht werden.

19. Schlagwörter

Wässrige Zink-Ionen-Batterie (ZIB), Manganoxidkathode, stationäre Batteriespeicher, prismatisches Zellformat, 6V / 5 Ah Modul

20.	Ver	ag
20.	veri	ag

21. Preis

Schlussbericht

zum BMBF-Vorhaben

Verbundvorhaben: ZIB – Zink-Ionen-Batterie: Ökonomische und ökologische Alternative für Großspeicher

Teilvorhaben: Herstellung und Charakterisierung von Manganoxidbasierten Interkalationsmaterialien für die Zink-Ionen-Batterie

der Forschungsstelle DECHEMA-Forschungsinstitut (BMBF-Vorhaben Nr. 03XP0204D)

Laufzeit des Vorhabens:

01.01.2019 - 31.12.2022

Projektträger Jülich (PtJ) – Geschäftsbereich Energie Grundlagenforschung Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich Ansprechpartner: Dr. Felix Schrader

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb der BMBF-Ausschreibung: "Batterie 2020 – Batteriematerialien für zukünftige elektromobile und stationäre Anwendungen" gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Teil I Kurzbericht

1. Aufgabenstellung & wissenschaftlich-technischer Stand

Die Hauptaufgabe des DFI war es die MnO₂-Kathode für den Zink-Ionen-Batterie (ZIB) Hochenergiedemonstrator herzustellen bzw. zu optimieren und dessen Funktionalität in einer prismatischen 1,4 V / 1 Ah-Zelle nachzuweisen. Nach dem Ausscheiden des Partners Hoppecke im Laufe des Projektes übernahm das DFI den Bau und Test des ZIB-Demonstrators (6 V / 5 Ah).

Die Aufgabenstellung wurde auf sieben Arbeitspakete verteilt. Im AP1.7 sollte eine MnO₂basierte Kathode und das hierfür nötige undotierte und mit z.B. Aluminium dotierte MnO₂ synthetisiert und charakterisiert werden. Als Hauptsyntheseroute sollte die Hydrothermalsynthese oder alternativ die Sol-Gel-Synthese verwendet werden. Im AP2.1 stand die Anoden- und Kathodenherstellung im Fokus. Die Paste sollte, nach Entwicklung einer homogenen Rezeptur, mittels Rakelbeschichtung aufgetragen werden. Das AP2.2 Hochenergie Zellkonzept war auf die Auswahl geeigneter passiver und aktiver Zellmaterialien ausgerichtet. Diese sollten auf Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten (Korrosion, etc.) hin untersucht werden. Darauf aufbauend sollte ein grundsätzliches Zelldesign, zylindrisch bzw. prismatisch, erarbeitet werden. Im AP2.4 prismatische / zylindrische Zelle sollten die besten Komponenten in einer prismatischen, transparenten Plexiglaszelle getestet werden. Auch sollte (M24) der Meilenstein 2 in Form einer Zelle (1,4 V / 1 Ah) erreicht werden, bestehend aus 10 Kathoden und 11 Anoden. Geplant war auch die Herstellung zylindrischer Zellen im Format 26650. Nach dem Ausscheiden des Partners Hoppecke und die dabei entstandene Mehrarbeit für das DFI wurde diese Aufgabe gestrichen. Im AP3.1 Hochenergie-ZIB-Demonstrator sollte mit dem Partner Hoppecke ursprünglich ein 6 V / 10 Ah - ZIB-Modul aufgebaut und getestet werden. Nach dem Ausscheiden des Partners wurde dieses Teilprojektziel vom DFI übernommen und die Zielvorgabe von 10 auf 5 Ah reduziert. Im AP 5.1 & 5.2 Ökologische und ökonomische Bewertung ging es um die eine kurze Bewertung der Zellkomponenten.

Der wissenschaftlich-technische Stand, an den das ZIB-Projekt anknüpfte, lag auf Zellebene bzw. bei kleinen Knopfzellen (1-3 cm² Elektrodenfläche) meistens bestehend aus einer Zn-Folie, einem Glasfaser-Separator mit einem ZnSO₄-Elektrolyten, und einem MnO₂-Interkalationsmaterial mit Beladungen von 0,3 – 4 mg/cm². Weiterhin wurden zahlreiche Kathodenmaterialien wie u.a. Vanadium- und Manganoxide, sowie CuHCF untersucht. Auf Zellebene wurde mit α -MnO₂ bis zu 2000 Zyklen (2 A/g) erzielt. Als vielversprechend wurde in einigen Studien ebenfalls das δ-MnO₂ erwähnt. Uber ein breites Spektrum an Elektrolyten (ZnTFO, ZnTFSI, ZnOAc, ZnSO₄) bei Konzentrationen von 0.02 – 2 M wurde berichtet. Zur Stabilisierung der Anode & zur Verhinderung von Dendriten wurden Beschichtungen von Kohlenstoffen, Zellulose und Schichtoxiden (LDH) berichtet, sowie die Zugabe von Elektrolytadditiven zur Minimierung (Polyethyleneimine) der Dendritbildung. Die Zugabe von 0,1-0,3 M MnSO₄ bzw. MnTFSI wurde zur Stabilisierung des MnO₂ beschrieben. Wesentliches Ziel des Projektes war es daher die Machbarkeit des Baus einer prismatischen ZIB-Zelle durch Hochskalierung der MnO₂-Synthese, Vergrößerung der Elektrodenfläche bzw. Steigerung der Elektrodenanzahl als Modul zu bauen und ihre Eignung als Speichersystem für stationäre Anwendungen zu prüfen.

2. Ablauf des Vorhabens

Das ZIB-Projekt begann am 01.01.2019 und endete nach einem Jahr Verlängerung am 31.12.2022. Die Planung und Umsetzung des Projektes verliefen in den ersten beiden Projektjahren entsprechend der im Projektantrag beschriebenen Arbeitspakete und dem vereinbarten Zeitplan. Nach dem Ausscheiden des Partners Hoppecke im Jahr 2021 übernahm das DFI die Fertigung des gesamten HE-Demonstrators inkl. der Gehäusefertigung. Infolgedessen wurde nach Rücksprache mit dem Projektträger der Kauf eines 3D-Druckers zum Bau des prismatischen ZIB-Gehäuses bewilligt und folgende Änderungen in den Arbeitspaketen vorgenommen. Diese beinhalteten (AP1.7) den Umstieg von der hydrothermalen auf die Solid-State-Synthese, um die nötigen δ -MnO₂-Mengen für den Demonstrator herzustellen. In AP2.2 & 2.4 wurden die Entwicklung und der Test von 3D-gedruckten Zellgehäusen aufgenommen. Im AP3.1 wurde die Herstellung eines 6V / 5Ah-Demonstrators hinzugefügt.

Um diese wesentlichen Änderungen zu ermöglichen, wurde am 01.10.2021 eine weitere Arbeitsplanänderung vorgenommen und Mittel umgewidmet. Im **AP1.7** wurde anstelle der Elektrodialyse ein großer Mahlbecher für die Verarbeitung größerer Pastenmengen gekauft. Anstelle des Recyclings für die Hydrothermalsynthese wurde die Auswahl von Elektrolytadditiven für Anode und Kathode aufgenommen. Im **AP2.4** wurde die Entwicklung zylindrischer Zellen durch die Auswahl dendritenfester & beständiger Separatoren ersetzt. Bedingt durch die Corona-Maßnahmen und den zusätzlichen Arbeitsaufwand für den Bau eines funktionierenden Demonstrators wurde seitens des Projektträgers eine zweite Aufstockung der Projektmittel zur Finanzierung des Projektes bis zum 31.12.2022 genehmigt. Zudem fanden aus gleichem Grund die Hälfte der Projekttreffen online statt.

3. Wissenschaftliche Ergebnisse & Zusammenarbeit mit Forschungseinrichtungen

Die Herstellung von δ -MnO₂ aus günstigen, industriel verfügbaren Rohstoffen wie EMD und K₂CO₃ aelana mittels Solid-State-Synthese unter Umgebungsluft, inkl. einer Maßstabsvergrößerung auf >1 kg pro Batch (AP1.7). Das Doping zur Steigerung der Leitfähigkeit blieb erfolglos. In AP2.1 gelang die Herstellung einer wässrigen Pastenrezeptur auf Basis von NaCMC und Polyurethan (PU) Bindermaterialien, ohne toxische Lösungsmittel und flouridhaltige Binder. Durch Variation des CMC/PU-Verhältnisses (5:1) gelang die Einstellung der Hydrophilie der Kathodenschichten und somit eine gute Benetzung der dicken Kathodenschichten (10 - 20 mg/cm²). Durch Reduktion des Binderanteils (PU+CMC) auf 4 gew.% und Zugabe von 4 gew.% Zellulose wurde eine gute Anhaftung auf Edelstahlstromkollektoren erreicht. Bei der Variation des Kohlenstoffgehalts C65 (9-13%), wurde mit 13% die beste Performance erzielt. Als Additive für die Kathode konnten Na₂SO₄ und K₂SO₄ (0,1M in 1M ZnSO₄) bestätigt werden, welche die Schichtstruktur des δ-MnO₂ stabilisieren und die Abscheidung von δ -MnO₂ ermöglichen. Um die Auflösung von δ -MnO₂ zu minimieren und die Kapazität der Kathode zu stabilisieren, wurde 0,2-0,3 M MnSO4 als Additiv in 1M ZnSO₄ für förderlich nachgewiesen. In enger Zusammenarbeit mit dem Partner Grillo wurde die Zinkkorrosion an Bi- & In-gedopten und ungedopten Zinkpulvern untersucht. Mit Konzentrationen an Bi & In von bis 300 ppm konnte die Zn-Korrosion im pH-Bereich von 2 -5,6 um ca. 80% abgesenkt werden. Die elektrochemischen Tests an ungedopten Zinkfolien (Grillo) und Bi & In als Elektrolytadditiven zeigten einen positiven Einfluss auf die coulombische Effizienz (98%, ungedopt 90 %) und eine deutliche Reduktion der Dendritbildung bei Konzentrationen von je 50 µM Bi & In in 30 mL 1M ZnSO₄.

In enger Zusammenarbeit mit dem Partner Hoppecke wurde eine transparente, prismatische Zelle am DFI entwickelt und gefertigt. In zwei dieser Zellen wurde der 2. Meilenstein (1,4 V / 1 Ah) erreicht, wobei aufgrund der hohen Separatordicke (1,2 mm) zwei Zellen mit je 0,5 Ah verwendet wurden. Bei einem Ladestrom von 25 mA/g_{MnO2} (C10) gelangen hier 50 bzw. 70 Zyklen mit einer Kapazität von je 500 mAh. Darauf aufbauend wurde das prismatische Zelldesign weiterentwickelt und mittels 3D-Druck am DFI hergestellt. Das Gehäuse aus Polypropylen (PP) erwies sich als chemisch beständig und wurde zur Herstellung des HE-ZIB-Demonstrators (6 V / 5 Ah) verwendet. Hierbei gelang das Erreichen von 4,3 Ah und 6,9 V mittlerer Entladespannung. Aufgrund des unzureichenden Arbeitsvolumens des 3D-Druckers wurden 5 ZIB-Einzelzellen mit jeweils 11 Zn-Anoden und 10 MnO₂-Kathoden gebaut und in Reihe geschaltet. Nach den ersten drei Zyklen bei 160 mA Lade/Entladestrom (C25), wurde eine Kapazität von 4 Ah bei einer mittleren Entladespannung von 7 V gemessen (Siehe Abb. 1 & 2). Der Demonstrator V2 ist noch in Betrieb und wird aller Voraussicht nach in den nächsten Wochen die 5 Ah erreichen.



Abbildung 1 – ZIB-Demonstrator V2, bestehend aus 5 Einzelzellen und die Zyklen 5-8 des Demonstrators V1

Die volumetrische und spezifische Energie bzw. Leistungsdichte betrug dabei 9 Wh L⁻¹ & 6 Wh kg⁻¹ bzw. 0,39 W L⁻¹ & 1 W kg⁻¹. Als Hauptgründe für die sehr niedrigen volumetrischen und spezifischen Werte sind die noch sehr hohe Masse der Zink-Folien und der Edelstahl-Stromkollektoren sowie die niedrige elektronische Leitfähigkeit des MnO₂-Material zu nennen.

Die relevantesten Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden: Die meisten Projektziele konnten erreicht werden. Es gelang zuerst die Vereinfachung und Hochskalierung der δ -MnO₂-Synthese. Mit diesem Pulver wurden dann wässrige Pasten ohne bedenkliche Additiven hergestellt und auf den Stromableiter beschichtet. Edelstahl erwies sich dabei als sehr stabiles und preiswertes Material. Mit den besten Zellkomponenten wurden erste prismatische ZIB-Zellen (1,4 V / 1 Ah) gefertigt und anhand von Lade/Entlade-Protokollen bei 25 mA g⁻¹ für 50 bzw. 70 Zyklen erfolgreich zyklisiert. In der letzten Projektphase wurde ein 6 V / 4 Ah ZIB-Modul gebaut und getestet. Zum Zeitpunkt der Berichterstattung läuft die Lade/Entlade-prozedur bei C25 noch. Trotz der noch hohen Diskrepanz zwischen der anvisierten (20 W kg⁻¹ & 60 Wh kg⁻¹) und bisher erzielten (1 W kg⁻¹ & 6 Wh kg⁻¹) spezifische Leistungs- und Energiewerte konnte der Bau und Betrieb eines 6 V / 4 Ah ZIB-Moduls zum ersten Mal für 8 Zyklen erfolgreich demonstriert werden. Zur Steigerung der Performance soll die Masse einiger passiven Komponente deutlich reduziert bzw. die Leitfähigkeit des MnO₂-Interkalationsmaterials durch Doping wesentlich erhöht werden.

Schlussbericht Teil II

zum BMBF-Vorhaben

Verbundvorhaben: ZIB – Zink-Ionen-Batterie: Ökonomische und ökologische Alternative für Großspeicher

Teilvorhaben: Herstellung und Charakterisierung von Manganoxidbasierten Interkalationsmaterialien für die Zink-Ionen-Batterie

> der Forschungsstelle DECHEMA-Forschungsinstitut (BMBF-Vorhaben Nr. 03XP0204D)

> > Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2019 – 31.12.2022

Projektträger Jülich (PtJ) – Geschäftsbereich Energie Grundlagenforschung Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich Ansprechpartner: Dr. Felix Schrader

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium für Bildung und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb der BMBF-Ausschreibung: "Batterie 2020 – Batteriematerialien für zukünftige elektromobile und stationäre Anwendungen" gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

1. Wissenschaftlich-technische Ergebnisse

AP 1.7: *Mangan-basierte Kathode*

(A) Zusammenfassung & Ziele:

Für die Kathoden werden Manganoxide wie δ -MnO2, α -MnO2, ZnMn2O4 sowie mit Al, Fe und Ni-gedopte Oxide durch die Hydrothermal- oder Sol/Gel-Route hergestellt und hinsichtlich ihrer Porosität bzw. Leitfähigkeit und Stabilität optimiert. Die Kathoden-Materialien werden mit REM/EDX, XRD, BET, Raman und TGA in Bezug auf Morphologie. Phasenzusammensetzung. Porenaröße und Beständigkeit charakterisiert. Die hergestellten Materialen werden hinsichtlich ihrer elektrochemischen Aktivität für die Zn-Ionen-Interkalation/De-Interkalation und ihrer (ZnCl2/Urea, Korrosionsbeständigkeit in DES Acetamid/Zn(ClO4)2...) und organischen Elektrolyten (Acetonitril. ZnTFSI2. ZnTfO2...) in der Halbzelle/Vollzelle (El-Cell) untersucht. Die Machbarkeit des Recyclings der Reaktionslösung insbesondere des kostenspieligen TBAOHs wird mit Hilfe einer Elektrodialyse-Zelle geprüft

(B) Meilenstein AP 1.7 und 2.1:

MS 1 – M18 – Auswahl der Materialien (aktiv. Materialien, Additive, Elektrolyt) für Hochenergie- und Hochleistungs-ZIB – **Erfolgreich abgeschlossen im M18**

Bearbeitungszeitraum: M1 – M30 (-M42)

(C) Ergebnisse

Wie die obige Beschreibung, entnommen aus der TVB des Projektes, verdeutlicht, wurde dieses Arbeitspaket nur vom DFI bearbeitet und lieferte das Aktivmaterial für die Kathoden des Hochenergie-(HE)-Demonstrators. Im Fokus standen die Synthese und physikochemische Charakterisierung der synthetisierten Manganoxidpulver als Kathodenmaterial. Poröse Manganoxide, die eine Interkalation (Einschieben) von Kationen ermöglichen, nämlich das tunnelförmige α - und das schichtartige δ -MnO₂, wurden hergestellt.

Im ersten Projektjahr (**1. PJ**) wurde, neben der kontinuierlichen, hydrothermalen Synthese von MnO₂-Nanosheets, hauptsächlich auf die Solid-State-Synthese (SSS) gesetzt, um sicherzustellen, dass die im Projekt nötigen Mengen an MnO₂ für die Demonstratoren am Projektende bereitgestellt werden können. Für die lösemittelfreie **Solid-State-Synthese** wurde von Beginn an auf kostengünstige Rohstoffe zurückgegriffen, nämlich K₂CO₃ und elektrolytisches Mangandioxid (EMD). Ersteres kommt in der Herstellung von Seifen, Gläsern und in der Lebensmittelindustrie zum Einsatz und liegt somit großtechnischen in hoher Reinheit und günstigem Preis vor (1-1,5 €/kg). Das EMD wird ebenfalls in großen Mengen (1,5 €/kg) und hoher Reinheit hergestellt, da es vor allem in den primären Alkalimangen-Zellen als Kathodenmaterial zum Einsatz kommt. Während im 1. PJ noch das EMD des amerikanischen Herstellers Tronox zum Einsatz kam, erfolgte im 2. PJ der Wechsel auf ein europäisch/japanisches Produkt der Firma TOSOH/Hellas A.I.C.. Das EMD konnte dabei direkt vom Hersteller bezogen werden.

Die Synthese der verschiedenen MnO₂-Pulver erfolgte durch eine gezielte Variation des K/Mn-Verhältnisses. welches bei K/Mn = 0,25 eine tunnelartige $(\alpha$ -MnO₂) und im Bereich von 0.45-0.67 eine schichtartige Kristallstruktur $(\delta - MnO_2)$ ergibt.



Abbildung 1 – Synthese von Manganoxiden verschiedener Kristallstruktur in Abhängigkeit von des K/Mn-Verhältnisses bei 700°C und 8 h unter Luftatmosphäre (synthetische Luft)

Bereits im 1. PJ konnte durch eine **Studie zur Temperaturvariation** zwischen 500°C und 800°C eine Synthesetemperatur von 700°C (8h, synthetischer Luft) phasenreine Manganoxide (α -K_{0.25}MnO₂ / δ -K_{0.5}MnO₂ / Mn₃O₄ / Mn₂O₃) hergestellt werden. 700°C stellen einen Kompromiss zwischen Agglomeration und Phasenreinheit dar, wobei bei geringeren Temperaturen zwar das Sintern abnimmt, die Phasenreinheit jedoch auch.



Abbildung 2 – Phasenreines δ -MnO₂ (A) & α -MnO₂ (B) – jeweils vor (oben) und nach (unten) einem 2,5 stündigen Mahlvorgang in der Kugelmühle (400rpm/2.5h). (#) Teilhydriertes und (*) vollhydriertes δ -MnO₂

Durch eine **wässrige Vermahlung** des MnO₂ in der Kugelmühle (400 rpm / 2,5 h) lässt sich die Kristallinität nach der Synthese deutlich erhöhen. Im Zuge dieses Vorgangs und durch die Luftfeuchtigkeit nimmt das Schichtoxid δ -K_{0.5}MnO₂ dabei Wasser in die Schichtzwischenräume auf und wird somit zu dem natürlich vorkommendem Mineral Birnessit. Das Wasser stabilisiert hierbei die Kristallstruktur und sorgt für ein Anschwellen der Schichtzwischenräume von 0,67 (#, Abb.2) auf 0,72 nm (*). Eine Untersuchung zur Mahldauer erfolgte für α - & δ -MnO₂, wobei mittels Partikelgrößenmessung (DLS) bereits nach einer Stunde eine minimale Partikelgröße von <200 nm eingestellt wurde (s. Abb.3).

Ein **Scale-up der SSS** wurde im Laufe des gesamten Projektes bearbeitet und die Synthese vereinfacht. Im 1. PJ gelang die Maßstabsvergrößerung auf >30 g, gefolgt von >100 g im 2. PJ. Im 3. PJ musste die MnO₂-Menge nochmal deutlich erhöht werden, um das Ziel des HE-Demonstrators zu erreichen. Um einfachere & größere Öfen (s. Abb. 4) nutzen zu können, konnte nachgewiesen werden, dass ohne synthetische Luft, durch Verwendung der Umgebungsluft, ebenfalls phasenreines δ-MnO2hergestelltwerden konnte.AuchdieUmwälzung derOfenluft, bzw.weitereZufuhrvonUmgebungsluft, konnteals überflüssig gezeigtwerden.Somit gelangnicht nur eine deutlicheMaßstabsvergrößerung



Abbildung 3 – DLS - Partikelgrößenmessung gemahlener δ - (A) & α -MnO₂ (B) in Abhängigkeit von der Mahldauer in der Kugelmühle (400 rpm, 1 h)

pro Synthese auf >500 g, sondern auch einige wichtige ökonomische & ökologische Verbesserungen.



Abbildung 4 – Wechsel vom Rohrofen (links) unter Schutzgas zum einfach Muffelofen mit Luft (rechts)

Das **Doping des MnO**₂ zur Steigerung der geringen Leitfähigkeit konnte im Rahmen des Projekts nicht erfolgreich durchgeführt werden. Zum Ersten konnten Fe und Ni nicht als Additive verwendet werden, da beide, wenn Sie in den Elektrolyten gelangen, auf der Zinkanode abgeschieden werden können und dort für eine gesteigerte Wasserstoffentwicklung sorgen. Als alternativer Kandidat wurden neben Aluminium auch noch Titan identifiziert. Mithilfe einer Pulverleitfähigkeitsmesszelle konnte am DFI die geringe Leitfähigkeit des ungedopten δ-MnO₂-Pulvers von 0,03 +/- 0,01 mS/cm (Anpressdruck: 100 N/cm²) bestätigt werden (Literatur: 0,035 mS/cm). Die Steigerung der Leitfähigkeit mittels 1% Al-Zugabe zum MnO₂, entsprechend den Arbeiten von Hashem et al. [1], gelang jedoch nicht. Homogen gedopte Pulver werden in der Forschung meist über eine einfache Sol-Gel-Synthese erreicht. Da diese jedoch für die im Projekt gefragten Mengen (> 500g) nicht in Frage kam, wurde sie nicht weiter berücksichtigt. Aufbauend auf den sehr günstigen, weil großtechnisch vorhandenen Rohstoffen, die im Rahmen des Projekts ermittelt und optimiert werden konnten, ist es für weitere Arbeiten wichtig, technische Möglichkeiten zum Doping dieser Rohstoffe zu erörtern.

Des Weiteren wurde einige Aspekte des APs nicht weiterverfolgt. Dies gilt zum ersten für die genannten Salze Zn(TfO)₂ und Zn(TFSI)₂. Beide Salze sind deutlich teurer als ZnSO₄. Ein detaillierterer Vergleich findet sich in AP5.2. Aus zeitlichen Gründen konnte zudem der Test von DES-Elektrolyten nicht durchgeführt werden.

AP 2.1: Anoden- und Kathodenherstellung

(A) Zusammenfassung & Ziele

Die in TP1 hergeleiteten Zusammensetzungen der Paste dienen als Basis für die Herstellung der Zinkanoden und Manganoxidkathoden im größeren Maßstab. Die Pasten werden durch Mischen der Aktivmaterialien mit Binder und Lösemitteln hergestellt und anschließend auf den Stromkollektor gerakelt (Dr. Blade). Ziel ist es, die optimalen Herstellungsparameter der zu verarbeitenden Pasten und hergestellten Elektroden für die prismatische und zylindrische Zelle festzulegen. Die für die jeweiligen Demonstratoren benötigten relativ großen Manganoxid-Pulvermengen sollen in einem skalierbaren Syntheseaufbau hergestellt werden. Bearbeitungszeitraum: M4 – M36 (-M42)

(B) Meilenstein AP 1.7 und 2.1

MS 1 – M18 – Auswahl der Materialien (aktiv. Materialien, Additive, Elektrolyt) für Hochenergie- und Hochleistungs-ZIB – **Erfolgreich und planmäßig im M18 abgeschlossen**

(C) Ergebnisse

1. Pastenherstellung - Primerbeschichtung zum Test neuer Binder

Im 1. PJ gelang durch die Verwendung von Natriumcarboxymethylcellulose (NaCMC) als Gelbildner und einer PTFE-Suspension als Binder die Herstellung von homogenen Anoden- und Kathodenpasten. Durch Mischen und Vermahlen der Pasten (1h, 400 rpm) in der Kugelmühle konnten rakelfähige, wässrige Pasten ohne die Verwendung toxischer & organischer Lösungsmittel hergestellt werden. Wie jedoch zum Ende des 2. Projektjahr erkannt wurde, ermöglichte PTFE als Binder keine vollständig mechanisch stabile Schicht mit guter Benetzung. Bei Kontaktwinkelmessungen wurde festgestellt, dass sowohl die Anhaftung der Schicht auf Edelstahlfolien (316L/1.4404) als auch die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung sehr mangelhaft war. Dies liegt auch an dem stark hygroskopischen Verhalten des NaCMC, welches bei Wasserkontakt anschwillt und der Bindekraft des PTFE entgegenwirkt. Da ein höherer PTFE-Binder-Anteil jedoch nicht nur die Festigkeit der Schicht erhöht, sondern diese auch in manchen Bereichen superhydrophob macht, wurde, unter Berücksichtigung des hohen Preises und des Fluor-Gehalts, PTFE gegen einen alternativen Binder ausgetauscht.

Als Lösungsansätze wurden mehrere, wässrige Pastenformulierungen zur Beschichtung einer LIB-Kathode aufgegriffen. Die wichtigste & erfolgreichste Rezeptur verwendet ebenfalls CMC als Gelbildner und setzt als Binder Polyurethan (PU) ein.[20] Letzteres ist ein günstiges Polymer (<20 €/kg), welches zudem durch deutsche Firmen gefertigt wird (BASF, Evonik, Covestro). Die Eignung der Binder wurde, wie zuvor auf Pastenhomogenität, Beschichtung und Stabilität hin untersucht. Dabei wurde bei der Pastenherstellung auf das Aktivmaterial verzichtet um (1) eine rußbasierte Vorbeschichtung (Primer) zu erstellen und um (2) bei elektrochemischen Versuchen

eine Oxidation/Reduktion der Binderkomponenten messtechnisch erfassen zu können. Die Trocknung der Beschichtung erfolgt hierbei bei 120°C für 12 Stunden und Stickstoffatmosphäre. Unmittelbar nach Beschichtung und Trocknung wurde die Testprozedur um zwei weitere Schritte ergänzt: **Tropfentest** – zur Bestimmung der internen Stabilität der Beschichtung. Das Auftropfen eines Wassertropfens repräsentiert den wässrigen Elektrolyten und zeigt, ob die Beschichtung trotz CMC nicht aufschwillt & ob der Benetzungswinkel trotz PU und C65 nicht zu groß, also wasserabweisend ist. Als grober **Adhäsionstest** zur Bestimmung der Anhaftung auf dem Stromableiter wurde ein Aufkleben und Abziehen eines Tesafilmstreifens durchgeführt. Hierbei wiesen PU+CMC-basierte Beschichtungen eine hohe Anhaftung & Stabilität auf Edelstahlfolien auf. Die elektrochemischen Untersuchungen dieser Primerbeschichtungen sind in AP2.2 gezeigt. Im 3.PJ wurde die Primerbeschichtung, bestehend aus der Bindermischung PU & CMC und Kohlenstoff im Verhältnis optimiert, um durch einen höheren Kohlenstoffanteil auch eine gute Leitfähigkeit der Primerschicht zu erreichen (siehe Tab. 1):

Tabelle 1 – Widerstandsmessung von Primerbeschichtungen mittels 4-Punkt-Keithley Potentiometer als in-plane resistance. PU/CMC ratio: 3:1

Binder: Carbon Verhältnis	Beschichtungsdicke	Widerstand	Beschichtung
	μm	Ohm/cm	mg/cm ²
3: 1	30	42,2	0,4
	50	26,5	0,5
2: 1	30	15,7	0,6
	50	17,6	0,4
1.75: 1	30	11,5	0,7
	50	11,2	0,98
1.5: 1	30	4,3	0,99
	50	4,5	1,16
1:1	30	2,9	0,54
	50	2,9	1,00

Die Erhöhung des Kohlenstoffanteils von 25% (3:1) auf 50% (1:1) senkt den Widerstand um mehr als den Faktor 10 ab. Trotz des höheren Kohlenstoffanteils weist die Beschichtung eine hohe Adhäsion zur Edelstahlfolie auf und erfüllt somit die notwendigen Eigenschaften einer Primerschicht – nämlich die mechanische und elektrische Vermittlung zwischen Stromableiter und Aktivschicht. Wie in der nächsten Abbildung zu erkennen, weist die erzeugte Primerschicht bei Benetzung mit Wasser wie zuvor einen hohen Benetzungswinkel (>90°) auf und ist somit hydrophop.

Der Wassertropfen wird nicht in die Schicht aufgenommen. Der Stabilitätstest mittels Tesa-Klebestreifen zeigt, dass selbst Schichten mit einer Nassschichtdicke von 30 µm mechanisch stabil sind. Hervorzuheben ist



einem PU:CMC - Verhältnis von 3:1

hierbei, dass die Schicht trotz eines hohen CMC-Anteils bei Wasserkontakt nicht aufquillt. Dies bestätigt die vom Hersteller Evonik beschriebenen Eigenschaften des Polyurethan-Oligomers Isophoronediisocyanat (IPDI), welches bei Temperaturen von 120°C mit sich selbst reagiert und somit eine stabile, quervernetzte Bindermatrix erzeugt.

2. Pastenherstellung - Beschichtung MnO₂-haltiger Pasten

Basierend auf einem PU/CMC-Verhältnis von 3:1 wurden daraufhin aktive Pasten hergestellt. Aufgrund des neuen Binders wurden mehrere Zusammensetzungen zubereitet, beschichtet und auf ihre Schichteigenschaften hin untersucht.

MnO₂:C65:Binder	70 : 15 : 15	80 : 10 : 10	85 : 7,5 : 7,5	90:5:5
Widerstand Ohm/cm	109 +/- 10	94 +/-10	89 +/- 10	82 +/-5

Hierbei zeigte sich, dass ein höherer Kohlenstoffanteil zu homogeneren Schichten führte. Der niedrigste Elektrodenwiderstand wurde in dieser Versuchsreihe bei einem MnO2:C95:Binder von 90:5:5 erzielt. Die feine Verteilung des Bindernetzwerks, welches nicht aus Binderpartikeln sondern aus fein verteilten Ketten besteht, wird durch die Messung des Benetzungswinkels bestätigt, welcher selbst in der Zusammensetzung 90:5:5 (MnO₂:Kohlenstoff:Binder) immer noch bei 90° liegt und somit als leicht hydrophob gilt. Zum Vergleich sind nachfolgend kommerzielle Kathoden der Firma CustomCells gezeigt. Die LTO-Anode und die LFP-Kathode zeigen vergleichbare Benetzungswinkel von >90° auf, was für die in der LIB verwendeten organischen Elektrolyte geeignet ist. Ein hoher Benetzungswinkel für die ZIB ist jedoch ungeeignet, da Teile der Beschichtung nicht mit Elektrolyt benetzt werden und daher inaktiv bleiben müssen.



Abbildung 6 – Benetzungstest der DFI-Elektrode (90:5:5) im Vergleich mit kommerziellen LTO und LFP Elektroden von Custom Cells

Die Schichtstabilität der neue hergestellten Aktivschicht ist ein wenig schlechter als die sehr gute Stabilität der oben beschriebenen Primerschichten. Mittels Tesa-Klebestreifen kann hier ein geringer Staubfilm von der Elektrodenschicht abgezogen werden. Der Einsatz von PU als Binder sieht zuerst vielversprechend aus. Deutliche Verbesserung bedurfte hier jedoch die Benetzung.

3. Optimierung der Elektrodenschicht-Benetzung bzw. des Stromableiters

Zur Reduzierung des Kontaktwinkels wurde die hydrophobe Komponente PU reduziert bzw. die hydrophile Komponente NaCMC erhöht. Das PU:CMC-Verhältnis wurde hierzu von 1:1.5 (40 gew.% PU) schrittweise auf 1:12 (7,7 gew.% PU) abgesenkt, mit dem Ergebnis einer verbesserten Benetzung. Zeitgleich nahm aber auch die Adhäsion der Beschichtung auf der Edelstahlfolie stark ab und wurde bei einem Verhältnis von 1:12 instabil. Daraufhin wurde ein (5-Schaft-Atlas) Edelstahlgewebe der Firma GDK mit Pasten der Zusammensetzung 90:5:5 beschichtet, wobei der 5-%ige Binderanteil im PU/CMC-Verhältnis variiert wurden.



Abbildung 7 – Beschichtete Edelstahlgewebe mit Pasten (90:5:5) unterschiedlicher PU:CMC-Verhältnisse

Wie auf den obigen Abbildungen klar erkennbar, nimmt der Kontaktwinkel mit steigendem CMC-Anteil ab. Durch eine günstigere Oberfläche des Gewebes konnte eine gute Anhaftung der Schicht (außer 1:12) erzielt werden. Die resultierenden elektrochemischen Ergebnisse der besten Beschichtungen sind in der Tabelle 7 (AP2.2) zusammengefasst.

Nach der Optimierung der Pastenzusammensetzung wurden im letzten Projektjahr mechanisch stabilere und günstigere Edelstahllochbleche (d=0,5 mm) für den

HE-Demonstrator untersucht. Um die mechanische Stabilität der MnO₂-Schicht zu erhöhen, wurde der Paste Zellulose hinzugefügt. Die beste Zusammensetzung ist der Tabelle 2 zu entnehmen. Diese wurde für die Herstellung des Demonstrators genutzt.

 Tabelle 2 - Pastenzusammensetzung für den ZIB-HE-Demonstrator

Paste	Cathode	Ratio
Active material	d-MnO ₂	79 %
Binder Gelling agent Stabilizing agent	PU ^[2, 3] Na-CMC Cellulose	1,4 % 3,1 % 3,5 %
Conductive agent	C65	13 %
Current collector	1.4310 or 1.4404	(stainless steel)
Solvent	Water	
H ₂ O / solid material		1.56 a/a

4. Zinkkorrosion der Anode

Bereits zu Beginn des 2. PJ konnte gezeigt werden, dass mit Bismuth und Indium gedopte Zinkpulver der Firma Grillo (300 ppm Bi & In) in 1M ZnSO₄ einer konstanten, aber relativ geringen Korrosion ausgesetzt sind. Da in den elektrochemischen Versuchen eine ungedopte Zinkfolie als Anode verwendet wird, wurde untersucht, ob die Zugabe von Bi & In zum Elektrolyten oder als Zinklegierung (Folien oder Pulver mit Zugaben von Bi & In) für die ZIB von Vorteil ist. Relevant ist hierbei ein pH-Bereich von 2 bis 5,7. Dieser ergibt sich aus den beiden Pufferbereichen des ZnSO₄-Elektrolyten, der nach unten durch die Bildung des HSO₄⁻ (pH 2) und nach oben durch die Bildung des Zinksulfathydroxids (ZSH, pH 5,7) begrenzt und gepuffert wird. Aus diesem Grund wurden die bei der Firma Grillo üblichen Gasungsversuchsprotokolle übernommen

bzw. angepasst. Die rechts aezeiate Schottflasche (5) wurde mit 5 g Zinkpulver und 120 mL 1M ZnSO₄ befüllt. Zur Messung der H₂-Entwicklung wurde eine gradierte 5 mL (2) Pipette verwendet. Zur pH-Messung wurde eine RHE (reversible Wasserstoffelektrode (3)) mit einem Zinkdraht (4) kombiniert bzw. mit pH-Elektrode kontrolliert. Zu Beginn des Versuchs wurde der pH mittels verdünnter Schwefelsäure auf 2,2 eingestellt. Durch die Zinkkorrosion der steigt pН stetig an und die Wasserstoffentwicklung wurde gemessen. Es wurde zuerst ungedoptes Zinkpulver (Grillo) in reinem 1M ZnSO₄ untersucht. In eine zweiten drittenVersuchsreihe und wurden dem Elektrolyten 25 µM Bi₂(SO₄)₃ oder In₂(SO₄)₃ hinzugegeben (50 µM Bi bzw. In). Als letztes wurde zum Vergleich gedoptes Zinkpulver gleicher Korngröße in 1M ZnSO4 ausgelagert.



Abbildung 8 – Gefäß zur Messung der Zinkkorrosion (5 g Zinkpulver in 120 mL 1M ZnSO4 bei 25°C; pH-Bereich: 2,5 – 5,7;

Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt. Reines 1M ZnSO₄ zeigt im Vergleich zur Zugabe der Elektrolytadditive 0,05 mM Bi₂(SO₄)₃ oder 0,05 mM In₂(SO₄)₃ klar erhöhte Korrosion insbesondere bei pH>4. Das gedopte Zinkpulver (300 ppm In & Bi, Grillo) weist jedoch bei allen pH-Werten verringerte Korrosion auf. Daher konnte gezeigt werden, dass Bi & In als Elektrolyt- & Zinkadditive auch im leicht sauren pH-Bereich die Korrosion stark beschränkt, wobei sich ein Optimum im Bereich pH 4-5,5 ergibt.



Abbildung 9 – Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit des pHs der ZnSO₄-Lösung mit den Elektrolytadditiven 0,05 mM Bi oder In bzw. dem gedopten Zinkpulver 300 ppm In&Bi.

Einfluss von In & Bi Elektrolytadditiven auf die elektrochemische Zink-Abscheidung: Nach Zugabe von 50 – 500 μ M Bi & In konnte sowohl auf den Titanfolien (AE, 2cm²) als auch auf den Gegenelektroden (Zink, 4 cm²) die Dendritbildung fast vollständig unterdrückt werden. Bei niedrigeren Konzentrationen zeigen sich deutliche Dendrite. Bei höheren Konzentrationen zeigen sich Zinkschwämme und -schleier. Der Einfluss auf die Kathode wurde nicht untersucht.



Abbildung 10 – Einfluss der Additivkonzentration von Bi & In in 1M ZnSO₄ auf die Abscheidung von Zink auf Titanfolie (AE, 2 cm²) und Zinkfolie (GE, 4 cm²)

AP 2.2: Hochenergie-Zellkonzept

(A) Zusammenfassung & Ziele

In diesem Arbeitspaket werden neue Zellkonzepte für die Hochenergie (HE) Zink-Ionen-Batterie entwickelt. Das Zelldesign wird erarbeitet und durch begleitende Simulationen optimiert (DLR). Dies ist die Grundlage für den späteren Demonstratorbau, wobei in Abhängigkeit der Funktionalität mehrere Designs möglich sind. Dabei wird u.a. die Wechselwirkung des Elektrolyten mit den aktiven und passiven Zellkomponenten berücksichtigt. Insbesondere sind dabei Faktoren wie Elemente (Stromleiter), Korrosion der passiven sowie Wasserstoffund Sauerstoffentwicklung in der Zelle zu berücksichtigen. Eine Verzinnung mancher Bauteile wird bei Bedarf vorgenommen. Die vielen Freiheitsgrade des 3D-Drucks erlauben im letzten Schritt die Entwicklung einer maßgeschneiderten, prismatischen Zelle für den HE-Demonstrator.

Bearbeitungszeitraum: M1 – M36

(B) Meilenstein AP AP 2.2 + 2.4

MS 2 – M24 – 50 Lade-/Entladezyklen mit 90% Coulombischer Effizienz (Einzelzelle) Erfolgreich und planmäßig im M24 abgeschlossen

(C) Ergebnisse

1. Auswahl der Stromableiter durch Auslagerungsversuche

Bereits im 1. PJ wurde durch Auslagerungsversuche festgestellt, dass die Standardstromableiter (Nickel, Kupfer, Aluminium) in ZnSO₄ stark korrodieren. Lediglich Titanfolie, Kohlepapiere und -vliese sowie Edelstahlfolie (1.4301) zeigten keine optischen und gravimetrischen Änderungen nach Auslagerung in 1M ZnSO4 nach 8 Wochen bei 80°C. Im 2. PJ wurde das Spektrum der Metalle nochmals erweitert und an kommerziellen Folien (50 µm) bei gleichen Bedingungen wiederholt. Es zeigte sich erneut, dass selbst Kupfer und Messing versagen. Kupfer wird im Laufe der Auslagerung spröde und Messing, welches die mechanisch besten Eigenschaften aufweist, verlor erst das Zink durch Korrosion, gefolgt von der Kupferzersetzung. REM-Untersuchungen (s. nächste Abbildung) zeigten für Kupfer nach acht Wochen eine deutlich aufgeraute und poröse Oberfläche. Messing weist nach einer Woche keine Änderung der Oberfläche auf. Nach acht Wochen ist diese zwar rau, jedoch geschlossen. Auf beiden Materialien finden sich zudem rhombische oder hexagonale Ablagerungen. EDX-Untersuchungen der Stromableiter zeigten, dass Messing einen Großteil des ursprünglichen Zinkgehalts verloren hatte. Die Folie verlor zudem ihre mechanische Flexibilität und wies eine hohe Sprödigkeit auf. Somit scheint sowohl Kupfer als auch Messing als Stromkollektoren für die Anode in 1M ZnSO4 ungeeignet zu sein.



Abbildung 11 – REM – Aufnahmen der ausgelagerten Kupfer – und Messingfolien (50 μ m) nach 1 Woche und nach 8 Wochen in 1M ZnSO₄ bei 80°C.

Es verbleiben für die Anode somit lediglich Zinkfolie, Kohlenstoffgewebe und -filze (GDL), sowie die teure Titanfolie als Stromableiter. Es ist daher ökonomisch sinnvoll die in Deutschland durch Grillo gefertigte Zinkfolie zu verwenden und diese zu modifizieren bzw. zu stabilisieren. Für den Stromableiter der Kathode stellte sich die Situation sehr ähnlich dar, da Aluminium vollständig zersetzt wird. Wieder zeigten die teuren Kohlenstoffgewebe – und -filze sowie Titanfolie eine hohe Stabilität. Favorit ist aber eindeutig die Edelstahlfolie. Sie zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und einen relativ günstigen Preis aus. Die in AP2.1 gezeigten Edelstahlgewebe und Edelstahllochbleche (1.4310 & 1.4404) wiesen ebenfalls eine unveränderte Oberfläche und Masse auf.

2. Elektrochemische Tests der Stromableiter

Nach den Korrosionstests erfolgten die Tests zur elektrochemischen Eignung der Stromableiter. Da die Stromableiter Kontakt zum Elektrolyten haben, kann es in einem wässrigen Elektrolyten während des Ladevorgangs zur Wasserspaltung kommen. Letztere ist abhängig vom jeweiligen Stromableiter und kann durch (HER) Wasserstoffbzw. Sauerstoffentwicklung (OER) signifikant zur Absenkung der coulombischen Effizienz und sogar der mechanischen bzw. chemischen Stabilität der Elektroden beitragen. Hierzu wurden die jeweiligen Stromableiter (je 5 cm²) für Anode und Kathode in einen Elektrolyten mit 1M ZnSO4 und 0,1 M MnSO4 eingetaucht und geladen, wobei es zur simultanen Abscheidung von MnO₂ (Kathode) und Zn⁰ (Anode) kommt. Es wurde somit untersucht, ob an der Anode bevorzugt die Zinkabscheidung und an der Kathode die MnO₂-Abscheidung stattfindet, oder aber die Nebenreaktionen der Wasserspaltung, nämlich HER und OER. Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3 – Elektrochemische Versuche zur HER und OER an verschieden Stromableiter für die ZIB; (1) Diese Ableiter sind für die Kathode nicht geeignet, da sie sich bei hohen Potentialen auflösen und wurden daher nicht getestet. Dominante Reaktion wird fett dargestellt

	Anode	Erklärung/Beobachtung	Kathode	Erklärung/Beobachtung
1.4404 (V4A)	HER	Wegen Cu und Ni	MnO ₂	Keine OER
1.4310 (V2A)	HER	Wegen Cu und Ni	MnO ₂	Keine OER
Pyrolyt. Graphit	HER + Zn^0	Katalys. d. Graphit?	MnO ₂ +OER	Konst. OER
GDL H14	HER + Zn ⁰	Weniger als Pyr. Grap	MnO ₂	Keine OER
Kupfer	HER	Stärker als 1.4404	(1)	-
Messing	HER	Stärker als 1.4404	(1)	-
Zink	(HER) + Zn ⁰	Zn ⁰ dominiert	(1)	-
Titan (Grade 1)	Zn ⁰	Kaum HER	MnO ₂	Keine OER

Für die Anode sind sowohl die Edelstähle als auch Messing und Kupfer als Stromableiter ungeeignet, da diese durch ihren Gehalt an Kupfer und Nickel aktiv für die HER sind. Es kommt somit nicht zur Zinkabscheidung, sondern lediglich zu einer starken H₂-Entwicklung. Zinkfolie, Titanfolie und das Kohlevlies GDL H14 (Freudenberg) weisen eine geringe Blasenentwicklung auf, während pyrolytisches Graphit (PG) beide Reaktionen aufweist. Für die Kathode wurden PG, Kohlevlies und Edelstahlfolie untersucht. Wieder weist PG sowohl die Abscheidung von MnO₂ als auch die OER auf. GDL H14 und Edelstahl weisen keine OER auf. Die ökonomische Bewertung der Stromableiter ist in AP5.1 zu finden.

3. Korrosionsstabilität von Separatoren

Chemische und elektrochemische Test von geeigneten, technischen Separatoren wurden erst bei der Projektverlängerung aufgenommen. Durch die assoziierten Partner Hoppecke & Freudenberg wurden uns verschieden Polyolefin-basierte Separatorvliese zur Verfügung gestellt. Letztere wurden einem Auslagerungsversuch (80°C, 1M ZnSO₄, 8 Wochen) unterzogen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Separatortypen FS 2227E, FS 2225-33, FS2191-4SH & 7SH keinerlei optische und gravimetrische Veränderungen aufwiesen. Polyolefine, insbesondere Polypropylenvliese, sind daher chemisch stabil.

Auch in elektrochemischen Versuchen zeigte sich für Polypropylen gute Stabilität. Da es sich in allen Fällen um Vliese handelt, hat sich in ersten Versuchen bereits gezeigt, dass Dendrite nicht unterdrückt werden können.

4. PU-basierte Primerbeschichtung

Schon im 2. PJ wurde die mangelhafte Zyklenstabilität der Elektroden mit der Elektrodenkomposition in Verbindung gebracht.

Der daraufhin folgende Austausch des PTFE durch Polyurethan hingegen war erfolgreich und erzeugte mechanisch stabile Schichten. Um die Aktivität bzw. Stabilität der Binder zu untersuchen, wurden sogenannte Primer-Beschichtungen, bestehend aus Binder und C65 (Ruß), auf 50 µm Edelstahlfolie hergestellt und elektrochemisch untersucht. Abbildung 12 zeigt den hierfür verwendeten Zellaufbau einer gefluteten Zelle. Gekoppelt wurde die mit Primer beschichtete Edelstahlfolie mit einer Zinkfolie als Gegenelektrode, sowie einem Zinkdraht als Pseudoreferenzelektrode. Als Elektrolyt wurden 30 mL 1M ZnSO4 verwendet.



Abbildung 12 – Geflutete Zelle



Abbildung 13 – Cyclovoltammetrische Untersuchung (10 mV/s) der Primerbeschichtung auf Basis des PU/CMC-Binders in Kombination mit C65. Binder/C65-Verhältnis = 3/1; PU/CMC = 2/1

Im 3. PJ konnte die elektrochemische Stabilität des Binders und der Primerbeschichtung über 3000 Zyklen hin nachgewiesen werden. Auch im erweiterten Potentialfenster von 1,0-2,0 V gelang der Nachweis einer sehr guten Zyklenstabilität über 1000 Zyklen. Es kann somit festgehalten werden, dass die Primerschicht und der verwendete Binder PU sehr geeignet sind, um in der ZIB eingesetzt zu werden.

5. PU-basierte Kathodenschichten auf Edelstahlfolie und Edelstahlgewebe

Wie bereits in AP2.1 erläutert, waren die am DFI hergestellten, PU-basierten Aktivschichten, also MnO₂-haltigen Kathodenbeschichtungen, zwar mechanisch stabil, Kontaktwinkel Selbst wiesen aber einen hohen auf. bei einer Kathodenzusammensetzung 90:5:5 (MnO₂:Binder:C65) resultierte von ein Kontaktwinkel von 90° und somit eine hydrophobe Schicht. Daher war es nicht verwunderlich, dass auch die elektrochemischen Versuche in gefluteten Zellen trotz geringer Beladung eine geringe spezifische Kapazität aufwiesen. Bei einer Beladung von 2,8 mg/cm² wurde eine spezifische Kapazität von 50 mAh/g (bei 30 mA/g) erreicht. Die Ergebnisse der in AP2.1 beschriebenen Reduktion des PU-Anteils, zur Absenkung des hydrophoben Verhaltens durch Veränderung des PU/CMC-Binderverhältnis von 1:1 (50% PU) auf 1:12 (7,7 % PU), sind nachfolgend gezeigt.

Komposition der Beschichtung: $90:5:5$ (MnO ₂ : Binder: C65). Die 5 gew.% des Binders wurden im	
Verhältnis zwischen 1:2 (PU= 33gew.%) und 1:8 (PU= 11gew.%) variiert.	

PU: CMC	Beladung	Theor. Kapazität	Max. Kapazität	Kapazität bei 6 mA/g	Eff. Kap.	Kapazität pro Fläche
	mg/cm ²	mAh	mAh	mAh	%	mAh/cm ²
1:2	42,8	106	48	33	31	4,1
1:3	34,1	84	46	18	21	2,3
1:5	16,5	41	20,7	18	42	2,3
1:7	20,8	51	38,9	25	49	3,1
1:8	24,2	60	39,5	26	43	3,3

Auf Edelstahlgeweben konnte die Beladung von 4 auf 16 – 42 mg/cm² erhöht werden. Positiv kann vermerkt werden, dass sich in allen Zellen eine aktive Beladung von ca. 3 mAh/cm² zeigte, was ungefähr der maximalen Beladung von LIB entspricht. Allerdings muss festgehalten werden, dass selbst bei niedrigen Stromdichten von 6 mA/g immer weniger als 50 % der theoretisch beschichteten Kapazität abgerufen werden konnten. Die Hälfte des MnO₂ bleibt demnach in allen Zellen ungenutzt. Der Grund hierfür wurde im nächsten Kapitel untersucht und erkannt.

6. Elektrolytadditiv MnSO₄ und Leitadditiv C65

In vielen Veröffentlichung zur ZIB wird MnSO₄ als Elektrolytadditiv in Konzentrationen von 0,1 - 0,3 mol/L eingesetzt, um die Kathode und das beschichtete MnO₂ vor Auflösung zu schützen. MnSO₄ wird im Ladevorgang als MnO₂ auf der Oberfläche abgeschieden und erhöht somit in unbekanntem Maß die tatsächliche Kapazität. Häufig übersteigt hierbei die im Elektrolyt vorhandene Mn-Menge die zuvor beschichtete MnO₂-Masse und führt zu scheinbar herausragenden Kapazitäten und Ergebnissen. Aus diesem Grund wurde am DFI in den ersten Projektjahren auf die Zugabe verzichtet, um die tatsächliche Kapazität der Kathode nicht zu verfälschen. Da nun jedoch bereits aktive Schichten von 3 mAh/cm² erreicht werden konnten, wurde in einer nächsten Versuchsreihe 0,01 M MnSO₄ dem 1 M ZnSO₄ zur Stabilisierung zugesetzt. Die maximale, theoretische Kapazität des im Elektrolyt vorhandenen MnSO₄ beträgt, bei 30 mL Elektrolytvolumen, nach Abscheidung ca. 1 mAh/cm², wenn von einer vollständigen Abscheidung ausgegangen wird.



Abbildung 14 – Kathode beschichtet auf Edelstahlgewebe; Elektrodenzusammensetzung (90:5:5); PU:CMC-Verhältnis: 1:7; Links: Vor dem Start der Stromdichteversuche; Rechts: Nach dem Zyklisieren

Der Zusatz des MnSO₄ erzeugt, wie in der oberen Abbildung gezeigt, auf der zuvor rauen Oberfläche der beschichteten Kathode, eine klar erkennbare, homogene, leicht rissige MnO₂-Schicht, aus der das beschichtete MnO₂ stellenweise herausragt. Im Vergleich zu vorherigen Versuchen stieg die aktive Beladung von 3 mAh/cm² auf 6,8 mAh/cm² an. In weiteren Versuchen wurde daher die Konzentration des MnSO₄ in einer großen prismatischen Zelle (1x 175 cm² Kathode + 2 Zinkanoden) bestimmt. Mittels ICP-MS konnte festgestellt werden, dass die Konzentration des MnSO₄ signifikant zunimmt und nach einigen Zyklen Werte von 0.2 M +/- 0.05 M erreicht. Da zudem in allen Versuchen eine hohe Elektrolytmenge (30 mL Elektrolyt bei ca. 100 mg MnO₂) verwendet wurde, entspricht dies einer hohen Auflösung von MnO₂. Um die Elektrolytmenge zu verringern, wurde daher das Zelldesign von einer gefluteten, zylindrischen Zelle hin zu einer kleinen, prismatischen Zelle verändert, welche mittels 3D-Druck hergestellt wurden.



Abbildung 15: Links: geflutete, zylindrische Zelle; Mitte: CAD-Zeichung und Schichtmodell der kleinen prismatischen Zelle in 8-facher Ausführung; Rechts: 4-fache kleine prismatische Zelle im Betrieb.

Durch diese Änderung konnte, wie in der nachfolgenden Tabelle dargestellt, die Elektrolytmenge so verringert werden, dass das Verhältnis aus Elektrolytvolumen zu MnO₂-Masse von 220 mL/g auf 25 mL/g gesenkt werden konnte, was zugleich einer deutlichen Annäherung an die Bedingungen im ZIB-Demonstrator entsprach.

	Zylindrische, geflutete Zelle	Kleine prismatische Zelle	Große prismatische Zelle
Elektrodenfläche	8 cm ²	8 cm ²	175
Elektrolytvolumen	30 mL	2-3 mL	45
Elektrodenabstand	2 cm +/- 0.5	0.5 – 1 mm	0.5 – 1 mm
Zellaufbau	Eine Anode	Zwei Anoden	Zwei Anoden
Elektrolyte/MnO ₂	220 mL/g	25 mL/g	15-18 mL/g

Tabelle 5 – Vergleich	ler Zelleigenscl	haften mit Fokus a	uf die Elektrolytmenge

In diesen Zellen mit verringerter Elektrolytmenge wurden daraufhin die Variation der MnSO₄ Konzentration durchgeführt. Die Kurven zeigen zum ersten deutlich, dass im ersten Zyklus (Schwarz, C100) bei ca. 1,9 V ein deutliches Plateau erkennbar ist, welches der Mn-Abscheidung aus dem Elektrolyten auf die Kathode entspricht.



Abbildung 16 – Variation der MnSO₄-Konzentration in 1M ZnSO₄ und 2,3 mL Elektrolytvolumen in kleinen, prismatischen Zellen. Kathode: 80 mg MnO₂, bzw. 10 mg/cm²

Aus der Stromdichtevariation wird ersichtlich, dass eine Konzentration von 0,3 M MnSO₄ die Kapazität deutlich erhöht und stabilisiert. Die verbleibende Kapazität nach 25 bzw. 27 Zyklen erreicht hier mit >200 mAh/g die höchsten Werte. Die Zugabe von MnSO₄ wurde deshalb auch für den Demonstrator übernommen.

In einer weiteren Studie wurde die Erhöhung des Kohlenstoffgehalts von 9 auf 13 gew.% vorgenommen, um die Leitfähigkeit der Elektrode zu erhöhen. Die Ergebnisse sind nachfolgend dargestellt. Die Erhöhung stellte sich ebenfalls als vorteilhaft heraus.



Abbildung 17 - Variation der Kohlenstoffkonzentration (Anteil an Beschichtungsmasse) in 1M ZnSO₄ und 2,3 mL Elektrolytvolumen in kleinen, prismatischen Zellen. Kathode: 80 mg MnO₂, bzw. 10 mg/cm²

AP 2.4: Prismatische/zylindrische Zelle

(A) Zusammenfassung & Ziele

Die besten Zellkomponenten werden aus AP 1.7, 2.1 und 2.2 verwendet, um Zellen mit größeren Elektrodenflächen zu fertigen. Eine prismatische Zelle (9 cm x 6 cm), bestehend aus einer Kathode platziert zwischen zwei Zinkanoden, wird in einer Kunststoffzelle (bspw. Plexiglas) eingesetzt und untersucht. Auf Basis dieser Ergebnisse werden dann einzelne Zellen für den prismatischen Hochenergiedemonstrator (11 Kathoden + 10 Anoden mit ca. 1.4 V und 1 Ah) gemeinsam mit der Fa. Hoppecke entwickelt. Es werden ebenfalls zylindrische Zellen vom Typ 26650 am DFI gebaut und getestet, die zu Projektende auch beim assoziierten Partner Sonnen getestet werden. Als Vorbereitung für AP 3.1 werden hier deshalb prismatische Zellen (3D-Druck) mit einer Kapazität von >1 Ah aufgebaut und weiterentwickelt. Die zusätzlich eingeplanten Mannmonate werden nun für eine detailliertere Zellentwicklung verwendet, inkl. Rekombination der Zellgase, Überdruckventil und internen Gaskanälen.

Bearbeitungszeitraum: M7 – M36

(B) Meilenstein AP 2.2 + 2.4

MS 2 – M24 – 50 Lade-/Entladezyklen mit 90% Coulombischer Effizienz (Einzelzelle) Erfolgreich und planmäßig im M24 abgeschlossen

(C) Ergebnisse

Im ersten und zweiten Projektjahr konnte das DFI bereits einige wichtige Ziele erreichen, die nachfolgend kurz zusammengefasst werden: (1) Entwicklung und Aufbau einer prismatischen Demonstratorzelle in enger Zusammenarbeit mit der Firma Hoppecke und graduelle Verbesserung der prismatischen Zelle (Version 1 – 5) und (2) Erhöhung der maximalen Kathodenfläche von 108 auf 175 cm²



Abbildung 14 - a) Prismatische Zelle V5 bestückt mit einer beidseitig beschichteten Kathode – umgeben von zwei Zinkanoden (je 80 µm); b) ZIB V5.1 Aufbau mit kurzen Elektrodenableitern für eine vergrößerte Elektrodenfläche (noch mit kurzen Elektroden bestückt). c) V6.1 mit großen Elektroden und Ableiter V6.1

Die Kathodenbeste und Elektrolytzusammensetzung der 8 cm²-Zellen 175 cm² Elektroden wurde auf in den prismatischen Laborzellen untersucht. Da der zuvor in der prismatischen Zelle verwendete **PVC-Wellseparator** iedoch eine geringe Durchlässigkeit für Zn2+ aufweist und die alternativen technischen Separatoren noch elektrochemisch untersucht werden müssen, wurden in den PVC-Separator Löcher gestanzt. Als repräsentative Ergebnisse sind nachfolgend zwei Zellen gezeigt, bestückt mit (a) einer einzelnen Kathode bzw. (b) 5 Kathoden.





Capacity/ mA.h

1,7

1,6

1,5

1,4

1,3

1,2

1,1

0

Cell voltage / V

2nd C25 - Cycle 31 2nd C50 - Cycle 36 500 1000 1500 2000 2500 3000 3500

Zelltyp: Prismatische Laborzelle Elektrolyt: 1M ZnSO₄, 1M Na₂SO₄,

0.01M MnSO₄ Volumen: 220 mL

Kathode:

1 Elektrode (2,2 g MnO₂, 680 mAh) Edelstahlgewebe + Beschichtung 175 cm² (beidseitig)

Anode: Zinkfolie 2 Elektroden 175 cm² (beidseitig)

Eff. Kapazität: 349 mAh

Zelltyp: Prismatische Laborzelle Elektrolyt: 1M ZnSO₄, 1M Na₂SO₄, 0.01M MnSO₄ Volumen: 200 mL

Kathode:

5 Elektroden (13,3 g MnO₂, 4,1 Ah) Edelstahlgewebe + Beschichtung Je 175 cm² (beidseitig)

Anode: Zinkfolie

6 Elektroden

Je 175 cm² (beidseitig)

Eff. Kapazität: 1,86 Ah

Abbildung 18 - Prismatische ZIB-Laborzelle mit einer Kathode (oben) und 5 Kathoden (unten)

Die Tests beider Zellen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die mit den kleinen 8 cm²-Elektroden erzielt wurden. Die Nutzung des MnO₂ beträgt hierbei 51% für die einzelne Kathode bzw. 45 % für die fünf Kathoden. Zeitgleich konnte die Kapazität pro Elektrode von 100 mAh (Meilenstein 2) auf 349 bzw. 372 mAh erhöht werden – eine deutliche Steigerung um den Faktor 3,5. Auch die Kapazität pro Zelle konnte im Laufe des Jahres von 550 mAh auf 1830 mAh deutlich gesteigert werden. Die 5 Ah pro Zelle, wie sie für den HE-Demonstrator geplant ist, ist damit in greifbare Nähe gerückt.

AP 3.1: Hochenergie-ZIB-Demonstrator

(A) Zusammenfassung & Ziele

Das Ziel besteht gemeinsam mit Hoppecke in dem Aufbau eines 6 V / 10 Ah (5 Ah)Zn-Ionen-Akkumulators, der nach erfolgreicher Herstellung elektrochemisch getestet werden soll. Hierbei sind unterschiedlichste Lade-/Entladetest zur Evaluierung der Leistungsfähigkeit und der Lebensdauer des entwickelten Systems geplant. In einer engen Zusammenarbeit mit den Projektpartnern erfolgt zudem eine beratende Funktion, z.B. bezüglich der Auswahl geeigneter Materialien für den Stromableiter der Elektroden. Diese Beratung stellt die Fortsetzung der Evaluierung aus TP2.1 dar. Nach dem Ausstieg der Fa. Hoppecke als Vollpartner hat sich das DFI bereit erklärt die Aufgaben "Demonstratorentwicklung bzw. –Bau und -Test" zu übernehmen. Hiermit fallen folgende zusätzliche Aufgaben an: (1) Auswahl geeigneter technischer Separatoren, um die Energiedichte des HE-Demonstrators zu erreichen; (2) Bau mehrerer, einzelner Zellen mit kontinuierlicher Steigerung der Kapazität; (3) Weiterentwicklung des 3D-Kunststoffgehäuses; (4) Aufbau des HE-Demonstrators; (5) Elektrochemische Tests basierend auf spezifischen Lastzyklen der Fa. Hoppecke. Der deutlich vergrößerte Aufgabenkatalog erfordert eine starke Erhöhung der PM in diesem AP. Die Fa. Hoppecke, die als assoziierter Partner im Projekt in beratender Funktion verbleibt, berät insbesondere bei der Evaluierung der Leistungsfähigkeit. Dies geschieht wie bisher in direktem Kontakt zwischen DFI und der Fa. Hoppecke.

Bearbeitungszeitraum: M15 – M36

(B) Meilenstein AP 2.1 - 2.3

MS3 – M48 – Bau und Test des ZIB-Hochenergie-Demonstrators mit 6V, 5 Ah bei 60 Wh/kg und 20 W/kg

(C) Ergebnisse

Nach dem Aussteigen der Fa. Hoppecke wurde, nach Rücksprache mit dem Projektträger, die anvisierte Kapazität des 6V HE-Demonstrators von 10 auf 5 Ah halbiert. Um die nötigen Zellgehäuse für den HE-Demonstrator zu fertigen, wurde ein 3D-Drucker der Firma ApiumTec über eine Mittelaufstockung angeschafft.

Das Gehäuse samt Deckel für die prismatische ZIB-Zelle wurde aus dem im Zinksulfat stabilen, und kostengünstigen Kunststoff Polypropylen (PP) mit Hilfe von CAD-Zeichnungen (Becker CAD 12 pro) entworfen und gezeichnet, mit dem Slicing-Programm (Simplify 3D) konvertiert und dann mittels 3D-Drucker bei 220°C Düsentemperatur gedruckt.





Abbildung 19 – 3D-Drucker Apium P220 der Firma ApiumTec



Abbildung 20 – Links: 5 Zellen des ZIB Demonstrators, gedruckt in zwei Teilen inkl. Deckeln (vorne); Rechts: Aufgebauter und angeschlossener ZIB-Demonstrator.

Der ZIB-Demonstrator wurde aufgrund des beschränkten Druckraums im 3D-Drucker in zwei Gehäuse unterteilt (2fache und 3fache Zelle). Abbildung 20 zeigt den aufgebauten Demonstrator. Für die Version 2 des Demonstrators wurden fünf einzelne Zellen entworfen und hergestellt.

 Tabelle 6 - Aufbau und Zusammensetzung der Zellkomponenten des ZIB-Demonstrators Version 1

Zellkomponenten	Zusammensetzung

...

9 Kathoden	Kathodenpaste: 79% : 8% : 13% (MnO2 : Binder : C65)Stromableiter:1.4301 Edelstahllochblech, Stärke von 0.5 mmBeladung:3.3 g MnO2 per Kathode bzw. 19 +/- 1 mg/cm2
10 Anoden	Stromableiter:100 μm Zn-Folie (Grillo)Beschichtung:Bi/In gedoptes Zinkpulver (Grillo)
Elektrolyt	1M ZnSO ₄ & 0.3M MnSO ₄ / 230 mL pro Zelle
Theo. Kapazität	9,9 Ah
5 Zellen	(LxBxH in cm) 8 x 3,5 x 15

Aufgrund der zu erwarteten H₂-Gasung wurde der Spalt zwischen Kathode und Anode so angepasst, dass die Gasblasen leicht entweichen können.



Abbildung 21 – Separate Aktivierung der einzelnen Zellen. Links Zelle 1 und rechts Zelle 3

Um die Funktionalität der einzelnen Zellen zu überprüfen, wurden diese zuerst separat für 2,5 Zyklen geladen (s. oben) und entladen. Hierbei erreichten die beispielhaft gezeigten Zellen 1 und 3 bereits eine Kapazität von 4 Ah. Die coulombische Effizienz war noch gering (87 & 89 %), da während der Aktivierung MnO₂ abgeschieden wird.

Nach der Aktivierung wurden die Zellen in Reihe geschaltet. Wie rechts gezeigt, wurden auch hier 4.3 Ah erreicht. Die coulombische Effizienz bleibt gering (91 %), da die Phase der Konstantspannung lange andauert (6 h), um alle Zellen auf ein ähnliches Spannungsniveau

anzuheben. Die Spannungsdifferenz sinkt hierbei von 40 auf 80 mV ab.

Es gelang somit ein 6 V ZIB-Demonstrator

herzustellen. Die mittlere Entladespannung lag bei 6,9 V. Die Energieeffizienz betrug, 73 % da es sich immer noch um eine Aktivierung handelt.







Abbildung 23 – Die ersten acht Lade-/Entladezyklen des ZIB-Demonstrators V1

Aufgrund der hohen Korrosion konnten bisher jedoch nur 8 Zyklen bei einer Kapazität von 3,8 – 4,3 Ah erreicht werden. Es konnten zudem 9,3 Wh/L erreicht werden. Auch zeigte sich, dass die beschichtete Zinkfolie, der Stromableiter selbst, zu stark an der Reaktion teilnahm und somit porös und mechanisch instabil wurde.

	Mittlere Spannung	Kapazität	Energie	Wh/L	Wh/kg	W/kg
Laden	8,5 V	4,7 Ah	39,9 Wh	20,8	8,9	0,32
Entladen	6,9 V	4,3 Ah	28 Wh	9,3	6,4	0,26

Tabelle 7 – Energie und Kapazität des 6V ZIB-Demonstrators

Daher wurde ein weiterer 6V Demonstrator (V2) gebaut, bei dem die beschichtete Zinkanode durch einfache 400 µm dicke Folie ersetzt wurde. Zudem wurde die Anzahl der Kathoden von 9 auf 10 und die Zahl der Anoden von 10 auf 11 erhöht. Der Vergleich der erreichten Kapazität, Energie und der daraus folgenden Energie- und Leistungsdichte ist Tabelle 8 gezeigt.



Abbildung 24 – ZIB – Demonstrator V2, bestehend aus fünf einzelnen, prismatischen Zellen und die Zyklen 5-8 des Demonstrators V1

	ZIB Ziele	6V ZIB Modul V1	6 V ZIB Modul V2
Kapazität / Ah	5 Ah	3,8 - 4,2 (1,35 Ah/L; 0,94 Ah/kg)	4 (1,30 Ah/L; 0,72 Ah/L)
Energie / Wh	60 Wh/kg	29 (9,3 Wh/L; 6,4 Wh/kg)	28 (9,0 Wh/L; 5,1 Wh/kg)
Leistung / W	20 W/kg	1,2 (0,39 W/L; 0,26 W/kg)	1,1 (0,35 W/L; 0,2 W/kg)

Tabelle 8 – Vergleich der anvisierten mit der erzielten Performance der ZIB-Demonstratoren

Bewertung der erzielten Projektergebnisse

In beiden 6 V ZIB-Demonstratoren wurde eine mittlerer Entladespannung von 6,9 V bei C25 durch die Reihenschaltung von fünf ZIB-Zellen erreicht. Die anvisierte Kapazität von 5 Ah konnte mit der 1.Version des Demonstrators nur zu 80% erzielt werden. Der 2. Demonstrator könnte den Wert von 5 Ah in fortlaufenden Tests in den nächsten Wochen erreichen. Die Werte der Energie- und Leistungsdichte werden sich hierbei jedoch nicht mehr wesentlich verändern, wodurch der Demonstrator deutlich hinter den Projektzielen zurückbleibt. Die Gründe hierfür, und damit auch die Schwerpunkte für zukünftige ZIB-Forschung am DFI, sollen nachfolgend kurz erläutert werden:

Die geringe Energiedichte ergibt sich vor allem durch die Verwendung dicker Stromableiter (Kathode: Edelstahl 500 µm & Anode: Zink 400 µm). Diese machen >60% der Masse des ZIB-Demonstrators aus und sorgen durch ihre hohe Dichte (>7 g/cm³) für eine starke Limitierung der volumetrischen (9 Wh/L) und gravimetrischen (6 Wh/kg) Energiedichte. Eine deutliche Steigerung ist prinzipiell möglich, wenn es gelingt stabile Schichten mit hoher Beladung auf dünnen Edelstahlund Zinkfolien (50 μ m) zu gestalten und damit die Anzahl der Elektroden zu steigern, was im ZIB-Projekt leider nicht funktionierte. Der Einsatz dünner Zinkfolien setzt voraus, dass die Zinkkorrosion durch z.B. eine Primerschicht eingedämmt wird, da ansonsten der Zn-Stromableiter durch Korrosion seine Leitfähigkeit und mechanische Stabilität verliert. Zwar konnte am DFI gezeigt werden, dass Bi & In die Korrosion absenken, jedoch wurde bisher nicht gezeigt, ob dies erfolgreich in der Vollzelle umgesetzt werden kann. Die Demonstratoren enthalten aus diesem Grund kein Bi & In Elektrolytadditive. Die Absenkung der Korrosion würde zudem die als Wasserstoffbildung verringern, wodurch eine dichtere Stapelung der Elektroden und eine geringere Elektrolytmenge möglich wären. Die erreichte Leistungsdichte verfehlte um den Faktor 100 das Projektziel. Dies liegt daran, dass sich die geringe Energiedichte mit der geringen Leitfähigkeit der MnO₂-Kathode multipliziert. Eine Verbesserung der Energiedichte (x10) würde also gleichermaßen die Leistungsdichte verbessern. Zudem muss die Optimierung der Leitfähigkeit mittels Additiven wie Al³⁺ und Ti³⁺, wie in der Literatur berichtet, umgesetzt werden, um zu einer deutlichen Steigerung der Leistung beizutragen. Hier werden Steigerung um den Faktor >100 berichtet [13]. Eine Steigerung der Leitfähigkeit durch Doping des MnO₂ konnte am DFI im Rahmen des Projekts nicht erzielt werden. Zudem muss, für die technische Machbarkeit, auch eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Synthesemethode

entwickelt werden. Eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit kann zudem über eine Optimierung des Kohlenstoffgehalts der Kathode erzielt werden.

AP 5.1: Ökonomische Bewertung

(A) Zusammenfassung & Ziele

Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, im Rahmen des Konsortiums entlang der Wertschöpfungskette vom Material (Grillo) bis zum Modul (Hoppecke), v.a. das Marktpotential der Zink-Ionen Technologie abzuschätzen. Das DFI stellt die für die Technologiebewertung notwendigen ökonomischen Kriterien der Manganoxidsynthese und des Manganoxidrecyclings zur Verfügung. Generelle Vorteile der ΖIB VS. LIB-LFP (stationäre Anwendungen) werden konsortiumsübergreifend zusammengetragen und bewertet.

Bearbeitungszeitraum: M1 – M36

(B) Meilenstein

Kein spezifischer Meilenstein definiert

(C) Ergebnisse

Die ökonomische Bewertung der ZIB fand im 2. & 3. PJ durch die Auswahl günstiger Materialien und Herstellungsverfahren statt. Im Meilenstein 1 (M18) wurde die Auswahl der Materialien eingegrenzt. Durch den Test der technischen Separatoren liegen hier nun auch konkrete Zahlen zur Bewertung vor. Nachfolgend ist eine Auflistung verschiedener, ökonomisch relevanter Aspekte dargestellt:

AP	Ökonomischer Aspekt	Preis
1.7	Günstige Substrate für die SS-Synthese – frei von teuren und	γ-MnO ₂ / 1,5 \$/kg
	kritischen Komponenten wie Cobalt und Nickel	K ₂ CO ₃ / 1-1,2 \$/kg
1.7	Lösemittelfreie, kommerzielle SS - Synthese	N.N.
2.1	Günstiges, wässriges Suspensionsmittel für die Tinte	Wasser
2.1	Günstiges, großtechnisch verfügbares Geliermittel Na-CMC	5-8 €/kg
2.1	Günstiger, großtechnisch verfügbarer Binder Polyurethan	6-12 €/kg
2.1	Einsparung der energieintensiven Trocknung und dem	N.N.
	Zellzusammenbau im Trockenraum	
2.1	Auswahl großtechnisch verfügbarer Stromableiter-materialien	SS: 3- <mark>6 €/m²</mark>
	wie Edelstahl, Zinkfolie, etc.	Zink: 7-11 €/ m ²
2.2	Additive für Zink (Bismuth und Indium) sollten mit maximal	10 & 165 €/kg
	1000 ppm eingesetzt werden, um den Anodenpreis nicht zu	
	stark (< 10%) anzuheben.	
2.1	Auswahl günstiger Elektrolytkomponenten: ZnSO4, MnSO4,	1,5 €/kg
	Na ₂ SO ₄	0,4-1 €/kg
2.2	Technische Separatoren: (Freudenberg)	2-4 €/m ²

Tabelle 9 - Ökonomische Aspekte der Materialauswahl

Unseren grundlegenden Berechnungen zufolge muss es mit dieser Materialauswahl möglich sein die ZIB-Speicherkosten pro kWh kurzfristig unter 100 €/kWh zu senken. Mittelfristig, nach der Etablierung einer Zellfertigung, kann mit Kosten unter 50 €/kWh gerechnet werden. Die Zinkfolie und die Edelstahlfolie stellen hierbei den größten Kostenpunkt dar. Geht man von einer beidseitigen Beschichtung einer 100 µm Edelstahlfolie mit je 30 mg/cm² aus, beträgt der Anteil der Materialkosten (ausgenommen Zellgehäuse) 34 %. Der Preis der Zinkfolie erreicht sogar 41 % der Materialkosten. Nachfolgend ist zudem kurz gezeigt, dass Edelstahlfolie und Zinkfolie im Vergleich zu den anderen Stromableitern bisher das Optimum darstellen.

Stromableitervergleich

Aufgrund des hohen Preises der Stromableiter, stellen diese einen deutlichen Flaschenhals für den ZIB-Preis dar. Eine gute Auswahl hat daher einen hohen Einfluss auf das ökonomische Potential der ZIB.

	Edelstahl	Titan	Kohlevlies	Kupfer	Messing	Zink
Тур	1.4404 1.4310	3.7025	GDL H14	2.0070	2.0321	99,995%
Stärke	10 µm	5-10 μm	150 µm	9 µm		
Leitfähigkeit S/m	1,36 x10 ⁶	2,5 x10 ⁶	1 x10 ⁶	58 x10 ⁶	15,5-33 x 10 ⁶	16,9 x 10 ⁶
Preis €/m²	1,2 - 6	50 -X	50 - 100*	3		7-11
Lieferant	Alibaba/ HS-Folien	MWN- Titan	Freuden- berg	HS-Folien	HS-Folien	Grillo
Problematik	Leitfähigkeit	Preis	Preis	Korrosion	Korrosion	Korrosion

Tabelle 10 - Übersicht und Vergleich relevanter Stromableiter für die Anode und Kathode der ZIB

Als Anodenstromableiter verbleibt als Favorit die Zinkfolie, da die Kohlenstoffgewebe und -filze, sowie die Titanfolie durch ihren hohen Preis ungeeignet sind. Es ist daher ökonomisch sinnvoll die in Deutschland durch Grillo gefertigte Zinkfolie zu verwenden und diese zu modifizieren bzw. zu stabilisieren, sodass die HER weiter abnimmt. Für den Stromableiter der Kathode stellte sich die Situation sehr ähnlich dar. Zwar weisen die Kohlenstoffgewebe und -filze, sowie die Titanfolie eine hohe Stabilität auf, sind aber teuer. Favorit ist daher eindeutig die Edelstahlfolie. Sie zeichnet sich durch eine hohe Stabilität, einen günstigen Preis, eine akzeptable Leitfähigkeit und eine moderate Aktivität für die OER aus

AP 5.2: Ökologische Bewertung

(A) Zusammenfassung & Ziele

Ermittlung der ökologischen Daten zur Synthese und zum Recycling des Manganoxids

Bearbeitungszeitraum: M1 – M36

(B) Meilenstein

Kein spezifischer Meilenstein definiert

(C) Ergebnisse

In den Arbeitspakten wurden bisher alle Substrate und Verfahren derart gewählt, dass toxische und umweltschädliche Komponenten und Schritte ausgeschlossen wurden.

- > MnO₂ Synthese unter Verwendung von einfacher Umgebungsluft
- > Der Verzicht auf organische Lösemittelzusätze bei der Pastenherstellung
- Das Ersetzen des Binders PTFE (Toxizität beim Recycling) durch den Binder Polyurethan
- > Die Wahl des biologischen Gelbildners Na-CMC
- Der Ausschluss von organischen Elektrolytadditiven zur Dendritinhibierung wie Polyethylenimin (PEI) und Natriumlaurylsulfat (Na-SDS) aufgrund ihrer Toxizität
- Gewählte anorganische Additive wie Mangan, Kalium oder Natrium sind vollkommen unkritisch
- Die Wahl eines flouridfreien Zinksalzes (TfO, TFSI) zur Verhinderung von Toxizität beim Recycling
- Einzige Gefahrenquelle stellt der Stabilisator des Polyurethans dar. Das 2-Butanonoxim, auch MEKO genannt, wird während der Polymerisation des PU freigesetzt und ist nicht nur giftig, sondern auch fruchtschädigend. Hier wurde bereits durch die starke Reduktion des Binderanteils und im spezifischen des PU-Anteils der Anteil an MEKO stark abgesenkt (ca. 500 ppm der Kathodenmasse vor der Trocknung).

Ökologische Aspekte wurden also im ZIB-Projekt von Anfang an mitgedacht. Unserer Einschätzung nach geht von der HE-ZIB mit heutiger Materialauswahl keinerlei Gefahr beim Betrieb oder Ausfall aus.

Lediglich bei der Produktion und dem Recycling muss durch das Auftreten von Stäuben und Dämpfen auf entsprechenden Schutz der Mitarbeiter geachtet werden. Manganstäube sind in hohen Konzentrationen toxisch (Manganismus). Auch bei der Trocknung muss für ausreichende Belüftung und Abluft gesorgt sein.

2. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Eine Übersicht über die wichtigsten Positionen aus dem zahlenmäßigen Nachweis ist in Tabelle 11 gezeigt.

Position	Ausgaben / Gegenstände				
0843	 Chemikalien f ür die Synthese, Laborgase, Labor- und Verbrauchsmittel 				
	- Reinstchemikalien für die Solid-State-Synthese				
	- Verbrauchsmaterialen, pH-Elektroden, Tiegel, etc.				
0831	- Probenhalter???				
0846	Die Mittel wurden für die Teilnahme an den halbjährlichen Projekttreffen und weiteren Treffen mit Projektpartnern sowie für die Teilnahme und Präsentation an folgenden Tagungen verwendet:				
	- ISE 73rd Meeting, 2022				
0850	 Fünf Geräte zur Herstellung und Test von zylindrischen 26650 Zellen, Fa. PI-KEM 				
	 Software zur Zeichnung von 3D-Bauteilen, Fa. Conrad 				
	- Zweikanalpotentiostat mit EIS, Fa. Biologics				
	- Mahlbecher für Kugelmühle, Fa Retsch				
	- 3D-Drucker der Fa. Apium-Tec				

Tabelle 11 – Übersicht des zahlenmäßigen Nachweises

3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Im ZIB Projekt wurden am DFI grundlegende Fragestellungen zur Zink-Ionen-Batterie für die stationäre Speicherung bearbeitet. Eine Materialauswahl von günstigen & umweltfreundlichen aktiven und passiven Komponenten sowie die Vergrößerung der δ -MnO₂-Synthese, der Elektrodenfläche und der Zellgröße sind erreicht worden. Wie im bisherigen Bericht dargestellt, wurden die Mittel entsprechend der Arbeitspakete und der vorgeschriebenen Projektziele verwendet. Somit sind die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit gegeben.

4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit & Planung

Das DECHEMA-Forschungsinstitut profitierte in hohem Maße von dem ZIB-Projekt. Durch die Erfolge auf dem Gebiet des Scale-Ups des Elektrodenmaterials δ-MnO₂ konnte bereits kurz nach Abschluss des ZIB-Projekts in einem anderen BMBF-Projekt (ZiMABat) die Bereitstellung größerer MnO2-Mengen (>10kg) an Industrie- und Forschungspartner ohne größeren Kostenaufwand erreicht werden. Die Studien zur Beständigkeit passiver & aktiver Zellkomponenten im ZnSO₄-Elektrolyten ermöglichten den Kontakt zu Herstellern dieser Materialien für zukünftige Forschungsprojekte. Entwicklung wässrigen Paste und nachfolgende Durch die einer die Elektrodenherstellung & -charakterisierung mittels physikalischer Methoden wurden weitreichende Erkenntnisse gewonnenen, die dem Institut in nachfolgenden Projekten zur Verfügung stehen werden. Durch Vergrößerung der Elektrodenfläche und die Erhöhung der Beladung der Aktivmaterialien ist die Attraktivität des DFI für Batteriehersteller weiter gesteigert worden. Die Anschaffung eines 3D-Druckers und die Entwicklung von prismatischen Zellen im Labormaßstab sowie für den ZIB-Demonstrator vertieften die Kompetenz des DFI im Bereich der angewandten Forschung. Die erzielten Erkenntnisse tragen erheblich zur Expertise des Forschungsinstituts auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicher bei. Dieser Zugewinn an Expertise stärkt zudem die Wettbewerbsfähigkeit des DFI gegenüber anderen vergleichbaren Instituten. Zudem ist geplant die erzielten Ergebnisse in mindestens zwei Publikationen in Fachjournalen zu veröffentlichen.

5. Ergebnisse, die inzwischen von dritter Seite bekannt geworden und für die Durchführung des Vorhabens relevant sind

Im Laufe des Projektes wurden viele Publikationen zur ZIB veröffentlicht. Durch diese Arbeiten wird das Forschungsfeld ZIB in mehrere Richtungen erweitert und vertieft. Nachfolgend sind beispielhaft einige wichtige Publikationen gezeigt.

Zu Beginn des Projektes lag der Fokus der ZIB-Forschung noch relativ stark auf der **Kathode** in ihren verschiedenen Ausführungen, bspw. als Manganoxide [1-4] bzw. Vanadiumoxide [5-7]. Dieser Fokus verschob sich im Laufe des Projektes mehr und mehr zu Elektrolyten und Elektrolytadditiven sowie zur Anodenstabilisierung bzw. – modifikation. Interessant ist der Ansatz von [1] Dhiman et al, die MnO₂-Kathode durch Elektrodeposition ohne Binder direkt auf Kohlepapier zu erstellen. Diese und andere Arbeiten zeigen, dass eine aktive manganoxidbasierte Interkalationselektrode aus dem Elektrolyten abgeschieden werden kann. Hierzu gehören auch die Publikationen, die von der Phasenumwandlung hin zu d-MnO₂ berichten, die in den allermeisten MnO₂-Kathoden vorkommt. [2] C. Guo et al & L. Wang et al. [3] und viele andere zeigen [8], dass Manganspezies, wie bspw. Mn₃O₄, welche in der LIB als inaktiv gilt, unter bestimmten Bedingungen wieder aktiviert werden können. Dazu gehört auch die Kehrseite des Phänomens, nämlich die Auflösung des MnO₂.[9] Wie J. Ming et al. [8] zusammenfassend zeigt, stellt sich häufig das Schichtoxid δ-MnO₂ ein, welches für die

Interkalation von Zinkionen zugänglich ist. Diese Arbeiten bestätigten die in-situ Synthese des d-MnO₂, sind jedoch wegen der hohen Elektrolytvolumina und geringen Aktivmasse (0,3-4 mg/cm²) nur bedingt aussagekräftig, da diese neue Phasenbildung unserem Verständnis nach nur durch (vollständige) Auflösung der vorherigen Phase und durch Neuabscheidung als d-MnO₂ erreicht wird. Wie auch in den ersten Jahren dass es sich hält sich die Behauptung, bei d-MnO₂ nicht um eine Interkalationselektrode handelt. H. Chen et al. [10] und Y. Huang et al. [11] behaupten, dass es nicht zu einer tatsächlichen Zn²⁺ Interkalation in das MnO₂ kommt, sondern dass es sich hierbei lediglich um eine pH-gepufferte Auflösung des MnO2 inkl. Abscheidung von ZSH handelt. Eine derartige Fehlinterpretation ist verständlich, wenn die sehr geringe Aktivmasse (1,3 mg MnO₂) dieser und ähnlicher Arbeiten beachtet wird.

Ein wesentlicher Nachteil besteht in der geringen **Leitfähigkeit des MnO**₂. S. Khamsanga et al. d-MnO₂ [12] scheiden MnO₂ daher auf Graphit ab, um hohe Leitfähigkeit des Graphits zu nutzen. A. M. Hashem et al. [13] berichten von deutlichen Steigerungen der Oxidleitfähigkeit mittels Doping eines a-MnO₂ durch Al & Cu. Während der erste Ansatz auf Graphit eine komplexe Synthese darstellt, bietet das Doping hier klare Vorteile für eine einfache Synthese.

Stellvertretend für die Suche nach geeigneten **Bindern** für wässrige Kathodenpasten sind nachfolgend die Arbeiten von M. Kuenzel et al. [14] und N. Loeffler et al. [15] gezeigt. Wasserstabilisierte Binder und Pastenrezepturen auf Basis von CMC und Polyurethan wurden hier für die LIB eingesetzt. Eine ähnliche Rezeptur wurde von uns erfolgreich für die ZIB umgesetzt.

Des Weiteren seien noch die Arbeiten zum Elektrolyten genannt. S. Huang et al. [16] liefert einen guten Überblick zum aktuellen Stand der Forschung. S. Lee et al., [17] untersuchen die Abscheidung und Auflösung von Zink unter Verwendung hoher Beladung und in Abhängigkeit von verschiedenen Elektrolyten. Rein wässrige Zinksalzlösungen wie 1M ZnSO4 oder 1M Zn(TfO)2 schneiden im Vergleich zu hochkonzentrierten ZnTFSI-Lösungen (mit Acetonitril) schlecht ab und zeigen ungleichmäßige Abscheidungen und niedrigere coulombische Effizienzen auf. Alles deutet hier darauf hin, dass hochkonzentrierte Salzlösungen die Basis für einen guten ZIB-Elektrolyten darstellen. Wie durch W. Kao-ian et al. [18] gezeigt, werden Deep Eutectic Solvents als alternative Elektrolyte untersucht. Aktuelle Ergebnisse zeigen jedoch geringe Kapazitäten der Kathode und hohe Überspannungen an der Anode. C. Li et al. [19] berichten von einem Gelelektrolyten (70% PEG + 2M Zn(TfO)₂ welcher freies Wasser bindet und dadurch insbesondere eine dendritfreie Zinkabscheidung sowie die Vergrößerung des Potentialfensters von 2,32 auf 2,75 V ermöglicht. I. Dueramae et al. [20] setzen modifiziertes CMC nicht als Binder sondern als Polymerelektrolyt in der ZIB ein. Zudem berichten sie [21] von einem CMC/Zn(OAc)2-Gemisch als stabilen Gelpolymerelektrolyten. Dieser ist chemisch und mechanisch stabil, weist jedoch nur eine geringe Leitfähigkeit von 0,18 mS/cm auf.

Membranen & Separatoren kommen häufig zur Veringerung der Dendritbildung zum Einsatz. Y. Cui et al. [22] setzen auf eine kationenselektive Nafionmembran mit

Zeolithzusätzen um eine Barriere für Sulfationen und Wassermoleküle zu schaffen. Trotz des korrosiven Elektrolyten 1M ZnSO₄ gelingt ihnen eine sehr hohe Zyklenstabilität von 10.000 Zyklen. Y. Fang et al. [23] versuchen mittels eines PAN-Vliesseparators die Zinkabscheidung zu beeinflussen und beschreiben eine positive Interaktion der Zinkionen mit den Stickstoffgruppen des Separators und daraus folgend eine Zyklenstabilität von über 1500 Zyklen. H. Du et al. [24] erstellten eine selbstheilende Zinkschutzschicht bestehend aus PU/PO/PE, welche die Abscheidung von großen Zinkmengen (20 mAh/cm²) ermöglicht. Die Schutzschicht verringert die Wasseraktivität an der Anode und die Dendritbildung.

Die Stabilisierung der **Zinkanode durch Elektrolytadditive** ist ebenfalls ein wichtiges Thema. W. Xu et al. [25] schlagen hierfür das Elektrolytadditiv Diethylether vor, welches zur Heilung der Zinkanode und zur Vermeidung von Dendritbildung erfolgreich über 4000 Zyklen eingesetzt wurde. A. Mitha et al. [26] erreichen durch Zugabe von PEG200 ab einer Konzentration von 1 gew.% eine dendritfreie Zinkoberfläche.

Die Modifikation der Zinkanode wird sehr häufig diskutiert, da auf diesem Weg insbesondere die Dendritbildung und die Wasserstoffentwicklung verhindert bzw. verringert werden soll. A. Xia et al. [27] schlagen hierfür die Abscheidung von Graphen auf der Anode vor, was durch die erhöhte Oberfläche zu einer deutlichen Verringerung der Gasbildung führt. A. Wang et al. [28] berichten eine völlig dendritfreie Zinkanode durch die Beschichtung der Zinkanode mit einer einfachen Schicht aus Ruß und Mikrozellulose. X. Xu et al. [29] funktionalisieren die Zinkoberfläche mit Kupferoxid & ZSH und erzielen somit eine raue Oberfläche, welche die Bildung von Dendriten vorbeugt. Auch die coulombische Effizienz scheint durch den Kupfergehalt nicht zu leiden und wird mit 99,2% über 1400 h angegeben. M. Tribbia et al. [30] gelang durch Beschichtung der Anode mit metallischen Bismuth- und Indiumpulvern eine homogene Zinkabscheidung und eine Erhöhung (99,8%) der Abscheideeffizienz. C. Li et al [31] versuchten mittels eines dreifachen Ansatzes nicht nur die Dendritbildung zu verhindern, sondern auch die Zinkkorrosion zu minimieren. (1) Die Verwendung eines Kupferschaums bietet eine 3D-Elektrode, die dann mit Zink beschichtet wurde. Um auch die HER zu mindern wurde die 3D-Elektrode mit einem Gel gefüllt und so die Wasseraktivität herabgesetzt. Dies führt zu einer hohen CE von 99,6% und 1000 Zyklen.

Alternative ZIB Batteriekonzepte wurden ebenfalls erforscht. Chao et al [32] präsentieren eine elektrolytische Zelle, die durch ihre Einfachheit überzeugt. Die aktive Spezies Mangan wird bei jedem Entladeschritt zu Mn²⁺ aufgelöst und im Ladeschritt zu MnO₂ oxidiert. Dadurch kann der zwei-Elektronenschritt genutzt werden. Nachteilig sind hier das große Elektrolytvolumen sowie die starke Korrosion des Zinks durch den niedrigen pH, weshalb die Autoren einen Betrieb als Flow-Batterie vorschlagen. Q. Zhang et al. [33] präsentieren eine weitere Form der flexiblen ZIB - nämlich die Drahtbatterie. Durch die aufeinanderfolgende Beschichtung eines CNT-Drahtes mit den einzelnen Zelllagen wird eine sehr feine und flexible Faser-Batteriezelle erreicht. Große Fortschritte wurden auch zur wiederaufladbaren alkalischen Zn/Mn-Zelle berichtet. Die Forscher um G. G. Yadav [34,35] berichteten vom Einsatz von Bi₂O₃ und Kupfer zur erfolgreichen Stabilisierung der Schichtstruktur des d-MnO₂. J. Shi et al.

[36] kombinierten die Kondensatoreigenschaften des d-MnO₂ mit seiner hohen Doppelschichtkapazität durch eine dünne Beschichtung (0,3-1,1 mg/cm²) auf Kohlenstoffgewebe um einen flexiblen Zinkionenkondensator mit hoher Leistungsdichte herzustellen.

- 1. A. Dhiman et al., Electrodeposited manganese oxide on carbon paper for zinc-ion battery cathodes, Batteries & Supercaps, 3 (2020) 1-14
- 2. C. Guo et al., A case study of β and δ -MnO₂ with different crystallographic forms on ionstorage in rechargeable aqueous zinc-ion battery, Electrochimica Acta, 324 (2019) 134867
- 3. L. Wang et al., Transformed akhtenskite MnO₂ from Mn₃O₄ as cathode for a rechargeable aqueous zinc ion battery, ACS Sustainable Chem. Eng, 6 (2018) 16055
- J. W.Lee et al., Comparative study on ternary spinel cathode Zn-Mn-O microspheres for aqueous rechargeable zinc-ion batteries, Journal of Alloys and Compounds, 800 (2019) 4788-482
- 5 S. Li et al., Synthesis of polycrystalline K_{0.25}V₂O₅ nanoparticles as cathode for aqueous zinc-ion battery, Journal of Alloy and Compounds, 801 (2019) 82-99
- 6. M. Liao et al., A deep-cycle aqeuous zinc-ion battery containing an oxygen-deficient vanadium oxide cathode, Angew. Chem. 132 (2020) 2293-2298
- 7. J. Shin et al., Hydrated intercalation for high-performance aqueous zinc ion batteries, Adv. Energy Mater., 9 (2019) 1900083
- 8. J. Ming et al., Zinc-ion batteries: materials, mechansims, and applications, Materials Science and Engineering R 135 (2019) 58,84
- G. Fang et al., Suppressing manganese dissolution in potassium manganate with rich oxygen defects engaged high-energy-density and durable aqueous zinc-ion battery, Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1808375
- 10. H. Chen et al., Reunderstanding the reaction mechanism of aqueous Zn-Mn batteries with sulfate electrolytes: Role of the zinc sulfate hydroxide, Adv. Matter., 34 (2022) 2109092
- 11. Y. Huang et al., Novel insights into energy storage mechansim of aqueous rechargeable Zn/MnO₂ batteries with participation of Mn²⁺, Nano-Micro Lett., 11 (2019) **FalschMnO2**
- S. Khamsanga et al., δ-MnO₂ nanoflower/graphite cathode for rechargeable aqeuous zinc ion batteries, Nature Scientific Reports, 9 (2019) 8441
- 13. A. M. Hashem et al., Synthesis, structure, magnetic, electrical and electrochemical properties of Al, Cu and Mg doped MnO2, Materials Chemistry and Physics 130 (2011) 33-3
- 14. M. Kuenzel et al., Complementary strategies toward the aqeuous processing of high-voltage LiNiMnO4 Lithium-Ion cathodes, ChemSusChem 11 (2018) 562-573
- 15. N. Loeffler et al., Polyurethane binder for aqueous processing of Li-ion battery electrodes, Journal of the ECS, 162 (2015) A2692-A2598
- 16. S. Huang et al., Recent progresss in the electrolytes of aqeuous zinc-ion batteries, Chem. Eur. J. 25 (2019) 14480-14494
- 17. S. Lee et al., Real time visualization of Zn metal plating/stripping in aqueous batteries with high areal capacities, J. of Power Sources, 472 (2020) 228334
- 18. W. Kao-ian et al., Rechargeable zinc-ion battery based on choline chloride-urea deep eutectic solvent, J. of the Electrochem. Soc. 166 (2019) A1063-A1069
- 19. C. Li et al., Integrated all-in-one strategy to stabilize zinc anodes for high performance zinc-ion batteries, Natl. Sci. Rev, 9 (2022) nwab177
- 20. I. Dueramae et al., Properties enhancement of carboxymethyl cellulose with thermo-responsive polymer as solid polymer electrolyte for zinc ion battery, Scientific reports, (2020)

- 21. I. Dueramae et al., High electrochemical and mechanical performance of zinc conductingbased gel polymer electrolytes, Nat. Sci. Rep. 11 (2021) 13268
- 22. Y. Cui et al., An Interface-bridged organic-inorganic layer that ssuppresses dendrite formation and side reactions for ultra-long-life aqueous zinc metal anodes, 59 (2020) 16594-16601
- 23. Y. Fang et al., Regulating zinc deposition behaviors by the conditioner of PAN Separtor for zinc-ion batteries, Adv. Funct. Materials, 32 (2022) 2109671
- 24. H. Du et al., High-capacity and long-life zinc electrodeposition enabled by a self-healable and desolvation shield for aqueous zinc-ion batteries, Angew. Chem. Int. Ed., 61 (2022) e202114789
- 25. W. Xu et al., Diethylether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqeuous zinc ion battery, Nano Energy, 62 (2019) 275-281
- 26. A. Mitha et al., Surface adsorption of polyethylene glycol to suppress dendrite formation on zinc anodes in rechargeable aqueous batteries, ChemElectroChem, 5, (2018), 2409-2418
- 27. A. Xia et al., Graphene oxide spontaneous reducation and self-assembly on the zinc metal survace enabling a dendrite-free anode for long-life zinc rechagreable aqueous batteries, Applied Surface Science, 481 (2019) 852-859
- 28. A. Wang et al., Modifiying the Zn anode with carbon black coating and nanofibrillated cellulose binder: A strategy to realize dendrite-free Zn-MnO₂ batteries, 577 (2020) 256-264
- 29. X. Xu et al., Ultra-fast and scalable saline immersion strategy enabling uniform Zn nucelation and deposition for high-performance Zn-Ion batteries; Small, 12 (2021) 2101901
- 30. M. Tribbia et al., Dendrite-free zinc electrodeposition in mild aqueous zinc-ion batteries through indium-based substrates; Batteries & Supercaps, 5 (2022) e202100381
- 31. C. Li et al., Tuning the solvation structure in aqueous zinc batteries to maximize Zn-ion intercalation and optimize dendrite-free zinc plating, ACS Energy Lett., 7 (2022) 533-540
- 34. D. Chao et al., An electrolytic Zn-MnO₂ battery for high-voltage and scalable energy storage, Angew. Chemie. Int. Ed. 58 (2019) 7823-7828
- 35. Q. Zhang et al., Flexible and high-voltage coaxial-fiber aqueous rechargeable zinc-ion battery, Nano Lett., 19 (2019) 4035-4042
- 36. G. G. Yadav et al., breaking the 2V barrier in aqeuous zinc chemistry: creating 2.45 and 2.8 V MnO₂-Zn aqueous batteries, ACS Energy Lett. 4 (2019) 2144-2146
- G. G. Yadav et al., Accessing the second electron capacity of MnO₂ by exploring complexation and intercalation reactions in energy dense alkaline batteries, Int. J. Hyd. Energy. XXX (2018) 1-8
- J. Shi et al., A new flexible zinc-ion capacitor based on δ-MnO₂@carbon cloth battery-type cathode and MXene@cotton cloth capacitor-type anode, J. Power Sources, 446 (2020) 227345

6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Im Rahmen von Konferenzen und Ausstellungen wurde in Form von Postern, Präsentation und Exponaten bereits einige der ZIB-Ergebnisse publiziert.

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Konferenz/ Ausstellung	Jahr	Sonstiges
1	W. Peters, J. Antony JF. Drillet	Exponat: Prismatische Plexiglas-Zelle und prismatische PP-Zelle, vollständig aufgebaut	Achema 22 26.08.2022	2022	
2	W. Peters, R. Droessler- Lex, JF. Drillet	Vortrag: Influence of Indium and Bismuth on H ₂ evolution and dendrite formation on metallic zinc anodes in aqueous zinc-ion batteries	ISE 73 rd Meeting Online	2022	
3	W. Peters, J. Antony, JF. Drillet	Poster: Aqueous zinc- ion battery for stationary energy storage systems	Electrochemistry 2022, Berlin 27-30.09.2022	2022	

Die geplanten Publikationen in sind nachfolgend dargestellt:

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Seite	Jahr	Sonstiges
1	W. Peters, JF. Drillet	6V / 5Ah prismatic Zn/MnO ₂ battery for stationary storage applications	To be determined	2023	
2	J. Antony, W. Peters, JF. Drillet	6V / 5Ah prismatic Zn/MnO ₂ battery for stationary storage applications	To be determined	2023	
3	W. Peters, J. Antony, JF. Drillet	Bi & In as effective zinc metal and electrolyte additives for the aqueous zinc-ion battery	To be determined	2024	