

Kurzbericht

Zink-Ionen Batterien: Ökonomische und ökologische Alternative für Großspeicher

- ZIB -

Teilvorhaben: Pastenformulierung, Elektrodenherstellung und Zellbau - PEZ

1. Ursprüngliche Aufgabenstellung sowie wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Allgemeines Ziel des Zink-Ionen Batterie (ZIB)-Projektes war die Überführung der Zink-Ionen Technologie vom Labormaßstab in die industrielle Anwendung und die damit verbundene Evaluierung etwaiger Materialsysteme und Zelldesigns. Entsprechend sollte IFAM-seitig die technische Machbarkeit und Skalierbarkeit der entsprechenden Arbeiten überprüft werden, wobei diese neben Pastenformulierung und Elektrodenprozessierung auch die Entwicklung neuer Zelldesigns sowie Zelltests und final den Modul- und Demonstratorbau sowie -test inkludierten. Zusätzlich sollten die entwickelten Materialien und Prozesse hinsichtlich ihrer Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit geprüft werden, um ein optimales Demonstratorsetup entwickeln zu können. Als wesentliches Anwendungsgebiet der entwickelten Technologie wurde hierbei auf stationäre Energiespeicher abgezielt, da die erforschten Zink-Ionen Systeme einen ökonomischen Vorteil gegenüber marktdominierenden Lithium-Ionen Systemen aufzeigen sollten.

Basis der wissenschaftlichen und technischen Arbeiten waren hierbei erste Experimente des Projektpartners Uni Bremen. Diese konnten auf Basis einer Kupfer-Hexacyanoferrat (CuHCF)-Kathode sowie Zinkfolie als Anode in einem wässrigen Elektrolytssystem eine Lebensdauer von 1000 Zyklen erreichen, wobei ein Kapazitätsverlust von ausschließlich 22% vorgefunden wurde. Daraus ergab sich das wesentliche Ziel alle Komponenten des initialen Zink-Systems zu optimieren und in größerem Maßstab synthetisieren zu können, um ein industrienahes Format aufzubauen.

2. Ablauf des Vorhabens

Auf Basis der Arbeiten der Uni Bremen, wurde zunächst die Synthese des verwendeten CuHCF aufskaliert. Hierbei wurden verschiedene Syntheseparameter, wie z. B. Temperatur oder Zutropfgeschwindigkeit der Edukte auf ein optimales Produktergebnis angepasst, wobei die Qualität des CuHCF ausführlich morphologisch und strukturell untersucht wurde. Nach erfolgreicher Synthese wurden entsprechend Pasten für die jeweilige Elektrodenfabrikation hergestellt. Neben der Pastenentwicklung auf Basis des Kathodenmaterials wurden zudem auch anodenseitig Rezepturen für die verwendeten Zinkmaterialien realisiert und optimiert. Die anschließende Elektrodenfabrikation mittels konventionellem Rakelverfahrens wurde auf die jeweiligen Materialsysteme angepasst und ein entsprechender nachgezogener Trocknungsprozess etabliert. Die gerakelten Schichten wurden in Bezug auf Morphologie und auf ihre Haftungseigenschaften hin untersucht, wobei auch die homogene Verteilung aller Komponenten (Aktivmaterial, Leitadditiv, Binder) überprüft wurde. Anschließend erfolgte der Zellbau im Labormaßstab. Die Funktionalität der Elektroden wurde zunächst in Pouchzellen analysiert. Mittels galvanostatischem Zyklisierens wurden die Zellen auf ihre Kapazität, Lebensdauer, Ratenfähigkeit und coulomb'sche Effizienz hin untersucht, wobei

auch das Gasungsverhalten der Zellkomponenten eine wesentliche Rolle spielte. Nach ersten Tests wurden unterschiedliche industriefähige Zelldesigns entwickelt, um z. B. die unvermeidliche Gasbildung zu kompensieren und eine hohe Lebensdauer der ZIB zu gewährleisten.

Nach Optimierung aller Komponenten wurden ausgewählte Materialsysteme auf den im Projekt entwickelten ZIB-Demonstrator (aktive Fläche von 140 cm^2) übertragen und auf ihre elektrochemischen, strukturellen und morphologischen Eigenschaften analysiert. Hierbei wurden bei ausgewählten Demonstratorsetups auch post-mortem Untersuchungen durchgeführt, um etwaige Nebenreaktionen untersuchen zu können. Final wurde der für das ZIB-Projekt entwickelte „Digital Cell Designer“ auf das optimierte Materialsystem und die geometrischen Dimensionen des Demonstrators angewandt und dessen ökologischer Fußabdruck ermittelt.

3. Wesentliche Ergebnisse sowie ggf. Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Mit Hilfe eines für das Projekt angeschafften Reaktorsystems konnte die Ausbeute der CuHCF-Synthese um eine Größenordnung gesteigert werden, wobei pro Tag ungefähr 12 g phasenreines Material erzielt werden konnten. Hierbei wurden unterschiedliche Verbesserungsschleifen zur finalen Optimierung des Aktivmaterials durchlaufen, um die gleiche Qualität wie die des Pulvers aus Labormaßstabsversuchen zu erreichen. Nach erfolgreicher Entwicklung der entsprechenden Pastenrezepturen, sowohl für das verwendete Kathodenmaterial, als auch für die vom Projektpartner Grillo entwickelten Zinkpulver, wurden mittels konventionellem Rakelverfahren die jeweiligen Elektroden gerakelt. Hier konnten rissfreie, homogene Schichten erzielt werden, welche anschließend zu Vollzellen verbaut und im eigens konzipierten Demonstratorsetup (Abb. 1) elektrochemisch getestet wurden.

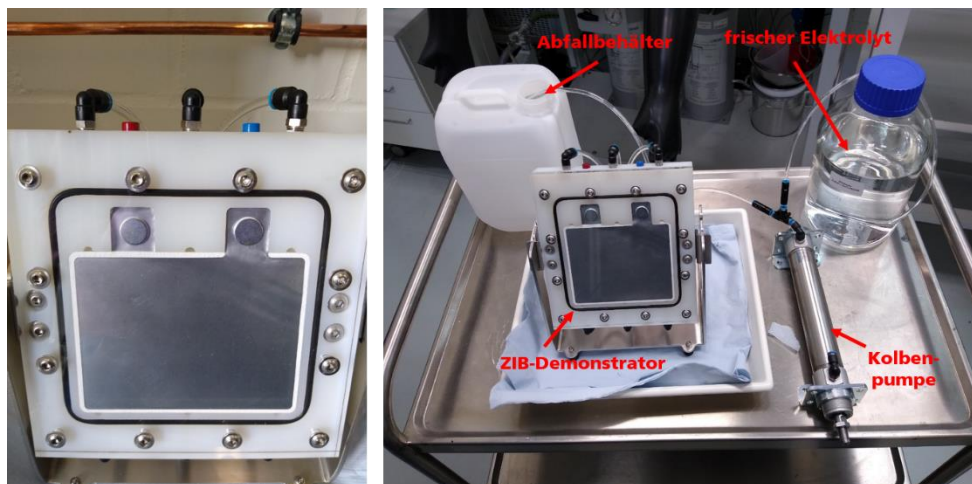


Abb. 1: ZIB-Demonstratoraufbau mit einer aktiven Fläche von 140 cm^2

Hierbei konnte in Abstimmung mit der Universität Bremen, final ein geeignetes Materialsystem gefunden werden, welches sich über mehr als 100 Zyklen zyklisieren ließ, wobei eine initiale Kapazität $75\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (theo. $86\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) erreicht wurde. Nichtsdestotrotz wurden anhand von post-mortem Untersuchungen Nebenreaktionen an der Kathode festgestellt, welche einen leichten Kapazitätsverlust über die Zyklenzahl bewirkte. Dieser Effekt konnte jedoch durch den regelmäßigen Austausch des Elektrolyten, welcher mittels des Demonstratoraufbaus möglich war, abgemildert werden, sodass die Zelle über einen längeren Zeitraum stabil lief.

Teil II - Eingehende Darstellung

1. Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten mit Vergleich zur ursprünglichen Vorhabenbeschreibung.

Auf Basis der von der Uni Bremen durchgeführten CuHCF Synthese im Labormaßstab wurde ein Setup (Abb. 1) für die großskalige Herstellung des Kathodenaktivmaterials erarbeitet.

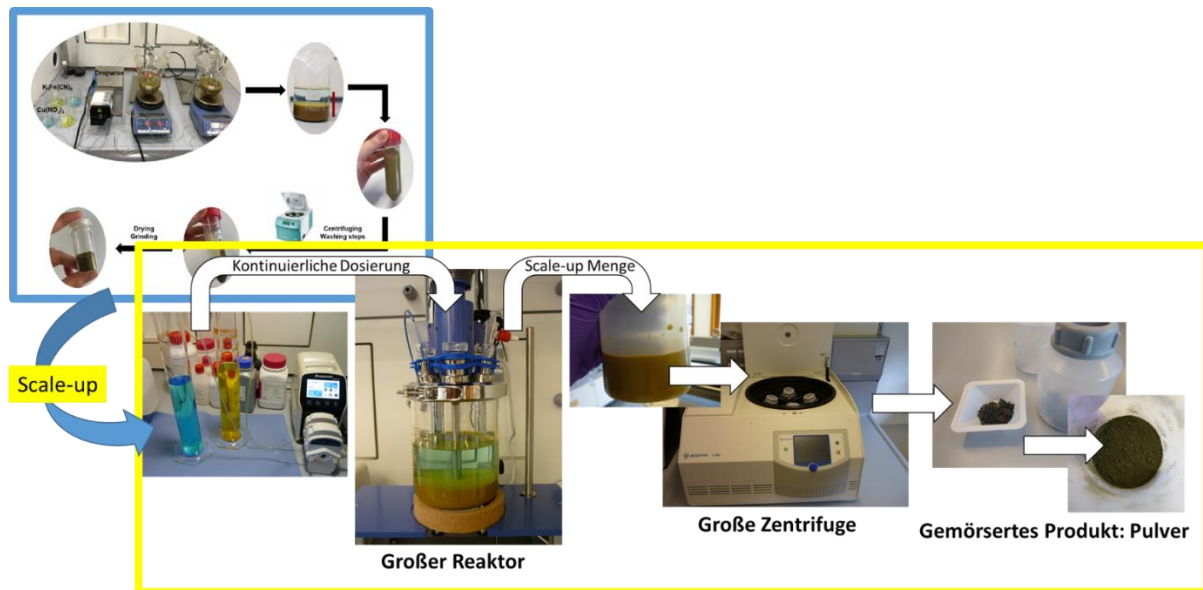


Abb. 1: Versuchsaufbau für die großskalige Herstellung von CuHCF

Hierbei wurden die Mengen für die beteiligten Reagenzien abgeändert und Reaktionszeiten entsprechend angepasst. Die jeweiligen Änderungen sind hierbei Tab. 1 zu entnehmen.

Tab. 1: Parameter zur Herstellung von CuCHF

Reagenzien und Parameter	Labormaßstab	Scale-Up
0,1M Kupfernitratlösung	120ml	1l
0,05M Kaliumhexacyanoferrat-Lösung	120ml	1l
DI Wasser	60ml	0,5l
Tropfzeit + Rührzeit	Tropfzeit + 30 min	1h/2h + 30 min
Ultraschallbad	30 min	-

Wie in Tab. 1 aufgeführt, wurden nicht nur die Mengen der Reaktanden geändert, sondern darüber hinaus im Vergleich zum Labormaßstab genaue Tropfzeiten (1h, 2h) festgelegt sowie die finale Ultraschallbehandlung entfernt. Zudem wurde die Synthese neben Raumtemperatur auch bei 40 °C, 60 °C und 80 °C durchgeführt, um den jeweiligen Einfluss der Temperatur auf das Reaktionsprodukt untersuchen zu können. Alle Reaktionen fanden dabei unter inerter Ar-Atmosphäre statt. Hierbei konnte, für ein Ausgangsvolumen von 2,5 l, eine durchschnittliche Ausbeute von 12 g CuHCF erreicht werden, was dem theoretischen Wert von 14 g sehr nahekommt. Alle Pulver wurden

abschließend gewaschen, getrocknet und mit Hilfe einer Kugelmühle gemahlen, um eine einheitliche Korngröße und damit Vergleichbarkeit erzielen zu können.

Um die Phasenreinheit und Morphologie der hergestellten Partikel zu überprüfen wurden diese mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Raman-Spektroskopie analysiert. Basierend auf den Ergebnissen der Raman-Spektroskopie konnte für alle Pulver eine gute Übereinstimmung mit theoretischen CuHCF-Spektren beobachtet werden. D. h. unabhängig von der Tropfzeit und Reaktionstemperatur konnte bei allen Synthesen die gewünschte CuHCF-Phase erlangt werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass für Pulver welche bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C hergestellt wurden, die höchsten Peak-Intensitäten erzielt wurden. Dies spricht für eine gesteigerte Kristallinität oder Phasenreinheit der Pulver bei erhöhter Temperatur. So ist in Abb. 2 zu sehen, dass unabhängig von der Tropfzeit, die Intensitäten mit steigender Temperatur zunehmen.

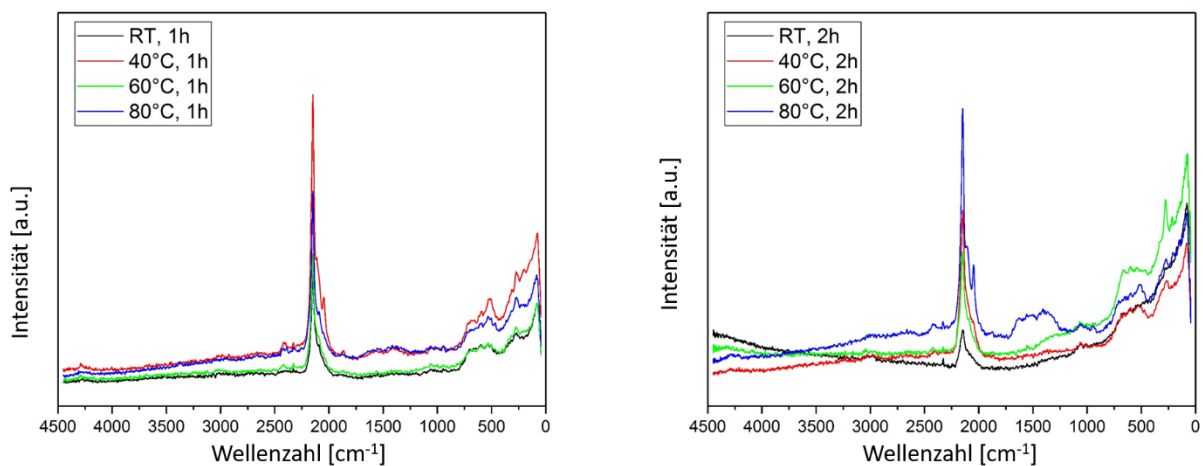


Abb. 2 Ramanspektren in Abhängigkeit der Temperatur für 1h Tropfzeit (links) und 2h Tropfzeit (rechts)

Exemplarisch ist die C≡N Streckschwingung bei 2183 cm⁻¹ zu betrachten. Hier nimmt die Intensität des Peaks beim Pulver, welches bei Reaktionstemperaturen von 80 °C synthetisiert wurde im Vergleich zu Raumtemperaturbedingungen um das Siebenfache zu.

Entsprechend dieser Ergebnisse wurden für alle weiteren Untersuchungen und Fabrikationsschritte ausschließlich Partikel, welche bei 80 °C hergestellt wurden verwendet.

Um die Partikelmorphologie und den jeweiligen Agglomerationsgrad bestimmen zu können wurden entsprechend REM-Aufnahmen angefertigt (s. Abb. 3). Diese zeigen für beide Tropfzeiten eine gute nanoskalige Partikelgrößenverteilung mit wenigen Agglomeraten im µm Bereich. Gerade im Vergleich zu Pulvern aus den ersten Laborversuchen, konnten durch den zusätzlichen Mahlschritt deutlich homogenere Partikelgrößenverteilungen erzielt werden, wobei die absolute Größe der einzelnen Kristallite zudem stark reduziert wurde. Hierbei zeigen sich leicht bessere Ergebnisse für Pulver mit zwei Stunden Tropfzeit, da zum einen die Anzahl der Agglomerate leicht reduziert scheint und zum anderen nur kleinere Agglomerate mit einer maximalen Größe von 20 µm visualisiert werden konnten.

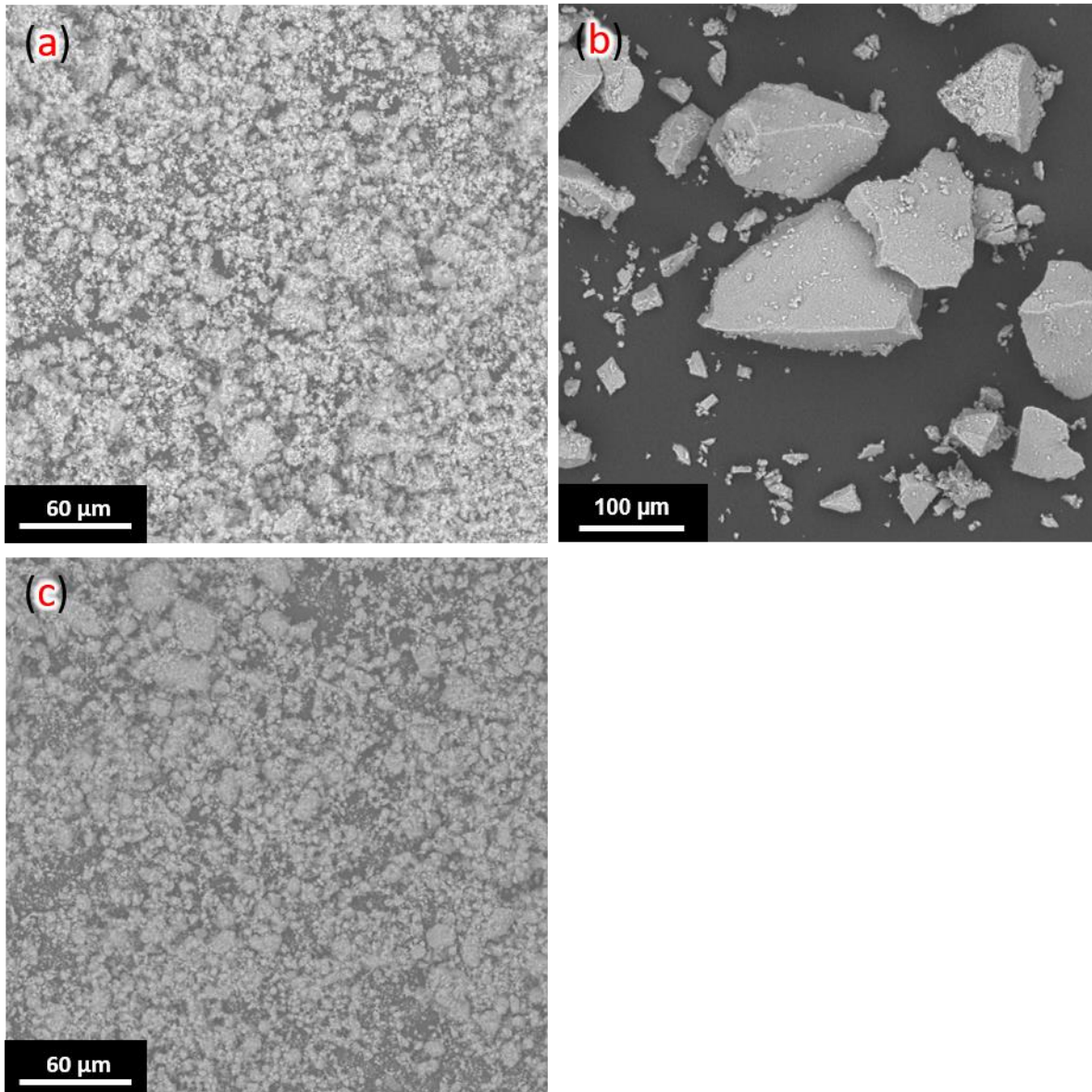
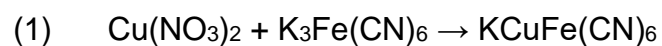


Abb. 3: REM-Aufnahmen von CuHCF-Pulvern, (a) Pulver aus Up-Scale versuchen bei 1h Tropfzeit und 80° C Reaktionstemperatur, (b) Pulver aus Laborversuchen, (c) Pulver aus Up-Scale versuchen bei 2h Tropfzeit und 80° C Reaktionstemperatur

Auf Basis dieser Resultate wurde eine Reaktionstemperatur von 80 °C und eine Tropfzeit von 2h als optimal angesehen, da hier nicht nur die größte Phasenreinheit/Kristallinität, sondern auch die beste Partikelmorphologie erreicht wurde.

Nach Findung dieser Parameter wurde versucht die Konzentration der Edukte in der Synthese zu verändern, um zusätzlich die Produktqualität zu verbessern. Hierbei wurden folgende Verhältnisse getestet, wobei folgende Ausbeuten erzielt wurden:



Tab. 2: Herstellung von CuCHF mit geänderten Konzentrationsverhältnissen

Konz. Cu(NO ₃) ₂ [mmol/l]	Konz. K ₃ Fe(CN) ₆ [mmol/l]	theoretische Ausbeute [g]	erreichte Ausbeute [g]
100	50	15,73	15,69
100	100	31,46	20,23
100	80	25,17	21,45

Um die Qualität der neu synthetisierten Pulver zu überprüfen wurden Pulverröntgendiffraktometrieuntersuchungen durchgeführt (Abb. 4). Hierbei war zu sehen, dass Pulver mit einem Eduktverhältnis von 100:50 deutlich breitere Reflexe aufwies. Dies spricht für sehr kleine Partikel mit relativ vielen Störstellen. Im Gegensatz dazu wiesen Pulver mit einem Eduktverhältnis von 100:100 oder 100:80 deutlich schärfere und gut definierte Reflexe auf. Hierbei ließ sich wiederum das Pulver mit einem Eduktverhältnis von 100:100 sehr schlecht zentrifugieren, was sich in der sehr geringen Ausbeute widerspiegelt. Entsprechend wurden für die Elektrodenfabrikation ausschließlich Pulver mit einem Eduktverhältnis von 100:80 verwendet, da die Pulver hier bei absoluter Phasenreinheit morphologisch ideale Eigenschaften aufwiesen

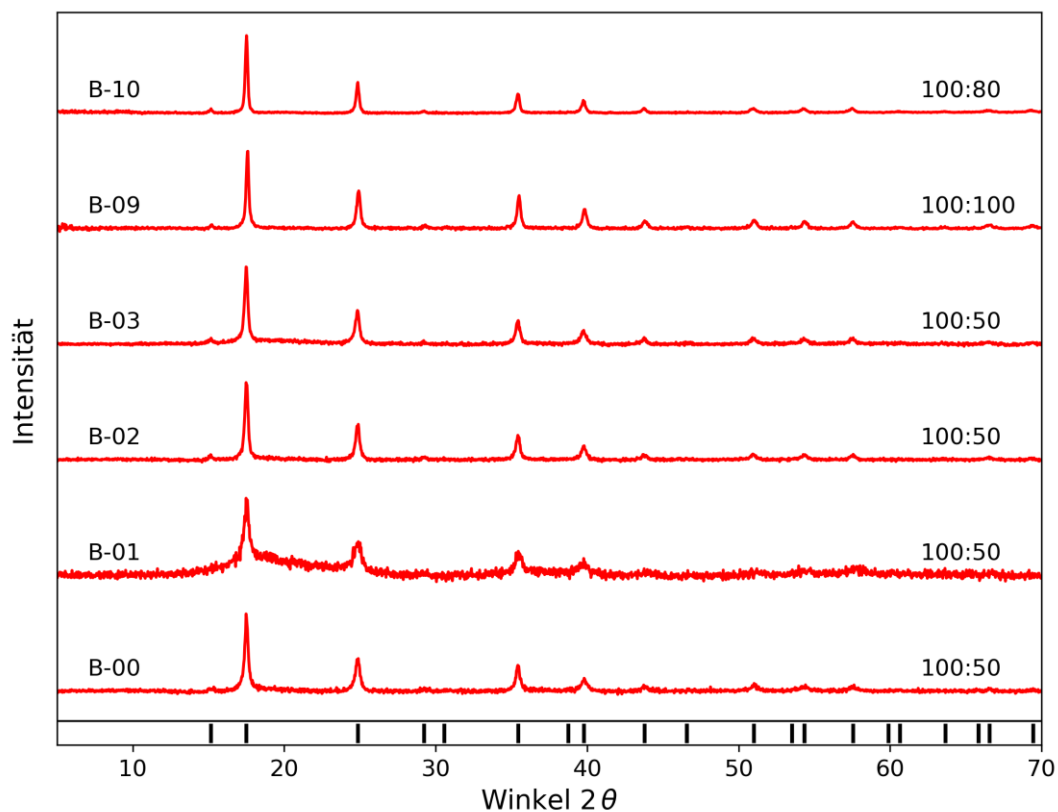


Abb. 4: Röntgendiffraktogramme von CuHCF-Pulver mit unterschiedlichen Eduktverhältnissen

Nach erfolgreicher Optimierung des Kathodenaktivmaterials wurde eine Kathodenslurry hergestellt, wobei Aktivmaterial, Binder Leitadditiv und Lösemittel in folgendem Verhältnis (Tab. 2) mit Hilfe eines Dispermaten gemischt wurden.

Tab. 2 Parameter zur Herstellung von CuCHF-Kathoden

	Typ	Menge
Aktivmaterial	CuHCF	86,0 wt%
Additiv	Leitruß	8,0 wt%
Binder	PVDF	6,0 wt%
Lösungsmittel	NMP	3,2 g/g Pulvermischung

Mittels konventionellem Rakeln wurden danach entsprechende Kathodenschichten auf einer 500 µm dicken Edelstahlfolie gefertigt, wobei ein Rakelspalt von 250 µm verwendet wurde. Danach erfolgte die Trocknung der Schichten zunächst bei 70 °C mit einem IR-Strahler und abschließend bei 120 °C im Vakuumofen über Nacht. Da die so getrockneten Schichten allerdings deutliche Risse aufzeigten, wurde der Trocknungsprozess in seiner Intensität reduziert, wobei die Elektroden zunächst bei Raumtemperatur für 2h getrocknet wurden und anschließend nochmals bei 60 °C im Vakuumofen über Nacht. Hierbei zeigte sich eine deutlich bessere Schichtqualität. Dennoch zeigte die aufgebrauchte Slurry schlechte Haftungseigenschaften, weswegen verschiedene Vorbehandlungen ausprobiert wurden, um die Adhäsionseigenschaften zu verbessern. Hierbei führten Vorbehandlungsschritte, wie das Anrauen, Entfetten oder chemische Anätzen der Stahlfolie zu keiner Verbesserung. Jedoch konnte durch die Aufbringung einer Kohlenstoff-basierten Haftvermittlerschicht (85% Leitruß, 15% CMC, 14,1 g/g H₂O) eine deutliche Verbesserung erzielt werden, wobei sich die beschichtete Stahlfolie ohne Ablösen der Kathodenschicht Biegen oder sogar Knicken ließ ohne die Haftung zu verlieren (Abb. 5). Um die Haftungseigenschaften zusätzlich zu verbessern wurden die Elektroden abschließend mit Hilfe eines Laborkalanders bei 80 N·cm⁻¹ zusätzlich verdichtet.

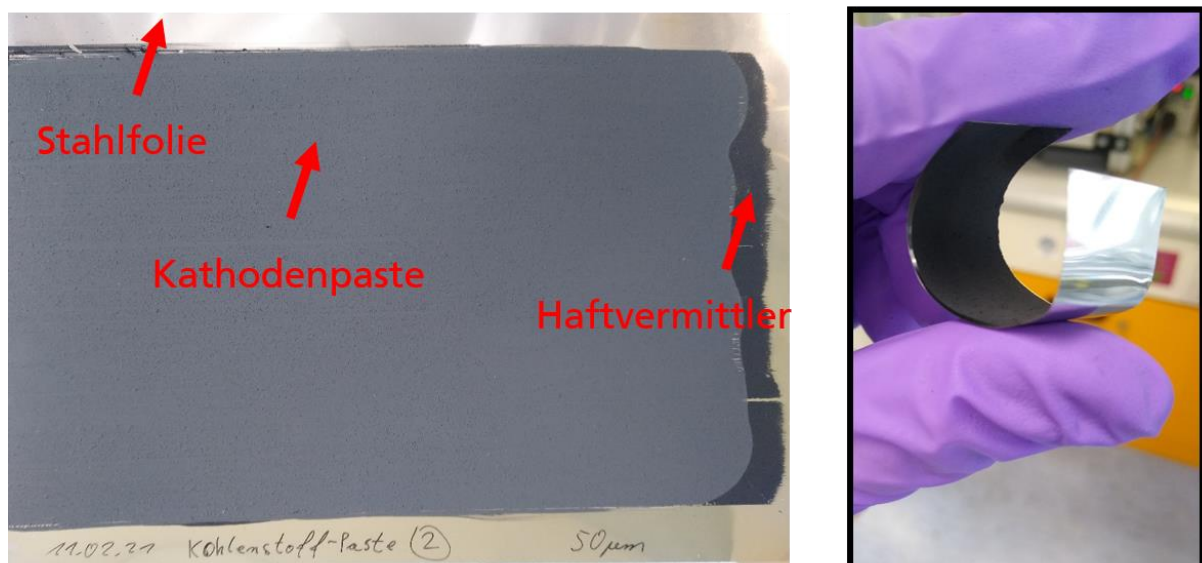


Abb. 5: Kathodensheet mit Haftvermittler und Biegetest

Zusammenfassend für die bisherigen Experimente, welche sich mit der Kathodenseite beschäftigen ist zu erwähnen, dass es geschafft wurde, die zuvor validierte CuHCF-Synthese im Labormaßstab erfolgreich aufzuskalieren, wobei eine deutliche Optimierung der Partikel stattfand. Hierbei konnte eine hohe Phasenreinheit sowie gute Morphologie der einzelnen Kathodenpartikel erzielt werden. Nach erfolgreicher Entwicklung einer geeigneten Slurry, konnten zudem rissfreie, homogene Elektroden auf einem kostengünstigen und anwendungsorientiertem Stahlsubstrat gerakelt werden, welche durch das zusätzliche Aufbringen einer Haftvermittlerschicht gute Adhäsionseigenschaften aufwiesen.

Anschließend wurden das Aktivmaterial in Laborvollzellen getestet. Da aus der Literatur bekannt ist, dass es bei der Zyklisierung dieses Materialsystems zu intensiver Gasbildung kommt, wurde zu diesem Zweck eine Pouchcell-Setup mit Gasreservoir entwickelt (Abb. 6), um während der Zyklisierung mögliche Druckschäden an der Zelle minimieren oder gegebenenfalls komplett vermeiden zu können.

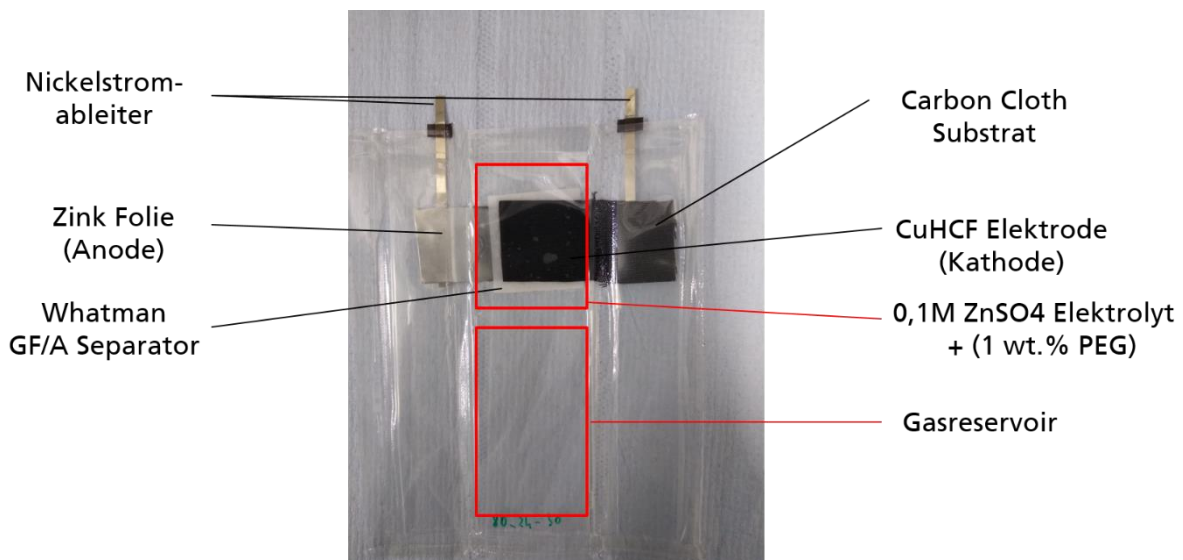


Abb. 6: Pouch-cell setup mit Gasreservoir

Um ein möglichst schnelles Screening der synthetisierten Kathodenaktivmaterialien durchführen zu können wurde die Slurry nicht wie oben beschrieben auf ein Edelstahlsubstrat aufgerakelt, sondern sehr simpel auf ein Carbon Cloth Substrat aufgepinselt. Die mit Kathodenmaterial beschichteten Carbon Cloth Substrate, welche gegen eine Zinkanodenfolie und mit 1,4 ml 0,1M wässriger ZnSO₄ Lösung sowie 1 vol% PEG Additiv zyklisiert wurden, erreichten hierbei stabile Kapazitätswerte. So konnte über 10 Zyklen im Spannungsfenster von 1,25-2,15 V und einer C-Rate von 0,12 eine durchschnittliche spezifische Kapazität von 61,77 mA_h·g_(Kathode)⁻¹ gemessen werden, wobei bei einer C-Rate von 1 sogar 63,55 mA_h·g_(Kathode)⁻¹ erzielt werden konnten. Wie in Abb. 7 zu sehen, wurden für die jeweiligen C-Raten stabile Zyklen bei geringen Verlusten und niedrigen Überspannungen erreicht. Bei einer theoretischen Kapazität von 86,38 mA_h·g_(Kathode)⁻¹ stellten die an dieser Stelle im Projekt ermittelten Werte eine gute Grundlage für weitere Experimente dar, wobei die guten Ergebnisse der

elektrochemischen Messungen die positiven Resultate der morphologischen und chemischen Untersuchungen verifizieren und stützen konnten.

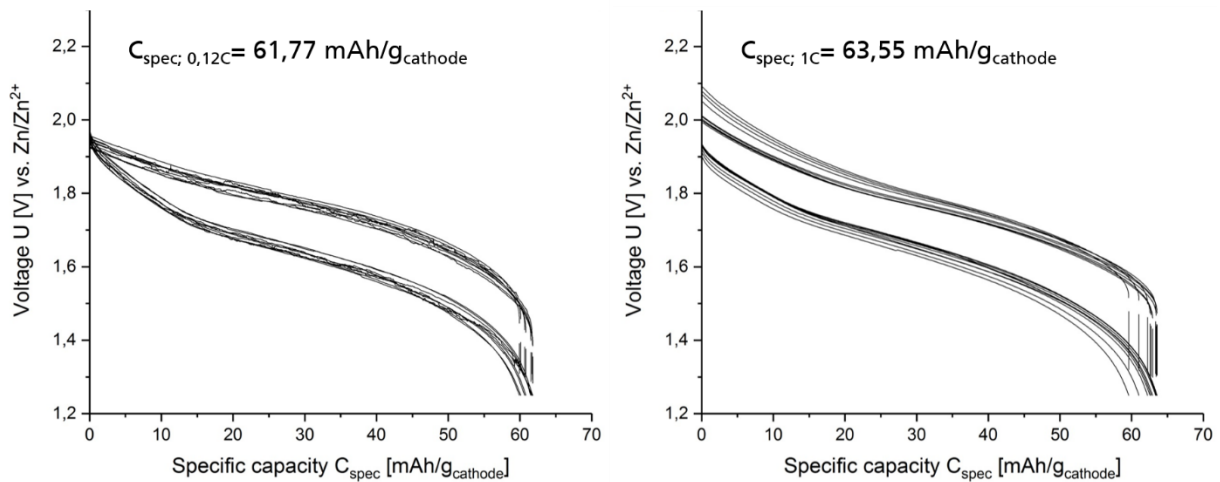


Abb. 7: Galvanostatische Zyklierung CuHCF-basierter Vollzellen bei unterschiedlichen C-Raten

Trotz dieser guten Ergebnisse konnte der geringe Kapazitätsverlust nur über wenige Zyklen aufrechterhalten werden, da die kontinuierliche Gasbildung final zur Delamination der Batteriekomponenten führte und entsprechend die Zellkapazität einbrach. Dies konnte zudem makroskopisch gut beobachtet werden, da sich die Zelle ab dem 20. Zyklus trotz des eingebauten Gasreservoirs stark aufblähte.

Im Zuge dessen und dem Arbeitsplan folgend wurde ein neues großflächiges Zellformat entwickelt.

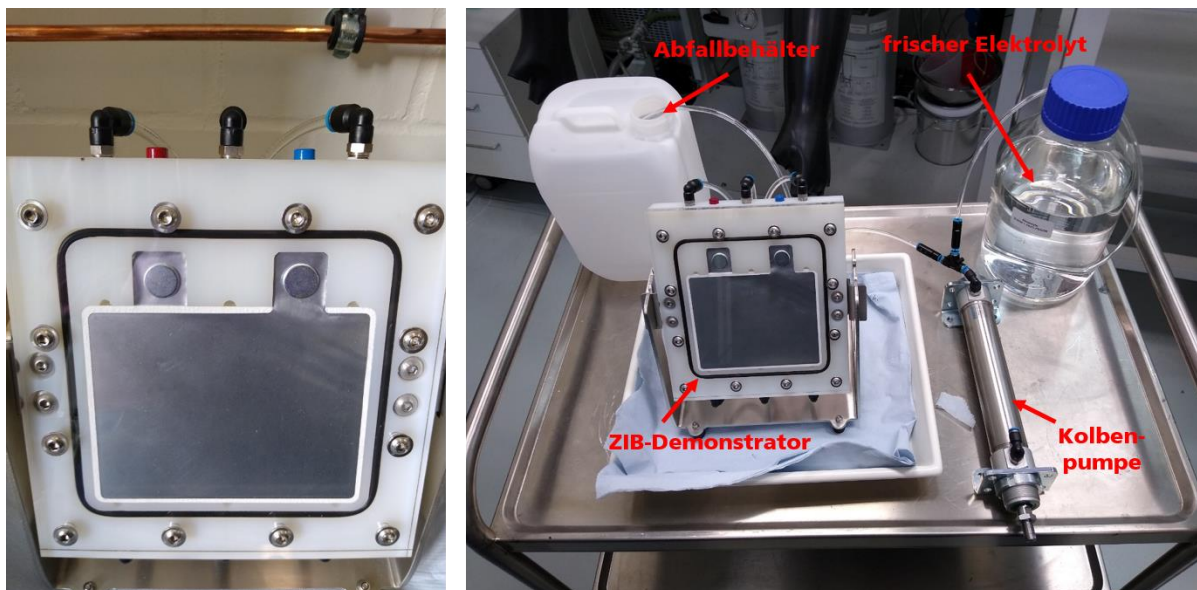


Abb. 8: ZIB-Demonstratoraufbau

Da das Ziel der Arbeiten des IFAM nicht nur das Upscaling der Materialsynthese umfasst, sondern darüber hinaus den Bau eines großskaligen Vollzellendemonstrators (ZIB-Demonstrator), wurden die Baupläne für diesen umgesetzt, sodass die entsprechenden Materialsysteme in hoch skaliert Form evaluiert werden konnten. Um eventuellen Elektrolytverlust ausgleichen zu können wurde die Konstruktion insoweit verändert, dass frischer Elektrolyt über eine Kolbenpumpe hinzugefügt, aber auch verunreinigter bzw. überschüssiger Elektrolyt oder Gasüberdruck in einen Abfallbehälter abgeführt werden können (Abb. 8). Die aktive Fläche des Demonstrators beträgt 140 cm², wobei aufgrund der großen Fläche drei vollständige Pumpvorgänge nötig sind, um den Demonstrator vollständig mit Elektrolyt zu befüllen, jegliches Gasvolumen austreiben zu können und eine vollständige Benetzung des Separators zu gewährleisten.

Neben den Arbeiten die Kathodenseite betreffend wurde des Weiteren die Anodenseite untersucht. Hier wurden im Zuge einer guten Benetzung und einer homogenen Zinkabscheidung Pastenrezepte für Zink-Cellulose Anoden entwickelt und mit der elektrochemischen Performance der standardisiert verwendeten Zinkfolie verglichen, wobei zusätzlich der Einsatz von unterschiedlichen Konzentrationen PEG-Additiv überprüft wurde.

Zur Herstellung einer Zink-Cellulose-Elektrode wurde eine vorab angerührte Paste mit spezifizierten Komponenten und Rezeptur auf das Edelstahlsubstrat aufgetragen. Die Zusammensetzung der Paste ist hierbei Tabelle 3 zu entnehmen

Tab. 3 Parameter zur Herstellung einer Zink-Cellulose Anode

Komponente	Bezeichnung	Masseanteil [wt%]
Aktivmaterial	Zink-PulverGrillo GC 3-0/200Bi/200In	84
Binder	Leitruß	5
Leitadditiv	PVDF	6
Cellulosefasern	Cellulosefasern	5
Lösemittel	NMP (99,5 %, Sigma-Aldrich)	1,12 g/g Pulver

Wie im Fall der Kathode wurde die Slurry nach intensivem Rühren mittels Rakelverfahrens zu Elektrodenschichten weiterverarbeitet. Hierbei wurde eine Spaltbreite von 150 µm eingestellt und die noch feuchte Elektrode zunächst bei 75 °C mit Hilfe eines IR-Strahlers getrocknet, wobei final bei 120 °C im Vakuumofen über Nacht die letzte Restfeuchte aus den Anoden entfernt wurde. Abschließend wurden die Elektroden mit Hilfe eines Laborkalanders verdichtet, wobei gezielt über die Kraft zwei unterschiedliche Porositäten erzielt wurden (40% und 60%).

Um die Funktionalität des Demonstrators zu testen, wurden mit den zur Verfügung stehenden Anodensystemen (Zink-Cellulose (60% Porosität) und Zinkfolie (Grillo)) zunächst Plating/Stripping Experimente (Abb. 9) durchgeführt. Basierend auf den Zyklisierungsexperimenten der Kathodenaktivmaterialien wurde dem Elektrolyten (0,1M ZnSO₄) für beide Anodensysteme 1vol% PEG beigefügt. Entsprechend zeigte sich, dass das Zink-Cellulose-System leicht besseres Zyklisierungsverhalten aufweist.

Zwar schaffen beide Materialsysteme bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einem Kapazitätslimit von $0,05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ 100 Zyklen, dennoch wurde beim Zink-Cellulose-System ein deutlich niedrigeres und darüber hinaus konstantes Überpotential gemessen, was auf einen geringeren Zellwiderstand hindeutet.

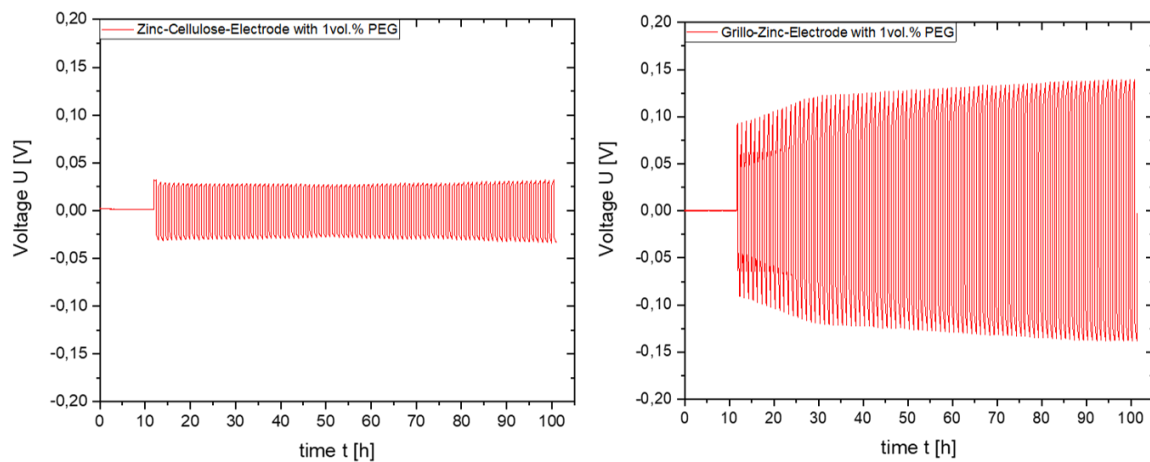


Abb. 9: 100 Zyklen Plating/Stripping mit Zink-Cellulose (links) und Zinkfolie (rechts), Stromdichte $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und Kapazitätslimit $0,05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$

Um diese Ergebnisse zu verifizieren und das Anodensystem weiter zu optimieren, wurden entsprechend intensivere Untersuchungen durchgeführt. wurden vier unterschiedliche Additivkonzentrationen (0, 1, 2 und 4 vol.% PEG) bei je zwei unterschiedlichen Anodenporositäten (40%, 60%) getestet. Um die Porosität der Anodenschichten zu variieren, wurde die Beladung der Zinkelektrode konstant gehalten und entsprechend die Schichtdicke verändert. Hierbei ergab sich folgende Probenmatrix:

Tabelle 1: Auflistung der gemessenen Variationen von Elektrodenporosität mit konstanter Beladung ($20,79 \text{ mg}_{\text{CuHCF}} \pm 1,12 \text{ mg}_{\text{CuHCF}}$) und variierender Schichtdicke und PEG-Konzentration

Elektrodenporosität	40%	60%
Schichtdicke	$14 \mu\text{m} \pm 0,57 \mu\text{m}$	$20 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$
PEG-Konzentration	0%	0%
	1%	1%
	2%	2%
	4%	4%

Anschließend wurden die unterschiedlichen Konfigurationen für 100 Zyklen bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und einem Kapazitätslimit von $0,05 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ galvanostatisch zyklisiert (Plating/Stripping). In Kombination mit Impedanzmessungen und unter Betrachtung der morphologischen Veränderungen der Oberfläche beim Zyklisieren konnten so Rückschlüsse auf Abscheide- und Wiederauflösungsverhalten der Zink-Ionen geschlossen werden.

Ausschlaggebend für das bessere Abschneiden der Zink-Cellulose-Systeme im Vergleich zu Zinkfolien-Elektroden ist hierbei die Oberflächenstruktur. Wie in Abb. 10a zu sehen, zeigt die Zinkfolie eine glatte Oberfläche, wobei selbst bei höheren Vergrößerungen keine sichtbaren Strukturen oder gar Hohlräume zu erkennen sind.

Entsprechend kann man im Fall der Zinkfolie von 0% Porosität ausgehen. Im Gegensatz dazu, sind bei der Zink-Cellulose-Elektrode deutliche Strukturen durch die jeweiligen Pastenbestandteile zu sehen. So sind zum einen Zinkpartikel (siehe rote Pfeile) und zum anderen mit Leitruß bedeckte Cellulosefaser (siehe grüne Umrandung) zu erkennen. Diese in Abb. 10b gezeigte Elektrodenbeschaffenheit bietet den wachsenden Dendriten die Möglichkeit in die Elektrodenstruktur hineinzuwachsen, um final ein Durchstechen des Separators zu verhindern. Außerdem kann durch die erhöhte Flexibilität und Porosität, welche durch die Cellulosefasern gegeben ist, bei gleichbleibend hoher mechanischer Stabilität, eine bessere Benetzung und somit auch Erreichbarkeit mit Elektrolyt gewährleistet werden, was sich wiederum in dem bereits gezeigten niedrigerem Überpotenzial widerspiegelt.

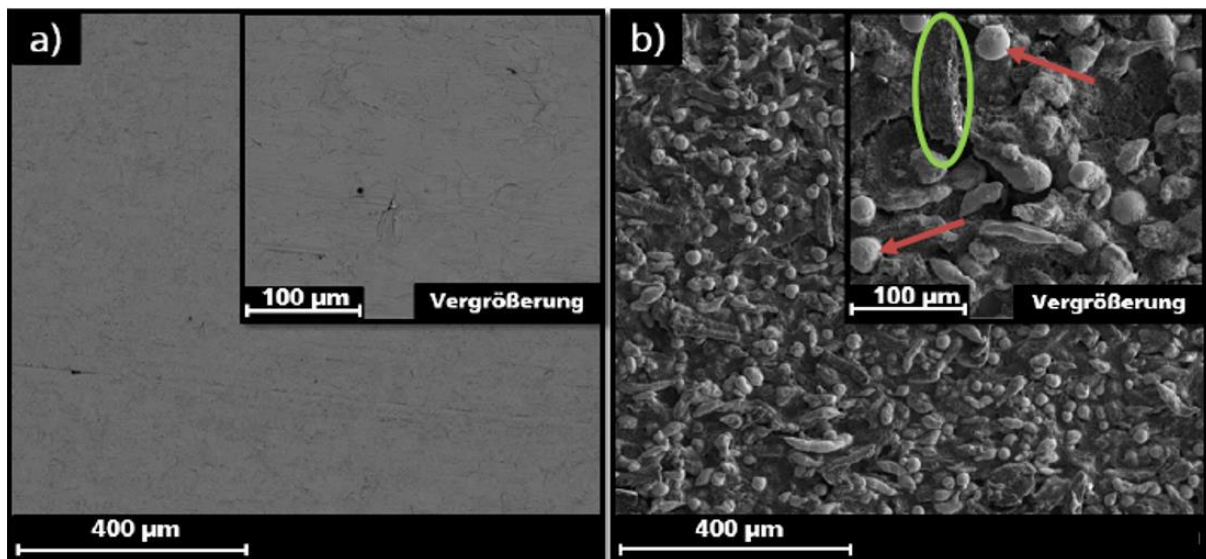


Abb. 10: Oberflächenvergleich der zwei verwendeten Anoden, wobei a) die Zink-Folien-Elektrode mit Inset einer Vergrößerung und b) die Zink-Cellulose-Elektrode mit Inset einer Vergrößerung darstellt. Der grün markierte Bereich zeigt mit Kohlenstoff bedeckte Cellulosefasern und die roten Pfeile zeigen Zinkpartikel.

Um den Einfluss der PEG-Konzentration und der Porosität auf das Abscheide- und Wiederauflösungsverhalten der Zinkelektrode zu analysieren, wurden mittels der hergestellten Zink-Cellulose-Elektroden elektrochemische Tests durchgeführt. Dabei wurden symmetrische Pouch-Bag-Zellen mit wässrigem 0,1M Zinksulfat Elektrolyt hergestellt. Hierbei wurden wie erwähnt, unterschiedliche Porositäten und PEG200-Konzentrationen verwendet. Zur Analyse wurden die Entlade- und Ladeverläufe des Plating-Stripping-Experimentes in Abb. 11 dargestellt. Wobei die rote Linie Zellen mit einer Porosität von 60 % und die blaue Linie Zellen mit einer Porosität von 40 % entspricht.

Generell geltend für Plating-Stripping Experimente ist zu sagen, dass Zellen mit einem konstant, gleichmäßig niedrigen Spannungsverlauf das beste Abscheide- und Wiederauflösungsverhalten bezüglich Zink-Ionen aufweisen. Aus den Zyklisierungsergebnissen allgemein ist zunächst positiv zu entnehmen, dass unabhängig von der Konfiguration der Zellkomposition alle Zellen 100 Zyklen ohne Schaden überstehen konnten. Hierbei zeigt sich der generelle Trend, dass beginnend

mit einem jeweiligen Überpotenzial dieses über die Zyklenzahl leicht zunimmt. Dabei scheint die Porosität der Zink-Cellulose Schicht keinen Einfluss auf Zyklierungsverhalten zu haben, da ohne Additiv, sowohl die Proben mit einer Porosität von 40%, als auch die Proben mit einer Porosität von 60% einen nahezu identischen Spannungsverlauf zeigen. Bezüglich der Proben mit PEG-Additiv ist klar zu sehen, dass mit steigendem Anteil an PEG das entsprechende Überpotenzial der Zelle zunimmt. Dies ist der durch PEG-Zugabe steigenden Viskosität des Elektrolyten geschuldet. Mit steigender Viskosität nimmt hierbei die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten ab, was zu einem leicht erhöhten Zellwiderstand führt und sich folglich in einem höheren Überpotenzial widerspiegelt. Der jeweilig zu sehende Anstieg der Spannung beim 20. Zyklus entspricht dabei einem Messartefakt und hat keine physikalisch, elektrochemische Grundlage.

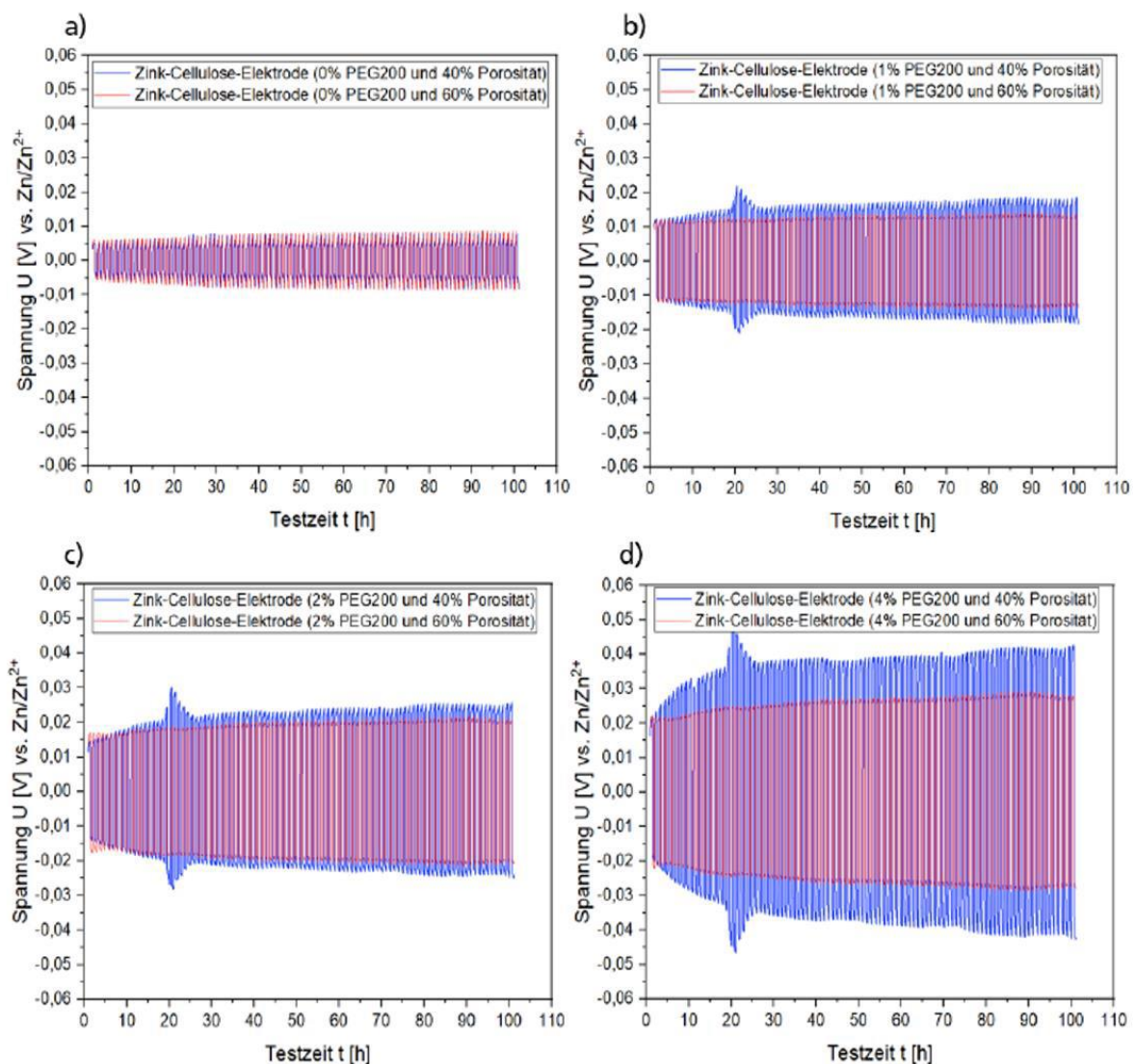


Abb. 11: Plating-Stripping-Vergleiche, wobei a) den Vergleich von 0 % PEG200 zu (40 und 60) % Porosität, b) den Vergleich von 1 % PEG200 zu (40 und 60) % Porosität, c) den Vergleich von 2 % PEG200 zu (40 und 60) % Porosität und d) den Vergleich von 4 % PEG200 zu (40 und 60) % Porosität aufzeigt. (Genauigkeit von $\pm 1 \mu\text{Ah}/\text{g}_{\text{CuHCF}}$) Test Parameter: Stromdichte: $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; Kapazitätslimit: $0,05 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$; 100 Zyklen.

In Bezug auf Porosität und PEG-Konzentration ist wiederum klar erkennbar, dass Proben mit erhöhter Porosität einen gleichmäßigeren Spannungsverlauf und entsprechend niedrigeres Überpotenzial als Proben mit nur 40% Porosität zeigen. Dies liegt in der lokal niedrigeren PEG-Konzentration bei Proben mit einer Porosität von 60% begründet. Hier kann sich aufgrund der größeren spezifischen Oberfläche das PEG-Additiv besser verteilen und entsprechend Abscheide- und Wiederauflösungsverhalten zusätzlich begünstigen. Zusammenfassend ist festzustellen, dass beim Einsatz von PEG, welches nötig ist um das Abscheide- und Wiederauflösungsverhalten langfristig zu stabilisieren, poröse Schichten von Vorteil sind. Nur hier kann sich PEG gleichmäßig auf der Oberfläche verteilen ohne lokale Agglomerate auszubilden, welche sich nachteilig auf das Dendritenwachstum auswirken würden. Nichtsdestotrotz hat der PEG-Anteil auch negative Auswirkungen auf die Ionentransfereffizienz, weswegen ausschließlich eine moderate PEG-Konzentration von 1-2 vol.% sinnvoll sind.

Um die mittels Halbzellenexperimenten ermittelten Ergebnisse in Bezug auf die zu verwendende Anode (Zink-Cellulose mit 60% Porosität oder Zinkfolie) zu überprüfen wurden Vollzellentests (Abb. 12) mit Hilfe des ZIB-Demonstrators durchgeführt.

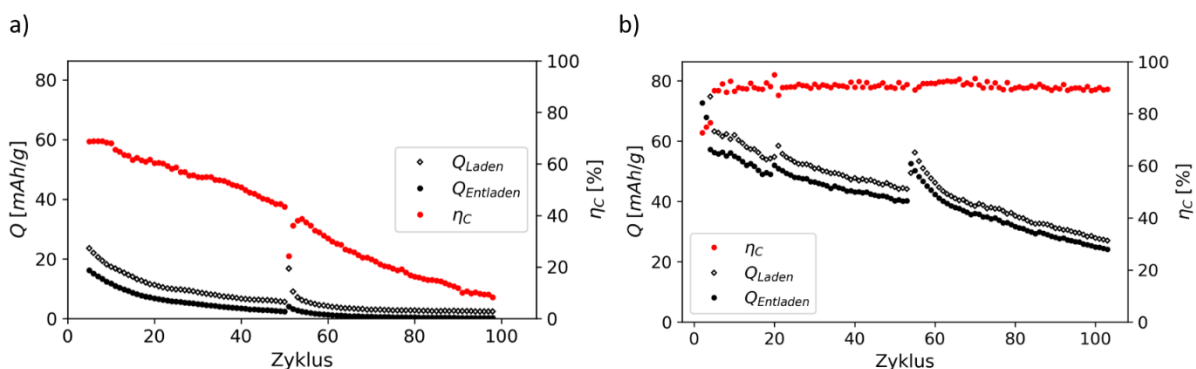


Abb. 12: Vollzellentests im ZIB-Demonstratorformat CuHCF-Kathode gegen a) Zink-Cellulose Anode (60% Porosität) und b) Zinkfolie in 0,1M wässrigem ZnSO₄ Elektrolyt mit 1 vol% PEG Additiv

Wie in Abbildung 12 zu sehen wurden beide Systeme über 100 Zyklen lang in einem Spannungsfenster von 1,25 - 2,15 V zyklisiert, wobei für die ersten drei Zyklen eine C-Rate von 0,1C und für alle weiteren Zyklen eine C-Rate von 0,2C eingestellt wurde. Dabei wird deutlich, dass das Zink-Cellulose System, trotz der exzellenten Vorergebnisse, bezüglich der erreichten Kapazität deutlich schlechter abschneidet als die Vollzelle mit Zinkfolie. So konnten mit der Zinkfolie eine respektable Kapazität von 73 mAh·g⁻¹ erreicht werden, was der theoretischen Kapazität des Systems recht nah kommt. Im Gegensatz dazu konnte im Zink-Cellulose System ausschließlich eine Kapazität von 18 mAh·g⁻¹ für den ersten Zyklus erzielt werden. Des Weiteren ist zu sehen, dass in beiden Fällen die Kapazität über die Zyklenzahl rasch abnimmt, wobei im Fall der Zink-Cellulose Zelle nach dem 60. Zyklus praktisch keine Kapazität mehr vorhanden ist und mit Zinkfolie noch 22 mAh·g⁻¹ erreicht werden können. Auffällig ist auch, dass nach 50 Zyklen die Demonstratorzellen jeweils mit frischem Elektrolyt

befüllt wurden, was kurzzeitig in einen erneuten Anstieg der Kapazität führte. Unabhängig vom Materialsetup konnte dieser Effekt bei allen im Demonstratorformat zyklisierten Zellen beobachtet werden.

Um diese Beobachtung zu erklären wurden ausgewählte Zellen post-mortem Untersuchungen unterzogen.

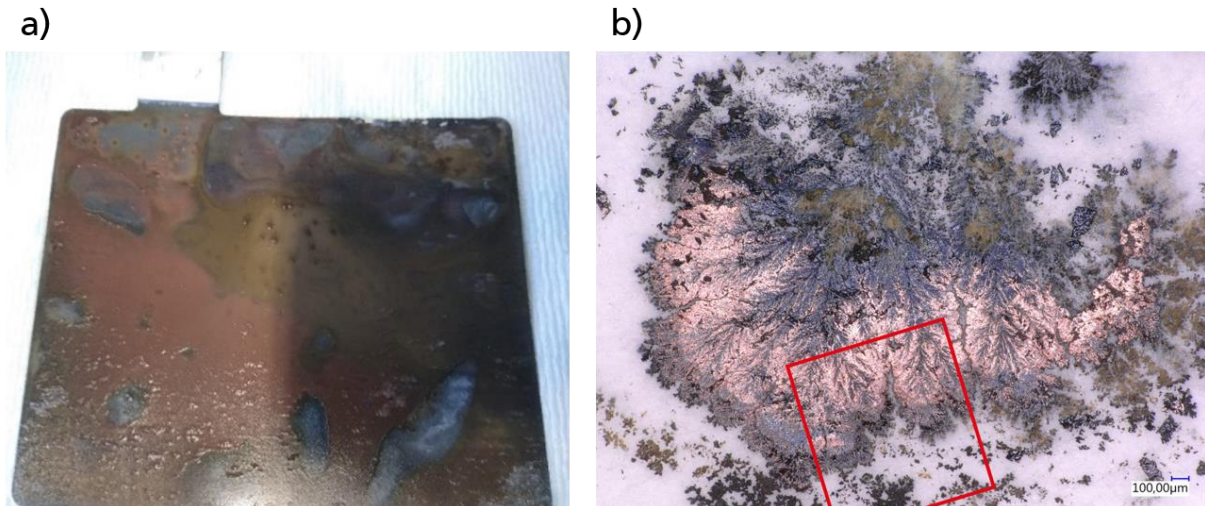


Abb. 13: post-mortem Untersuchungen einer zyklisierten Vollzelle a) Photographie einer zyklisierten Zink-Cellulose Anode b) Laserscanningmikroskopieaufnahme des verwendeten Separators

Nach der Zyklisierung wurden die einzelnen Zellbestandteile voneinander getrennt und getrocknet. Wie in Abb. 13 dargestellt, zeigt die Zink-Cellulose Kathode nach 100 Zyklen eine starke orangene Verfärbung, welche auf eine Ablagerung von Kupfer hindeutet, wobei auch auf dem verwendeten Separator Cu-Dendriten gefunden werden konnten. Um dieses Phänomen zu verifizieren, wurden neben elektronenmikroskopischen Aufnahmen vor und nach der Zyklisierung der Zink-Cellulose-Elektrode auch energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Untersuchungen in Form von EDX-mappings durchgeführt. Entsprechend ist in Abb. 14 ein Ausschnitt einer exemplarischen, frisch präparierten Zink-Cellulose-Elektrode dargestellt. Entsprechend sind alle Anodenbestandteile, wie Zinkpartikel und Cellulosefasern klar zu erkennen. Untermuert wird dies durch die jeweiligen Elementmappings und das aufgenommene EDX-Spektrum. Hieraus geht eine homogene Verteilung der einzelnen Zinkpartikel hervor, welche durch den Fluor- und Kohlenstoffhaltigen Binder sowie die kohlenstoffbasierte Cellulosematrix miteinander vernetzt werden. Das geringe Eisensignal wird hierbei durch das darunterliegende Stahl Substrat hervorgerufen.

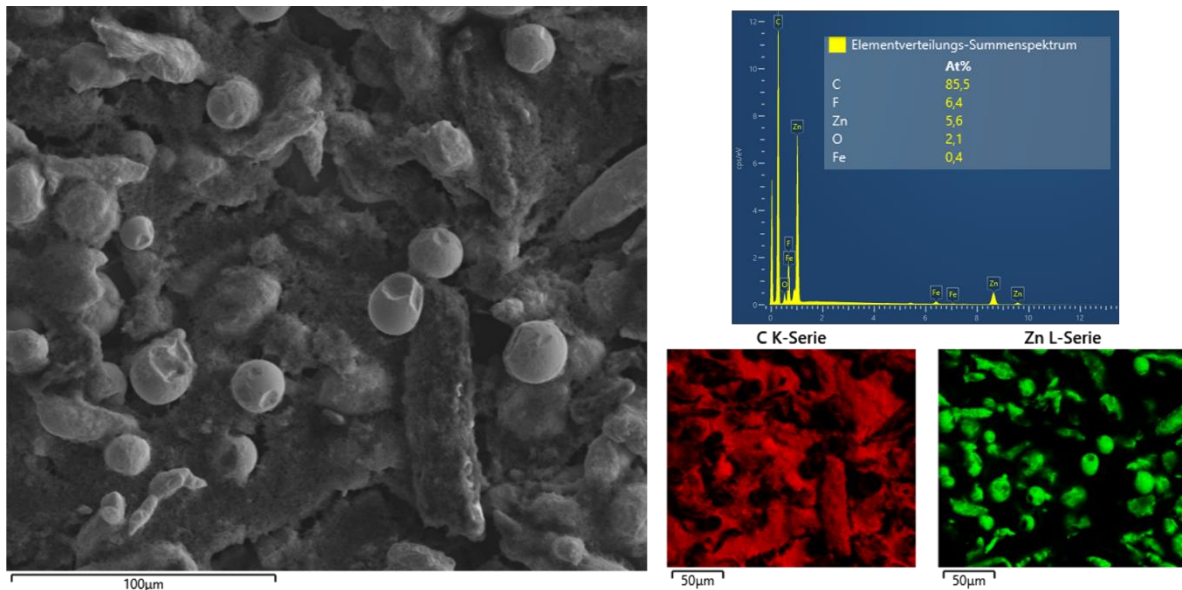


Abb. 14: REM-Aufnahme einer exemplarischen, as-prepared Zink-Cellulose Elektrode sowie ein dazugehöriges EDX-Spektrum und entsprechende EDX-Elementmappings

Im Gegensatz dazu ergibt sich für die gleiche Elektrode nach durchlaufenen von 100 Zyklen ein anderes Bild (Abb.15). Hier ist zu sehen, dass die vorher stark vereinzelt Zinkpartikel, durch den stetigen Auflösungs- und Abscheideprozess homogen in kleineren Ansammlungen auf der Oberfläche deponiert wurden. Hinzu kommt ein zusätzliches Schwefelsignal, was dafür spricht, dass auch Teile des wässrigen ZnSO_4 Elektrolyten beim Trocknen auf der Anode abgelagert wurden. Schwerwiegender als die Ablagerung von ZnSO_4 ist jedoch die deutlich erkennbare Deponierung von elementarem Kupfer. Dieses scheidet sich in kleinen, rosenförmigen Partikeln auf der Oberfläche ab, wobei die Menge an Kupfer mit einem Anteil von 6,6 at% signifikant ist. Dabei kommt es nicht nur zu einer einzigen lokalen Ansammlung, sondern Kupferagglomerate sind homogen über die komplette Elektrodenoberfläche verteilt (s. Cu-mapping).

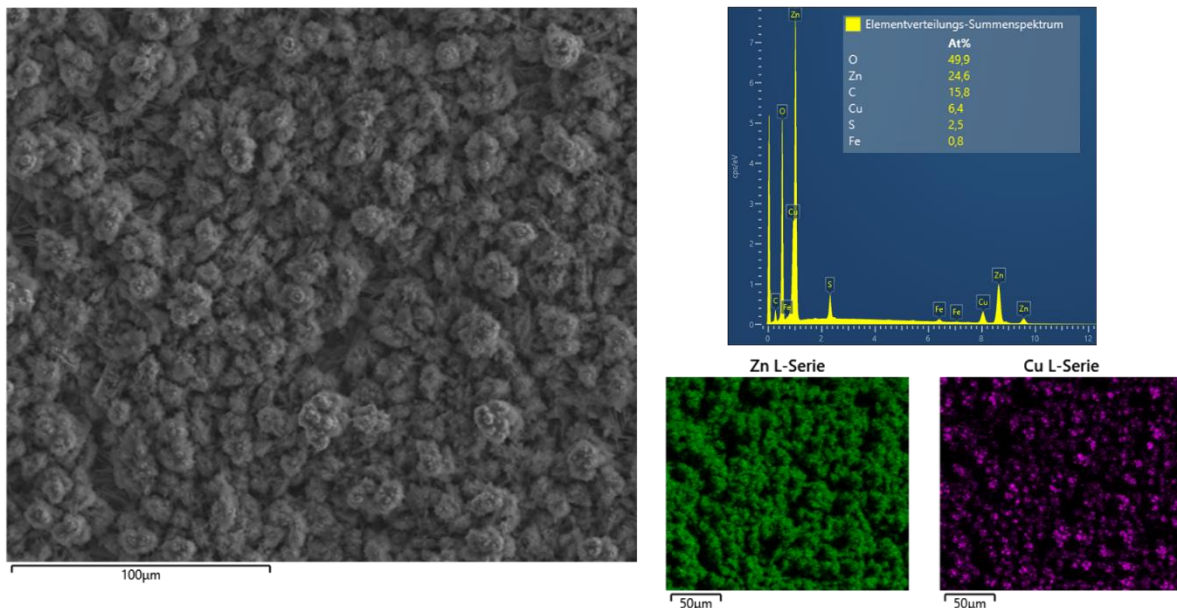


Abb. 15: post-mortem REM-Aufnahme einer zyklisierten Zink-Cellulose Elektrode sowie ein dazugehöriges EDX-Spektrum und entsprechende EDX-Elementmappings

Da die im Demonstrator verbaute CuHCF-Kathode die einzige Kupferquelle in der Zelle ist, ist anzunehmen, dass Cu sich während des Zyklisierens aus der CuHCF-Struktur herauslöst und sich sukzessive auf der Anodenseite und dem Separator abscheidet. Dies hat zur Folge, dass die Kapazität der Demonstratorzelle aufgrund des Auflöserns der Kathodenstruktur stetig abnimmt, wie im Zyklisierungsprofil zu sehen. Des Weiteren führt das Abscheiden von elementarem Kupfer zu beschleunigter Wasserstoffentwicklung, da Cu katalytisch zur Bildung von Wasserstoff beiträgt. Dies erklärt die schlechte elektrochemische Performance der Demonstratorzellen, wobei das Problem auf der Kathodenseite zu finden ist. Entsprechend lässt sich auch das Verhalten der Zellen bei Austausch des Elektrolyten erklären, da hierbei der stark Cu-haltige Elektrolyt ausgetauscht wird und für kurze Zeit die Deposition von Kupfer auf der Anode unterbunden werden kann. Nichtsdestotrotz setzt sich Cu-Leaching zügig fort, was einen weiteren Kapazitätsverlust bedeutet. So müssen zukünftig effiziente Strategien zur Vermeidung dieser Problematik gefunden und evaluiert werden. So wäre es möglich das Kathodenmaterial zu wechseln und Kupfer kathodenseitig zu exkludieren (z. B. MnHCF). Das Arbeiten mit anodenseitigen Schutzschichten wäre eine weitere Möglichkeit, die Kupferdeponierung zu vermeiden oder final könnten gelartige, neue Elektrolyte genutzt werden, um die Kupfermigration zu verlangsamen oder eventuell unterbinden zu können.

Neben den experimentellen Arbeiten wurde im Zuge des ZIB-Projektes auch der „Digital Cell Designer“ entwickelt. Dieser ermöglicht die Zink-Ionen Technologie mit anderen Batterietechnologien in puncto Ökologie sowie Leistung zu vergleichen. Hierbei können die ökologischen „Fußabdrücke“ von Batteriesystemen ermittelt und miteinander verglichen werden. Hierfür wurde ein Python-basiertes Programm entwickelt, welches anhand von Datenbankeinträgen die für die Produktion einer Batteriezelle notwendigen Materialien in kg CO₂-Äquivalente umrechnet und unter Berücksichtigung bekannter Energie- und Strombedarfe des state-of-the-art Produktionsprozesses für Li Ionen Zellen Vergleiche zulässt. Da es sich bei der Zink-Ionen Technologie um eine sog. drop-in Technologie handelt, kann damit bei vorhandener Datenlage, ein akkurater und schneller Vergleich unterschiedlicher Batterietechnologien unabhängig vom technologischen Reifegrad in Bezug auf deren ökologische Relevanz oder Last erfolgen (Abb. 16).

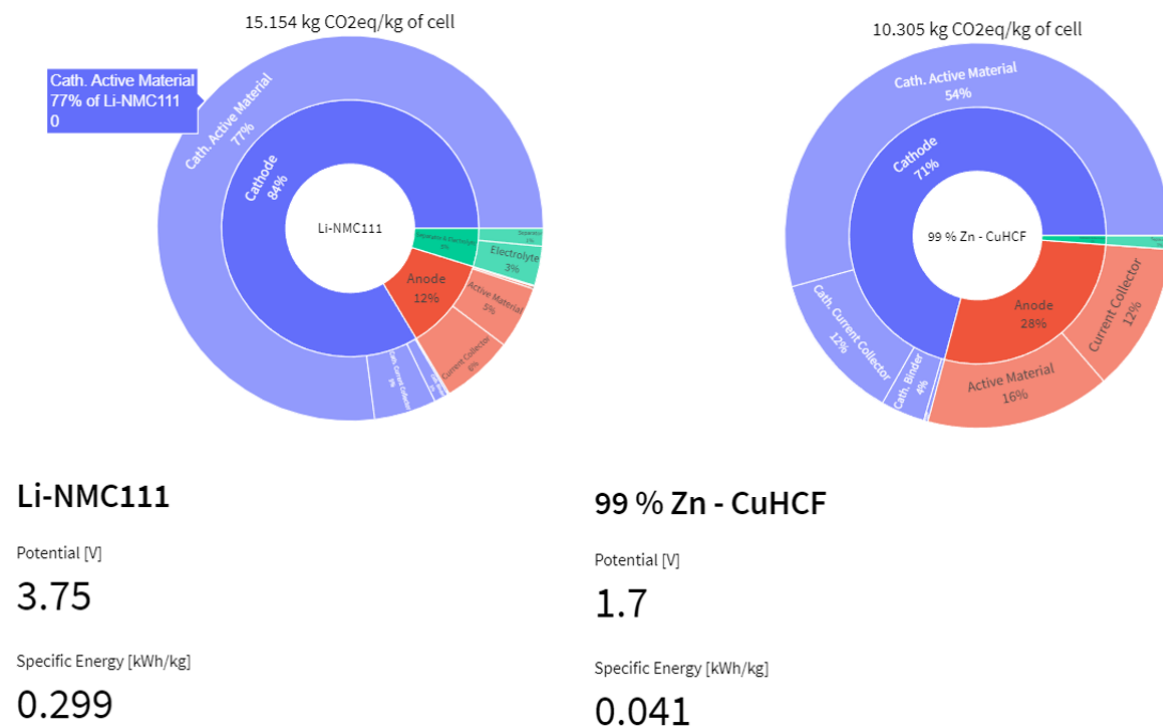


Abb. 16: Graphischer Vergleich einer Lithium-Ionen Batterie mit einer Zink-Ionen Batterie sowie der Berechnung der jeweiligen CO₂-Äquivalente bezogen auf deren Herstellung.

Des Weiteren kann auf Basis elektrochemischer und physikalischer Leistungsdaten überprüft werden, inwieweit ZIB-Systeme, aber auch andere Batteriechemien geeignet sind, gegebene Anforderungen bzgl. unterschiedlicher Anwendungsszenarien zu erfüllen. Hierbei können Parameter wie z. B. Elektrodenschichtdicke, verwendete Zellmaterialien oder Zellspannung sowie erreichte Energiedichte variabel eingestellt werden. Entsprechend kann je nach Szenario eine theoretisch optimale Zelle konzipiert werden, welche auf realen Daten basiert. Dies ermöglicht das Maßschneidern einer Batterie, sodass mit diesem interaktiven, nutzerfreundlichen Tool schnell die optimale Geometrie oder Materialkombination gefunden werden kann und

die Wettbewerbsfähigkeit hinsichtlich Leistung und Ökologie (CO₂ Footprint) ins Verhältnis setzt.

Abschließend ist zu sagen, dass alle wesentlichen Ziele innerhalb des ZIB-Projektes erreicht wurden. Angefangen bei der erfolgreichen Aufskalierung der CuHCF-Synthese, über die entsprechende Entwicklung von Pastenrezepturen und die nachfolgende Fabrikation von Elektrodenschichten, konnten erfolgreich Vollzellentests in einem industrienahen Zellformat durchgeführt werden. Die intrinsischen Schwierigkeiten in Bezug auf das Kathodenmaterial in Form des auftretenden Cu-Leachings konnten zwar innerhalb der Laufzeit des ZIB-Projektes nicht gelöst werden, jedoch wurden zahlreiche Strategien entwickelt diese Herausforderung im Rahmen des Folgeprojektes zu lösen.

Hinzu kommt die Entwicklung des „Digital Cell Designers“, welcher nicht nur im ZIB-Projekt ein hilfreiches Tool war, sondern auch zukünftig in verschiedenste Projekte des Fraunhofer IFAM zum Einsatz kommt.

2. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten.

Entsprechend des aufgestellten Arbeitsplans wurden alle geplanten Aufgaben des Fraunhofer IFAM gewissenhaft erfüllt und projektdienlich abgeschlossen.

3. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses – auch konkrete Planungen für die nähere Zukunft - im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans,

Der Aufbau des Knowhows im Bereich der ZIB-Technologie ist ein essentieller Baustein in Bezug auf die zukünftigen Arbeiten am IFAM. Entsprechend bildete das ZIB-Projekt die Grundlage nicht nur für das Nachfolgeprojekt ZIB2, sondern auch für Projekte in anderen Themenfeldern, wie z. B. Na-Ionen Batterien. Durch die im ZIB-Projekt gewonnenen Erkenntnisse in Bezug auf PBA-Synthese, Pastenformulierung und Elektrodenfabrikation konnte die Akquisefähigkeit des IFAM immens gesteigert werden, was sich in der positiven Bewilligung von öffentlichen Projekten aber auch in der Beauftragung von bilateralen Industrieprojekten niedergeschlagen hat. Darüber hinaus konnten wie im Verwertungsplan vorgesehen, wesentliche Prozesse des ZIB Vorhabens patentiert werden.

Im Zuge des Projektes konnten in Zusammenarbeit mit der Universität Bremen zudem zahlreiche Publikationen veröffentlicht werden (s. Absatz 5). Neben dem Besuch von Fachkonferenzen konnte so das wissenschaftliche Renommee des IFAM gesteigert werden, was langfristig die Attraktivität des IFAM als Arbeitgeber erhöht. Hierbei konnte durch das Aufbauen von wissenschaftlichen Netzwerken und die öffentlichkeitswirksame Darstellung des IFAM qualifizierter Wissenschaftsnachwuchs angelockt werden, wobei dieser, nachhaltig hohe Forschungsstandards garantiert. Insofern konnten im Laufe des Projektes mehrere Qualifikationsarbeiten (Bachelor- und Masterarbeiten) abgeschlossen werden, wobei die jeweiligen Absolventen auch über das ZIB-Projekt hinaus am IFAM angestellt wurden. Somit konnten durch das ZIB-Projekt nicht nur Arbeitsplätze erhalten, sondern auch geschaffen werden.

Durch die Erforschung alternativer, nachhaltiger Zellchemien, wie im ZIB-Projekt adressiert, konnte die Wettbewerbsfähigkeit des IFAM stark erhöht werden, was final auch den Batteriestandort Deutschland auf lange Sicht stärkt.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse sollen im laufenden Folgeprojekt (ZIB2), die Erkenntnisse genutzt werden, um die ZIB-Technologie weiter in die Industriereife zu führen. Hierbei werden zum einen größere Materialmengen synthetisiert (100 g pro Tag) und zum anderen industrierelevante Zelldesigns evaluiert. Dies sollte bei erfolgreichem Abschluss die zügige Kommerzialisierung der ZIB-Technologie gewährleisten, sodass die Batterieindustrie in Deutschland „grüner“ und nachhaltiger gestaltet werden kann.

4. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordene Fortschritt auf dem Gebiet bei anderen Stellen.

Dem Fraunhofer IFAM ist nicht bekannt, dass außerhalb des ZIB-Projektes nennenswerte Fortschritte auf dem Gebiet der ZIB-Technologie erfolgt sind.

5. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr. 5 der NABF und NKBF.

Lfd. Nr.	Autoren	Titel	Journal, Volume, Issue, Page	Jahr
1	G. Kasiri, <u>J. Glenneberg</u> , R. Kun, G. Zampardi , F. La Mantia	Microstructural Changes of Prussian Blue Derivatives during Cycling in Zinc Containing Electrolytes	Chem. Electro. Chem. 7 3301-3310	2020
2	G. Zampardi, M. Warnecke, <u>J. Glenneberg</u> , M. Tribbia, F. La Mantia	Effect of the Reactants Concentration on the Synthesis of Copper Hexacyanoferrate for Aqueous Zinc-Ion Batteries	Electrochem. Commun. 126, 107030	2021
3	M. Tribbia, <u>J. Glenneberg</u> , G. Zampardi, F. La Mantia	Highly Efficient, Dendrite-Free Zinc Electrodeposition in Mild Aqueous Zinc-Ion Batteries through Indium-based Substrates	Batteries & Supercaps, e202100381	2022
4	M. Baghodrat, G. Zampardi, <u>J. Glenneberg</u> , F. La Mantia	Influence of the Thermal Treatment on the Structure and Cycle Life of Copper Hexacyanoferrate for Aqueous Zinc-Ion Batteries	Batteries 9	2023

Hinzu kommen drei Masterarbeiten zum Thema ZIB:

- „Development of zinc electrodes for application in zinc-ion batteries“ (2019)
- „Herstellung und Untersuchung von großformatigen Elektroden, sowie Parameteridentifizierung für einen langlebigen Betrieb von skalierbaren Zink-Ionen Zellsystemen“ (2021)
- „Optimization of the manufacturing process of Copper(II)-hexacyanoferrate as a cathode material for Zinc-ion-batteries“ (2021)

In Vorbereitung:

Lfd. Nr.	Autoren	Titel
5	M. Baghodrat, <u>J. Glenneberg</u> , G. Zampardi, F. La Mantia	Effect of the Zinc Mass Loading on the Electrodeposition Efficiency of Metallic Zinc onto Optimized Metallic Substrates
6	M. Baghodrat, <u>J. Glenneberg</u> , G. Zampardi, F. La Mantia	Harnessing the Benefits of PEDOT:PSS Conductive Coating for Prolonged Cycle Life of Copper Hexacyanoferrate in Aqueous Zinc-ion Batteries