

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

**Angewandte nichtnukleare Forschungsförderung im
7.Energieforschungsprogramm der Bundesregierung
„Innovationen für die Energiewende**

**NiZiFlow² - Entwicklung einer kostengünstigen
Nickel-Zink-Doppelfluss-Batterie für den Einsatz als
stationärer Stromspeicher**

Teilvorhaben der GRILLO Zinc Powder GmbH

**„Entwicklung und Herstellung von optimierten Zink-
Partikeln“**



ZINC POWDER

Hinweis: Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Projekträger:

Projekträger Jülich Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich

Abschlussbericht

Zuwendungsempfänger: GRILLO Zinc Powder GmbH Halberstädter Straße 15 38644 Goslar Projektleitung: Petra Gehrke	Förderkennzeichen: 03EI6059B
---	-------------------------------------

Abschlussbericht für das BMWK-Verbundprojekt

NiZiFlow² - Entwicklung einer kostengünstigen Nickel-Zink-Doppelfluss-Batterie für den Einsatz als stationärer Stromspeicher

Teilvorhaben der GRILLO Zinc Powder GmbH

„Entwicklung und Herstellung von optimierten Zink-Partikeln“

Laufzeit des Vorhabens:

01.10.2021 - 31.12.2024

Berichtszeitraum:

01.10.2021 - 31.12.2024



GRILLO Zinc Powder GmbH

Autor: Dr. Christoph Müller

Weseler Straße 1

47169 Duisburg

Fon: +49 (0) 203 5557-227

E-Mail: ch.mueller@grillo.de

www.grillo.de

Goslar, 29. September
2025

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzbericht.....	4
1.1.	Aufgabenstellung.....	4
1.2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	5
1.3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	6
1.4.	wissenschaftlichem und technischem Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere.....	7
	<i>Nickel-Zink-Batterie</i>	7
	<i>Nickel-Zink-Einzelfluss-Batterie</i>	8
	<i>Zink-Luft-Batterie</i>	8
	<i>Vanadium-Fluss-Batterie</i>	9
1.4.1.	Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden	10
1.4.2.	Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste	10
1.5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	11
2.	Eingehende Darstellung.....	12
2.1.	Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten.....	12
1.1.1	Herstellung geeigneter Projektzinkpulver	12
1.1.2	Evaluierung geeigneter Morphologien.....	12
1.1.3	Evaluierung geeigneter Partikelgrößenverteilungen.....	13
1.1.4	Partikelanalyse der Projektzinkpulver	16
1.1.5	Auswahl geeigneter Legierungselemente	22
1.1.6	Optimierung der Wirtschaftlichkeit.....	26
1.1.7	Entwicklung geeigneter Gasungstests	28
1.1.8	Durchführung der angepassten Gasungstests	28
1.1.9	Gasungstests an anderen Teilen Ni-Zn-Doppelflussbatterie	32
2.2.	Wichtigste Position des zahlenmäßigen Nachweises.....	32
2.3.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten.....	32
2.4.	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	32
2.5.	Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	33
2.6.	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses	33

1. Kurzbericht

1.1. Aufgabenstellung

Im Zuge der zukünftigen Neuausrichtung der Energieerzeugung mit einem Fokus auf erneuerbare Energiequellen wird der Bedarf an leistungsfähigen Energiespeichern signifikant wachsen. Die direkte elektrochemische Speicherung von Energie in wiederaufladbaren Batterien hat gegenüber anderen möglichen Speichersystemen den Vorteil, dass der Wirkungsgrad, d.h. das Verhältnis von aufgenommener zu abgegebener Energie, in Abhängigkeit der eingesetzten Aktivmaterialien mehr als 90 % betragen kann [1].

Neben den besonders im Bereich der Elektromobilität und der Konsumentengeräte eingesetzten Li-Ionen-Batterien (LIB) mit hoher Leistungsdichte und moderater Zyklenstabilität bieten Fluss-Batterien (FBs) für stationäre Energiespeicherlösungen den Vorteil der unabhängigen Skalierbarkeit von Energie und Leistung. Lithium-Ionen-Batterien sind zudem nur für kurze Entladezeiten von 1 bis 3 Stunden konzipiert. Auch für Anwendungen, die pro Tag mehrmalige Zyklen mit Teilladung und –entladung benötigen, sind Lithium-Ionen-Batterien nicht geeignet [2].

Im Bereich der großen stationären Energiespeicher konzentrierte sich die Forschung in den letzten Jahren häufig auf Vanadium-Fluss-Batterien. Diese stellen ein interessantes Energiespeicherkonzept dar, mit dem an Kleinsystemen bereits vielversprechende Zyklenzahlen (> 15.000) demonstriert wurden, haben aber entscheidende Nachteile:

- Niedrige Energiedichte der Vanadium-Fluss-Batterie von 15 -25 Wh/l
- Teures und toxisches Material auf Vanadium-Basis
- Niedrige Standzeiten der Membranen

Es wird auch viel an Alternativen geforscht. Bisher hat sich allerdings kein potentes Ersatzsystem gezeigt.

In diesem Projekt sollte ein neues Batterie-System erforscht werden, bei dem Flüssigkeiten oder Pasten basierend auf Zink und Nickel-Oxiden bzw. –Hydroxiden genutzt werden. Diese sind vergleichsweise umweltfreundlich und versprechen eine hohe Energiedichte.

Die Leistung der Fluss-Batterie wird dabei durch die Elektrodenfläche und damit durch die Größe und Anzahl der Batteriezellen bestimmt. Durch die Verwendung von flüssigen oder im Elektrolyten suspendierten Energieträgern kann die Menge an gespeicherter Energie durch das Volumen eines Speichertanks eingestellt werden. Das Feld der FBs wird aktuell dominiert von den Vanadium-, Zink-Brom- und Eisen-Chrom-Fluss-Batterien, von denen bisher nur die Vanadium-Fluss-Batterien (VFB) und die Zink-Brom-Fluss-Batterien (ZBFB) kommerziell eingesetzt werden [3].

Auch verbesserte wiederaufladbare Nickel-Zink-Batterien (NiZnB) können für stationäre Anwendungen eine Alternative zu LIB darstellen [4, 5]. Dieses Batterie-System nutzt eine wiederaufladbare Kathode aus Nickel-Oxyhydroxid (NiOOH) und eine Anode aus Zink. Dabei beträgt die theoretische spezifische Energiedichte 352 Wh/kg, während die praktisch erreichbaren Energiedichten in einem Bereich von 70 Wh/kg bis zu 135 Wh/kg (~300 Wh/l) liegen [6, 5].

Davon ausgehend liegt es nahe, die guten Eigenschaften einer NiZnB auf ein Fluss-Batterie-System zu übertragen. Bisherige Arbeiten basieren allerdings nur auf fluss-unterstützten Systemen auf der Zink-Seite, bei denen ein alkalischer Elektrolyt über eine feste Zinkelektrode gepumpt wird [7, 8]. Bei dieser Betriebsweise wird die Energiedichte der Batterie allerdings durch die geringe Löslichkeit (ca. 4 mol/l) des bei der Entladung gebildeten Zinkats im Elektrolyten limitiert [9].

Ziel des Projektes war die Entwicklung einer Nickel-Zink-Doppelfluss-Batterie (NiZnDFB). Dabei sollte nicht nur ein alkalischer Elektrolyt gepumpt werden, sondern eine, bereits in Zink-Luft-Batterien erfolgreich eingesetzte, Suspension aus Zink-Partikeln in wässriger KOH verwendet werden. Diese Suspensionen ermöglichen durch die Bildung eines Perkolationsnetzwerkes der Zink-Partikel eine große aktive Oberfläche und damit insbesondere beim Entladen hohe Leistungsdichten bis zu 350 mW/cm². Auch auf der Nickel-Seite sollte auf Basis der Erfahrungen mit der Zink-Suspension eine ähnliche Suspensions-Elektrode entwickelt werden. Somit können die hohen Energiedichten der NiZnB mit den Vorteilen einer Flussbatterie kombiniert werden.

Die bereits bekannte Zink-Suspensions-Halbzelle sollte insbesondere im Bereich der Wiederaufladbarkeit verbessert werden. Die Auswahl und Weiterentwicklung geeigneter Stromableiter sowie optimierter Ladestrategien und Zelldesigns bildete dabei einen Schwerpunkt des Vorhabens. Für die Nickel-Halbzelle sollte, ausgehend von den Erfahrungen mit Zink-Suspensionen und der Zusammensetzung der NiOOH-Festelektroden, eine Suspensions-Elektrode entwickelt werden. Die Zusammensetzung der Suspension wird besonders mit Blick auf die Aktivmaterialien, Bindemittel und Leitfähigkeitsadditive großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit und die Zyklenfestigkeit haben. Für die Doppelfluss-Batterie sollten geeignete Strömungsfelder, Separatoren/Membrane, Zelldesigns sowie optimierte Lade- und Entladestrategien entwickelt und getestet werden. Mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse sollte dann eine mehrzellige Nickel-Zink-Doppelfluss-Batterie mit einer Leistung von 500 W entworfen, konstruiert und charakterisiert.

1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Vorhaben wurde im Rahmen der Fördermaßnahme "Angewandte nichtnukleare Forschungsförderung im 7. Energieforschungsprogramm "Innovationen für die Energiewende" durchgeführt. Das Forschungsvorhaben ordnet sich unter die im Schwerpunkt 3.12 „Stromspeicher“ genannten „elektrochemischen Speicher (Batterien, inklusive Redox-Flow-Batterien)“ ein. Insbesondere adressiert das Vorhaben den Themenschwerpunkt 3.12.1 „Materialien und Komponenten“ und erforscht neue Zellchemien auf der Basis von neuen Materialien und innovativen Komponenten bis hin zur Demonstration von kostengünstigen Flussbatterien hoher Energiedichte.

Die Durchführung des Vorhabens beruhte auf der engen Zusammenarbeit von vier Firmen (davon zwei KMU) und zwei Forschungseinrichtungen. Die beteiligten Kooperationspartner verfügen über komplementäre Kenntnisse der Optimierung von Zink-Pulvern (GRILLO Zinc Powder GmbH), der Herstellung und dem Betrieb von Batterien mit Suspensions-Elektroden (Universität Duisburg-Essen, VARTA Microbattery GmbH), der Metall-Abscheidung und -Charakterisierung (Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie) sowie der Beschichtungstechnik (Rhenotherm Kunststoffbeschichtungs GmbH, Rudolf Clauss GmbH & Co. KG).

1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundvorhaben war in die drei Schwerpunktthemen *Elektrodenentwicklung, Zellentwicklung und Betrieb* sowie *Entwicklung und Betrieb eines 500 W Demonstrators* gegliedert. Das Schwerpunktthema Elektrodenentwicklung wurde im AP1 der Gesamtvorhabensbeschreibung in die drei Arbeitspakete AP1.1 Herstellung von optimierten Zink-Partikeln, AP1.2 Herstellung von leitfähig beschichteten Nickelhydroxid-Partikeln und AP1.3 Herstellung und Charakterisierung der Slurry-Elektroden weiter unterteilt.

GRILLOs arbeiten konzentrierten sich dabei auf das AP1.1 und wurden in der Teilvorhabensbeschreibung in Unterarbeitspaketen detaillierter beschrieben (s. Tabelle 1).

Das Projekt wurde aufgrund von Verzögerungen bei der Fertigung des Demonstrators an der Universität Duisburg-Essen um 3 Monate kostenneutral verlängert.

Tabelle 1 Zeitplan der Arbeitspakete NiZiFlow² mit GRILLO-Beteiligung

AP1.1 Herstellung und Entwicklung von optimierten Zinkpulvern						MS1				MS2				
		I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I
1.1.1	Herstellung geeigneter Projektzinkpulver													
1.1.2	Evaluierung geeigneter Morphologien													
1.1.3	Evaluierung geeigneter Partikelgrößenverteilungen													
1.1.4	Partikelanalyse der Projektzinkpulver													
1.1.5	Auswahl geeigneter Legierungselemente													
1.1.6	Optimierung der Wirtschaftlichkeit													
1.1.7	Entwicklung geeigneter Gasungstests													
1.1.8	Durchführung der angepassten Gasungstests													
1.1.9	Gasungstests an anderen Teilen Ni-Zn-Doppelflussbatterie													

Zur Überprüfung des Projektfortschritts wurden folgende Meilensteine festgelegt:

Laufzeit	M	Spezifikation
18 Monate	M1	Gasungsverhalten der Zinkpulver < 20µl/Tag
24 Monate	M2	Herstellung eines Zinkpulvers mit geeigneter Partikelgrößenverteilung und Morphologie für den Einsatz in Ni-Zn-Doppelflussbatterien

1.4. wissenschaftlichem und technischem Stand, an den angeknüpft wurde, insbesondere

In aktuellen Übersichtsbeiträgen ist der Stand der Technik bei der Entwicklung Nickel-Zink-Batterien und Flussbatterien dargestellt worden [6, 10, 11, 12, 13]. Der Aufbau und die Funktionsweise von Nickel-Zink-, Zink-Luft- und Vanadium-Flussbatterien sind im Folgenden dargestellt.

Nickel-Zink-Batterie

Nickel-Zink-Energiespeicher bieten eine Reihe von Vorteilen, wie einen hohen spezifischen Energieinhalt, geringe Kosten für Aktivmaterialien, die für technische Anwendungen ausreichende Verfügbarkeit von Zink und Nickel, sicherheitstechnische Vorteile (nicht brennbares, wässriges System) und ihre gute Umweltverträglichkeit.

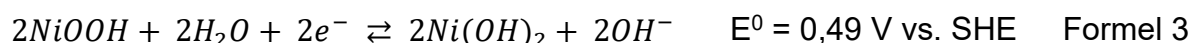
Zink-Nickel-Akkus sind bereits seit 1901 bekannt. Damals erhielt Thomas Alva Edison ein Patent auf dieses System. Der entscheidende Durchbruch kam allerdings erst in den 90er-Jahren. Der Chemiker Morris Eisenberg verbesserte den Elektrolyten so weit, dass die Zink-Anode auf Grund reduzierter Dendritenbildung deutlich mehr Ladezyklen durchhielt. In der Nickel-Zink-Batterie (genauer Nickeloxid-Zink-Batterie) erfolgt die Entladung des Zinks im alkalischen Elektrolyten zu Zinkat nach Formel 1.



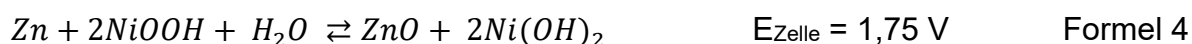
Bei Übersättigung fällt gemäß Formel 2 festes Zinkoxid aus.



In der Redox-Reaktion des Nickels wird nach Formel 3 beim Entladen Nickel-(III) zu Nickel-(II) reduziert. Diese Nickel-Oxyhydroxid-Elektrode (NiOOH) wird häufig als positive Elektrode in wiederaufladbaren alkalischen Batterien, wie z.B. Cd-NiOOH, Ag-NiOOH, MH-NiOOH (MH: Metallhydrid), eingesetzt [6].



Als Gesamtreaktion ergibt sich somit Formel 4.



Von der theoretischen spezifischen Energiedichte von 352 Wh/kg können in kommerziellen Zellen 70 Wh/kg bis zu 135 Wh/kg erreicht werden, wobei die Energiedichte vom Batteriedesign und von der Zink-Entladetiefe abhängt [6, 5]. Beim Wechsel zwischen Nickel(III) und Nickel(II) in Formel 3 ist neben einem Elektron auch ein Proton involviert. Dieser Wechsel ist stark reversibel und ist verantwortlich für die sehr hohe Zyklenstabilität [6].

Aufgrund der genannten Vorteile stellen Nickel-Zink-Akkus eine interessante Alternative dar, insbesondere wegen der niedrigen Kosten der Aktivmaterialien: der Weltmarktpreis von Zink liegt bei ca. 2 €/kg und derjenige von Nickelhydroxid bei ca. 10 €/kg.

Nickel-Zink-Akkus haben in zylindrischer Form als AAA- und AA-Typen mit etwa 1 bzw. 3 Wh (z.B. Ansmann AG, Assamstadt, Deutschland) in der Konsumelektronik Einzug gehalten.

Neben der Konsumelektronik sind Nickel-Zink-Batterien auch im industriellen Umfeld

angekommen und sind hier als rechteckige Powerblöcke mit bis zu etwa 1 kWh (z.B. ZincFive, USA; Zaf Energy Systems, USA; Sunergy, Frankreich) kommerziell verfügbar [14]. Die Anwendungen reichen von Akkus für Start-Stopp-Systeme (Mikrohybrid-Fahrzeuge), unterbrechungsfreier Stromversorgung (USV), Notstromaggregaten für Ampeln etc. bis hin zu industriellen Anwendungen, etwa Notstromversorgungen in Militär und Luftfahrt. In China werden Nickel-Zink-Akkus z.B. in großer Stückzahl in Elektroscootern eingesetzt. Diese weisen zwar gegenüber Li-Ionen-Batterien eine etwas geringere Reichweite auf, sind aber deutlich billiger.

Nickel-Zink-Einzelfluss-Batterie

Bei einer Nickel-(oxid)-Zink-Einzelfluss-Batterie wird als positive Elektrode Nickeloxid verwendet. Die negative Seite besteht aus inerten Stromableitern über die eine mit ZnO gesättigte Kali- oder Natronlauge gepumpt wird. Beim Laden der Batterie wird Ni(OH)₂ zu NiOOH oxidiert während Zinkat-Ionen zu metallischem Zink reduziert werden und sich auf den inerten Stromableiter abscheiden. Beim Entladen erfolgt der umgekehrte Prozess bei dem sich lösliche Produkte (Zinkate) im alkalischen Elektrolyten auf der Zink-Seite bilden. Durch diese vollständige Auflösung kann die Zink-Seite besser kontrolliert und die Zyklenstabilität verbessert werden [7, 15, 8]. Die Energiedichte der Batterie ist allerdings durch die geringe Löslichkeit von Zinkat in KOH (ca. 4 mol/l) limitiert [9].

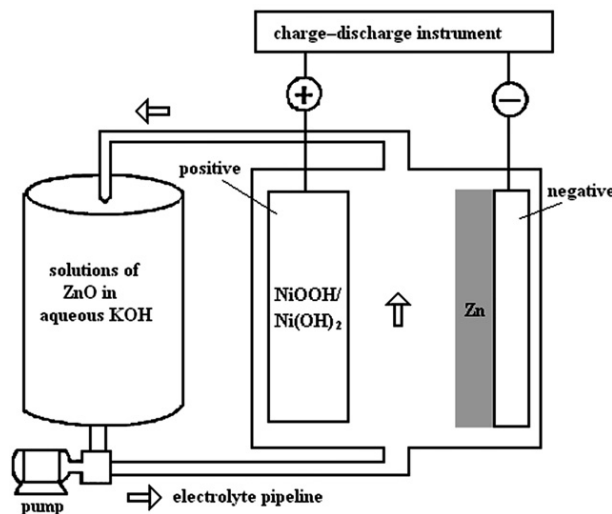


Abbildung 1 Schematische Darstellung einer Zink-Nickel-Einzelfluss-Batterie [15]

Zink-Luft-Batterie

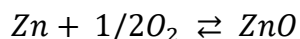
Zink-Luft-Batterien haben eine Reihe von Vorteilen. Das Elektrodenmaterial Zink ist günstig, gut verfügbar und ökologisch unbedenklich [16].

Die Entladereaktion auf der Zink-Seite entspricht der Reaktion der Zink-Auflösung (Formel 1) in der Nickel-Zink-Batterie. Bei Übersättigung fällt ebenfalls Zinkoxid aus (Formel 2).

Auf der Luft-Seite wird Sauerstoff reduziert.



Daraus ergibt sich folgende Gesamtreaktion:



$$E_0 = +1,667 \text{ V}$$

Formel 6

Da der Sauerstoff aus der Umgebungsluft entnommen werden kann wird die Kapazität bzw. die Energie allein durch das Aktivmaterial Zink ($M=65,39 \text{ g/mol}$) bestimmt. Die spezifische Kapazität beträgt dann $820 \text{ Ah/kg}_{\text{Zink}}$. Mit der theoretischen Ruhespannung von $1,67 \text{ V}$ ergibt sich damit eine theoretische Energiedichte von $1370 \text{ Wh/kg}_{\text{Zink}}$. Zink-Luft-Batterien werden bisher als Primärbatterien für Langzeitanwendungen eingesetzt, z.B. für Weidezaungeräte und Baustellenbeleuchtungen. Die spez. Energiedichten liegen bei 430 Wh/kg .

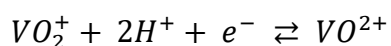
Als weiteres Konzept stehen **Zn-Luft-Flussbatterien** in der Entwicklung, bei denen eine wässrige alkalische Zink-Suspension als Energieträger in einem Tank gespeichert und durch die elektrochemische Zelle gepumpt wird. Dieses Konzept kann Vorteile für Solarstromspeicher und große stationäre Batteriespeicher bieten [10, 12].

Aufgrund der Überspannungsverluste, die an der Sauerstoffelektrode sowohl beim Laden als auch beim Entladen auftreten, ist der Wirkungsgrad allerdings auf ca. 50 % beschränkt. Entscheidend für eine leistungsfähige Zink-Luft-Batterie mit hoher Zyklenfestigkeit sind daher die Kontrolle der Zink-Auflösung und -Abscheidung sowie die Verfügbarkeit geeigneter bifunktionaler Sauerstoffelektroden. Diese befinden sich allerdings gegenwärtig noch in der Entwicklungsphase: Zyklens stabilität und Lebensdauer müssen noch erhöht werden.

Vanadium-Fluss-Batterie

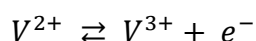
Ein Vorteil einer Vanadium-Fluss-Batterie ist die Verwendung von Ionen desselben Elements in verschiedenen Oxidationsstufen auf beiden Seiten der Batterie. Dadurch werden Konzentrationsverschiebungen vermindert und damit die Effizienz des Systems erhöht [17].

Beim Entladen der Batterie werden an der positiven Elektrode (Kathode) Vanadium(V)oxid-Ionen zu Vanadium(IV)oxid-Ionen reduziert (Formel 7) während an der negativen Elektrode (Anode) Vanadium(II) zu Vanadium(III) oxidiert (Formel 8) wird [11].



$$E_0 = +1,00 \text{ V}$$

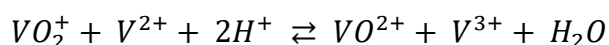
Formel 7



$$E_0 = -0,26 \text{ V}$$

Formel 8

Als Gesamtreaktion ergibt sich dann zu Formel 9.



$$E_{\text{Zelle}} = 1,26 \text{ V}$$

Formel 9

Als Elektrodenmaterial werden häufig Materialien auf Kohlenstoffbasis verwendet. Als Anionen werden gewöhnlich Sulfate verwendet durch ein schwefelsaures Elektrolyt-system. Typische Leistungsdichten des Systems liegen im Bereich von $50 - 100 \text{ mW/cm}^2$ [17].

Die Energiedichte solcher Systeme liegt bedingt durch die geringe Löslichkeit der Vanadiumsalze (2 mol/l) bei $15 - 25 \text{ Wh/l}$ [13]. Nachteilig sind ebenfalls die hohen Kosten des als Ausgangsmaterial verwendeten Vanadiumpentoxids von ca. 33 €/kg .

1.4.1. Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden

Es wurde nur GRILLO interne Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte verwendet.

1.4.2. Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste

- [1] F. Ausfelder, C. Beilmann, M. Bertau, S. Bräuninger, A. Heinzl, R. Hoer, W. Koch, F. Mahlendorf, A. Metzethin, M. Peuckert, L. Plass, K. Räuchle, M. Reuter, G. Schaub, S. Schiebahn, E. Schwab, F. Schüth, D. Stolten, G. Teßmer, K. Wagemann und K.-F. Ziegahn, „Energiespeicherung als Element einer sicheren Energieversorgung,“ *Chem. Ing. Tech.*, pp. 17 - 89, 2015.
- [2] Q. Lin, J. Wang, R. Xiong, W. Shen, H. He und Q. Lin, „Towards a smarter battery management system:“, *Energy*, Bd. 12, p. 446, 2019.
- [3] W. Liu, W. Lu, H. Zhang und X. Li, „Aqueous Flow Batteries: Research and Development,“ *Chem. Eur. J.*, Bd. 25, p. 1649, 2019.
- [4] D. Zeibig, „Verbesserte Nickel-Zink-Batterie: Eine neue Alternative zu Lithiumionenakkus,“ *Spektrum.de*, 2017.
- [5] J. F. Parker, C. N. Chervin, I. R. Pala, M. Machler, M. F. Burz, J. W. Long und D. R. Rolison, „Rechargeable nickel–3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion,“ *Science*, Bd. 356, pp. 415-418, 2017.
- [6] E. J. Cairns, „SECONDARY BATTERIES–NICKEL SYSTEMS | Nickel–Zinc,“ in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Hrsg., Amsterdam, Elsevier, 2009, pp. 528-533.
- [7] D. E. Turney, M. Shmukler, K. Galloway, M. Klein, Y. Ito, T. Sholklapper, J. W. Galloway, M. Nyce und S. Banerjee, „Development and testing of an economic grid-scale flow-assisted zinc/nickel-hydroxide alkaline battery,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 264, pp. 49-58, 2014.
- [8] Y. Ito, M. Nyce, R. Plivelich, M. Klein, D. Steingart und S. Banerjee, „Zinc morphology in zinc–nickel flow assisted batteries and impact on performance,“ *J Power Sources*, Bd. 196, pp. 2340-2345, 2011.
- [9] A. J. Appleby und J. Jacquier, „The C.G.E. circulating zinc/air battery: A practical vehicle power source,“ *J. Power Sources*, Bd. 1, pp. 17-34, 1976.
- [10] F. Mahlendorf, C. Müller, D. Fuchs und A. Heinzl, „Chapter 6 - Secondary zinc-air batteries – mechanically rechargeable,“ in *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, H. Arai, J. Garche und L. Colmenares, Hrsg., Elsevier, 2021, pp. 99-123.
- [11] K. Lourenssen, J. Williams, F. Ahmadpour, R. Clemmer und S. Tasmin, „Vanadium redox flow batteries: A comprehensive review,“ *Journal of Energy Storage*, Bd. 25, p. 100844, 2019.

- [12] P. Pei, K. Wang und Z. Ma, „Technologies for extending zinc-air battery’s cyclife: A review,“ *Applied Energy*, Bd. 128, pp. 315-324, 2014.
- [13] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li und Z. Yang, „Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development,“ *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 23, pp. 970-986, 20123.
- [14] J. Fricke, „Zink-Nickel-Akkus - Chancenreich als Stromspeicher,“ <https://www.bayerninnovativ.de/seite/zink-nickel-akkus3>, 2017.
- [15] J. Cheng, L. Zhang, Y.-S. Yang, Y.-H. Wen, G.-P. Cao und X.-D. Wang, „Preliminary study of single flow zinc–nickel battery,“ *Electrochemistry Communications*, Bd. 9, Nr. 11, 2007.
- [16] Y. Li, J. Fu., C. Zhong, T. Wu, Z. Chen, W. Hu, K. Amine und J. Lu, „Recent Advances in Flexible Zinc-Based Rechargeable Batteries,“ *Advanced Energy Materials*, Bd. 9, p. 1802605, 2019.
- [17] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr und P. Fischler, „The Chemistry of Redox-Flow Batteries,“ *Angew. Chem. Int. Ed.*, Bd. 54, p. 9776 –9809, 2015.
- [18] U.S. Geological Survey, „Mineral Commodity Summaries,“ 2021-2025.

1.5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Es fanden enge Abstimmungen und regelmäßiger Austausch zwischen den Projektpartnern statt. Es wurden regelmäßig Zinkpulver an die Projektpartner gesendet, anhand der Rückmeldungen wurden die Zinkpulver weiterentwickelt. Außerdem wurden Gasungstests mit Materialien der Projektpartner durchgeführt.

2. Eingehende Darstellung

2.1. Ausführliche Darstellung der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Arbeiten

1.1.1 Herstellung geeigneter Projektzinkpulver

Im Rahmen des Teilvorhabens wurden insgesamt 18 Projektzinkpulver auf industriellen Zinkpulveranlagen hergestellt (G001-nf→G018-nf). Dazu wurden ausgewählte Feinzinkqualitäten (Zink > 99,995 %, SSHG, selected special high grade) in einem Schmelzofen aufgeschmolzen, in einem Legierungsofen legiert und anschließend mittels Rotationsverfahren pulverisiert. Das entstandene Rohzinkpulver wurde nachträglich gesiebt. Je nach Bedarf wurden spezielle Siebfraktionen mittels Taumelsiebmaschine mit Doppelsiebung abgetrennt.

Von den hergestellten Projektzinkpulvern wurden insgesamt vier (G010-nf, G014-nf, G016-nf und G018-nf) an die Projektpartner zur weiteren Verwendung im Projekt versandt. Da GRILLO bekannt ist, dass die Verwendung von KOH verschiedener Hersteller bereits zu Unterschieden in der Batterieperformance führen kann, wurden zusätzlich weitere Batteriechemikalien (ZnO, Carbopol, KOH) an die Projektpartner versandt, die für die Herstellung von Zink-Slurries notwendig sind. Dies ermöglichte dem Projektkonsortium die Herstellung von vergleichbaren Zink-Slurries für den Einsatz in der Nickel-Zink-Doppelflussbatterie.

1.1.2 Evaluierung geeigneter Morphologien

Die Morphologie der hergestellten Projektzinkpulver wurde mittels Lichtbild-Mikroskopie durchgeführt. Die Aufnahmen ausgewählter Projektzinkpulver (s. Abbildung 2), verdeutlichen die Notwendigkeit statistische Methoden zur Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung, der Sphärizität etc. zu verwenden. Das Projektzinkpulver G001-nf zeigt zum Beispiel in der 20-fachen Vergrößerung bereits ein inhomogenes Pulver, in dem neben feinen Partikeln auch größere Agglomerate zu erkennen sind. Höhere Vergrößerungen wie z.B. 100-fach, können dann nur ausgewählte Details verdeutlichen und zeigen keine repräsentativen Bereiche. Allerdings lässt gut Details visualisieren, die allein durch statistische Methoden nicht sichtbar werden. Zum Beispiel sind beim Projektzinkpulver G010-nf in der 100-fachen Vergrößerung sehr runde Partikel zu erkennen, wie ist der Sphärizitätsindex von 0,761 (s. Abbildung 8, S. 18) anzeigt. Allerdings sind trotz der hohen Rundheit auch nadel- und tropfenförmige Partikel zu erkennen.

Um ein möglichst vollständiges Gesamtbild der Partikeleigenschaften zu erhalten, ist es daher notwendig neben den statistischen Methoden auch Visualisierungen z.B. durch Lichtbild-Mikroskopie vorzunehmen unter der Berücksichtigung, dass diese eventuell nicht-repräsentative Bereiche zeigen.

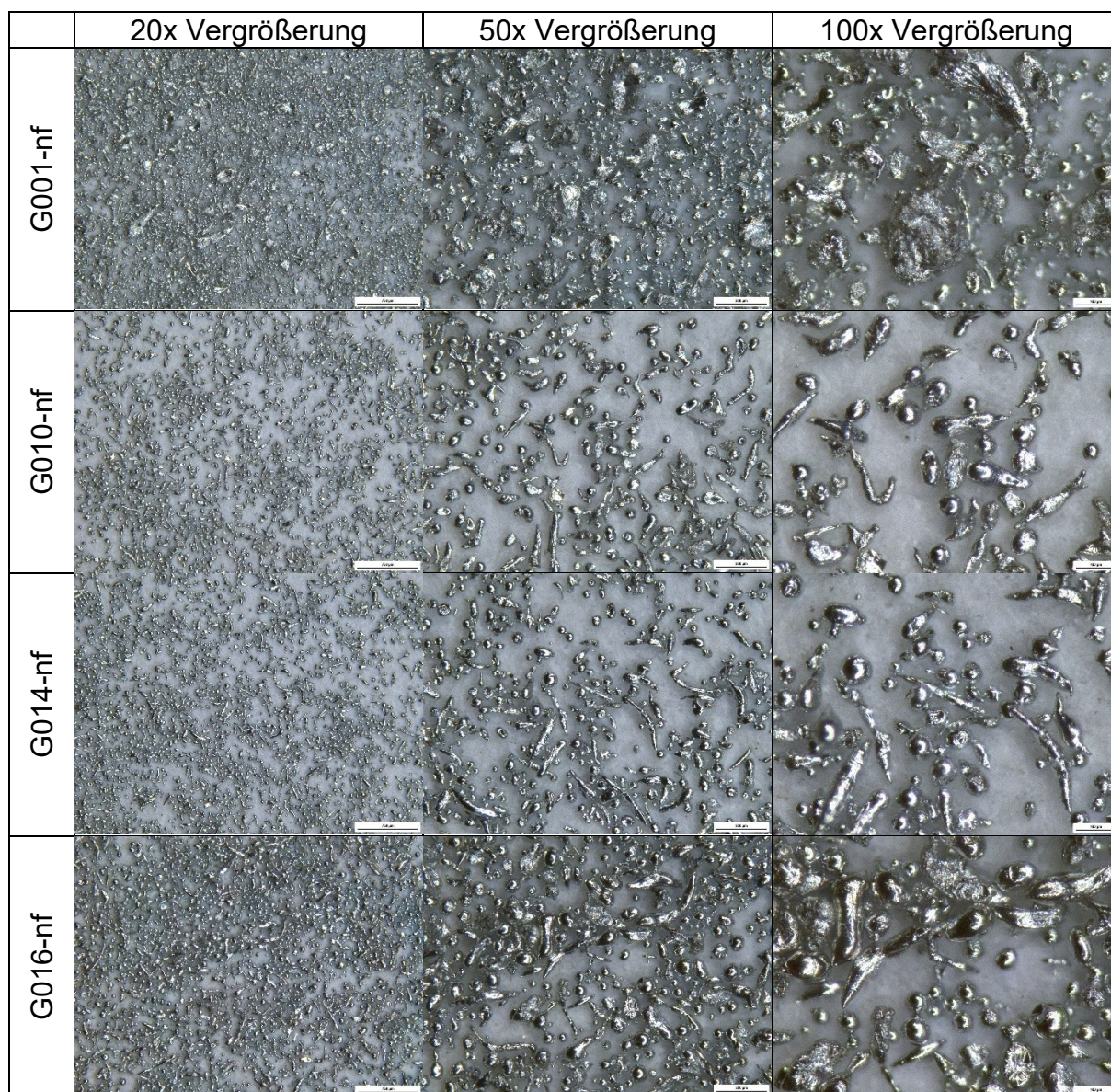


Abbildung 2 Lichtbild-Mikroskopie ausgewählter Projektzinkpulver

1.1.3 Evaluierung geeigneter Partikelgrößenverteilungen

Bei den hergestellten Projektzinkpulvern handelt es sich um sogenannte polydisperse Systeme, das bedeutet, die Partikel sind nicht alle gleich groß, sondern verschieden. Daher wird zur Beschreibung der Partikelgröße, eine Partikelgrößenverteilung verwendet, die den prozentualen Anteil von Partikeln in einem bestimmten Größenanteil (z.B. eine Siebfraktion) angibt. Die Menge in jeder Fraktion wird mit dem Buchstaben p dargestellt und die kumulierte Partikelgrößenverteilung wird mit dem Buchstaben Q bezeichnet. Der Index 3 bedeutet massebezogen. Jeder Wert $Q_3(x)$ gibt die Menge der Probe an, die aus Partikeln kleiner der Größe x besteht. Aus einer Partikelgrößenverteilung lassen sich eine Vielzahl statistischer Kenngrößen ableiten. Zu den wichtigsten



Abbildung 3 Retsch Vibrationsieb

Parametern zählen sicherlich die Perzentilen (d_x). Diese geben jeweils die Größe x an, unter der eine bestimmte Menge der Probe liegt. Die Perzentile d_{50} (Median) bedeutet, dass 50% der Partikel kleiner als der angegebene Wert sind. Mit den Perzentilen d_{10} , d_{50} und d_{90} lässt sich also die Mitte der Partikelgrößenverteilung sowie das obere und untere Ende charakterisieren. Die Perzentile lässt sich direkt errechnen, sowie direkt aus der Partikelgrößenverteilung ablesen (s. Abbildung 4).

Die Partikelgrößenverteilung der hergestellten Projektzinkpulver wurde mittels Siebanalyse mit einem Vibrationssieb (Retsch GmbH, Haan, Deutschland) entsprechend der Norm ASTM B charakterisiert.

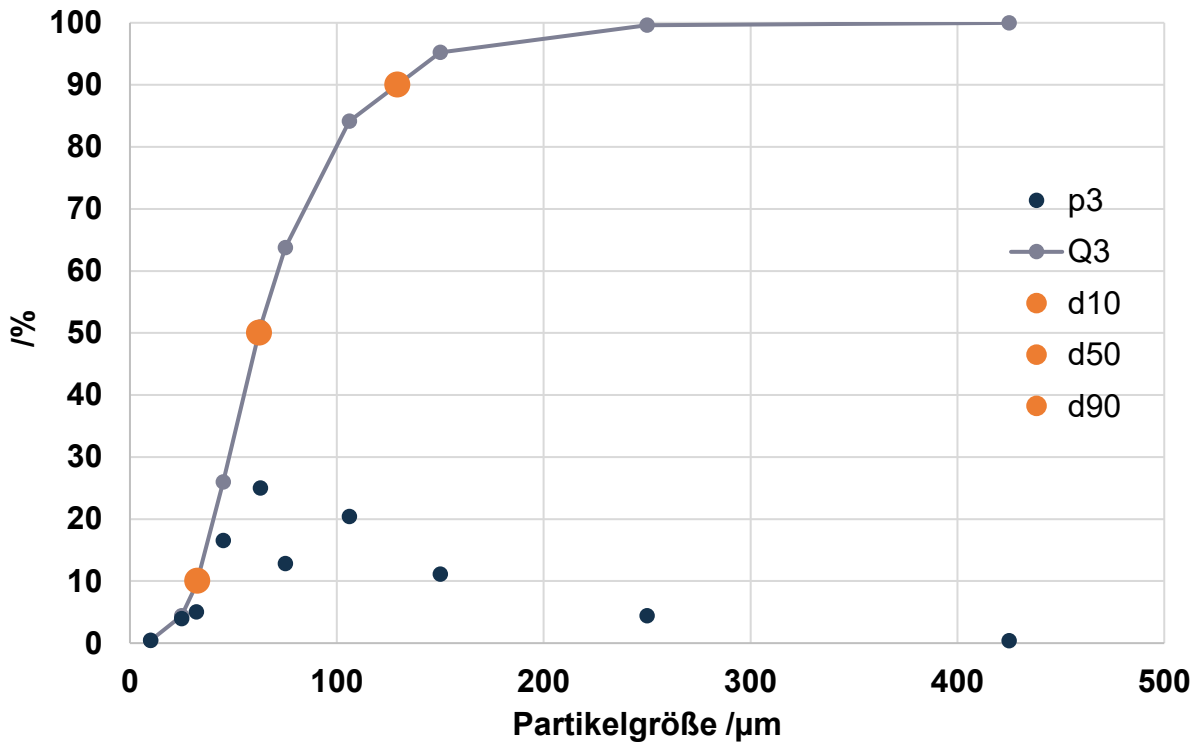


Abbildung 4 Beispiel einer Partikelgrößenverteilung (G001-nf)

Abbildung 5 zeigt die Perzentilen der Partikelgrößenverteilung der hergestellten Projektzinkpulver. Von den hergestellten Projektzinkpulvern waren 6 feine Pulver mit einem d_{50} kleiner als $50 \mu\text{m}$, 10 im mittleren Bereich zwischen $50 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$ und zwei grobe Pulver mit einem d_{50} größer als $100 \mu\text{m}$.

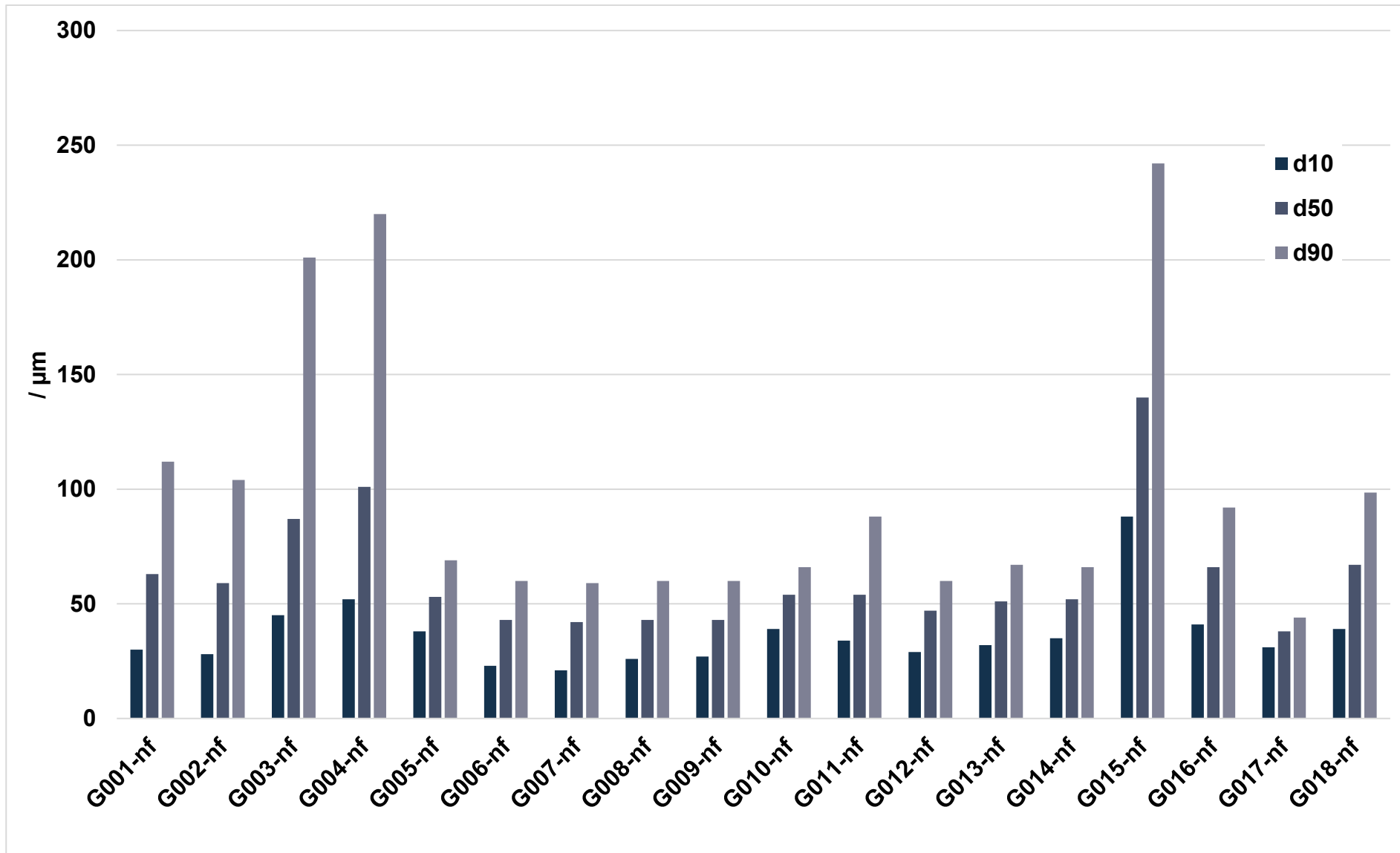


Abbildung 5 Perzentilen der Partikelgrößenverteilung der hergestellten Projektzinkpulver

1.1.4 Partikelanalyse der Projektzinkpulver

Die im Unterarbeitspaket 1.1.4 durchgeführte Partikelgrößenverteilung mittels Siebanalyse gehört zu den Standardverfahren bei der Ermittlung der Partikeleigenschaften. Allerdings gibt die statistische Analyse keine Auskunft über die genaue Form und die genaue Oberfläche der Partikel. Zur Analyse der Partikelform steht der Camsizer XT (s. Abbildung 6; Retsch GmbH, Haan, Deutschland) zur Verfügung.



Abbildung 6 Retsch Camsizer XT

Der Camsizer arbeitet mit zwei Kamerasystemen. Ein Kamerasystem registriert Partikel im Bereich von 30–3000 μm , das andere registriert Partikel im Bereich von 1–30 μm . Während ein Partikel das Kamerafeld durchläuft, wird er durch seine Eigendrehung von mehreren Seiten fotografiert, dadurch kann der Camsizer ein dreidimensionales Abbild der Aufnahmen erzeugen. Hierdurch ist es möglich jedem Partikel und somit jedem Zinkpulver eine Sphärizität (Verhältnis aus Breite b und Länge l) zuzuordnen. Über die Sphärizität ist es möglich, auf die durchschnittliche Morphologie eines Zinkpulver zu schließen. Außerdem ist es möglich den b/l -Wert der einzelnen Siebfractionen zu messen (s. Abbildung 7; S. 16).

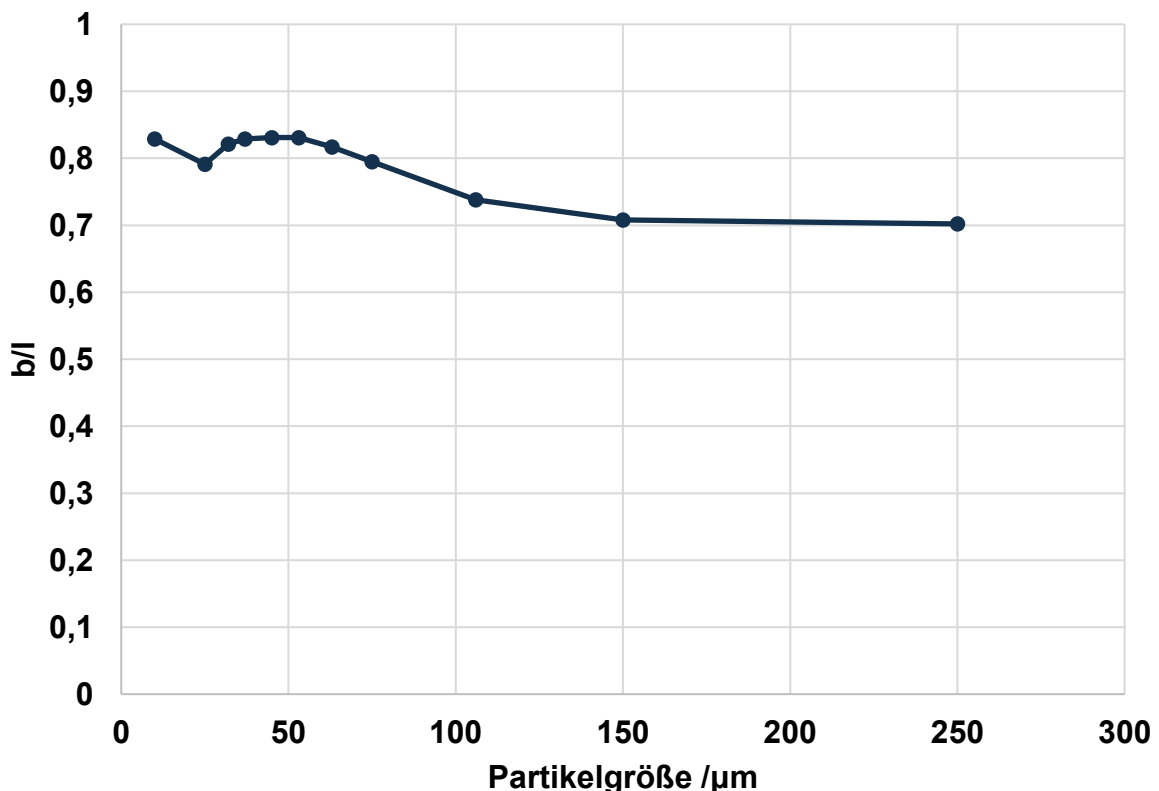


Abbildung 7 Sphärizität in Abhängigkeit der Partikelgröße am Beispiel des Projektzinkpulvers G016-nf

Die Darstellung der Sphärizität in Abhängigkeit der Partikelgröße (s. Abbildung 7; S. 16) zeigt, dass beim Projektzinkpulver G016-nf die kleineren Partikel mit einer Größe von weniger als 75 µm eine Sphärizität von mehr als 0,8 erreichen, während für größere Partikel die Sphärizität gegen 0,7 geht. Berücksichtigt man nun die Partikelgrößenverteilung (s. Abbildung 5; S. 15) so ergibt sich eine durchschnittliche Sphärizität von 0,777 (s. Abbildung 8; S. 18).

Abbildung 8 zeigt die Sphärizität der hergestellten Projektzinkpulver sowie den Anteil der Partikel die eine Sphärizität kleiner als 0,6 haben. Insgesamt konnte kein Projektzinkpulver mit einer Sphärizität größer als 0,8 hergestellt werden. 14 der hergestellten Projektzinkpulver erreichten eine hohe Sphärizität zwischen 0,7 und 0,8, drei lagen zwischen 0,6 und 0,7 und nur eines lag unter 0,6. Während es im Laufe des Vorhabens Ziel war möglichst hohe Sphärizitäten zu erreichen, wurde Projektzinkpulver (G018-nf) gezielt als „spratziges“ Pulver hergestellt. Auch der hohe Anteil von fast 60% Partikeln mit einer Sphärizität <0,6 zeigt, dass dieses Pulver die niedrigste Sphärizität erreichte. Insgesamt liegt der Anteil der Projektzinkpulvern mit einer Sphärizität kleiner als 0,6 nur bei 14 Pulvern über 40%. Dies sind auch die Pulver, die bereits die niedrigste Sphärizität aufweisen.

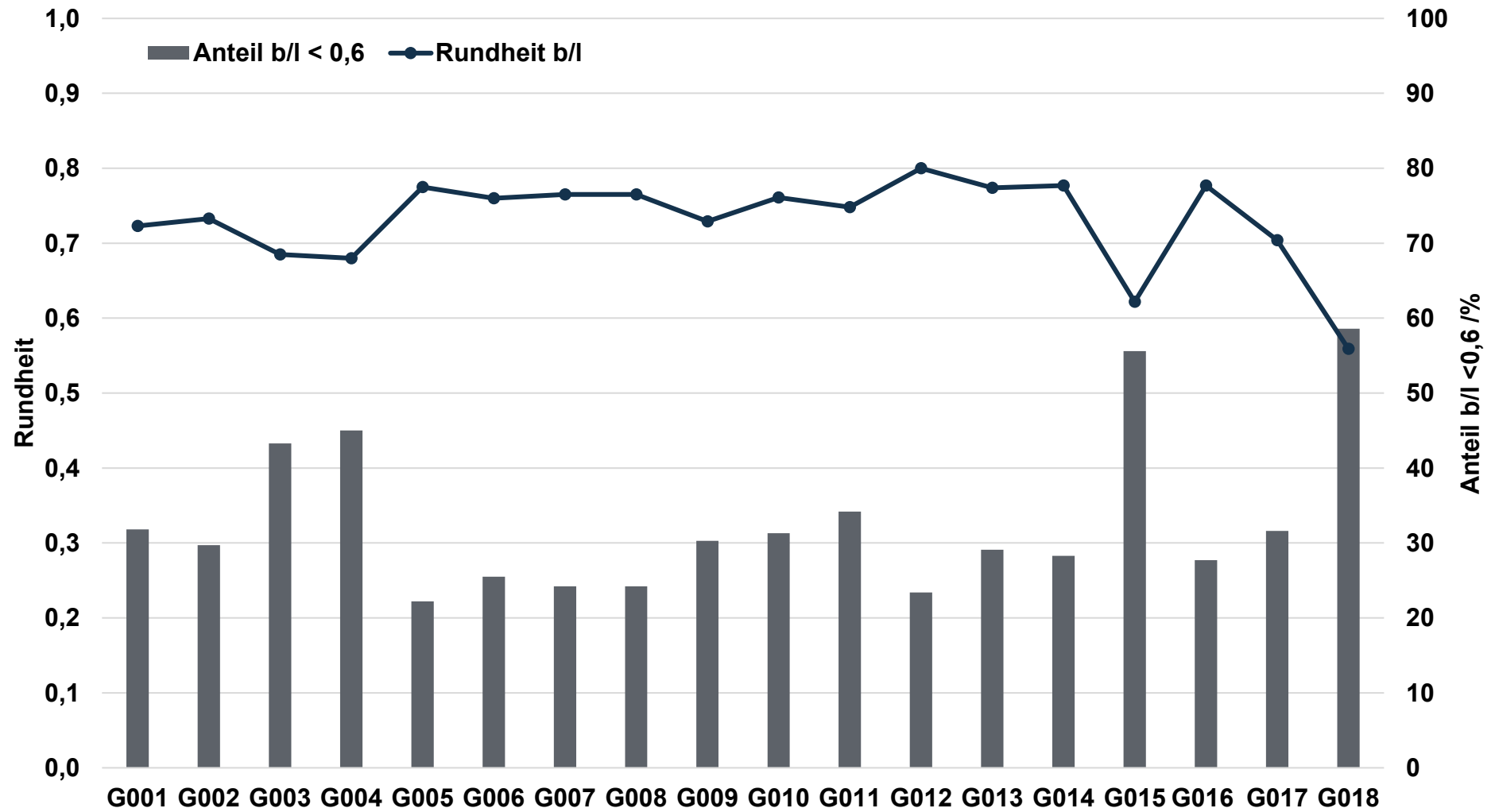


Abbildung 8 Rundheit der Projektzinkpulver

BET-Messung

Eine weitere wichtige Größe zur Beurteilung der Eigenschaften eines Pulvers ist die massenbezogene spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche). Zur Messung dieser Oberfläche steht GRILLO ein BET-Messgerät (s. Abbildung 9; Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern-Scharnhausen) zur Verfügung.

Bei der Messung nach Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller (BET) wird ein Gas (Adsorptiv) über das zu untersuchende Material (Adsorbens) geleitet. Durch Adsorption bei Normaldruck und Desorption bei ver-



Abbildung 9 BET-Messgerät von Anton Paar

ringertem Druck kann eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme ermittelt werden. Die gemessene BET-Oberfläche wird üblicherweise in der Einheit Quadratmeter pro Gramm ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) angegeben.

Abbildung 10 zeigt die BET-Oberfläche ausgewählter Projektzinkpulver. Die höchste Oberfläche hat dabei erwartungsgemäß das Projektzinkpulver G018-nf, welches die niedrigste Sphärizität aufweist (s. Abbildung 8; S. 18). Kugelförmige Partikel (Sphärizität ≈ 1) haben die kleinste Oberfläche im Verhältnis zu ihrem Volumen. Die Projektzinkpulver mit der höchsten Oberfläche bei gleichzeitig hoher Sphärizität ($>0,7$) sind die G001-nf ($0,0475 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, G010-nf $0,0385 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und G017-nf $0,041 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

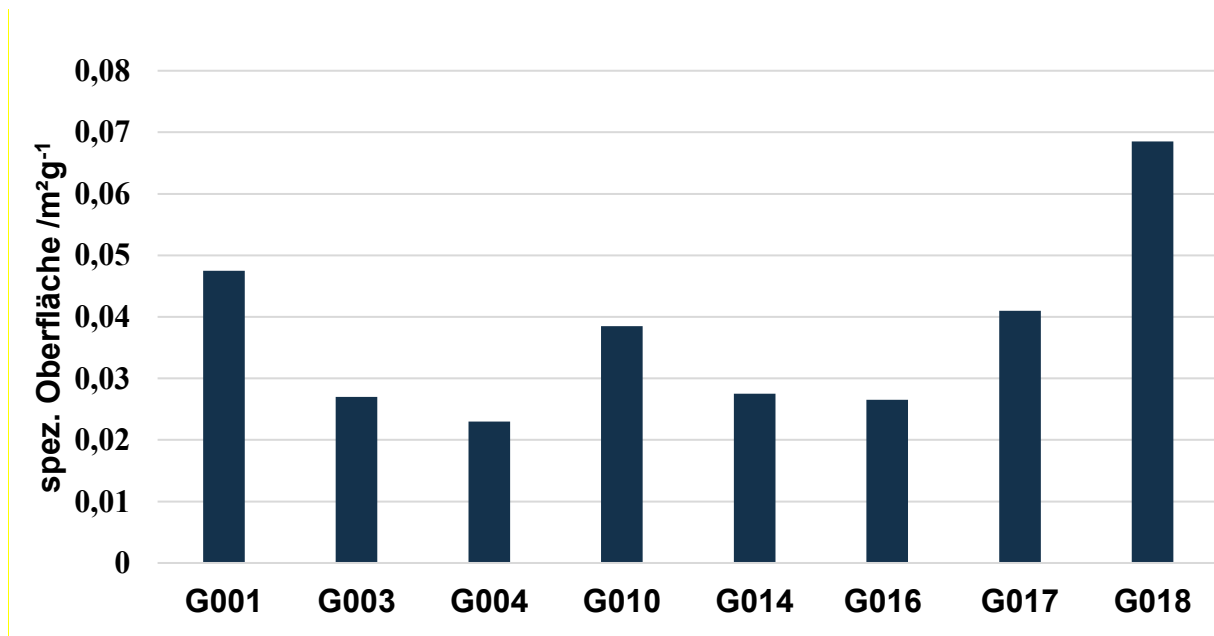


Abbildung 10 Spezifische Oberfläche (nach BET) ausgewählter Projektzinkpulver

Rheologie

Neben den Parametern der Zinkpartikel, die für die Verarbeitbarkeit und die Batterieparameter von Bedeutung sind, wurden auch Parameter untersucht, die für die Pumpbarkeit der Zink-Slurries in der Nickel-Zink-Doppelflussbatterie wichtig sind. Um die Pumpbarkeit zu untersuchen, wurde aus den Projektzinkpulvern jeweils ein Zink-Slurry hergestellt und das rheologische Verhalten mit einem Viskosimeter (s. Abbildung 11; Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA) untersucht.

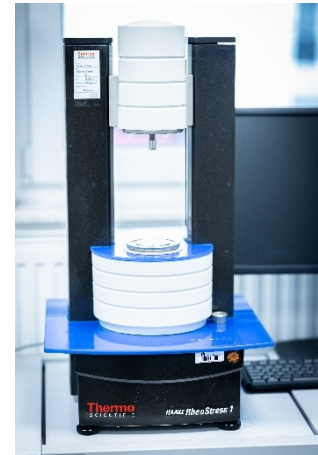


Abbildung 11 Viskosimeter

Die Slurries bestanden aus 50 Gew.-% Projektzinkpulver, 49,5 Gew.-% Elektrolyt (7 M KOH, 4 Gew.-% ZnO) und 0,5 Gew.-% Carbopol. Das Viskosimeter wurde mit Messtellern aus Titan betrieben, um eine Wasserstoffentwicklung während der Messung zu vermeiden.

Abbildung 12 zeigt beispielhaft den Verlauf der dynamischen Viskosität und der Schubspannung mit steigender Scherspannung.

Die Viskosität wird stark durch das Zusammenspiel des Elektrolyten, des Bindemittels und der Partikel bestimmt. Bei den Partikeln sind Parameter wie Größe, Form und Oberfläche von entscheidender Bedeutung. Abbildung 13 (S. 21) zeigt die dynamische Viskosität ausgewählter Projektzinkpulver bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten.

Das Projektzinkpulver G018-nf zeigt erwartungsgemäß aufgrund der hohen Oberfläche und irregulären Partikelform die höchsten Viskositätswerte. Die niedrigste Viskosität zeigte das Projektzinkpulver G016-nf. Die hohe Sphärizität 0,777, der geringe Anteil irregulärer Partikel ($<0,6 = 27,7\%$) begünstigen die rheologischen Eigenschaften wobei die BET-Oberfläche mit $0,0265 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ im mittleren Bereich der hergestellten Projektzinkpulver liegt.

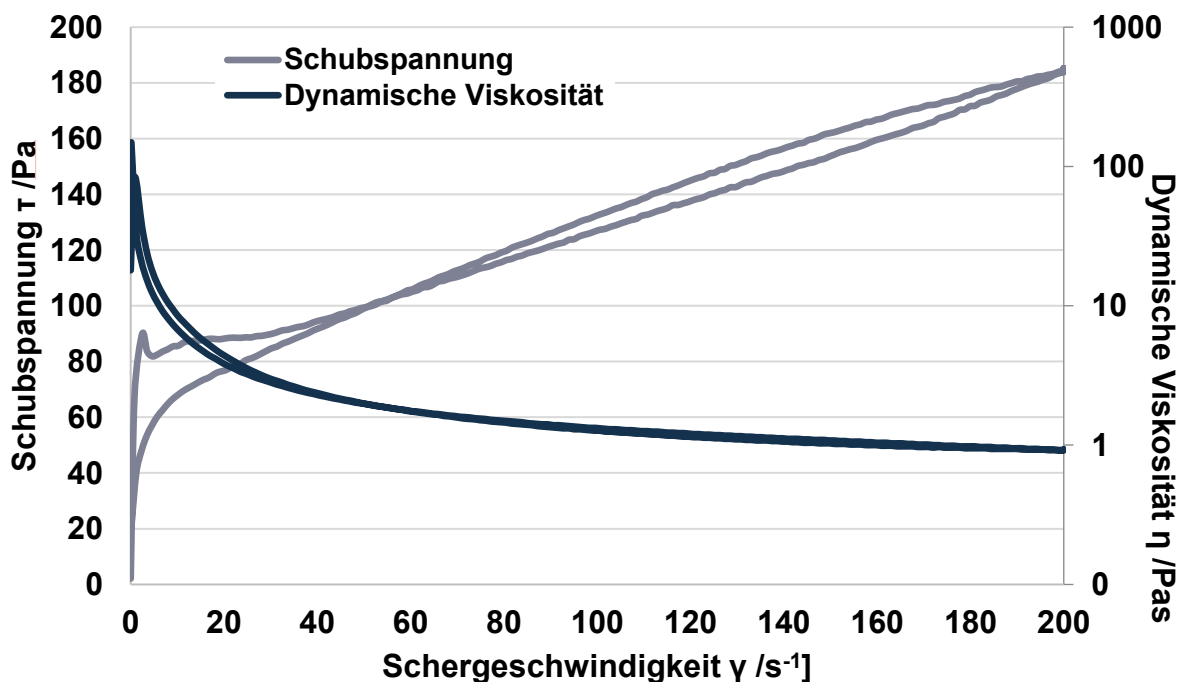


Abbildung 12 Viskositätsverlauf am Beispiel des Projektzinkpulvers G014-nf

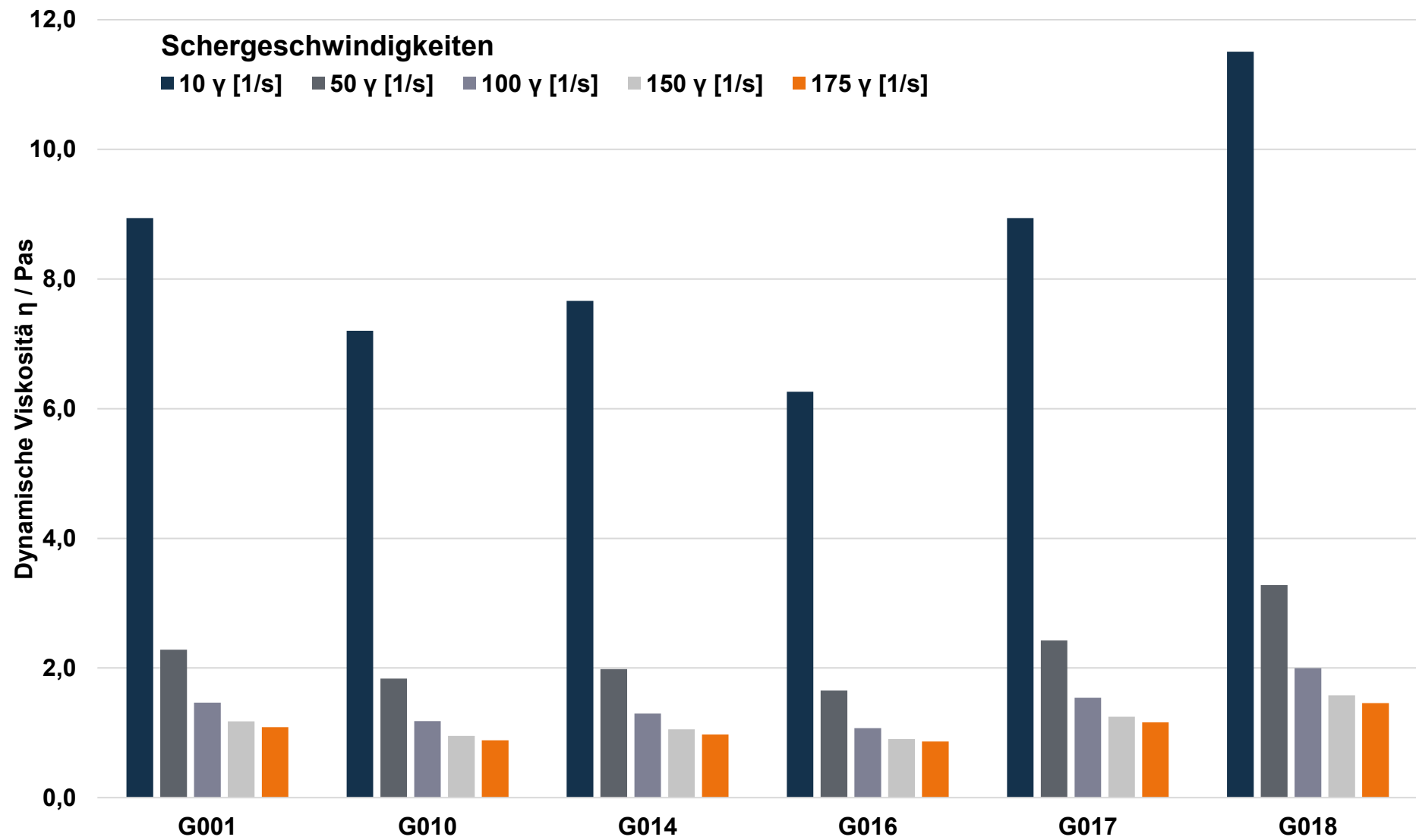
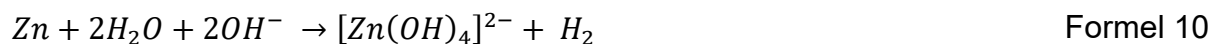


Abbildung 13 Dynamische Viskosität bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten

1.1.5 Auswahl geeigneter Legierungselemente

Für die Anwendung von Zinkpulvern in Batterien ist es notwendig, die Nebenreaktionen zwischen Zinkpulver und Elektrolyt einzuschränken, bzw. komplett zu unterbinden. Die wichtigste Nebenreaktion ist die Entstehung von Wasserstoff. In Gleichung 1 ist diese Nebenreaktion dargestellt.



Eine der wichtigsten Einflussgrößen auf diese Nebenreaktion ist die Elementzusammensetzung (Legierung) des verwendeten Zinks. Diese lässt sich durch die Auswahl entsprechender Feinzinkqualitäten und durch die Hinzugabe von zusätzlichen Elementen in engen Grenzen steuern.

Bevor die möglichen Elemente ausgewählt wurden, wurde recherchiert welche Elemente geeignet sein könnten. Dabei wurden zum einen die Anforderungen an die Zink-Nickel-Doppelflussbatterie berücksichtigt, wie Toxizität, Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit. Weiterhin mussten die Elemente mit Zink, unter den Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit, legierbar sein. Außerdem musste das Legierungselement in größeren Mengen verfügbar sein.

Um die Elementzusammensetzung im Zinkpulver analysieren zu können, steht GRILLO eine ICP-OES (s. Abbildung 14; Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA) zur Verfügung.

Eine ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission) funktioniert nach dem Prinzip der optischen Emissionsspektroskopie. Dabei wird eine flüssige Probe zerstäubt, das entstandene Aerosol wird dann in ein Argonplasma geleitet. Dabei werden die in der Probe vorhandenen Atome in einen angeregten Zustand gebracht, beim Zurückfallen in den nicht angeregten Zustand geben die Atome charakteristische Strahlung ab.



Abbildung 14 ICP-OES

Die emittierte Strahlung wird daraufhin im integrierten Spektrometer analysiert. Anhand der Wellenlängen des emittierten Lichtes wird eine qualitative Aussage über die vorhandenen Elemente möglich. Über die Intensität des jeweiligen Lichtes lässt sich die vorhandene Menge des Elements quantitativ nachweisen.

Aufgrund der eingangs beschriebenen Kriterien wurden Bismuth und Indium als Legierungselemente ausgewählt, die dem Feinzink zugegeben werden, um die Wasser-

stoffentwicklung zu unterdrücken. Es wurde zu Beginn eine Elementkonzentration von jeweils 200 ppm der beiden Elemente ausgewählt. Da die Gasentwicklung des ersten Projektzinkpulvers bereits unter dem Meilenstein von 20 µl/Tag/gZn lag, wurde aus Kostengründen auf eine Erhöhung der Konzentration verzichtet. Daher wurden alle Projektzinkpulver mit dieser Konzentration hergestellt (s. Abbildung 16; S. 25).

Außerdem wurde beim Feinzink besonders auf die Elemente Eisen und Nickel geachtet, da diese die Wasserstoffentwicklung begünstigen. Abbildung 15 zeigt die Elementkonzentration der Projektzinkpulver mit Blick auf diese und weitere Elemente.

Dabei lag die Elementkonzentration von Eisen bei maximal 5 ppm und bei 16 Projektzinkpulvern sogar unter 2 ppm. Die Elementkonzentration von Nickel lag bei allen Projektzinkpulvern unter 0,5 ppm. Außerdem liegt eine Restkonzentration von Blei aus der Herstellung von Zink von maximal 23 ppm vor. Auch die Konzentration der weiteren betrachteten Elemente lag unter 10 ppm (Cd: 1,9 ppm, Al: 8,5 ppm, Cu: 3,8 ppm, Ag: 1,3 ppm).

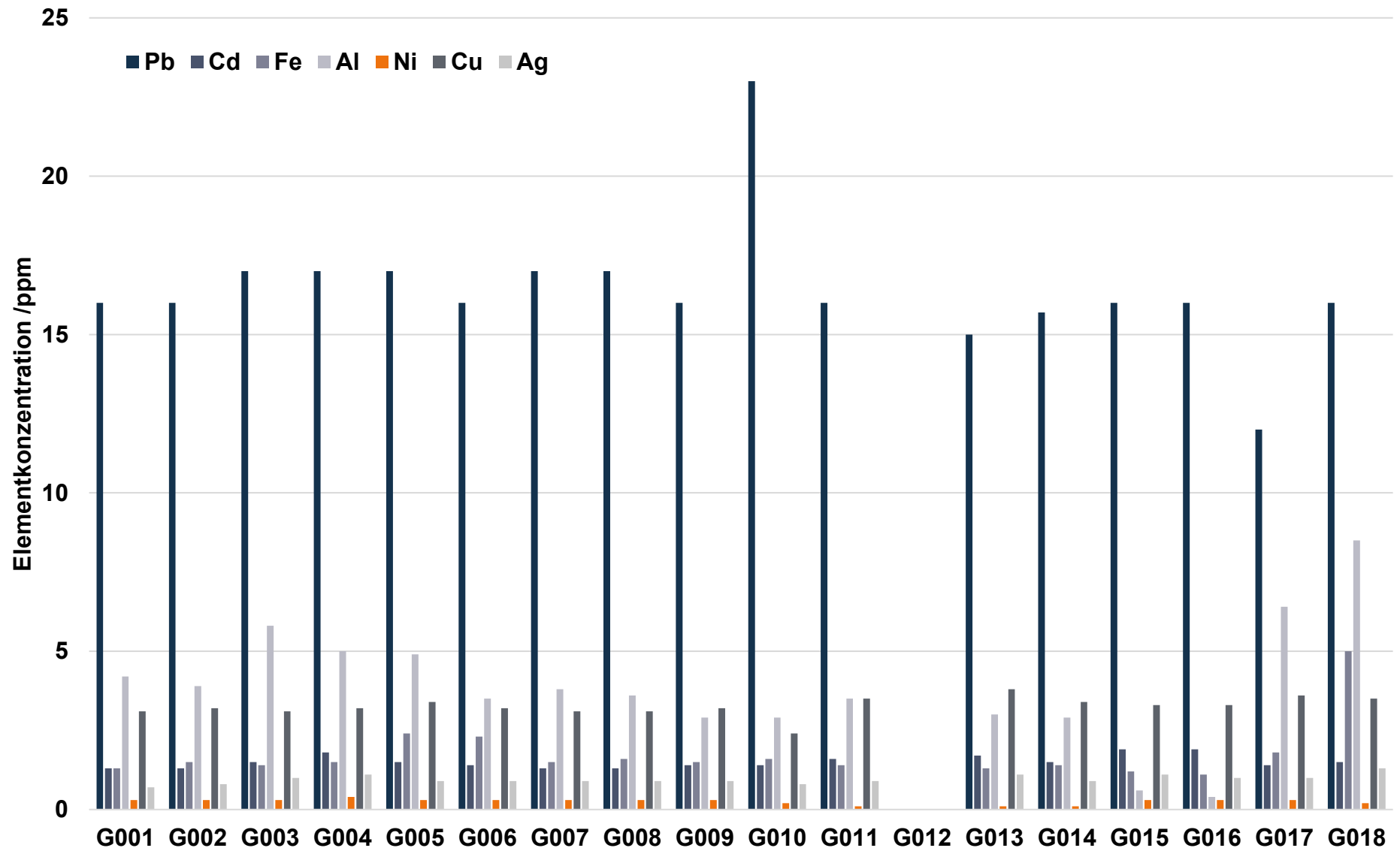


Abbildung 15 Elementkonzentration der Projektzinkpulver

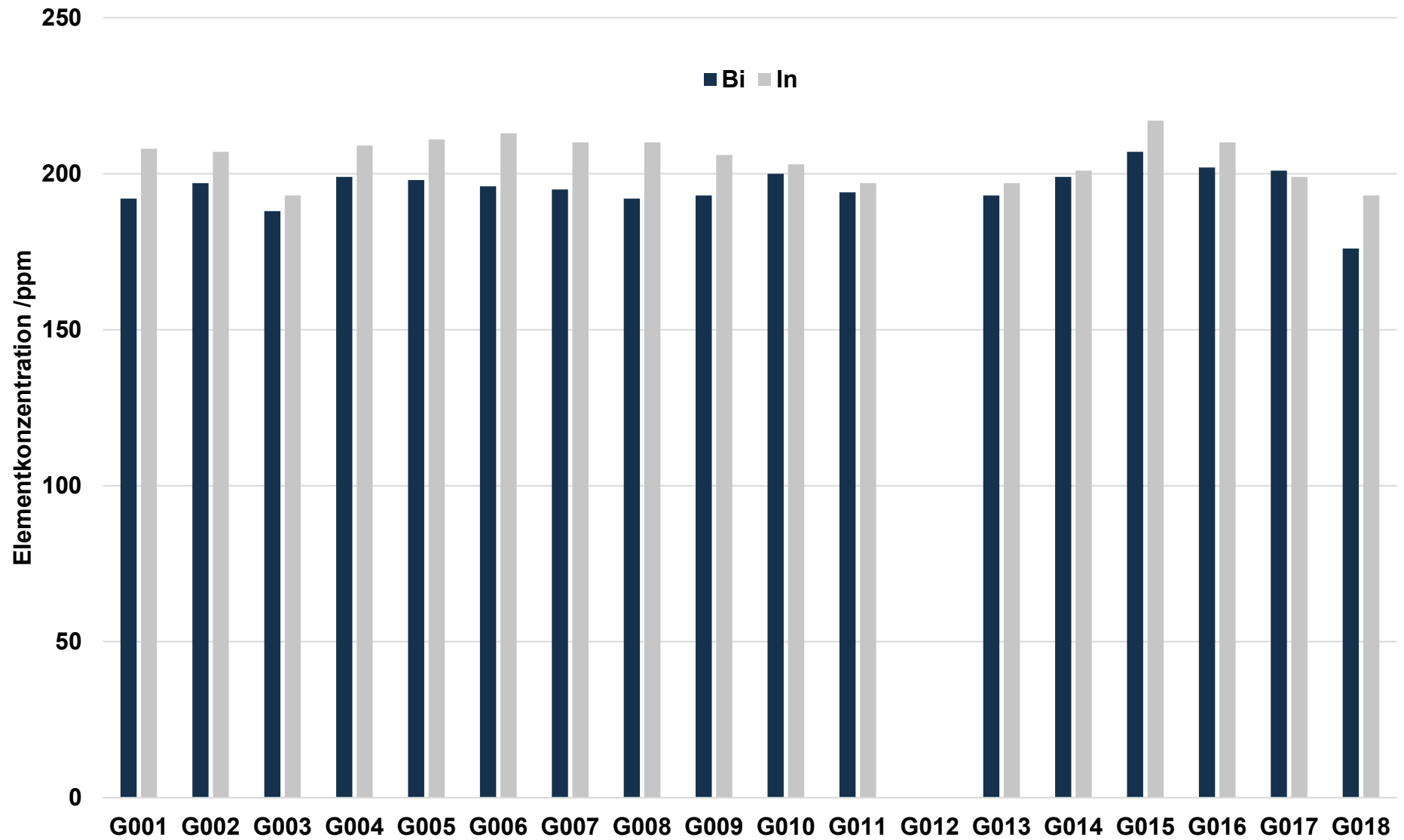


Abbildung 16 Elementkonzentration der zugegeben Legierungselemente der Projektzinkpulver

1.1.6 Optimierung der Wirtschaftlichkeit

Die Wirtschaftlichkeit der hergestellten Projektzinkpulver wurde über die gesamte Projektlaufzeit betrachtet und bewertet. Wesentliche Einflussgrößen auf den Preis eines Zinkpulver sind der Zinkpreis, der Preis für die Legierungselemente, sowie die Kosten der Umarbeitung. Der Preis für Zink wird täglich an der Londoner Metallbörse (London Metal Exchange; LME) festgesetzt. Die LME ist die Metallbörse für Zink mit der höchsten Liquidität und der höchsten Relevanz. Die höchste Liquidität nach der LME hat der *Shanghai Futures Exchange* (ShFE), allerdings ist der Zugang für nicht-chinesische Firmen schwierig. Weitere Metallbörsen an denen Zink gehandelt wird, sind die *LME Singapore* und der *Chicago Mercantile Exchange*.

Das Zink, das zum LME-Preis gehandelt wird, muss eine bestimmte Qualität aufweisen (z.B. ASTM B6-18: LME grade; ISO 752:2004: ZN-1 grade) die Form von Barren aufweisen (engl. Ingots) und die Lot-Größe muss 25 t betragen. Abweichungen von diesem Standard werden mit Abschlägen (engl. Discounts; z.B. für Reststoffe) oder Prämien (engl. Premium; z.B. für höhere Reinheiten) belegt.

Der LME-Preis für Zink lag zum Vorhabensbeginn bei ca. 3.000 \$/t, stieg Anfang 2022 bedingt durch den Angriffskrieg Russlands auf ca. 4.500 \$/t an, sank im zweiten Halbjahr 2023 auf unter 2.500 \$/t ab und stieg bis Vorhabensende wieder auf ca. 3.000 \$/t an (s. Abbildung 17).



Abbildung 17 Entwicklung des Zinkpreises (LME) während der Projektlaufzeit

Die Preise für die Legierungselemente Indium und Bismut sind während der Vorhabenszeit gestiegen (s. Abbildung 18, S. 8). Bei dem für die Projektzinkpulver verwendeten Anteil von jeweils 200 ppm bedeutet dies einen Aufschlag von 0,48\$/t für Bismuth und 60 \$/t für Indium zum Ende der Vorhabenszeit.

Eine Indikation für die Kosten der Umarbeitung ist in Abbildung 19 (S. 27) dargestellt.

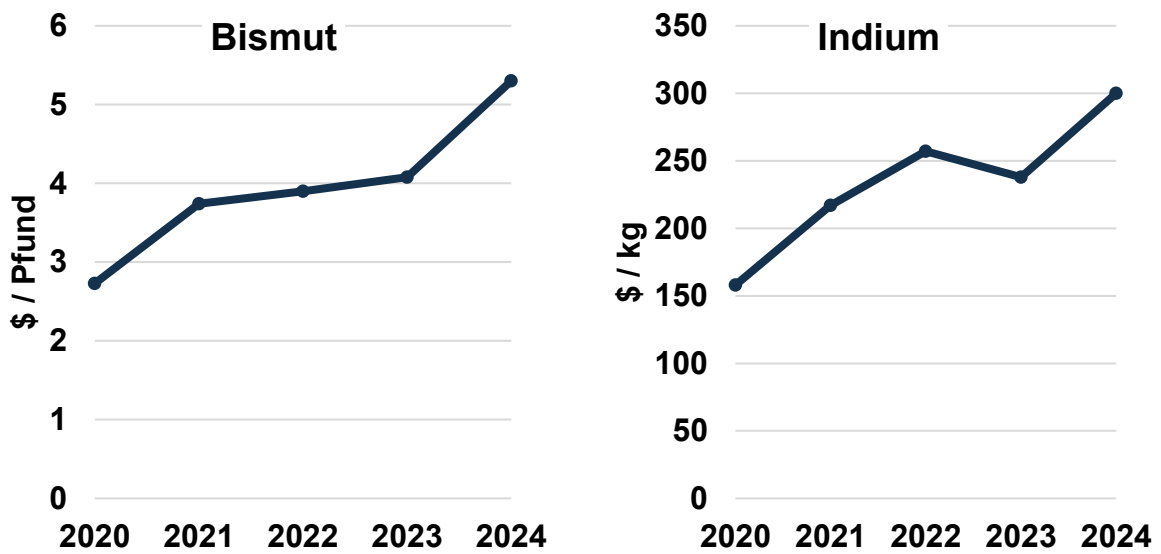


Abbildung 18 Handelspreise für Bismut und Indium (Warenhaus, Rotterdam, unverzollt); [18]

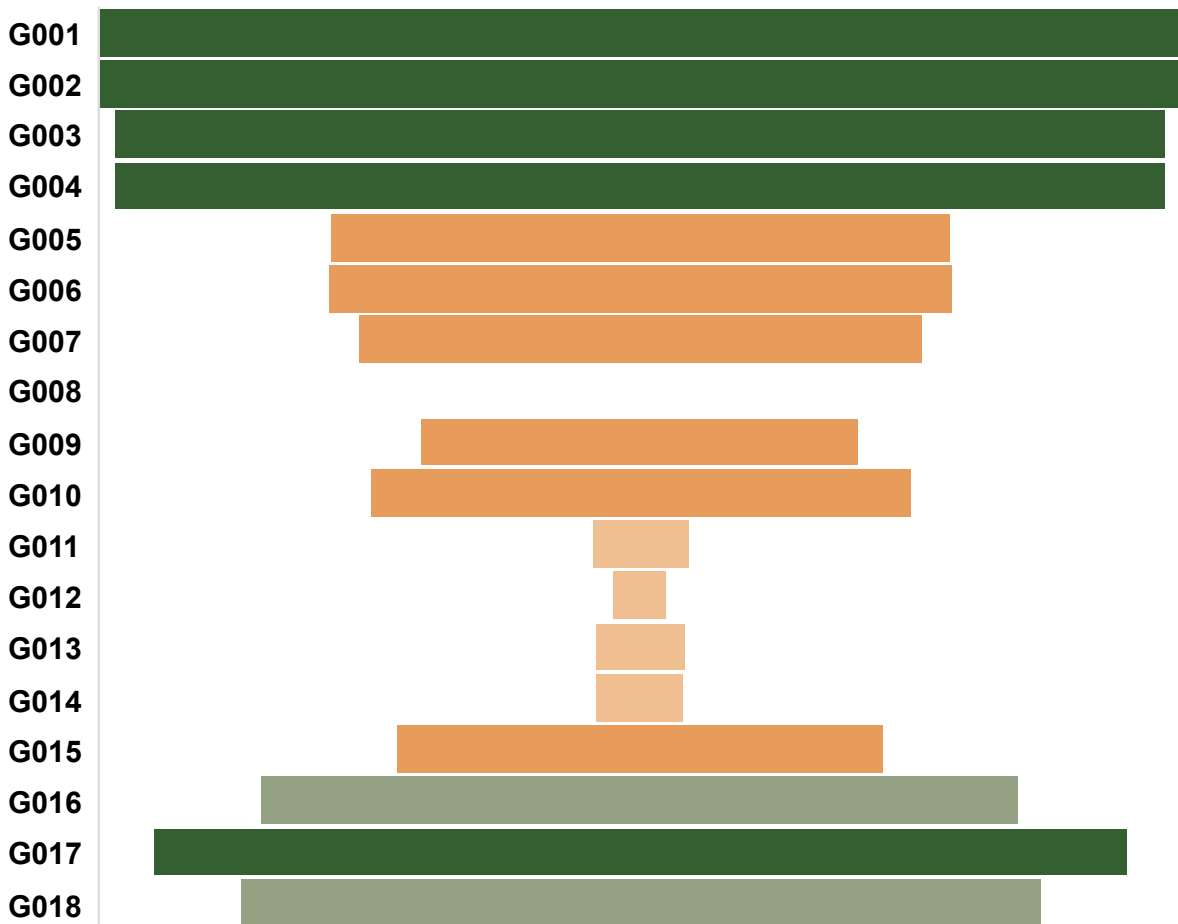


Abbildung 19 Wirtschaftlichkeit der Projektzinkpulver

1.1.7 Entwicklung geeigneter Gasungstests

In diesem Unterarbeitspaket wurde ein geeigneter Gasungstest zur Quantifizierung der Gasentwicklung der Anodenmaterialien sowie anderer Teile der Nickel-Zink-Doppelflussbatterie entwickelt durch Nebenreaktionen (s. Formel 10, S. 22).

GRILLO verfügt bei der Entwicklung und Durchführung solcher Analysen bereits über viel Erfahrung, jedoch sind bisher alle Tests für die Untersuchung von Zinkpulvern entwickelt worden.

Bei GRILLO werden alle Zinkpulver standardmäßig auf ihre Wasserstoffentwicklung hin überprüft. Dafür wird Zinkpulver in einem Glasgefäß (s. Abbildung 20) eingewogen und mit Elektrolyt bedeckt. Die befüllten Glaskolben werden in ein Temperierbecken, welches mit Wasser gefüllt ist, gestellt und dort über einen festgelegten Zeitraum belassen. In festen Zeitabständen wird die Wasserstoffentwicklung an dem Glaskolben abgelesen. Am Ende wird die Menge des Wasserstoffs in die Einheit Mikroliter pro Gramm Zink pro Tag ($\mu\text{l/g}_{\text{Zn}}/\text{d}$) normiert.

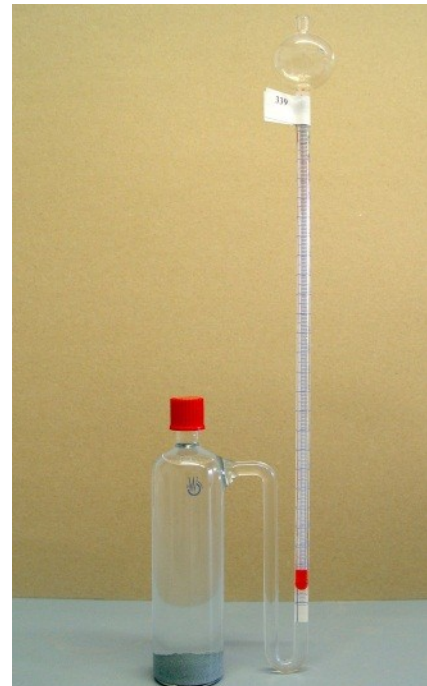


Abbildung 20 Gasungskolben

Für die Untersuchung der Projektzinkpulver sowie der Kathodenmaterialien wurden folgende Testparameter verwendet (s. Tabelle 2).

Tabelle 2 Testparameter für die Gasungstests

	Projektzinkpulver	Kathodenmaterialien
Elektrolyt	7M KOH + 4 Gew.-% ZnO	7M KOH + 4 Gew.-% ZnO
Einwaage	25 g Zn-Pulver	10g Zn- und 10g Ni(OH) ₂ -Pulver
Dauer	72 Stunden	72 Stunden
Temperatur	45°C	45°C

1.1.8 Durchführung der angepassten Gasungstests

Um die Eignung der Zinkpulver für den Einsatz in einer Batterieanwendung zu prüfen, ist es grundsätzlich notwendig, die Wasserstoffentwicklung des Zinkpulvers in einem gewählten Elektrolyten zu überprüfen, da Gasentwicklung wichtige Aussagen über die Selbstentladung ermöglicht. GRILLO verfügt bei der Durchführung solcher Analysen durch die tägliche Anwendung im Rahmen der Qualitätssicherung über viel Erfahrung.

Die Gasungstests wurden mit den in Tabelle 2 beschriebenen Testparametern durchgeführt. Dazu wurde die Gasentwicklung über den gesamten Testverlauf täglich an den Gasungskolben abgelesen. Abbildung 21 (S. 30) zeigt die tägliche Gasentwicklung der Projektzinkpulver. Aus diesen lässt sich der auf Dauer und Gewicht normierte Wert ($\mu\text{l/g}_{\text{Zn}}/\text{d}$) errechnen (s. Abbildung 22, S. 31). Die normierten Werte zeigen, dass alle Projektzinkpulver bis auf das bewusst spratzig hergestellte G018-nf, den Meilensteinzielwert von weniger als $20 \mu\text{l/g}_{\text{Zn}}/\text{d}$ erreichen. Die Gasentwicklung eines Zinkpul-

vers ist immer ein Zusammenspiel von aktiver Oberfläche und Legierungszusammensetzung. Die geringe Sphärizität des Projektzinkpulvers G018--nf und die hohe Oberfläche erklären die erhöhte Gasentwicklung.

Allerdings ist, wie bereits an anderer Stelle genannt, immer das Zusammenspiel aller Partikelparameter wichtig. Vergleicht man zum Beispiel die drei Projektzinkpulver G001-nf, G010-nf und G017-nf, so zeigt sich ein sehr unterschiedliches Gasungsverhalten bei ähnlicher BET-Oberfläche. Zwar zeigt G010-nf mit einer niedrigen BET-Oberfläche von 0,0385 m²/g auch die geringste Gasentwicklung von 2 µl/g_{Zn}/d, aber die um 6,5 % erhöhte Oberfläche von G017-nf resultiert bereits in einer Erhöhung der Gasentwicklung von 450 %. Auch die um 16% erhöhte BET-Oberfläche von G001-nf führt zu einer Erhöhung der Gasentwicklung um 700 %.

Insgesamt konnte mit 5 Projektzinkpulvern eine sehr niedrige Gasentwicklung von kleiner als 5 µl/g_{Zn}/d erzielt werden. 4 Projektzinkpulver lagen im Bereich zwischen 5 und 10 µl/g_{Zn}/d, zwei zwischen 10 und 15 µl/g_{Zn}/d und 5 zwischen 15 und 20 µl/g_{Zn}/d.

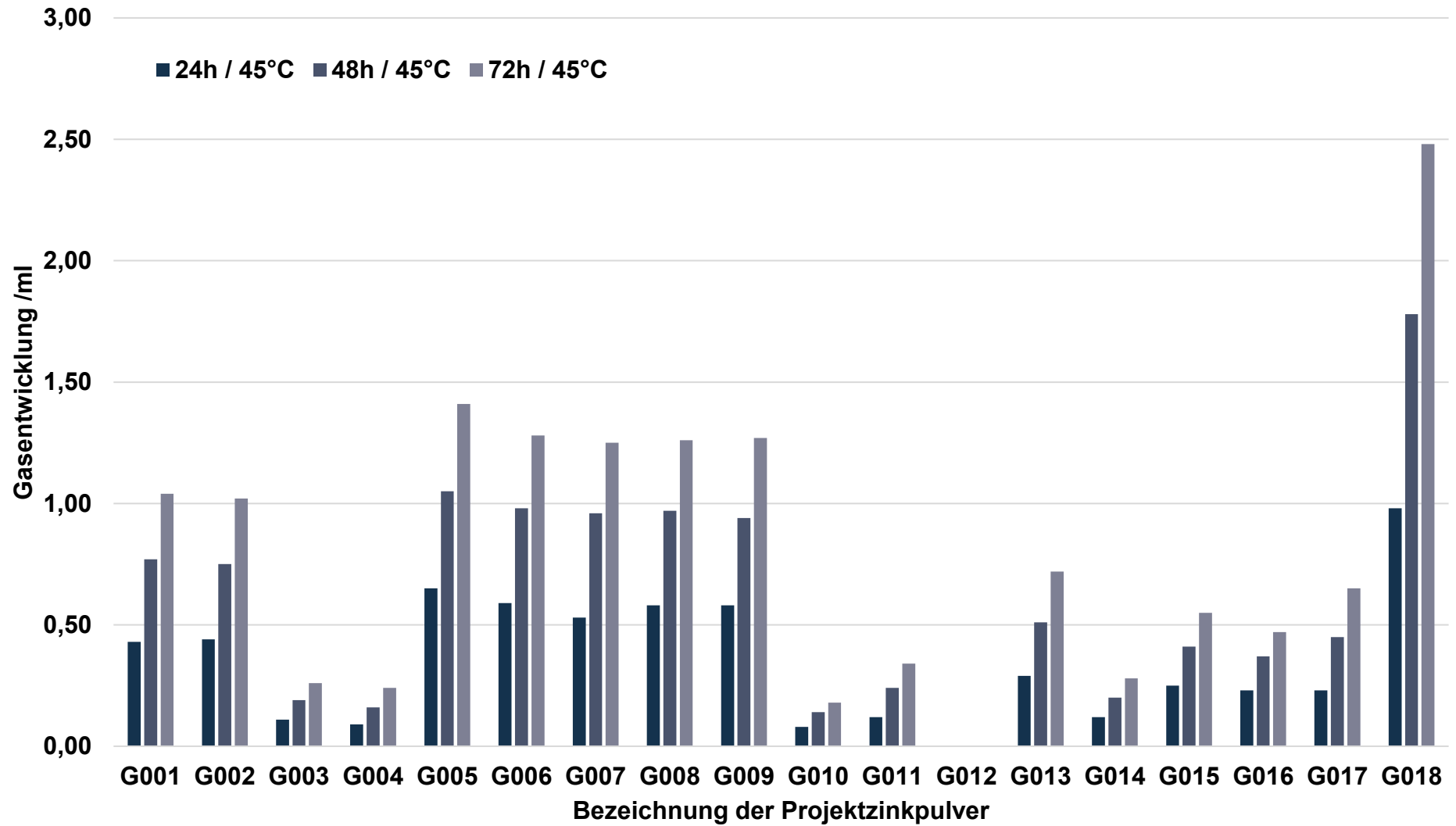


Abbildung 21 Gasentwicklung der Projektzinkpulver

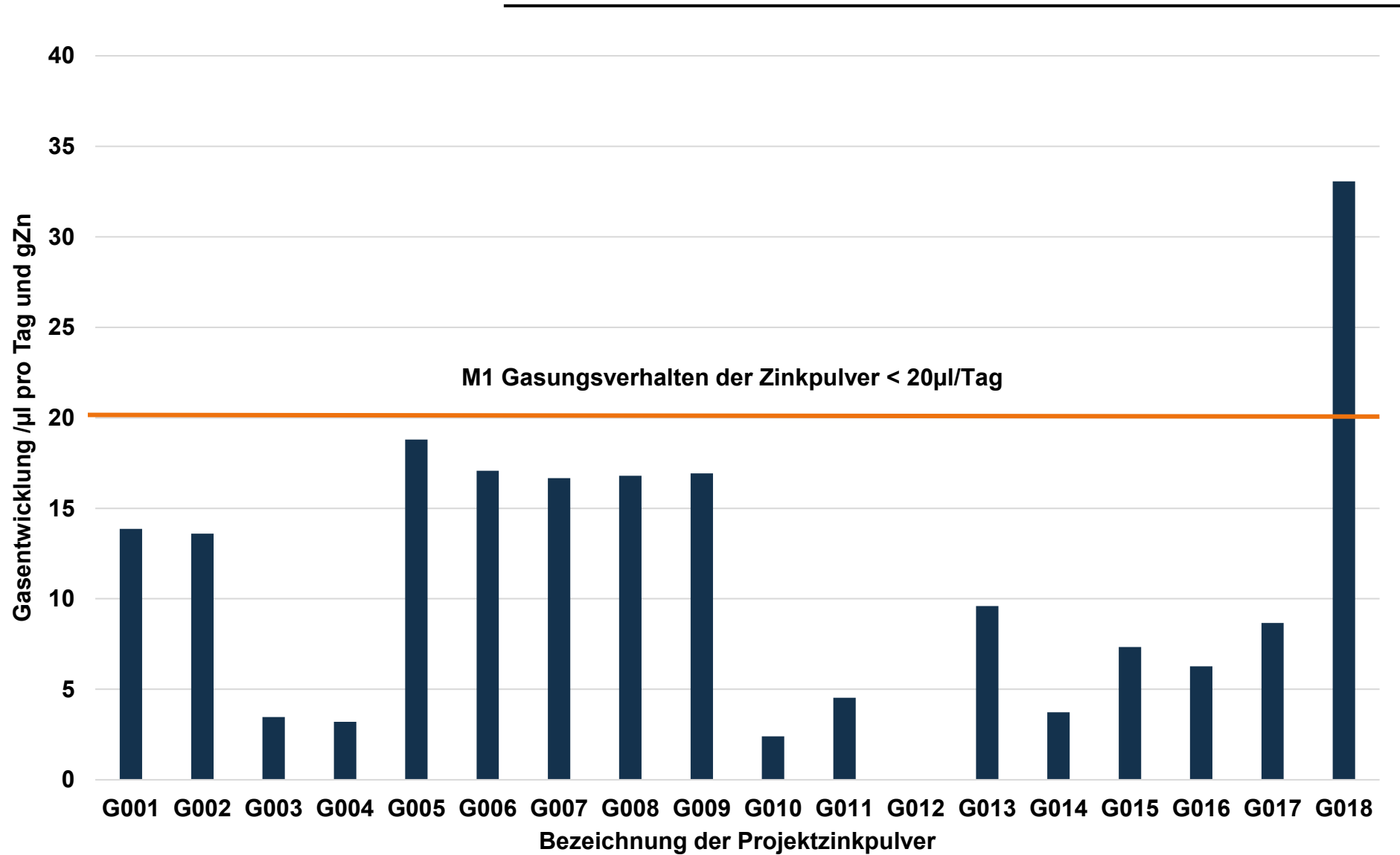


Abbildung 22 Normierte Gasentwicklung der Projektzinkpulver

1.1.9 Gasungstests an anderen Teilen Ni-Zn-Doppelflussbatterie

Mit dem in Unterarbeitspaket 1.1.7 entwickeltem angepassten Gasungstest wurde weitere Teile der Ni-Zn-Doppelflussbatterie auf ihre Gasentwicklung untersucht. Eine Komponente, die untersucht wurde, waren die von den Projektpartnern im Projekt verwendeten Kathodenmaterialien. Dabei handelte es sich um Nickelhydroxid in zwei verschiedenen Varianten (Var. 1 und Var. 2).

Dabei zeigte sich, dass das Nickelhydroxid Var. 1 bereits am zweiten Tag übergelaufen ist.

Die normierte Gasentwicklung der Kathodenmaterialien ist im Vergleich zum Anodenmaterial um ein Vielfaches erhöht.

2.2. Wichtigste Position des zahlenmäßigen Nachweises

Personalkosten: Herstellung, Analyse und Charakterisierung der Zinkpulver

Materialien: Labormaterial, Produktionsrohstoffe und -material

Reisekosten: Projekttreffen

2.3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Im Rahmen der Energiewende ist es notwendig günstige und sichere Energiespeicher zu entwickeln. Es ist im Interesse aller deutschen Stromkunden, den Strom günstiger zu machen und die Versorgungssicherheit zu gewährleisten. Durch günstige Energiespeicher kann ein großer Schritt in diese Richtung getan werden.

Für das Teilvorhaben wurden alle Arbeiten in angemessener Weise durchgeführt. Damit dies möglich war, wurde eng mit den Projektpartnern zusammengearbeitet, da die Zinkpulver an die jeweiligen Anforderungen angepasst werden mussten. Die Anwendung von Zinkpulver in Zink-Nickel-Flussbatterien war für GRILLO eine vollständig neuartige Anwendung, daher musste sehr viel Aufwand in die Neuentwicklung der Projektzinkpulver fließen.

Ohne die Bereitstellung der öffentlichen Mittel hätten diese Arbeiten bei GRILLO nicht geleistet werden können.

2.4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

Durch die ausführlichen Arbeiten an der Entwicklung von Zinkpulvern für Zink-Nickel Flussbatterien konnte GRILLO Kompetenzen auf diesem Gebiet aufbauen.

Zinkpulver für Zink-Nickel Flussbatterien stellen für GRILLO ein neues Produkt dar, dadurch können neue Absatzmärkte entstehen und ausgebaut werden. Durch neue Absatzmärkte kann der Umsatz und Gewinn von GRILLO gesteigert werden und so dazu beitragen, Arbeitsplätze am Standort Goslar zu sichern und möglicherweise auch neu zu schaffen.

Weiterhin können durch die Ergebnisse der wirtschaftlichen Betrachtung Möglichkeiten

geschaffen werden, um in der Produktion Zeit und Energie zu sparen, dies führt zu Kostenvorteilen bei speziellen Zinkpulvern, wie z.B. für Zink-Nickel Flussbatterien, aber auch allgemein für Zinkpulver für den chemischen- oder Batteriebereich.

2.5. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Während des Vorhabens sind dem Konsortium von NiZiFlow², im Bereich der Nickel-Zink-Flussbatterien, keine nennenswerten Fortschritte an anderer Stelle bekannt geworden.

2.6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Das Projekt und seine Ergebnisse werden im Rahmen einer Pressemitteilung auf der Homepage www.grillo.de sowie über die Socialmedia-Plattform LinkedIn veröffentlicht.