Abschlussbericht

Vorhabensbezeichnung: „ZiMaBat – Wiederaufladbare Zink-Mangan-Batterie mit pH-neutralen Elektrolyten“	
Zuwendungsempfänger: Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig-Institut für Energie- und Systemverfahrenstechnik	**Förderkennzeichen** **03XP0481C**
Projektleiter Daniel Schröder **Projektbearbeiter** Joachim Hering	**Berichtszeitraum** 01.08.2022 - 31.08.2025
	Bewilligungszeitraum 01.08.2022 - 31.08.2025

I. Eingehende Darstellung

I.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen (Ergebnisdarstellung) mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Im Rahmen des Projekts werden an der TU Braunschweig Methoden zur Dendriteninhibition entwickelt, kuriert und getestet. Die vielversprechendsten Methoden werden an die Projektpartner weitergegeben und in den Messzellen eingesetzt, um die Zyklenzahl und die Zellperformance zu erhöhen.

AP 5: Monitoring des Dendritenwachstums

UAP 5.1: Untersuchung Dendritenbildung

•Im Rahmen des Projekts wurden erste Testmessungen zur elektrochemischen Charakterisierung von Zinksystemen mit 1M $ZnSO_4$ in Wasser als Elektrolyt durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten zunächst in standardisierten Knopfzellen, um grundlegende Referenzwerte und reproduzierbare Messbedingungen zu ermitteln. Dabei standen das Benchmarking sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Vordergrund. Ein besonderer Schwerpunkt lag auf der Optimierung der Elektrolytmenge und des Anpressdrucks (crimp pressure) beim Zellverschluss. Hier zeigte sich, dass bei einer Elektrolytmenge von 100 µL und einem Druckäquivalent von 0,8 t die besten elektrochemischen Eigenschaften erzielt werden konnten. Unter diesen Bedingungen wurden die Zellen vollständig geschlossen, ohne dass Elektrolytaustritte beobachtet wurden, und gleichzeitig ergaben sich die besten Zyklierergebnisse mit minimalem Innenwiderstand.

Parallel dazu erfolgte die systematische Evaluation der Messparameter für galvanostatische Zyklierung und elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Auf Basis dieser Versuche konnte eine standardisierte Messroutine etabliert werden, die eine Zyklierung bei einer Stromdichte von 1 mA/cm² über eine Dauer von jeweils einer Stunde vorsieht. Nach jeweils zehn vollständigen Zyklen wurden EIS-Messungen durchgeführt, um den Impedanzverlauf und die Stabilität des Systems über die Zeit hinweg zu erfassen. Diese Methodik ermöglicht eine

präzise Bewertung der elektrochemischen Performance und dient als Grundlage für die spätere Vergleichbarkeit erweiterter Systemvariationen.

Ergänzend zu den Knopfzellenmessungen wurden erste Versuche mit der hausintern entwickelten optischen Zelle durchgeführt, die speziell für in-situ Untersuchungen konzipiert und gefertigt wurde. Ziel dieser Arbeiten war es, die Reproduzierbarkeit sowohl des Aufbaus als auch der Messdaten sicherzustellen und erste qualitative Beobachtungen des Zinkabscheidungsprozesses zu ermöglichen. Die optische Zelle hat sich dabei als geeignetes Werkzeug erwiesen, um visuelle und elektrochemische Analysen zu kombinieren. Erste Aufnahmen belegten den geordneten Verlauf der Zinkabscheidung unter den angewandten Bedingungen, womit die Eignung dieser in-house entwickelten Messzelle für die geplanten weiterführenden Untersuchungen bestätigt werden konnte.

Mit diesen Arbeiten wurde somit ein wichtiger Grundstein für die anschließende vertiefende Untersuchung der Zinkelektrodenprozesse gelegt. Durch die erfolgreiche Standardisierung der Messparameter und die Validierung der optischen Zelle stehen nun verlässliche Methoden und Prüfsysteme zur Verfügung, die den weiteren Verlauf des Projekts methodisch untermauern.

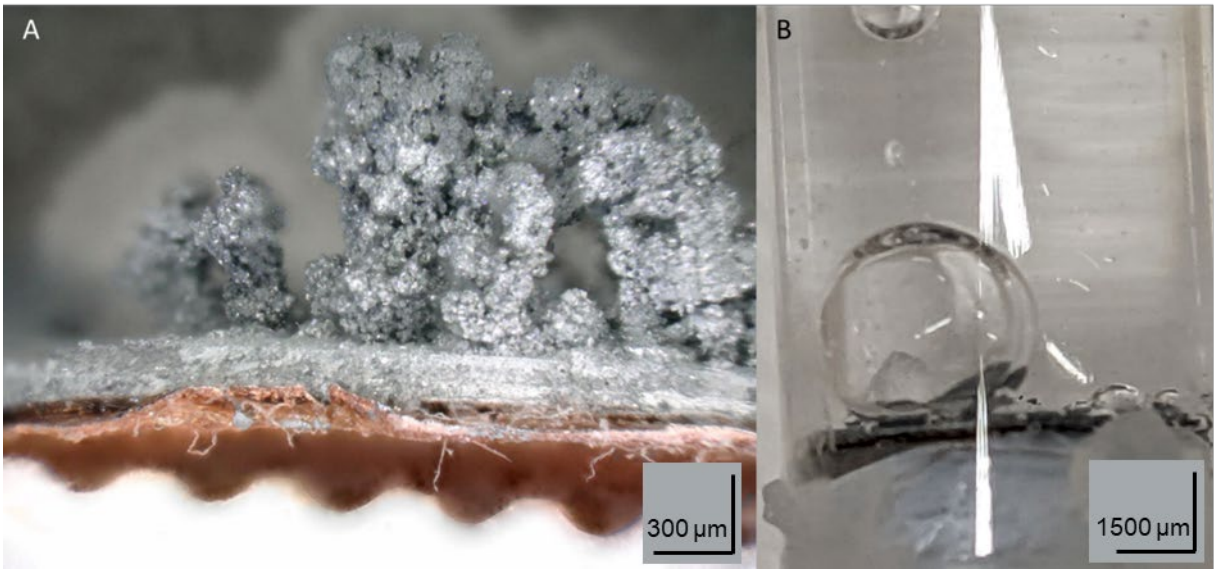


Abbildung 1:A) Lichtmikroskopaufnahme bei 100-facher Vergrößerung von Dendriten, welche in der in-house gefertigten optischen Zelle nach 114 Zyklen bei 1 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 6 mm) entstanden. B) Fotografie der Zelle aus A) während der Messung samt Gasblasen durch Wasserstoffbildung.

Im Arbeitspaket 5.1 wurden elektrochemische Untersuchungen an symmetrischen Zellen durchgeführt, um die Einflüsse unterschiedlicher Elektrodenmaterialien, Additive und Betriebsparameter auf die Performance und Stabilität von Zinksystemen zu bewerten. Zum Einsatz kamen sowohl standardisierte Knopfzellen als auch eigens entwickelte optische Zellen, die eine ergänzende visuelle Beobachtung der Zinkabscheidung ermöglichten. Als Elektrodenmaterialien wurden kommerzielle Zinkfolien sowie vier verschiedene Zinkpulvertypen der Firma Grillo (G-001zb, G-002zb, G-003zb und G-004zb) eingesetzt, die aufgrund ihres hohen Reinheitsgrades und ihrer definierten Partikelmorphologie besonders für elektrochemische Anwendungen geeignet sind. Der Elektrolyt bestand aus 1M $ZnSO_4$ in

Wasser, wobei eine Elektrolytmenge von 100 µL und ein Druckäquivalent von 0,8 t für das Verschließen der Knopfzellen auf Grundlage vorausgegangener Parameterstudien als optimal festgelegt wurden. Als Separator wurde ein Glasfaserfilter vom Typ Whatman GF/A mit einem Durchmesser von 18 mm verwendet.

Die Versuchsreihen umfassten Messungen bei verschiedenen Stromdichten, um das elektrochemische Verhalten unter zyklischer Belastung quantitativ zu erfassen. In den mit Grillo-Zinkpulvern gefertigten Zellen zeigte sich ein deutlich stabileres elektrochemisches Verhalten verglichen mit Zellen, die aus massiver Zinkfolie aufgebaut waren. Insbesondere konnte eine verringerte Gasentwicklung infolge der Wasserstoffbildung beobachtet werden, was auf eine verbesserte Grenzflächenstabilität zwischen Elektrode und Elektrolyt hindeutet. Parallel dazu wurde eine signifikante Reduktion der Dendritenbildung festgestellt, die zu einer längeren Lebensdauer der Zellen und einer höheren Zahl stabiler Zyklen führte. Diese Eigenschaften sind für die Entwicklung langlebiger Zinkbatterien von zentraler Bedeutung, da sie die Hauptversagensmechanismen – Dendritenwachstum und Gasentwicklung – direkt adressieren.

Darüber hinaus wurde untersucht, wie sich metallische Additive auf das Abscheidungsverhalten des Zinks auswirken. Dabei zeigten sich positive Effekte bei der Zugabe von Bismut- und Indium-Additiven zu den Zinkpulvern. Diese Zusätze verbesserten sowohl die Morphologie der abgeschiedenen Zinkschichten als auch die elektrochemischen Eigenschaften insgesamt. Die Abscheidung erfolgte homogener und gleichmäßiger, wodurch lokale Überpotenziale reduziert und parasitäre Nebenreaktionen unterdrückt wurden. Im Vergleich der verschiedenen Pulvertypen ergab sich ein ähnliches elektrochemisches Verhalten, weshalb der Einfluss der Partikelgröße in dem untersuchten System als vernachlässigbar bewertet werden kann. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass neben der chemischen Reinheit insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit und die Additivkomposition der Zinkpulver entscheidend zur elektrochemischen Stabilität beitragen.

Insgesamt bestätigen die Untersuchungen im Rahmen von AP 5.1, dass die Kombination aus standardisierten Messparametern, hochwertigem Zinkpulver und gezielter Zugabe von Additiven eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Effizienz und Zyklierfähigkeit ermöglicht. Diese Erkenntnisse bilden eine wichtige Grundlage für die weitere Entwicklung optimierter Zink-Elektroden und dienen gleichzeitig als Validierung der in den vorhergehenden Arbeitspaketen durchgeführten Parameteroptimierungen.

Im Zuge der systematischen Untersuchungen wurden die elektrochemischen Knopfzellenmessungen nach der Methode von Scharifker und Hills durchgeführt (Scharifker, B.; Hills, G. Electrochim. Acta 1983, 28 (7), 879–889). Dieses Verfahren dient der quantitativen Beschreibung des Keimbildungs- und Wachstumsvorgangs bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen. Grundlage des Modells ist die Analyse der transienten Stromantwort nach einer kurzzeitigen Spannungsanlegung, anhand derer Rückschlüsse auf die Art des Keimwachstums (instantan oder progressiv) möglich sind.

Für jede Messung wurde eine Spannung von 0,25 V für die Dauer von 15 s an die symmetrisch aufgebauten Zellen angelegt. Die dabei entstehenden Strom-Zeit-Kurven wurden aufgezeichnet und gemäß den theoretischen Vorgaben des Scharifker-Hills-Modells ausgewertet. Diese experimentellen Bedingungen – einschließlich Elektrolytart (1M $ZnSO_4$ in Wasser) und der optimierten Parameter analog zu den zuvor festgelegten Standards des Projekts beibehalten, um Vergleichbarkeit sicherzustellen.

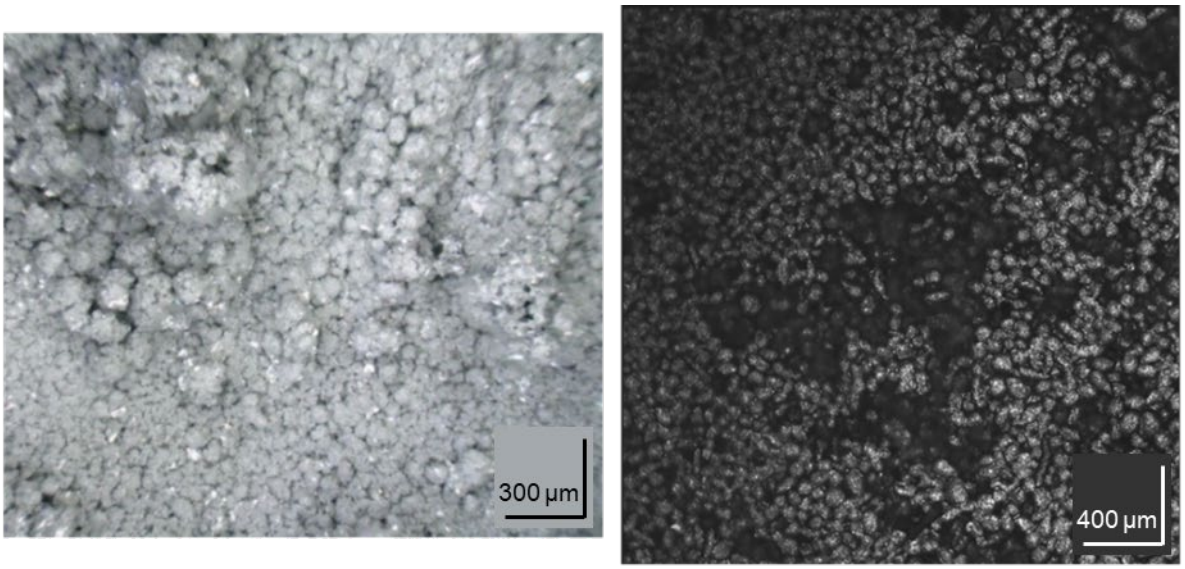


Abbildung 2: Lichtmikroskopaufnahme bei 100-facher Vergrößerung von Dendriten welche in Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm) (links) oder Elektroden aus dem Grillo-Zinkpulver G-002zb (rechts) entstanden.

Bei den Experimenten mit Zinkpulvern der Firma Grillo zeigte sich im Rahmen der Scharifker-Hills-Analyse ein deutlich ausgeprägtes spontanes Wachstum der Keime, was auf eine erhöhte Dichte initialer Nukleationsstellen hinweist. Dieses Verhalten führt zu einer homogenen Verteilung aktiver Wachstumskeime auf der Elektrodenoberfläche, wodurch sich ein gleichmäßigeres und glatteres Abscheidungsbild des Zinks ergibt. Die gleichmäßigere Zinkmorphologie steht dabei in direktem Zusammenhang mit einer verbesserten elektrochemischen Reversibilität und einer reduzierten Dendritenbildung, wie bereits in den zyklischen Untersuchungen beobachtet wurde.

Zwischen den verschiedenen von Grillo eingesetzten Pulvertypen (G-001zb, G-002zb, G-003zb, G-004zb) konnten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Wachstumsdynamik festgestellt werden. Dies deutet darauf hin, dass das beobachtete Verhalten primär durch die Oberflächenbeschaffenheit und chemische Reinheit der Zinkpartikel bestimmt wird, während Partikelgröße und Morphologie in diesem System nur eine untergeordnete Rolle spielen. Insgesamt bestätigen die Messergebnisse, dass die Zinkpulver durch ein besonders gleichmäßiges Keimwachstum und damit durch eine hohe elektrochemische Stabilität gekennzeichnet sind. Die damit erzielten Ergebnisse können somit Grundlage für die Optimierung von Zinkelektroden unter praxisnahen Bedingungen sein.

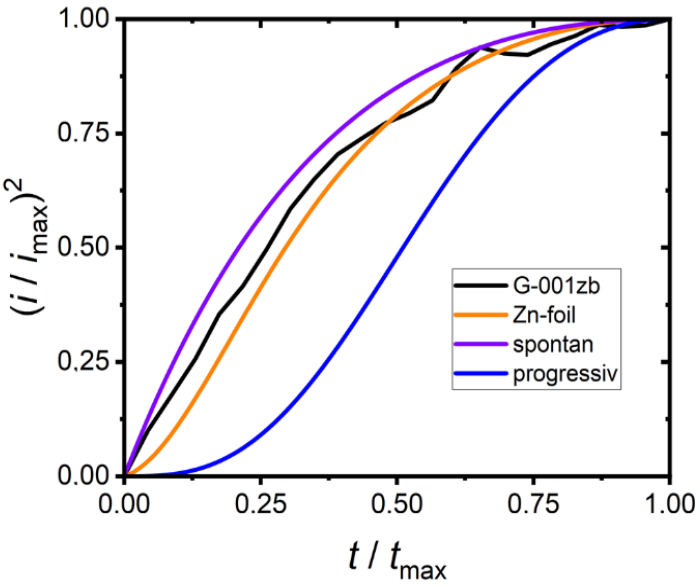


Abbildung 3:Auftragung nach Scharifker und Hills für Messungen in Knopfzellen mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Elektroden aus dem Zinkpulver von Grillo G-001zb (schwarz) sowie mit zwei Elektroden aus Zinkfolie von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm, orange). Für die Messungen wurde für 15 s eine Spannung von 0,25 V in Bezug auf die OCV angelegt. Zusätzlich sind der spontane sowie der progressive Grenzfall des Wachstums als Vergleich dargestellt.

UAP 5.2: Messung in symmetrischen Knopfzellen bei verschiedenen Stromdichte

Im Rahmen des Arbeitspakets 5.2 wurden systematische Untersuchungen an symmetrischen Knopfzellen durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Stromdichten auf die elektrochemische Stabilität, Effizienz und Morphologie der Zinkabscheidung zu analysieren. Diese Untersuchungen dienten der präzisen Bestimmung von Grenzwerten, bei denen ein stabiler Betrieb ohne nennenswerte Degradation des Elektrodenmaterials möglich ist. Dabei kamen dieselben Versuchsbedingungen, Elektrolytzusammensetzungen und Zellaufbauten zum Einsatz, die zuvor im Rahmen der Parameterstudien (siehe AP 5.1) als optimal identifiziert wurden. Der verwendete Elektrolyt bestand aus 1M $ZnSO_4$ in Wasser, ergänzt durch einen Glasfaserseparator (Whatman GF/A, 18 mm) und eine Elektrolytmenge von 100 µL; ein Druckäquivalent von 0,8 t für das Verschließen der Knopfzellen auf Grundlage vorausgegangener Parameterstudien , um eine hohe Reproduzierbarkeit der Messungen sicherzustellen.

Die galvanostatischen Untersuchungen umfassten Stromdichten von 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 und 3 mA/cm², wobei für jede Stromdichte eine Entlade- bzw. Lade-Kapazität von 1 mAh/cm² wurde angestrebt. Für jede experimentelle Bedingung wurden drei unabhängige Messungen durchgeführt, um Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse treffen zu können. Das experimentelle Vorgehen ermöglichte es, das elektrochemische Verhalten des Systems über einen breiten Stromdichtebereich quantitativ zu erfassen und mögliche Grenzbereiche zu identifizieren, bei denen der Übergang von gleichmäßiger zu instabiler Zinkabscheidung auftritt.

Die Ergebnisse zeigten einen klaren Zusammenhang zwischen steigender Stromdichte und einer sukzessiven Verschlechterung der Morphologie der abgeschiedenen Zinkschichten. Bei niedrigen Stromdichten (≤ 1 mA/cm²) erfolgte die Abscheidung homogen, begleitet von geringen Überspannungen und stabilen Zykluseigenschaften. Mit zunehmender Stromdichte verstärkten sich jedoch parasitäre Nebenreaktionen, insbesondere die Wasserstoffentwicklung an der Zinkoberfläche, was auf eine zunehmende lokale Polarisation des Elektrodenpotentials hinweist. Bei Stromdichten oberhalb von 2 mA/cm² trat vermehrt dendritisches Wachstum auf, begleitet von ungleichmäßigen Oberflächenstrukturen und einem Anstieg des internen Widerstands. Diese Erscheinungen führen zu einer fortschreitenden Degradation der Elektroden und in der Folge zu unvollständigen Zyklen sowie einer höheren Verlustleistung durch den erhöhten Polarisationsanteil. Eine detaillierte Auswertung der Zyklierergebnisse ergab, dass die höchste Effizienz und Energierückgewinnung bei einer Stromdichte von etwa 2,5 mA/cm² erzielt wurde. Allerdings zeigten sich bei dieser Stromdichte bereits erste Anzeichen von Degradation auf der Kathodenseite, was insbesondere auf eine erhöhte lokale Stromdichte und ungleichmäßige Verteilung des elektrochemischen Feldes zurückzuführen ist. Hierdurch wurde die Bildung inhomogener Zinkstrukturen begünstigt, die langfristig zu einem Verlust an aktiver Materialoberfläche führen.

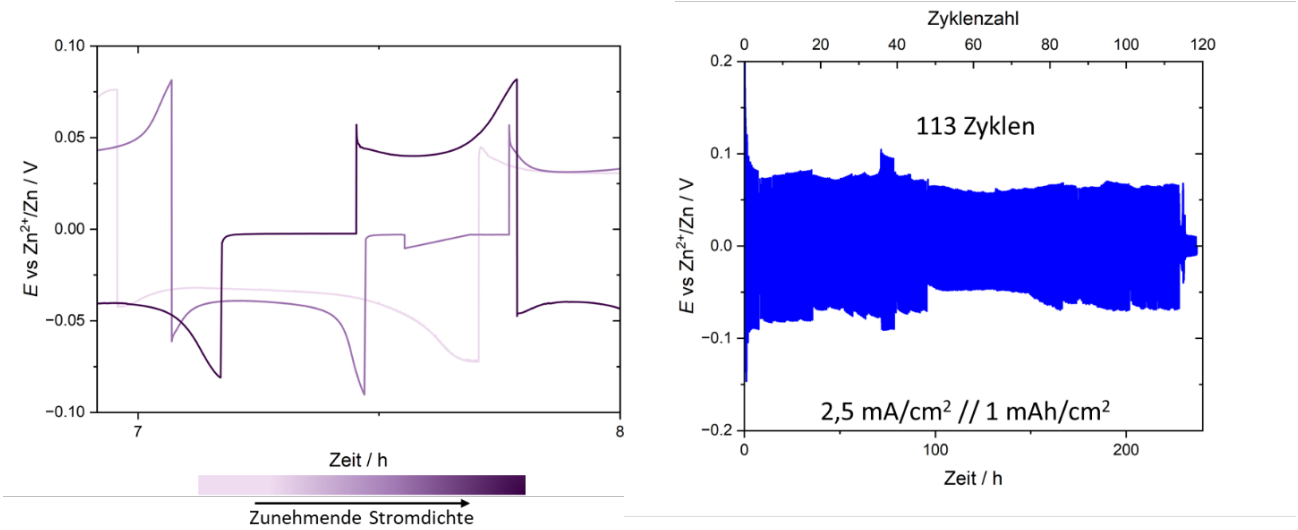


Abbildung 4: links: Vergleich der Überpotentiale von Zyklierungsexperimenten bei (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5 und 3) mA/cm² in Knopfzellen mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm).

Basierend auf den vorangegangenen Untersuchungen wurde für alle nachfolgenden Versuchsreihen eine Stromdichte von 1 mA/cm² festgelegt. Diese Festlegung stellt einen gezielten Kompromiss zwischen Energieeffizienz, struktureller Stabilität der Elektroden und Unterdrückung parasitärer Nebenreaktionen dar. Bei einer Stromdichte von 1 mA/cm² lässt sich das für die Zinkabscheidung notwendige Überpotential in einem moderaten Bereich halten, wodurch das Verhältnis zwischen zugeführter elektrischer Energie und abgeschiedenem Metall optimiert wird und übermäßige Zellspannungen vermieden werden. Dadurch bleibt der Energieaufwand pro abgeschiedenem Zinkquantum gering, ohne dass

hohe Verluste durch übermäßige Wärmeentwicklung oder andere ineffiziente Prozesse eintreten. Gleichzeitig fördert diese Stromdichte die Ausbildung eines gleichmäßig kristallinen Zinkfilms auf der Elektrode. Mikrostrukturelle Untersuchungen zeigen, dass bei 1 mA/cm² weder großflächige Risse noch Porositäten oder hohe Spannungseinträge im Belag auftreten, wie sie in Vorversuchen unter höherer Strombelastung beobachtet wurden. Zudem minimiert dieser Betriebswert die katalytische Wasserstoffentwicklung, sodass sichtbare Gasbläschenbildung unterbleibt und feine dendritische Spitzen nicht entstehen. Auf diese Weise ist eine reproduzierbare, über viele Zyklen hinweg stabile Zinkabscheidung gewährleistet. Die einheitlich gewählte Stromdichte von 1 mA/cm² bildet somit die Grundlage für vergleichbare und belastbare Daten im Rahmen des Projekts und sichert eine verlässliche Basis für alle weiteren Messreihen zur Prozessoptimierung.

AP 6: Additive gegen Dendritenwachstum

Die Additive wurden in symmetrischen Knopfzellen getestet, wobei kommerzielle Zinkfolien von ChemPur mit einer Dicke von 0,25 mm und einem Durchmesser von 15 mm als Elektroden verwendet wurden. Als Elektrolyt diente 1M $ZnSO_4$, und als Separator wurde ein Whatman GF/A Glasfaserseparator mit einem Durchmesser von 18 mm eingesetzt. Die Messungen wurden bei einer Stromdichte von 1 mA/cm^2 für eine Stunde durchgeführt.

Genutzte Additive:

Additiv	Konzentrationen	Hersteller
SDBS	0,08mM	Sigma-Aldrich
Urea	0,1mM	Sigma-Aldrich
Et_2O	20 vol%	Sigma-Aldrich
EDTA	0,05mM	VWR
Na_4EDTA	0,05mM	Merck
PEG-300	0,5mM	Sigma-Aldrich

Im Rahmen der Untersuchungen zu Additiven in den Zinkbatteriesystemen wurden insbesondere die Wirkungen von Polyethylenglykol 300 (PEG-300) und dem Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) detailliert analysiert. Beide Additive zeigten in den durchgeführten zyklischen Messungen eine signifikante Verbesserung der Leistungsfähigkeit der Systeme, wenngleich mit unterschiedlichen Charakteristika hinsichtlich der elektrochemischen Prozesse.

Die Verwendung von PEG-300 führte zur höchsten Anzahl an reproduzierbaren Lade-/Entladezyklen der Zinkelektroden. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass PEG-300 die Abscheidung und das Wachstum der Zinkschichten stabilisiert und die dendritische Ausbildung empfindlich minimiert. Allerdings wurden parallel deutlich erhöhte Überpotentiale während der zyklischen Belastung festgestellt. Dieses Phänomen lässt vermuten, dass PEG-300 durch Adsorption oder Ablagerung an der Elektrodenoberfläche eine Veringerung der Reaktionskinetik bewirkt. Solche Abbauten können die aktive Oberfläche passivieren und damit die Elektrodenreaktion erschweren, was sich in den höheren Polarisationen widerspiegelt.

Ähnliche aber abgeschwächte Effekte wurden bei der Zugabe von SDBS beobachtet. Obwohl auch hier eine Stabilisierung der Zyklierbarkeit erreicht wurde, waren die Überpotentiale geringer als bei Einsatz von PEG-300. SDBS als anionisches Tensid kann durch seine adsorptionselektrische Wirkung sowohl die Grenzflächenstruktur zwischen Elektrolyt und Elektrode modifizieren als auch die Oberflächenspannung im Elektrolyten beeinflussen, was sich vorteilhaft auf die Gleichmäßigkeit der Zinkabscheidung auswirkt. Das etwas geringere Überpotential im Vergleich zu PEG-300 könnte auf eine weniger ausgeprägte Passivierung oder eine differenzierte Adsorptionsdynamik zurückzuführen sein.

Im Gegensatz dazu führten andere untersuchte Additive zwar ebenfalls meist zu niedrigeren Überpotentialen, konnten jedoch keine vergleichbare Zyklenstabilität erzielen. In einigen Fällen mündeten die Entladungs-/Ladevorgänge aufgrund unzureichender Stabilisierung sogar in einen Zellkurzschluss. Dieses Ergebnis unterstreicht die Komplexität der Wechselwirkungen zwischen Additivmolekülen, Elektrodenoberfläche und Elektrolytsystem, welche stark von der chemischen und physikalischen Struktur der Zusatzstoffe abhängen.

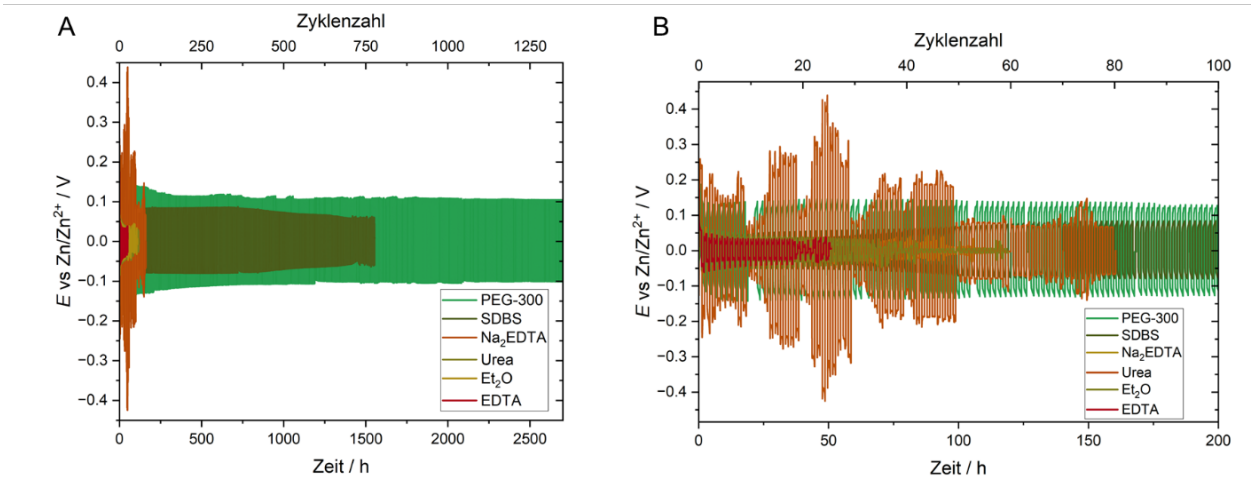


Abbildung 5: A) Zyklierungsexperimente mit Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm). Dem Elektrolyten wurden die verschiedenen Additive wie in der Tabelle zuvor beschrieben zugegeben.; B) Ausschnitt aus A) im Zeitbereich von 0 bis 200 h der Testdauer.

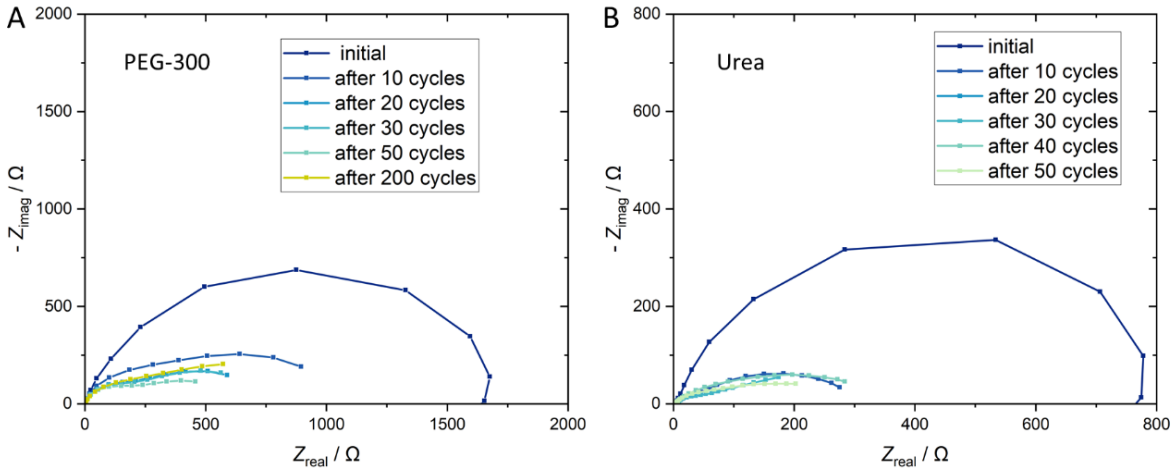


Abbildung 6: Impedanzspektren der Zellen aus Abbildung 5, welche alle 10 Zyklen aufgenommen wurden. A für die Zelle mit PEG-300 und B für die Zelle mit Urea.

Zusammenfassend lassen sich PEG-300 und SDBS als die vielversprechendsten Additive identifizieren, wobei PEG-300 primär durch eine deutliche Stabilitätssteigerung der Zyklenanzahl besticht, während SDBS durch ein moderateres Überpotential und ebenfalls verbesserte Abscheidungscharakteristik hervorsticht. Beide Additive zeigen somit ein komplementäres Wirkungsspektrum, das gezielt für die Optimierung von Zinkelektroden in elektrochemischen Energiespeichern genutzt werden kann. Weitere Untersuchungen sind anzustreben, um die mechanistischen Hintergründe der Überpotentialbildung bei PEG-300 gezielt zu adressieren und damit die Leistungspotentiale voll auszuschöpfen.

In diesem Arbeitspaket wurden Messungen bei hohen Stromdichten von 50 mA/cm² durchgeführt, um die Wirkung unterschiedlicher Additive in Zinkbatterien zu untersuchen. Genauer wurden dabei zwei Additive, L-Histidin und PEG-300, verwendet, während parallel auch Messungen ohne jegliche Zusatzstoffe als Referenzschicht durchgeführt wurden. Ziel war es, das Verhalten der Batterien hinsichtlich Zyklierbarkeit, Überpotentialen und Leistung zu vergleichen. Die Ergebnisse zeigten, dass PEG-300 die besten zyklischen Leistungen erzielen konnte, mit einer Lebensdauer von etwa 200 vollständigen Lade-Entladezyklen. Das Additiv L-Histidin zeigte eine vergleichbare Leistung bezüglich der Zyklierbarkeit, was PEG-300 als einen ebenso vielversprechenden Kandidaten für die weitere Untersuchung hervorhebt. Allerdings gingen die verbesserten kinetischen Eigenschaften von PEG-300 mit einem deutlich erhöhten Überpotential von rund 0,5 V einher, welches etwa doppelt so hoch war wie jenes der Zellen ohne Additive. Dieses erhöhte Überpotential ist ein Indikator für eine verlangsamte Reaktionskinetik an der Elektrode, möglicherweise durch Adsorption oder Blockierung aktiver Stellen durch PEG-Moleküle. Im Vergleich dazu erreichten die Zellen ohne Zusatzstoff lediglich eine geringe Anzahl an Zyklen von etwa 25, was die Bedeutung der gezielten Additivierung unterstreicht. Die Daten verdeutlichen somit, wie entscheidend die Wahl des Additivs für die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer von Zink-basierten Batterien ist. Die Erkenntnisse aus dieser Studie können auf Anwendungen mit höheren Ladetiefen (“Depth of Discharge”) und ähnlich hohen Stromdichten übertragen werden und bieten wichtige Hinweise für die Entwicklung langlebiger, leistungsstarker Energiespeichersysteme

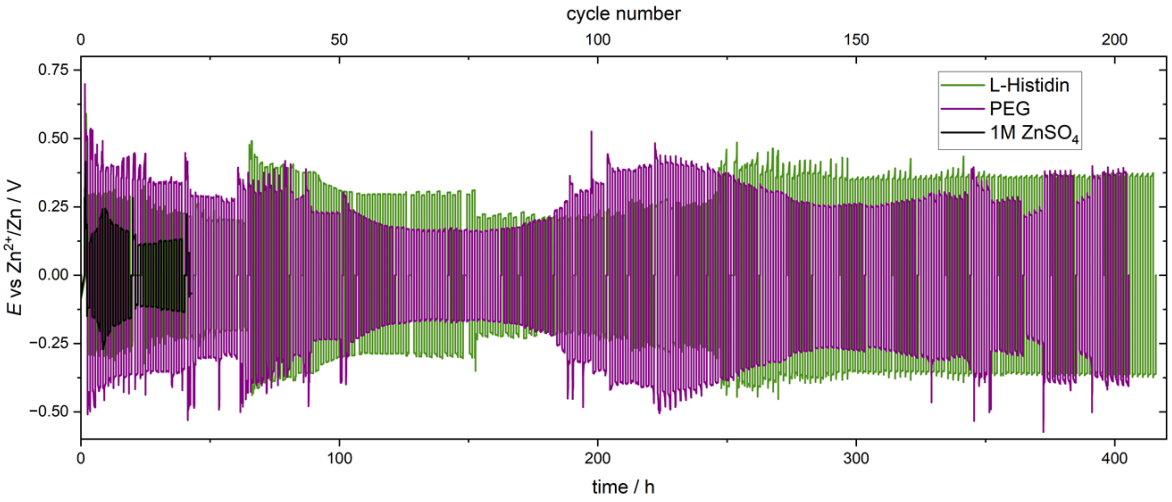


Abbildung 7: Zyklierungsexperimente mit Knopfzellen bei 50 mA/cm^2 und 50 mAh/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm). Dem Elektrolyten wurden die verschiedenen Additive wie in der Tabelle zuvor beschrieben zugegeben.

Weiterhin wurden Messungen in Vollzellen mit Elektroden des DECHEMA Forschungsinstituts unter Verwendung von PEG-Elektrolyten als „Proof of Concept“ durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine verbesserte Performance der Vollzellen im Vergleich zu solchen ohne Additive. Darüber hinaus wurden keine Nebenreaktionen an der Kathode festgestellt, was auf die Stabilität des PEG-Elektrolyten hinweist. Diese Erkenntnisse unterstützen die Hypothese, dass die Verwendung von PEG-300 als Additiv die elektrochemischen Eigenschaften der Zelle positiv beeinflussen kann.

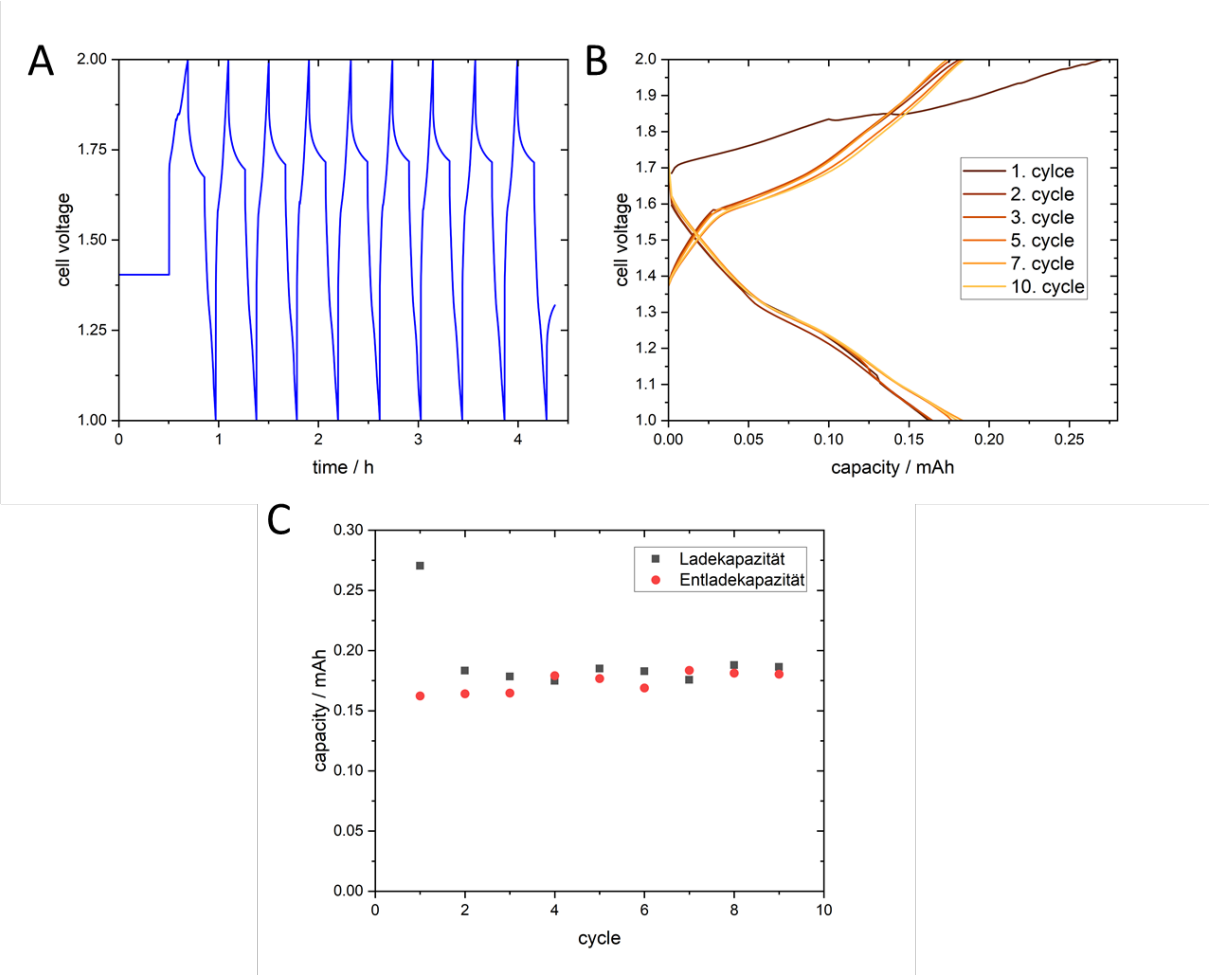


Abbildung 8: Zyklierungsexperimente mit Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ und 0,5mM PEG-300 als Elektrolyt und einer Zink-Folien-Anode von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm) und einer vom DECHEMA Forschungsinstitut erhaltenen δ-MnO_2-Kathode mit Stahlstromabnehmer. Die Zyklierung wurde zwischen 1 V und 2 V durchgeführt. In A ist der Spannungsverlauf über die Zeit, in B der Spannungsverlauf gegen die Kapazität für ausgewählte Zyklen und in C die Kapazität gegen die Zyklenzahl aufgetragen.

Es wurden Messungen in symmetrischen Zn//Zn-Zellen mit optischem Fenster unter Verwendung von Additiven im Elektrolyten durchgeführt, um deren Auswirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften und Stabilität zu bewerten. Die optischen Zellen sind Eigenentwicklungen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz von Additiven die Dendritenbildung signifikant reduziert, was die Sicherheit und Lebensdauer der Zellen erhöhen kann. Zudem wurde die Wasserstoffentwicklung im Vergleich zu Zellen ohne Additive verringert, obwohl sie weiterhin vorhanden war. Ein weiterer bedeutender Aspekt ist, dass mit Additiven eine höhere Anzahl an Zyklen möglich war, was die Leistungsfähigkeit der Zellen verbessert.

Die Ergebnisse wurden mit einer Kontrollzelle ohne Additive in Abbildung 5B verglichen, die die Unterschiede in der Leistung und Stabilität zwischen beiden Zelltypen verdeutlicht. In der Kontrollzelle waren sowohl die Dendritenbildung als auch die Wasserstoffentwicklung signifikant höher. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Verwendung von Additiven im Elektrolyten eine vielversprechende Strategie zur Verbesserung der Leistung von

Zn//Zn symmetrischen, optischen Zellen darstellt. Diese Erkenntnisse bieten wichtige Hinweise für zukünftige Forschungen in diesem Bereich. Weiterführende Studien sind notwendig, um die genauen Mechanismen der Additive zu verstehen und deren Wirksamkeit zu optimieren. Die Daten unterstützen die Hypothese, dass Additive entscheidend für die Effizienz von elektrochemischen Zellen sein können.

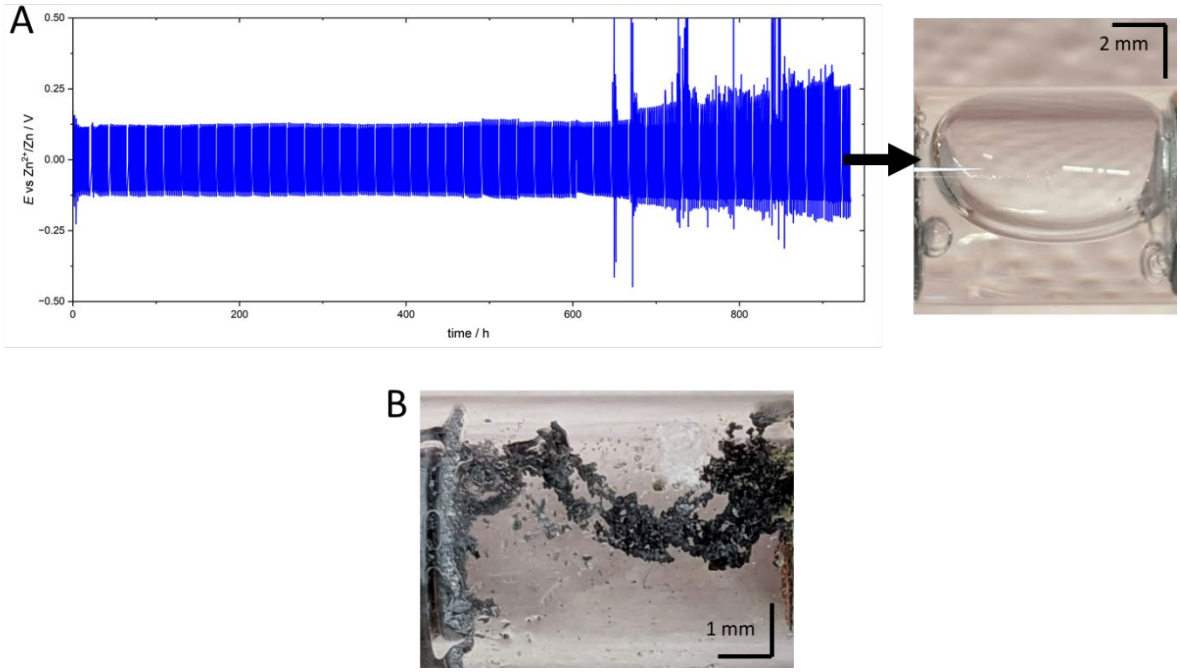


Abbildung 9: A) Zyklierungsexperimente bis zum Kurzschluss in der optischen Zelle bei 1 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ sowie 0,1M L-Histidin als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 6 mm) samt Fotografie der Zelle B) Fotografie einer Zelle nach Zyklierungsexperiment bis zum Kurzschluss in optischer Zelle bei 1 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 6 mm).

AP 7: Strategien zur Dendritenminderung bei der Zn-Abscheidung

UAP 7.1: Untersuchung von elektrochemischen Zn-Abscheidetechniken

Dieses Arbeitspaket basiert auf der Publikation von Ko et al. (10.1149/1945-7111/abc206). Hier wurde publiziert, dass Zinkelektroden, welche elektrochemisch präpariert wurden, höhere Zyklenzahlen und weniger Dendritenbildung aufwiesen. Die Autoren präparierten Elektroden mit niedrigen konstanten Strömen. Aus diesem Grund starteten wir Messungen mit einem Ladeschritt mit 0,1 mA/cm^2. Wir testeten hier sowohl nur einen Abscheideschritt an der Arbeitselektrode als auch einen Abscheide- und anschließenden Auflöseschritt. Unsere Idee war hier, dass durch den zusätzlichen Auflöseschritt möglich noch aus dem Herstellungsprozess der Elektroden vorhandene Unregelmäßigkeiten wegen ihrer exponierten Lage bevorzugt elektrochemisch aufgelöst werden, da hier die Diffusionswege in den Elektrolyt-bulk am kürzesten sind. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 10 abgebildet.

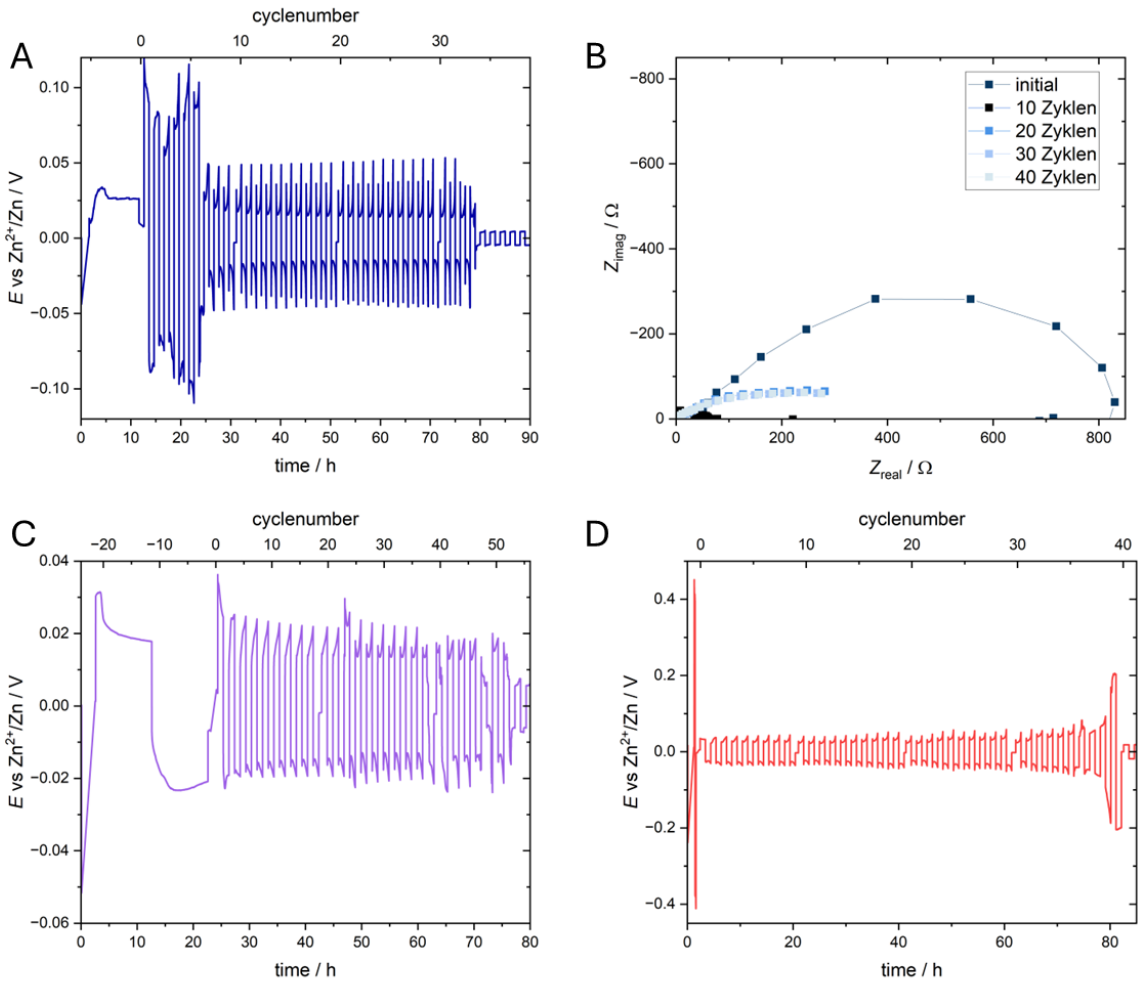


Abbildung 10: A) Zyklierungsexperiment bis zum Kurzschluss in Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm) mit 0,1 mA/cm^2 Schritt vor den Messungen.; B) Nyquist-plots der Impeadanzmessungen der Messung aus A.; C) Zyklierungsexperiment bis zum Kurzschluss in Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm) mit 0,01 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 Lade- und Entladeschritt vor den Messungen.; D) Zyklierungsexperiment bis zum Kurzschluss in Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm) mit 10 mA/cm^2 und 1 mAh/cm^2 Lade- und Entladeschritt vor den Messungen.

Abbildung 10A zeigt den zeitlichen Verlauf der Zellspannung während eines galvanostatischen Tests über etwa 85 Stunden: Nach einer anfänglichen OCV-Phase stabilisiert sich das Potenzial in den ersten zehn Zyklen bei ±0,05 V, steigt zwischen Zyklus 10 und 20 kurzzeitig an und pendelt sich anschließend bei ±0,04 V ein, wo es bis zum Ende nahezu konstant bleibt. Ergänzend liefert Abbildung 10B Nyquist-Diagramme aus EIS-Messungen im frischen Zustand und nach 10, 20, 30 sowie 40 Lade-Entladezyklen: Der initial kleine Halbkreis (niedriger Ladungstransferwiderstand R_{ct}) weitet sich bis Zyklus 30 auf etwa 500 Ω aus und verkleinert sich nach Zyklus 40 leicht, was auf eine vorübergehende Alterung und anschließende teilreversible Stabilisierung der Grenzfläche hinweist.

In Abb. 10C (zweite Probenserie) zeigt sich bereits ab Versuchsbeginn ein niedriges und über mehr als 50 Zyklen konstantes Überpotential von ±0,025 V, was auf eine besonders effektive

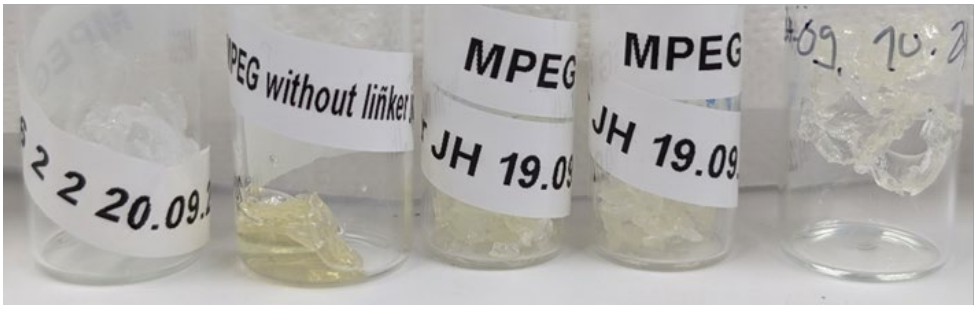
Passivierung und geringen Innenwiderstand schließen lässt. Abb. 10D (dritte Variantenkonfiguration bei höherem Strom bzw. veränderter Elektrodenstruktur) verzeichnet zu Beginn ausgeprägte Spannungsspitzen bis ±0,45 V, die innerhalb der ersten 30 Zyklen auf ±0,02 V absinken, anschließend aber sukzessiv auf ±0,25 V in Zyklus 40 ansteigen – ein Hinweis auf Degradation bzw. Versagen der Passivschicht. Insgesamt demonstrieren Abb. 10A und 10C langfristig niedrige, stabile Polarisationen, während die EIS-Daten (10B) und die Variante in 10D klare Alterungseffekte mit steigendem Grenzflächenwiderstand aufzeigen. Das beste Ergebnis der Lade-/Entladekurve wurde bei einer Vorbehandlung mit einem Lade- und Entladeschritt mit einer Stromdichte von 0,1 mA/cm² mit 50 Zyklen erzielt, ohne dass dabei eine signifikante Leistungsverbesserung im Vergleich zu den Messungen ohne diesen Schritt beobachtet wurde. Eine mögliche Skalierung könnte über den gezielten Einsatz von Additiven erfolgen. Als weiteres Konzept wurde angedacht, die Messung alle 100 Zyklen zu wiederholen, um dadurch eine Regeneration der Elektrodenoberfläche zu erreichen, was im vorliegenden Versuchsaufbau jedoch nicht realisierbar war.

UAP 7.2: Untersuchung von Vorbehandelungsschritten der Anode

In dieser Studie wurden Tests mit verschiedenen Beschichtungen der Zinkelektroden durchgeführt, um deren Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen. Zunächst wurde eine 15%ige Nafion-Lösung in Isopropanol auf die Zinkelektroden aufgetragen und anschließend getrocknet. Leider zeigte sich hierbei ein blockierendes Verhalten der Zellen, was die elektrochemische Leistung erheblich beeinträchtigte. In einem weiteren Ansatz wurde Nafion-Membran 212 direkt auf einer Zinkfolie appliziert, jedoch führte auch diese Methode zu einem ähnlichen blockierenden Verhalten. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass sowohl die verwendete Nafion-Lösung als auch die Membran die Ionenleitfähigkeit der Zellen negativ beeinflussen. Angesichts dieser Herausforderungen begannen wir mit der Synthese von verschiedenen Polyacrylaten auf Basis von mPEG-500, die als alternative Beschichtung dienen sollten. Bislang haben sich jedoch alle getesteten Polymere als zu brüchig und zu dick erwiesen, was die Funktionalität der Zinkelektroden beeinträchtigt. Um die gewünschten Eigenschaften zu erreichen, sind weitere Optimierungen notwendig.

In Anbetracht dieser Ergebnisse wurden Tests mit Polyamiden durchgeführt werden, da diese Materialien bessere mechanische und elektrophysikalische Eigenschaften aufweisen. Dieser Ansatz könnte die Entwicklung effektiverer Beschichtungen für Zinkelektroden vorantreiben.

Aus diesem Grund wurde Nylon 6 als funktionale Beschichtung zur Verbesserung der Grenzflächenstabilität von Zinkelektroden getestet. Die Synthese erfolgte durch ringöffnende Polymerisation von ε-Caprolactam. Hierzu wurde das Polymer in wässriger Lösung für 2 h in wässriger Lösung unter Rühren erhitzt. Die elektrochemischen Messungen aus Abbildung 12 zeigten, dass die Nylon-6-Schicht das Nebenreaktionsverhalten unter galvanostatischen Bedingungen deutlich reduziert und so die Zyklenstabilität der Zinkelektroden signifikant verbessert.



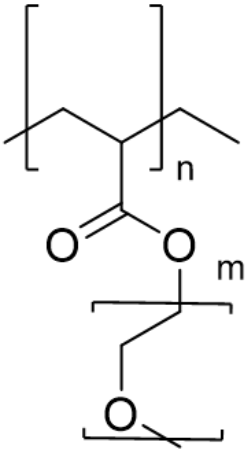


Abbildung 11: Verschiedene Syntheseversuche mit unterschiedlichen Linkern und Precurser-Konzentrationen sowie Strukturformel des Polyacrylats auf Basis von mPEG.

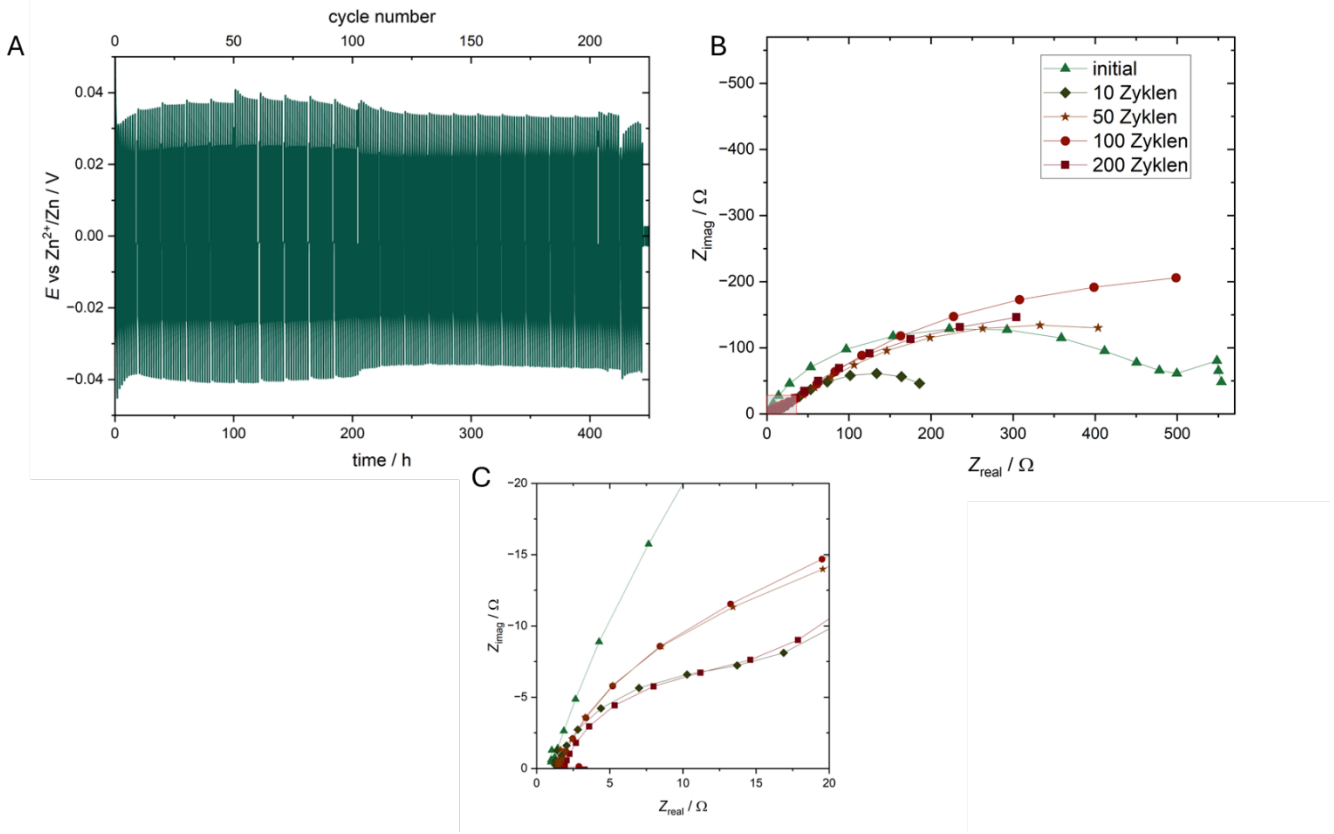


Abbildung 12: A) Zyklierungsexperiment mit Knopfzellen bei 1 mA/cm^2 mit 1M $ZnSO_4$ als Elektrolyt und Nylon-6 als Oberflächencoating auf beiden Elektroden, zwei Zink-Folien-Elektroden von ChemPur (Dicke 0,25 mm und Durchmesser 15 mm); B) Nyquist-Diagramme der Impedanzmessungen der Messung aus A.; C) Vergrößerung von B.

In Abb. 12A ist über etwa 440 Stunden (bis zu 220 Zyklen) der galvanostatische Pulstest dargestellt: Die Überspannung ist konstant um ±0,03 V mit nur geringer Zunahme selbst nach Hunderten von Zyklen. Abb. 12B zeigt die entsprechenden Nyquist-Diagramme (initial, 10, 50, 100, 200 Zyklen): Der Ladungstransfer-Widerstand steigt von anfangs knapp 50 Ω auf rund 300 Ω bei 200 Zyklen, flankiert von einer abnehmenden Kapazitätsverzögerung. In Abb. 12C

ist der niederohmige Bereich aus B vergrößert wiedergegeben, wodurch die anfänglich steilere Impedanzzunahme (initial vs. 10 Zyklen) und die nachfolgende Abflachung bei höheren Zyklenzahlen besonders deutlich werden.
Die Anwendung des Pulstroms hat durchweg positive Effekte erzielt, was sich wie folgt wiederspiegelt: erstens in dauerhaft niedrigen Überpotenzialen während der galvanostatischen Lade-/Entladezyklen und zweitens in einer sehr hohen Zyklenzahl ohne erkennbaren Leistungsabfall. Konkret blieben die Lade- und Entladepotenziale über die vollständige zyklische Beanspruchung hinweg nahezu konstant gering, was auf eine ausgezeichnete reversibele Redoxaktivität an der Zn^{2+}/Zn-Elektrode und einen sehr niedrigen inneren Widerstand hindeutet. Parallel dazu wurde selbst nach weit über 100 Zyklen keine signifikante Zunahme der Polarisation beobachtet, was die hohe Stabilität und Langzeitfestigkeit der Systemkonfiguration unterstreicht.
Diese Ergebnisse bilden eine solide Grundlage für weiterführende Optimierungsstrategien, wobei als nächste Entwicklungsstufe die gezielte Kopplung des Elektrolyts oder der Elektrodenoberfläche mit den zuvor entwickelten Additiven vorgeschlagen wird.

I.2 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Der größte Anteil der im Projektvorhaben entstandenen Kosten sind Beschäftigungsentgelte (215.814,18€ € für MitarbeiterInnen). Zudem wurde ein elektrochemisches Messsystem SP150e der Firma BioLogic erworben (12.375,48 €).

I.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im Verlauf des Projekts zeigte sich deutlich, dass die durchgeführten Arbeiten zur Dendriteninhibition sowie zur systematischen Entwicklung wirksamer Additive sowohl notwendig als auch in ihrem Umfang und ihrer fachlichen Tiefe angemessen waren. Die Bildung dendritischer Strukturen stellt weiterhin eine der größten Herausforderungen für die Sicherheit, Effizienz und Lebensdauer moderner elektrochemischer Energiespeicher dar. Um diese Problematik ganzheitlich zu adressieren, waren umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur elektrochemischen Stabilität, zur Grenzflächenbildung sowie zu Wachstumsmechanismen unverzichtbar. Ergänzend hierzu wurden modellbasierte Ansätze eingesetzt, um die experimentellen Ergebnisse zu validieren und Mechanismen der Dendritenentstehung präziser einzugrenzen.

Die Entwicklung, Optimierung und Validierung spezifischer Additive erwies sich als ein essenzieller Bestandteil, da nur durch eine systematische Auswahl, Synthese und Prüfung geeigneter Additivformulierungen eine gezielte Beeinflussung der Oberflächen- und Transportprozesse möglich wurde. Die hierfür notwendigen Screening- und Charakterisierungsschritte waren mit einem entsprechenden zeitlichen und personellen Aufwand verbunden, entsprachen jedoch vollständig dem wissenschaftlichen und technologischen Anspruch des Projekts. Insgesamt war der Umfang der geleisteten Arbeiten erforderlich, um die im Förderantrag formulierten Ziele zu erreichen, die technologische Relevanz der Ergebnisse sicherzustellen und eine belastbare Grundlage für weiterführende Entwicklungs- und Anwendungsschritte zu schaffen.

I.4 Voraussichtliche Nutzung, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplan

Die Nutzung der im Rahmen des Projektes ZiMaBat erarbeiteten Ergebnisse wird nach den Gesichtspunkten der wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Verwertbarkeit dargestellt.

Wirtschaftliche Verwertbarkeit

Die getesteten Additive, die hier im Projekt etabliert und angewendet wurden, zeigen die Möglichkeit, in größeren Batteriesystem-Anwendungen zu finden. Hier können diese die Zyklenzahl deutlich erhöhen und so ein wirtschaftlich konkurrenzfähiges Batteriesystem etablieren.

Wissenschaftliche und technische Verwertbarkeit

Der messtechnische Aufbau und die durchgeführten Untersuchungen konnten zeigen, dass der Einsatz von Additiven eine höhere Zyklenzahl und eine geringere Dendritenbildung zur Folge hat. Dies konnte auch in den größeren Zellen durch den Projektpartner Varta bestätigt werden. Insbesondere der Einsatz von PEG-300 zeigte sich vielversprechend. Weiterhin wurden Routinen für die Vermessung von Anoden und Elektrolytadditiven entwickelt.

I.5 Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordenen Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Literaturrecherche zu Zink-Ionen-Batterien mit besonderem Fokus auf Nebenreaktionen an der Zink-Anode, Dendriten-Bildung an der Anode sowie Additive gegen Dendriten-Wachstum und Nebenreaktionen in Zink-Ionen-Batterien (ZIBs)

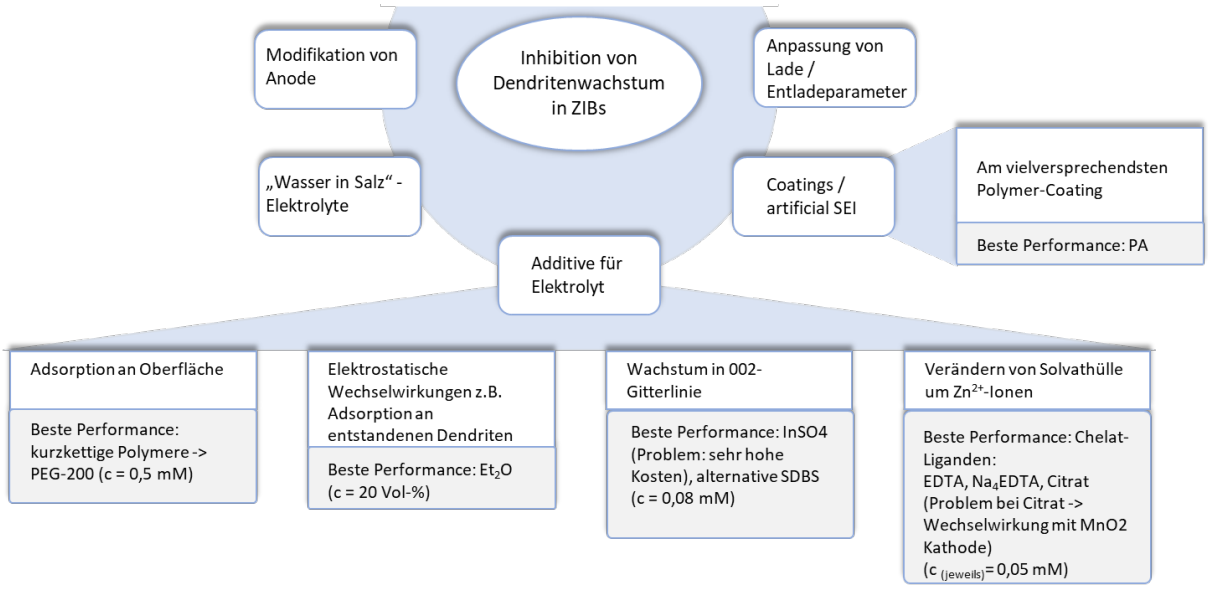


Abbildung 13: Zusammenfassung der initialen Literaturrecherche im Rahmen des Projektes.

Eine relevante Veröffentlichung für das Forschungsprojekt ist die von Pu et al. in Joule (2023, *7*, 366 – 379; DOI: 10.1016/j.joule.2023.01.010). Diese Studie zeigt, dass die Wasserstoffentwicklung an der Zink-Anode einen größeren Einfluss hat als bisher angenommen. Gasblasen können die Anode blockieren und damit das Aktivmaterial abschirmen, was zu einer elektrochemischen Inaktivität führt. Neben der Dendritenbildung liegt daher ein verstärkter Fokus auf der Gasentwicklung, was möglicherweise durch den Einsatz optischer Zellen untersucht werden könnte.

Des Weiteren ist die Veröffentlichung von Wang et al. in Nature Communications (2023, *14*, 1828; DOI: 10.1038/s41467-023-37524-7) von Interesse. Diese untersucht die Verwendung von Sulfolan als Additiv für den wässrigen Elektrolyten. Das Additiv soll sowohl das Dendritenwachstum als auch die Wasserstoffentwicklung hemmen. Die Probleme dieses Additives sind dessen geringe Löslichkeit und dessen Reproduktionstoxizität. Trotzdem sind Tests im ZiMaBat-Messsystem geplant, um die Eignung dieses Additivs weiter zu erforschen.

Weiterhin relevant für das Forschungsprojekt ist die von Xu et al. in der Angewandte Chemie (2024, 63, e202407909; DOI: 10.1002/anie.202407909). Diese Studie zeigt, dass mit dem Additiv 1-Carboxymethyl-3-methylimidazoliumchlorid (CMIM) in situ eine SEI-artige Schutzschicht hergestellt werden kann. Es sind Tests im ZiMaBat-Messsystem geplant, um die Eignung dieses Additivs weiter zu erforschen.

Des Weiteren ist die Veröffentlichung von Innocenti et al. in Nature Communications (2024, 15, 4068; DOI: 10.1038/s41467-024-48368-0) von Interesse. Diese untersucht die Verfügbarkeit sowie die Kosten der Materialien von Zink-Mangan-Batterien mit alkalischen Elektrolyten. Die Autoren geben wichtige Einblicke und stellen Vergleichbarkeit mit bereits am Markt verfügbaren Lithium-Ionen-Batterien her. Diese Ergebnisse eignen sich für die nachfolgende Nutzung im Rahmen des Projekts.

I.6 Erfolgte und geplante Veröffentlichung der Ergebnisse

Journal papers

J. G. C. Hering, M. Holtmann, K. R. Kretschmer, J. Antony, J.-F. Drillet, D. Schröder, ChemElectroChem 2025, 12, e202400668, Binary Additive in Millimolar Concentration for Long-Cycling Life of Zinc-Ion Batteries.

In Arbeit:

- J. G. C. Hering, E. Jónsson, D. Schröder, “Mechanistic Insights into Surfactant-Regulated and Carboxylate-Mediated Uniform Zinc Plating”, geplant in: Angewandte Chemie Int. Edition.
- J. G. C. Hering, J. Mrowetz, J. Schenk, D. Schröder, “Electrochemical Investigation of Temperature-Dependent Zinc Anode Behavior for Zn–MnO_2 Batteries under Alkaline and Mildly Acidic Conditions”, geplant in: ChemElectroChem.

Präsentationen

J. G. C. Hering; K. Kretschmer; D. Schröder, “Multifunctional additive blend to mitigate dendrite formation in zinc ion batteries“; 3rd IZABW, Ulm; September 2023.

J. G. C. Hering; M. Holtmann; D. Schröder, “Unraveling the Impact of Additive Blends for Diminished Dendrite Formation in Zn-Ion Batteries“; 247th ECS Meeting, Montréal; Mai 2025.

D. Schröder, J. G. C. Hering, H. G. Ali: “Alternative pathways: Zn or Ca based batteries instead of Li/Na?”. invited talk; MagBatt V, Ulm; September 2024.

Poster

J. G. C. Hering; K. Kretschmer; D. Schröder, “Multifunctional additive mixture to reduce dendrite formation in zinc-ion batteries“; Advanced Battery Power, Münster, April 2024.

J. G. C. Hering, D. Schröder, „Unraveling the Mechanism of a binary additive blend that improves the performance of Zinc-Ion Batteries"; 4th IZABW, Kyoto, September 2025.