

# **Neuartige Anodenkonzepte für Zink-Luft- und Lithium-Ionen-Batterien**

**Vom Fachbereich Chemie  
Der Technischen Universität Darmstadt**

Zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

**Dissertation von  
Daniel Deckenbach**

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg J. Schneider  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Darmstadt 2024

---

---

Deckenbach, Daniel: Neuartige Anodenkonzepte für Zink-Luft- und Lithium-Ionen-Batterien  
Fachbereich Chemie

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2024

Tag der Einreichung: 19.03.2024

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2024

Urheberrechtlich geschützt / In Copyright: <https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

---

---

## Erklärungen gemäß Promotionsordnung

---

### **§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

### **§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

### **§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

### **§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt**

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, den

-----

Daniel Deckenbach

---

---

## Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichung

---

Prof. Dr. Jörg J. Schneider

-----

Referent

Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

-----

Co-Referent

-----

Datum

Weder Referent (Prof. Dr. Jörg J. Schneider) noch Co-Referent (Prof. Dr. Wolfgang Ensinger) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung nachstehender Veröffentlichungen beteiligt:

### Liste der Publikationen

**1] D. Deckenbach and J. J. Schneider, A 3D hierarchically porous nanoscale ZnO anode for high-energy rechargeable zinc-air batteries, *Journal of Power Sources*, 2021, 488, 229393.**

**2] D. Deckenbach and J. J. Schneider, A Long-Overlooked Pitfall in Rechargeable Zinc-Air Batteries: Proper Electrode Balancing, *Advanced Materials Interfaces*, 2023, 10, 2202494.**

**3] D. Deckenbach and J. J. Schneider, Towards a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery for Next-Generation Energy Storage, *Small*, 2024, 202311065.**

-----

--

Referent

(Prof. Dr. Jörg J. Schneider)

-----

Co-Referent

(Prof. Dr. Wolfgang Ensinger)



---

## Erklärung zum Eigenanteil an den Veröffentlichungen

---

### Wissenschaftliche Artikel als Erstautor und Teil der vorliegenden Arbeit:

1. D. Deckenbach and J. J. Schneider, A 3D hierarchically porous nanoscale ZnO anode for high-energy rechargeable zinc-air batteries, *Journal of Power Sources*, **2021**, 488, 229393.  
Mein Anteil an der Veröffentlichung beträgt 80 %.
2. D. Deckenbach and J. J. Schneider, A Long-Overlooked Pitfall in Rechargeable Zinc-Air Batteries: Proper Electrode Balancing, *Advanced Materials Interfaces*, **2023**, 10, 2202494.  
Mein Anteil an der Veröffentlichung beträgt 80 %.
3. D. Deckenbach and J. J. Schneider, Towards a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery for Next-Generation Energy Storage, *Small*, **2024**, 202311065.  
Mein Anteil an der Veröffentlichung beträgt 80 %.

### Wissenschaftliche Artikel aus Kooperationen und nicht in dieser Arbeit enthalten:

1. T. Herdt, D. Deckenbach, M. Bruns and J. J. Schneider, Tungsten oxide nanorod architectures as 3D anodes in binder-free lithium-ion batteries, *Nanoscale*, **2019**, 11, 598-610.  
Mein Anteil an der Veröffentlichung beträgt 10 %
2. S. K. Yadav, D. Deckenbach, J. J. Schneider, Secondary Zinc-Air Batteries: A View on Rechargeability Aspects, *Batteries*, **2022**, 8, 244.  
Mein Anteil an der Veröffentlichung beträgt 10 %.
3. PERSEUS: Aufbau einer skalierbaren Prozesstechnologie zur Herstellung von binderfreien Elektroden für den Einsatz in Energiespeicheranwendungen basieren auf funktionalisierten Carbon Nanohorns, Förderkennzeichen: 03XP0199E, Förderzeitraum:01.04.2019-31.03.2022  
Mein Anteil an der Veröffentlichung beträgt 50 %.

### Posterbeitrag:

D. Deckenbach and J. J. Schneider, Approaching an Anode-free Zinc-Air Battery, 3rd international Zinc-Air and other Zinc Batteries Workshop (IZABW), 18.09.2023-19.09.2023, Ulm.

---

---

## Danksagung

---

Die vergangenen sechs Jahre meiner Promotion waren die herausforderndsten und zugleich lehrreichsten meines bisherigen Lebens. In dieser Zeit durfte ich nicht nur beruflich, sondern auch privat die größte Erfüllung und das größte Glück erfahren. Mit dem Ende meines Promotionsvorhabens ist es mir daher ein Bedürfnis all jenen Menschen meinen tief empfundenen Dank auszusprechen, die mich auf dem Weg zu dieser Dissertation inspiriert und unterstützt haben.

Beginnen möchte ich mit meinem Doktorvater **PROF. DR. JÖRG J. SCHNEIDER**. Ihnen gilt mein besonderer Dank für das Entdecken und Fördern meiner Stärken und für die Möglichkeit, in höchster Freiheit arbeiten zu können. Ich danke Ihnen, dass Sie mich unterstützt haben, wenn es nötig war, und mich gefordert haben, wenn es angebracht war. Es war mir immer eine große Freude, an Ihrer Sicht der Dinge teilzuhaben und von Ihrer Lebenserfahrung zu profitieren. Ich danke Ihnen für sechs unvergessliche und prägende Jahre während meiner Promotion.

**DR. JÖRG ENGSTLER**, ich danke Dir für Deinen Rat in der Forschung und im Privaten, für Dein ständiges Hinterfragen, für Dein unermüdliches Engagement, für intensive Diskussionen, für Dein immer offenes Büro sowie für die strikte Einhaltung und Umsetzung des „Drei-Uhr-Termins“.

**PROF. DR. WOLFGANG ENSINGER** danke ich für die Ausübung des Korreferats.

**DR. TIM HERDT** danke ich für die Begeisterung für Batterien, für die vielen und lehrreichen Stunden als mein Mentor während meines Studiums, aber auch für viele Aktivitäten fernab der Universität, in denen ich neue Kraft und Inspiration für meine Forschung sammeln konnte.

**M.SC SILVIO HEINSCHKE**, ich danke Dir für die zahlreichen XRD-Messungen, aber auch für die stete Diskussionsbereitschaft, die einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

**DR. SHERIF OKEIL** und **DR. SANDEEP YADAV**, Euch danke ich für die vielen Raman-Messungen sowie die Herstellung von vertikal angeordneten Kohlenstoffnanoröhren.

Meinen Freunden aus der Studienzeit, allen voran **DR. STEPHAN SCHULTHEIS**, **DR. MAXIMILIAN HUNGSBERG**, **DR. FELIX HEROLD**, **DR. NIELS POSTULKA**, **DR. MAX FLECKENSTEIN** und **M.SC. PETER LASER**, danke ich für die unvergesslich schöne Zeit, die guten Gespräche, die unkomplizierte und schnelle Unterstützung, wenn sie nötig war und vor allem für die entstandene Freundschaft.

Meinen Freunden in der Heimat, **MARC NAUMANN**, **ELISABETH KOCH**, **PATRICK APPEL** und **INESSA NAUMANN**, danke ich für Ihre bedingungslose Freundschaft, bei denen ich trotz langer Phasen der Abwesenheit jederzeit willkommen war.

Bei den Werkstätten und der Chemikalienausgabe des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt, im Speziellen **MARTIN SCHWARZ**, **MATTHIAS GUSE**, **STEFAN WILDE** und **ANNETTE PRZEWOSNIK**, bedanke ich mich für die kompetente Unterstützung und Hilfsbereitschaft in allen Belangen. Ihr alle habt einen entscheidenden Beitrag zu meiner Forschungsarbeit geleistet.

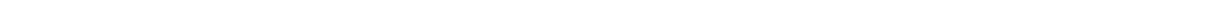
---

Viele Erkenntnisse und Teile dieser Dissertation wurden durch die Unterstützung von Studierenden erlangt. Mein besonderer Dank gilt vor allem **MADLEN SCHNEIDER, LUIS MARTINI, JONAS KAFFENBERGER, LINDA KÖLBL** sowie **STEFAN HUTMACHER**. Vielen Dank für eure exzellente Arbeit.

**MEINEN ELTERN**, danke ich für die bedingungslose Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung. Meinem Vater **MANFRED** danke ich für den Ansporn und die Zielstrebigkeit an der Umsetzung meiner Ideen und Träume zu arbeiten sowie für die Liebe zur Heimat und Natur. Meiner Mutter **JUTTA** danke ich für den guten Zuspruch, ihr Vertrauen in mich und ihre Unterstützung in besonders stressigen Zeiten die kleinen Aufgaben des Alltags zu übernehmen.

Meinem Bruder **PETER** danke ich für die Anfertigung vieler CAD-Zeichnungen sowie für seine exzellenten Kochkünste die immer wieder für Begeisterung und Aufheiterung sorgten.

Meiner Freundin **KATHARINA** danke ich für das aufmerksame Lektorat dieser Arbeit. Noch mehr danke ich Dir für Deinen Realismus, der mich erdet, wenn mich die Last der Arbeit erdrückt. Ich bin Dir unendlich dankbar dafür, dass Du mir im letzten Abschnitt meiner Promotion zur rechten Zeit mit kleinen Ablenkungen vom Stress und Zeitdruck dieser Arbeit ein beständiger Ruhepol warst und bist, der mir die Kraft gibt, diese und zukünftige Herausforderungen zu meistern.



---

## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Al	Aluminium
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	Bismuthoxid
$C_0$	Theoretische Kapazität
$C_1$	Spezifische theoretische Kapazität
$C$	Tatsächliche Kapazität
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calciumhydroxid
CNH	Kohlenstoffnanohörner
CNT	Kohlenstoffnanoröhren
$\text{CO}_2$	Kohlenstoffdioxid
DoD	Tiefe der Entladung
DMSO	Dimethylsulfoxid
$e^-$	Elektron
$E^\theta$	Ruhepotential
$E_f$	Energieeffizienz
$\Delta E$	Überspannung
$F$	Faraday-Konstante
HER	Wasserstoffbildungsreaktion
$I$	Entladestrom
KOH	Kaliumhydroxid/ Kalilauge
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Kaliumcarbonat
LiB	Lithium-Ionen-Batterie
$m_0$	Gesamtmasse
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung
$n$	Elektronenanzahl
NaOH	Natriumhydroxid/ Natronlauge
$\text{NH}_3$	Ammoniak
$\text{NH}_4\text{Cl}$	Ammoniumchlorid
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion
OER	Sauerstoffentwicklungsreaktion
PAA	Polyacrylsäure
PAM	Polyacrylamid
PEG	Polyethylenglykol
PEI	Polyethylenimin
PEO	Polyethylenoxid
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVA	Polyvinylalkohol
PVDF	Polyvinylidenfluorid
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat
SEI	Feste Elektrolytzwischenschicht
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TFSI	Bis(trifluormethansulfonyl)amid
$W_1$	Spezifische Energiedichte
WiS	Wasser-in-Salz
Zn	metallisches Zink
$\text{ZnCl}_2$	Zinkchlorid
ZnO	Zinkoxid
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	Zinkhydroxid
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	Zinkat-Spezies
$\text{Zn}(\text{OTf})_2$	Zinktrifluormethansulfonat / Zinktriflat
$\text{ZnSO}_4$	Zinksulfat
$\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$	Zinkhydroxylsulfat

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Kurzfassung	x
Abstract	xi
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Zink-Luft Batterien: Von den Anfängen bis heute:</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Fundamentale Prinzipien</b>	<b>4</b>
1.2.1. Mechanismen an der Luftelektrode	6
1.2.2. Mechanismen an der Zinkanode	8
<b>1.3. Zusammensetzung der Zink-Luft Batterie</b>	<b>9</b>
1.3.1. Zusammensetzung der Luftelektrode	9
1.3.2. Zusammensetzung des Separators	10
1.3.3. Zusammensetzung des Elektrolyten	11
1.3.4. Zusammensetzung der Zinkanode	12
<b>1.4. Problemstellung</b>	<b>13</b>
1.4.1. Passivierung	13
1.4.2. Bildung von Zink-Dendriten	15
<b>1.5. Studien zur Weiterentwicklung elektrisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Batterien</b>	<b>16</b>
1.5.1. Funktionelle Elektrolytadditive	16
1.5.2. Additive für alkalische Elektrolyte	16
1.5.3. Polymeradditive zur Herstellung flexibler Gelelektrolyte	17
1.5.4. Neutrale Elektrolyte	19
1.5.5. Direkte Modifikationen an der Zinkanode	21
<b>1.6. Bewertung von Zink-Luft-Batterien unter Energieaspekten</b>	<b>22</b>
<b>1.7. Perspektiven und Herausforderungen für Zink-Luft-Batterien</b>	<b>25</b>
<b>2. Motivation</b>	<b>27</b>
<b>Kumulativer Teil</b>	<b>28</b>
A 3D hierarchically porous nanoscale ZnO anode for high-energy rechargeable zinc-air batteries	29 A
long-Overlooked Pitfall in Rechargeable Zinc-Air Batteries: Proper Electrode Balancing	31
Towards a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery For Next-Generation Energy Storage	33
PERSEUS	35
<b>3. Zusammenfassung der Dissertation</b>	<b>37</b>
<b>4. Literaturverzeichnis:</b>	<b>39</b>
<b>5. Anhang</b>	<b>43</b>

---

---

## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden neuartige Anodenkonzepte für Zink-Luft und Lithium-Ionen-Batterien als elektrochemische Energiespeicher für zukünftige Anforderungen in Hochleistungsanwendungen vorgestellt. Gegenstand des Promotionsvorhabens sind zum einen Zink-Luft-Batterien als aufstrebende Technologie für eine sichere und nachhaltige Energiespeicherung und zum anderen Lithium-Ionen-Batterien, die im Kontext der Elektromobilität besondere Herausforderungen hinsichtlich einer schnellen Wiederaufladbarkeit zu lösen haben.

Mit der Forschung an einem Zinkoxid-Kohlenstoff-Verbundmaterial für alkalische Zink-Luft-Batterien wurde eine neuartige Zinkelektrode entwickelt. Im Vergleich zu den bisher verwendeten konventionellen Zinkanoden weist dieses innovative Material eine deutlich verbesserte Speicherkapazität und Wiederaufladbarkeit auf. Die Forschungsergebnisse wurden im Januar 2021 im *Journal of Power Sources* veröffentlicht. Durch eine detaillierte Analyse der Grenzschicht zwischen Zinkelektrode und Elektrolyt konnten wichtige Erkenntnisse über die Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Batterien gewonnen werden. Dabei wurde der üblicherweise verwendete Zinküberschuss sowie der alkalische Elektrolyt als Schwachpunkte für die Weiterentwicklung dieser Technologie identifiziert. Die Ergebnisse dieses Forschungsprojekts wurden im April 2023 in *Advanced Materials Interfaces* veröffentlicht. Diese Erkenntnisse führten zu einer Neubewertung des gesamten Zink-Luft-Batteriesystems mit dem Ziel, nicht nur den Elektrolyten zu ersetzen, sondern eine Doppelnutzung zu ermöglichen, welche den Einsatz einer Zinkanode überflüssig macht. Dies führte zur Entwicklung einer anodenfreien Zink-Luft-Batterie, die im Februar 2024 erstmalig in *Small* vorgestellt wurde.

Die Forschungsarbeiten zu Lithium-Ionen-Batterien wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens „PERSEUS: Aufbau einer skalierbaren Prozesstechnologie zur Herstellung von binderfreien Elektroden für den Einsatz in Energiespeicheranwendungen basierend auf funktionalisierten Carbon Nanohorns“ durchgeführt. Hierbei wurden binderfreie Elektroden auf Basis von Kohlenstoffnanohörnern für den Einsatz in schnellladefähigen Energiespeichern entwickelt. Die Ergebnisse sind in der *Technischen Informationsbibliothek Hannover* veröffentlicht.

---

---

## Abstract

This thesis presents novel anode concepts for zinc-air and lithium-ion batteries as electrochemical energy storage systems for future requirements in high-performance applications. The doctoral project focuses on zinc-air batteries as an emerging technology for safe and sustainable energy storage and on lithium-ion batteries, which face particular challenges in terms of rapid rechargeability in the context of electromobility.

Research into a zinc oxide-carbon composite material for alkaline zinc-air batteries has led to the development of a new type of zinc electrode. Compared to the conventional zinc anodes used to date, this innovative material has a significantly improved storage capacity and rechargeability. The research results were published in the *Journal of Power Sources* in January 2021. A detailed analysis of the interface between the zinc electrode and electrolyte provided important insights into the rechargeability of zinc-air batteries. The excess zinc commonly used and the alkaline electrolyte were identified as weak points for the further development of this technology. The results of this research project were published in *Advanced Materials Interfaces* in April 2023. These findings led to a re-evaluation of the entire zinc-air battery system with the aim of not only replacing the electrolyte, but also enabling dual utilisation, which would make the use of a zinc anode superfluous. This led to the development of an anode-free zinc-air battery, which was presented for the first time in *Small* in February 2024.

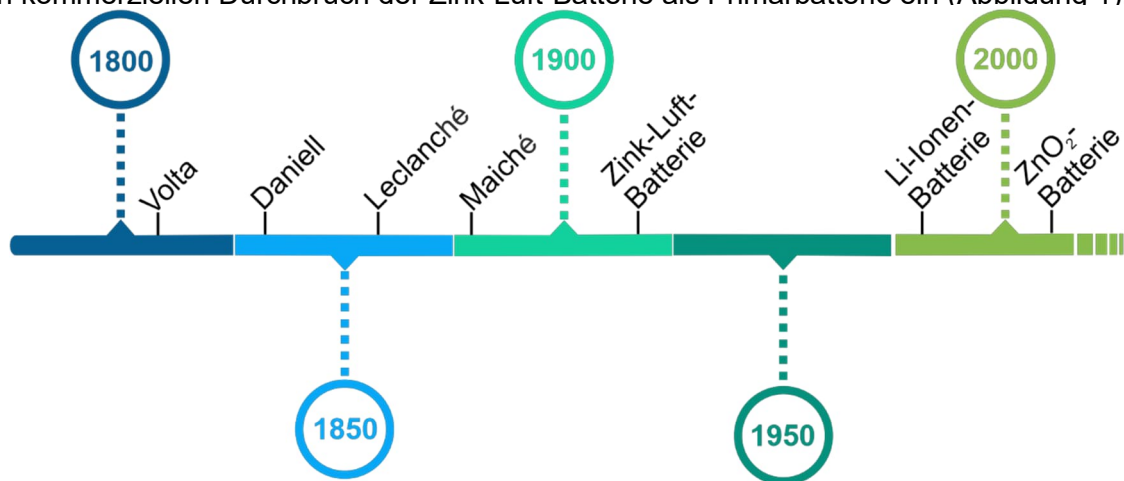
The research work on lithium-ion batteries was carried out as part of the research project "PERSEUS: Development of a scalable process technology for the production of binder-free electrodes for use in energy storage applications based on functionalized carbon nanohorns". Binder-free electrodes based on carbon nanohorns were developed for use in fast-charging energy storage systems. The results have been published in the *Hanover Technical Information Library*



## 1. Einleitung

### 1.1. Zink-Luft Batterien: Von den Anfängen bis heute:

Zink-Luft-Batterien weisen als Gebrauchsgegenstand des alltäglichen Lebens heute kaum noch Bedeutung auf. Dabei ist Zink das Metall, das am längsten für die Energiespeicherung erforscht wird und bereits um 1800 mit der Entwicklung der Voltaschen Ladesäule die elektrochemische Energiespeicherung begründet hat. <sup>[1]</sup> So haben zinkbasierte Batterien in den letzten 200 Jahren mehrere Entwicklungsstufen durchlaufen. Daraus resultierend wurden verschiedene Batteriesysteme mit einer Zinkanode vorgestellt, darunter das Daniell-Element (Zn|Cu, 1836), das Grove-Element (Zn|HNO<sub>3</sub>, 1843) und das Leclanché-Element (Zn|MnO<sub>2</sub>, 1866). <sup>[2]</sup> Ein Meilenstein in der Entwicklung elektrochemischer Zellen war jedoch die 1878 von Maiché patentierte Zink-Luft-Batterie, die erstmals Sauerstoff aus der Umgebungsluft zur Energiespeicherung nutzte und damit die bis dahin üblichen schweren galvanischen Zellen revolutionierte. <sup>[3]</sup> Jedoch waren solche primären Zink-Luft-Batterien noch nicht besonders <sup>2</sup> leistungsfähig, weil diese Energiespeicher nur geringe Stromdichten von 0,3 mA/cm<sup>2</sup> lieferten. <sup>[4]</sup> Indem HEISE und SCHUMACHER den, bis dahin verwendeten, Ammoniumchlorid-Elektrolyten durch einen Elektrolyten aus konzentrierter Natronlauge ersetzten, konnten technisch relevante Stromdichten von bis zu 10 mA/cm<sup>2</sup> erzielt werden. <sup>[5]</sup> Dies leitete letztlich den kommerziellen Durchbruch der Zink-Luft-Batterie als Primärbatterie ein (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Meilensteine in der Entwicklung von Zink-Luft-Batterien.

Seit dem Beginn der zweiten industriellen Revolution Ende der 1950er Jahre fanden so primäre Zink-Luft-Batterien ein breites Anwendungsfeld von ozeanographischen Navigationsinstrumenten über Markierungsleuchten bis hin zu Signalleuchten in der Eisenbahntechnik. <sup>[5]</sup> Aufgrund einer jetzt höheren Ausgangsleistung und längeren Betriebsdauer gegenüber früheren Batterietypen, wie z.B. der Bleisäurebatterie, der Nickel-Cadmium-Batterie sowie der Nickel-Zink-Batterie, konnten sich Zink-Luft-Batterien als Energiespeicher behaupten. <sup>[6]</sup> Trotz des Vordringens von Zink-Luft-Batterien in kommerziellen Anwendungen war die weitere Forschung dahingehend wenig inspiriert. Weder beim Materialdesign noch bei der Batteriekonfiguration gab es Innovationen. Bei Bedarf an höherer Speicherkapazität wurde lediglich die Batteriegröße angepasst, sodass mehr Zink eingesetzt werden konnte, anstatt die grundlegende Effizienz der Batterie zu erhöhen. Dies führte zur Entwicklung von Zink-Luft-Batterien, die mehrere hundert Kilogramm wogen und so schwer waren, dass sie nur in stationären Anwendungen eingesetzt

---

werden konnten.<sup>[7]</sup> Dadurch wurde der eigentliche Vorteil der Leichtbautechnologie schnell wieder zunichte gemacht und die Zink-Luft-Technologie aufgrund dieser rückschrittlichen Denkweise allmählich in die Bedeutungslosigkeit gedrängt.

Aufgrund günstiger Umstände erhielt die Forschung an Zink-Luft-Batterien in den 1960er Jahren einen neuen Impuls, da die Entwicklung fortschrittlicher Gasdiffusionselektroden für H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Brennstoffzellen für die US-Raumfahrtbehörde (NASA) auch zu einer Leistungssteigerung bei Zink-Luft-Batterien führte.

<sup>[4,2]</sup> So eröffnete der Ersatz des bisher verwendeten Kohlenstoffstabes, an dem Sauerstoff adsorbiert wird, durch ein dünnes, leichtes und flexibles Kohlenstoffgewebe mehr Möglichkeiten für verschiedene Zelltypen, die zu einer deutlichen Steigerung der Speicherkapazität führten. Daraufhin konnten in den 1970er Jahren Zink-Luft-Knopfzellen entwickelt werden, die den Einzug dieser Technologie in den Alltag der privaten Endverbraucher, z.B. in Hörgeräten, ermöglichte, die bis heute gute Dienste leisten.<sup>[2]</sup> Neben kleinen Knopfzellen werden nun auch große Stapelzellen entwickelt, die aufgrund immenser Gewichtseinsparung eine Energiedichte von bis zu 200 Wh/kg liefern und so für den Einsatz in Elektrofahrzeugen von Interesse waren. Aus diesem Grund wurden bis in die 1990er Jahre Elektrofahrzeuge entwickelt, die eine Zink-Luft-Batterie als Energiequelle für den Fahrzeugantrieb als Traktionsbatterie nutzten, wobei Reichweiten von über 300 km und Spitzengeschwindigkeiten von 120 km/h erreicht werden konnten.

[1]

Mit dem Aufkommen der Lithium-Ionen-Technologie Anfang der 1990er Jahre stagnierte die Entwicklung von Zink-Luft-Batterien erneut. Dieser neuartige Batterietyp, der auf der reversiblen Interkalation von Lithium-Ionen basiert, eröffnet hinsichtlich der höheren Energiedichte von bis zu 300 Wh/kg sowie der vollständigen elektrischen Wiederaufladbarkeit neue Anwendungsfelder, da die Zink-Luft-Batterie bisher nur als Primärzelle oder als mechanisch wiederaufladbare Batterie eingesetzt werden konnte. Zudem weisen Lithium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer geschlossenen Bauweise über eine deutlich höhere Zyklenstabilität als Zink-Luft-Batterien auf, da die Verdunstung des Elektrolyten anders als bei Zink-Luft-Batterien keinen Einfluss auf die Lebensdauer hat. Bis heute im 21. Jahrhundert dominiert die Lithium-Ionen-Batterie den Markt, wobei ein Entwicklungssprung diese Technologie für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen, wie Stromquellen für Smart-phones, Elektrofahrzeuge, Haushaltsgeräte und netzungebundene Systeme zugänglich gemacht und damit die allgemeine Elektrifizierung entscheidend vorangebracht hat.

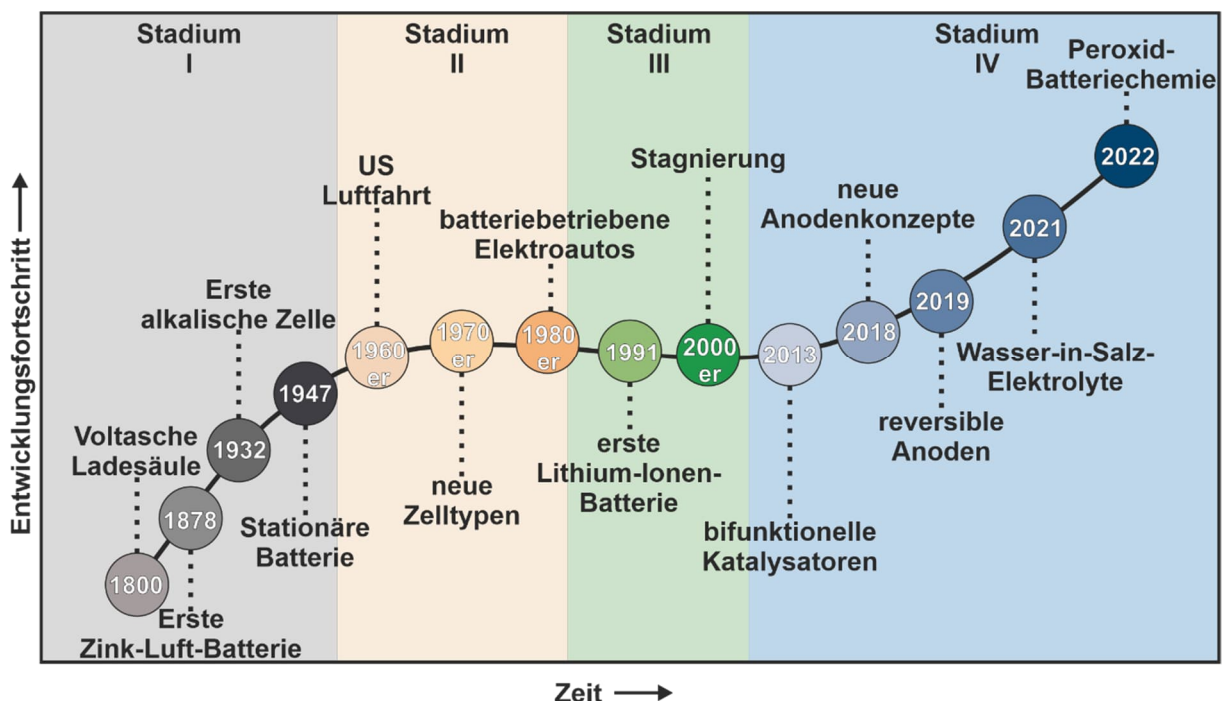
Nach Angaben der internationalen Energieagentur (IEA) ist die Kapazität der Energiespeicher im Jahr 2020 auf ein Rekordhoch von 5 Gigawatt angestiegen, wobei Lithium-Ionen-Batterien einen Anteil von 93 % ausmachen. <sup>[1,4]</sup> Mit steigendem Bedarf an elektrochemischen

Energiespeichern kann die Lithium-Ionen-Batterie jedoch nicht alle Anforderungen erfüllen und es zeigen sich die Schwachstellen dieser Technologie. Zum einen ist die bisher erreichte Energiedichte für viele Anwendungen, insbesondere im Bereich der Elektromobilität, nicht mehr ausreichend. Zum anderen nimmt mit steigender Energiedichte ab etwa 400 Wh/kg die Gefahr der Selbstentzündung enorm zu und folglich ergeben sich erhebliche Sicherheitsbedenken gegenüber solchen Batterien.<sup>[4]</sup> Darüber hinaus bedingt die starke Abhängigkeit von Lithium- und Kobaltressourcen eine rasante Preisentwicklung und ein immenses Umwelt-risiko. Hinzu kommt, dass der bislang zwingend erforderliche organische Elektrolyt nicht nur das Gefährdungspotential im Falle eines Batteriebrandes deutlich erhöht, sondern auch das dringend notwendige Batterierecycling erheblich erschwert.

Schnell wurde klar, dass eine geeignete Ersatzlösung zu Lithium-Ionen-Batterien entwickelt werden muss, um diese potentiell fatalen Probleme zu überwinden. Aufgrund der mittlerweile starken Abhängigkeit von mobilen Energiespeichern ist die Forschung an alternativen Energiespeichersystemen, die sich durch eine hohe theoretische Energiedichte, inhärente Sicherheit, Umweltfreundlichkeit und ein hohes natürliches Vorkommen an Elektrodenmaterialien auszeichnen, dringender denn je.

Das Konzept der Zink-Luft-Batterien hat das Potential diese Probleme zu lösen, weshalb dies eine Renaissance in ihrer Entwicklung eingeleitet hat. So haben Zink-Luft-Batterien das Potential, als Post-Lithium-Ionen-Technologie die zukünftigen Herausforderungen der Energiespeicherung zu bewältigen. Hierbei bietet die Verwendung eines wässrigen Elektrolyten eine hohe Betriebssicherheit und Umweltfreundlichkeit, während die gute Verfügbarkeit des Rohstoffs Zink gleichzeitig geringere Produktionskosten und eine höhere Nachhaltigkeit garantiert. Trotz dieser enormen Vorteile, zu denen auch eine hohe theoretische Energiedichte von 1086 Wh/kg gehört, ist die praktisch verfügbare Energiedichte von weniger als 200 Wh/kg noch nicht konkurrenzfähig zur Lithium-Ionen-Batterie und stellt den entscheidenden Engpass für eine breite Anwendung dar. Als Ursache für die festgestellte große Diskrepanz zwischen praktischer und theoretischer Energiedichte wurden bald die Sauerstoffreduktions- (ORR) und Sauerstoffentwicklungsreaktionen (OER) identifiziert.

<sup>[1]</sup> Diese kathodischen Reaktionen mit träger Kinetik führen sowohl beim Laden als auch beim Entladen zu großen Überspannungen. Infolgedessen wird die Energiedichte durch den ungenutzten Strom während der (Ent)-Ladevorgänge zur Überwindung der elektrochemischen Barrieren negativ beeinflusst (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Graphische Darstellung des Entwicklungsstadiums von Zink-Luft-Batterien in Relation zum Fortschritt. Insgesamt kann die Entwicklung in vier Stadien unterteilt werden. Besonders auffällig ist die Entwicklung seit der 2010er Jahre, welche einen enormen Fortschritt darstellt.

---

Mit der Entwicklung der ersten bifunktionellen Sauerstoffelektrokatalysatoren konnten plötzlich deutlich höhere praktische Energiedichten von bis zu 700 Wh/kg erreicht werden.<sup>[10]</sup> Dies löste eine Kettenreaktion zur Entwicklung leistungsfähigerer Katalysatoren aus. Seitdem wurden eine Vielzahl von Materialklassen als potentielle Katalysatoren unablässig erforscht. Für eine gewisse Zeit wurde durch Steigerung der bifunktionalen Aktivität dieser Elektrokatalysatoren die entsprechende Leistung der Zink-Luft-Batterie schrittweise verbessert. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass zwar die elektrokatalytische Leistung in Bezug auf die ORR/OER-Aktivität ständig erhöht wurde, aber die Batterieleistung diesem Trend nicht folgt. Diese Unregelmäßigkeit der Speicherkapazität ließ Zweifel an der Zuverlässigkeit der Aktivität der bifunktionalen Elektrokatalysatoren aufkommen und rückte die Zinkanode zur Steigerung der Energiedichte in den Fokus der Entwicklung. Es wurde erkannt, dass die praktische Energiedichte direkt mit der Entladekapazität korreliert, da die Zinkanode aufgrund der unerschöpflichen Sauerstoffzufuhr aus der Atmosphäre an die Gasdiffusionselektrode den limitierenden Faktor darstellt.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Interkalationselektroden, wie in Lithium-Ionen-Batterien sind die Reaktionen an der Zinkanode äußerst komplex, so dass bei ihrer Optimierung oftmals Neuland betreten wird. Obwohl eine Reihe von elektrochemischen Prozessen, wie die parasitäre Wasserstoffentwicklung, das Dendritenwachstum, die Elektrodenpassivierung und die ineffiziente Zinkabscheidung, die allesamt zu einer Degradation der Elektrode führen, bekannt sind, gibt es bisher nur wenige Untersuchungen, welche auf eine Optimierung der Zinkanode abzielen.

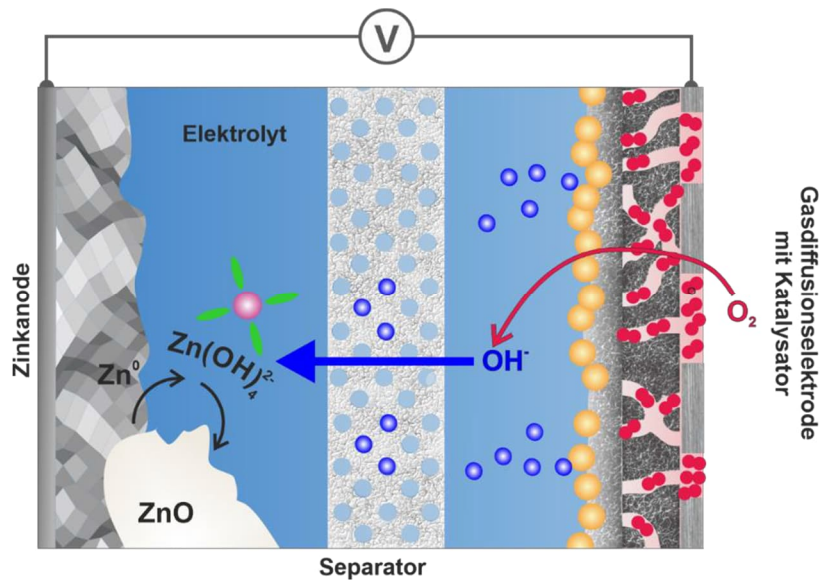
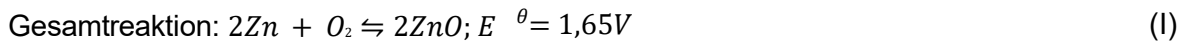
<sup>[11]</sup> Vor allem wird bisher angestrebt, eine hohe Entladetiefe und damit einen hohen Zinkumsatz pro Batteriezyklus zu erreichen, ohne dass die gebildete Zinkat-Spezies in das Elektrolytvolumen übergeht und damit nicht mehr für die Energiespeicherung genutzt werden kann. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt für die Wiederaufladbarkeit der Zink-Luft-Batterie eine besondere Rolle spielt. Deshalb wird in jüngster Zeit die Solvatation der Metallionen mit Hilfe von neutralen „Wasser-in-Salz“-Elektrolyte anstelle der alkalischen Elektrolyte gesteuert, wobei eine sehr hohe Reversibilität der Zinkabscheidung mit einer Coulomb-Effizienz von nahezu 100 % erreicht wird.<sup>[12]</sup> Diese zinkbasierten Elektrolyte haben einen Paradigmenwechsel in der Forschung an Zink-Luft-Batterien eingeleitet. So wurde herausgefunden, dass ein Zwei-Elektronen-Reaktionspfad mit vorliegender Peroxidchemie die elektrische Wiederaufladbarkeit im Gegensatz zur Vier-Elektronen-Sauerstoffreduktion deutlich überlegen ist.<sup>[13]</sup>

Die Forschung an wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien hat sich in den letzten Jahren sehr dynamisch entwickelt und entscheidende Durchbrüche markieren moderne Meilensteine für eine vielversprechende Zukunft.

## 1.2. Fundamentale Prinzipien

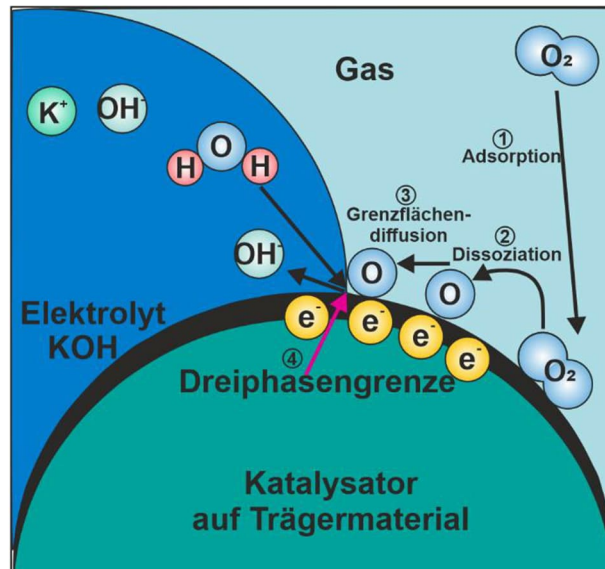
Die elektrochemischen Reaktionen in der Zink-Luft Batterie unterteilen sich in die Dreiphasenreaktion an der Lufterlektrode auf der Kathodenseite sowie die Reduktions- und Oxidationsreaktionen an der Zinkanode. Davon abgeleitet lassen sich Zink-Luft Batterien prinzipiell in Primär- und Sekundärbatterien unterteilen. Die primäre Zink-Luft Batterie umfasst nur den Entladevorgang, wobei ausschließlich die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an der positiven Gasdiffusionselektrode und die Oxidationsreaktion des metallischen

Zinks an der Anode auftreten. Hierbei verliert die Batterie nach einmaliger Entladung vollständig ihre Funktion und muss ausgetauscht werden. Im Gegensatz dazu können sekundäre Zink-Luft Batterien wiederaufgeladen werden, indem die Elektrodenprozesse umgekehrt werden. Somit setzt eine Oxidationsreaktion an der Lufterlektrode Sauerstoff frei (OER) während gleichzeitig an der Zinkanode die Reduktion oxidiertes Zinkspezies erfolgt. Werden die anodische und kathodische Teilreaktion kombiniert, so sollte sich eine Ruhespannung von 1,65 V ergeben. [14] In der Praxis wird jedoch meist nur eine Ruhespannung zwischen 1,2 V und 1,3 V erzielt, wobei die geringere Spannung auf Polarisationspotentiale während des Batteriebetriebs zurückgeführt werden kann. Die Fundamentalreaktion einer Zink-Luft Batterie beschreibt somit die Reaktion zwischen Zink und Sauerstoff unter Bildung von Zinkoxid (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Schematischer Aufbau einer Zink-Luft-Batterie während des Entladevorgangs.

Unter Betrachtung der Gesamtreaktion wird während der Entladung metallisches Zink zur Energiegewinnung aufgelöst. Wenn genügend Zink zur Verfügung gestellt wird und eine ausgezeichnete Haltbarkeit des Katalysators gegeben ist, kann die Zink-Luft-Batterie beachtliche Mengen an Energie speichern. Jedoch ist die Bifunktionalität der Sauerstoffreduktions- und Sauerstoffentwicklungsreaktion an der Lufterlektrode äußerst komplex, da an der Dreiphasengrenzfläche zu den ohnehin trägen kinetischen Grundreaktionen noch anspruchsvolle Adsorptions- und Diffusionsvorgänge hinzukommen (Abbildung 4). [15]



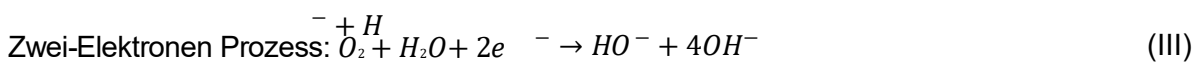
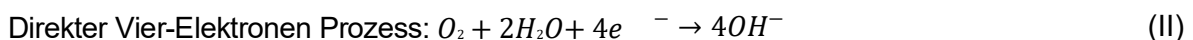
**Abbildung 4:** Die Dreiphasengrenzfläche an der Lufterlektrode der Zink-Luft-Batterie ist eine sensible Grenzschicht, an der neben der komplexen Elektrodenreaktion auch anspruchsvolle Adsorptions- und Diffusionsvorgänge eine Rolle spielen.

Aus diesem Grund ist es für die Untersuchung der Wiederaufladbarkeit sowie zur Steigerung der Speicherkapazität in Zink-Luft-Batterien unerlässlich, die dabei ablaufenden Mechanismen in ihrer Gesamtheit und Tiefe zu verstehen.

### 1.2.1. Mechanismen an der Lufterlektrode

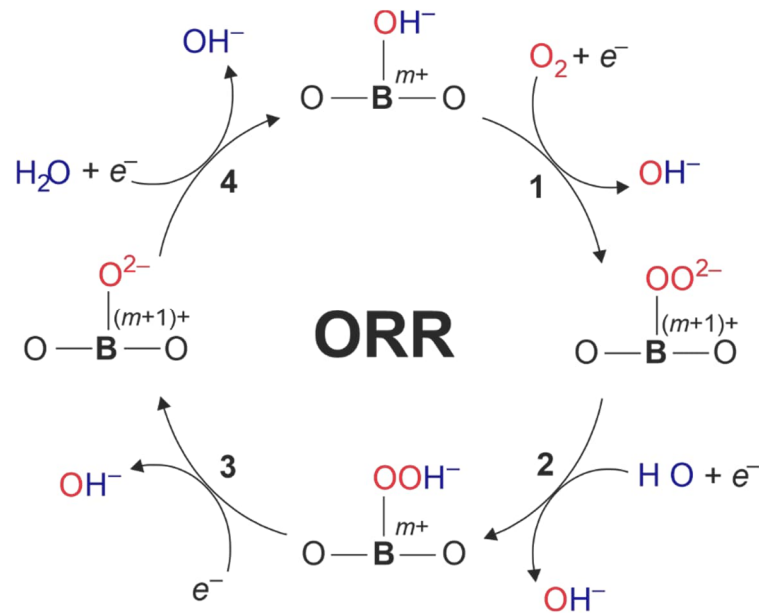
Bei der Entladung einer Zink-Luft-Batterie kann die ORR über zwei verschiedene Reaktionspfade ablaufen. Zum einen die direkte Vier-Elektronen-Reaktion und zum anderen die Zwei-Elektronen-Reduktion. Beim Vier-Elektronen-Pfad wird durch Koordination zweier Sauerstoffatome am Katalysator direkt die Hydroxylspezies gebildet, während beim Zwei-Elektronen-Pfad der Katalysator nur an ein Sauerstoffatom bindet und zunächst eine Peroxidspezies entsteht, die später in einem weiteren Reduktionsprozess zur Hydroxylspezies weiterreagieren kann. Das meist intermediäre Peroxid-Anion ist stark korrosiv und wird daher häufig vermieden, da es in der Lage ist, den Kohlenstoff, welcher als Leitadditiv häufig zugesetzt wird, zu zerstören. Aus diesem Grund ist es essentiell einen geeigneten Katalysator entsprechend der geforderten Reaktionsbedingungen zu verwenden.

2



2

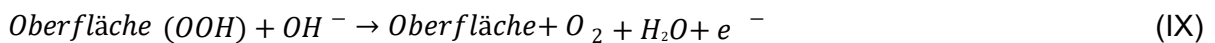
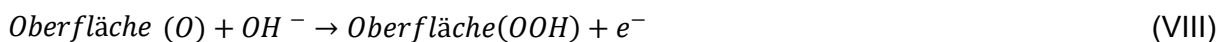
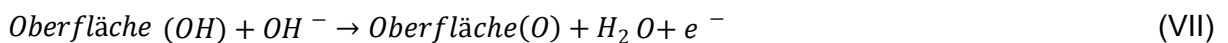
Nachfolgend ist der Katalysezyklus der Sauerstoffreduktionsreaktion am Beispiel eines Perovskit-Katalysators exemplarisch dargestellt (Abbildung 5).



[16]

**Abbildung 5:** Katalysezyklus der Sauerstoffreduktionsreaktion am Beispiel eines Perovskit-Katalysators.

Während des Ladevorgangs der Batterie findet die OER unter Freisetzung von molekularem Sauerstoff durch Oxidation der Hydroxylspezies statt. Für die Bildung von Sauerstoffmolekülen ist ebenfalls ein Vier-Elektronen-Prozess erforderlich. Dabei erfolgt die OER über mehrstufige Teilschritte mit jeweils einer Potentialbarriere, so dass die Summe über alles aufgrund großer Überpotentiale zu einer langsamen Reaktionskinetik führt. Die Kinetik der OER ist stark abhängig von der Bindungsstärke des Sauerstoffs zur Katalysatoroberfläche. Dabei können verschiedene Materialien sowie Kristallorientierungen die OER beeinflussen indem verschiedene Reaktionsintermediate gebildet werden.



Bei geringer Bindungsstärke ist die Anlagerung weiterer Hydroxylspezies (VII) an die Oberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei hoher Affinität des Sauerstoffs zur Katalysatoroberfläche hingegen stellt die Bildung der Oxyhydroxidspezies (VIII) die limitierende Reaktion dar. In der nachfolgenden Abbildung 6 ist der Katalysezyklus der OER graphisch dargestellt. [4]



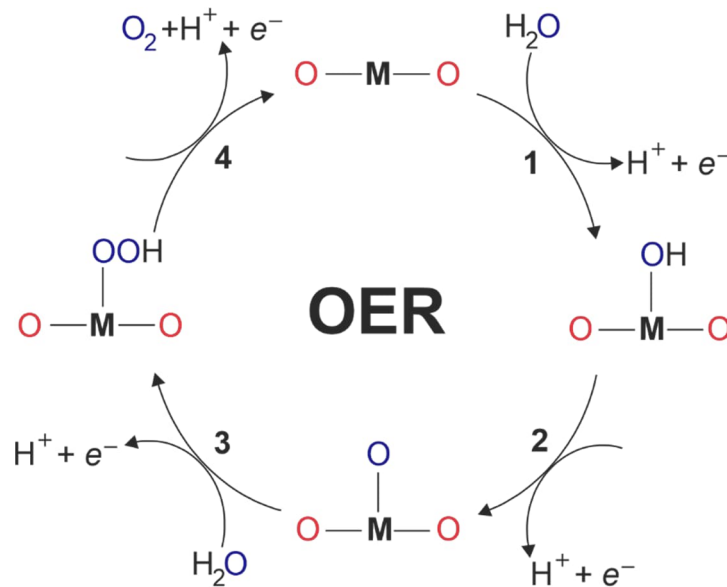
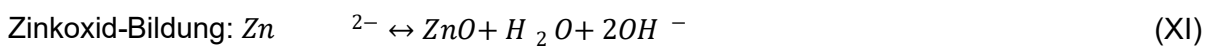
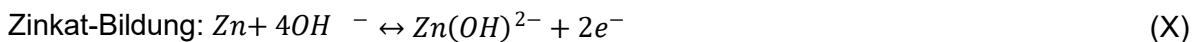


Abbildung 6: Katalysezyklus der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER). [17]

### 1.2.2. Mechanismen an der Zinkanode

Die Mechanismen an der Zinkanode sind stark an das verwendete Elektrolytsystem gekoppelt. In wässrig-alkalischen Elektrolyten wird während der Entladung das Zinkreservoir der Anode zu Zinkaten ( $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ) oxidiert. Diese gehen gelöst in das Elektrolytvolumen über. Sobald die Elektrolytlösung in der Nähe der anodischen Elektrodenoberfläche mit der Zinkat-Spezies gesättigt ist, setzt eine Fällungsreaktion ein, bei der Zinkoxid abgeschieden wird. [18]



Darüber hinaus gibt es jedoch weitere, kontrovers diskutierte, Reaktionsmechanismen, die parallel zum Auflösungsprozess ablaufen. Während über die Bildung der  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Spezies Einigkeit besteht, gehen die Meinungen über die Art und Anzahl weiterer unterschiedlicher Intermediate sowie deren Solvations- und Adsorptionszustand einschließlich deren Mobilität auseinander. [19]

So beschreiben CACHET ET AL. die Bildung der  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Spezies über eine vorgeschaltete Reaktion bei der Zink zunächst hypothetisch zu einem monovalenten Intermediat ( $\text{Zn}^*$ ) oxidiert, welches hydroxyliert als  $\text{ZnOH}$  vorliegen soll. [20] Demgegenüber beschreiben BOCKRIS ET AL. die Auflösung von Zink im alkalischen Medium als mehrstufigen Prozess, wobei eine schrittweise Oxidation des Zinks von  $\text{Zn}(\text{OH})$  über  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]^-$  und  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$  zu  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  erfolgen soll. [21] Die Bildung des  $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ -Intermediats stellt dabei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar und die ionische Stärke des Elektrolyten besitzt nach BOCKRIS ET AL. keinen Einfluss auf die Reaktionskinetik an der Zinkanode.



---

DIRKSE UND HAMPSON widersprechen dem Vorschlag von BOCKRIS ET AL. und weisen darauf hin, dass die Reaktionskinetik der Zinkanode sensitiv gegenüber der ionischen Stärke, aber unempfindlich bezüglich der Zinkkonzentration ist, wobei die an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Atome durch die Hydroxylspezies im Elektrolyten stabilisiert werden. [22] Hierbei stellt die Bildung des monovalenten Zinkhydroxids ( $\text{ZnOH}$ ) den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt dar. Abschließend präsentieren SHARMA und REED einen alternativen Ansatz der Zinkauflösung. [23] Ausgehend von Zinkhydroxid  $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$  wird hierbei zusätzlich die Reaktion mit Wasser berücksichtigt, welches die Solvatationssphäre beeinflusst, wobei in übersättigter Zinkat-Lösung zusätzlich zu  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  auch die  $[\text{Zn}^{2+}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$  sowie  $[\text{Zn}^{1+}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ -Spezies gebildet werden sollen.

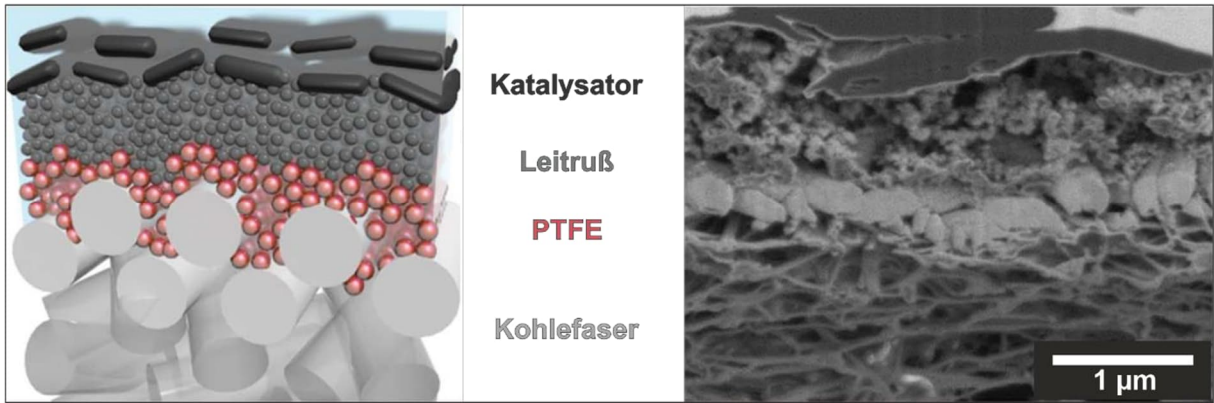
Die unterschiedlichen Ansätze zur Beschreibung der Zinkauflösung im alkalischen Elektrolyten während des Betriebes einer Zink-Luft-Batterie verdeutlichen die Komplexität der ablaufenden Prozesse und zeigen, dass neben der Leistungssteigerung der Lufterlektrode auch der Optimierung der Zinkanode eine gleichwertige Beachtung geschenkt werden muss. Vielmehr noch, denn im Gegensatz zur Lufterlektrode, die aufgrund der unerschöpflichen Sauerstoffzufuhr ausschließlich eine kinetische Limitierung aufweist, unterliegt die Zinkanode zusätzlich einer Massenlimitierung und bestimmt somit maßgeblich die Speicherkapazität der Zink-Luft-Batterie. [18]

### 1.3. Zusammensetzung der Zink-Luft Batterie

Zink-Luft Batterien bestehen bislang grundsätzlich aus einer Zinkelektrode, einem Separator, einem Elektrolyten sowie einer Lufterlektrode. Üblicherweise wird als Elektrolyt eine wässrig-alkalische Lösung von Kaliumhydroxid (KOH) verwendet, welche die Elektroden umgibt und den Separator durchdringt. Die Zinkelektrode ist vollständig verbaut im Zellgehäuse, während die Lufterlektrode direkten Zugang zur umgebenden Atmosphäre benötigt. Der Separator trennt die beiden Elektroden physisch voneinander ab.

#### 1.3.1. Zusammensetzung der Lufterlektrode

Die Lufterlektrode ist ein Kernelement der Zink-Luft-Batterie und wird im Wesentlichen von einer Gasdiffusionselektrode repräsentiert. Die Hauptaufgabe dieser Gasdiffusionselektrode besteht darin, die Diffusion der Luft in die Zelle zu gewährleisten, um die Sauerstoff-reduktions- und Sauerstoffentwicklungsreaktion zu ermöglichen. Dabei wird der Sauerstoff entweder während der ORR verbraucht und umgesetzt oder während der OER erzeugt. Der Aufbau der Lufterlektrode ist schichtartig und besteht aus der Stromkollektorschicht, der Aktivschicht und der Diffusionsschicht. Die Stromkollektorschicht ist mittig angeordnet und dient in erster Linie der Ableitung des elektrischen Stromes, weshalb diese Schicht häufig aus Nickelschwamm, Edelstahlnetz oder Kohlefasergewebe besteht. Die aktive Schicht ist die dem Elektrolyten zugewandte Seite und besteht aus dem Katalysator sowie den Additiven Leitruß und Bindemittel (Polytetrafluorethylen, PTFE). Die Luftdiffusionsschicht ist die der Luft zugewandte Seite, die den Kanal für die Sauerstoffübertragung bereitstellt und eine ausreichende Sauerstoffflussrate in die Reaktionszone der Aktivschicht garantiert (Abbildung 7).

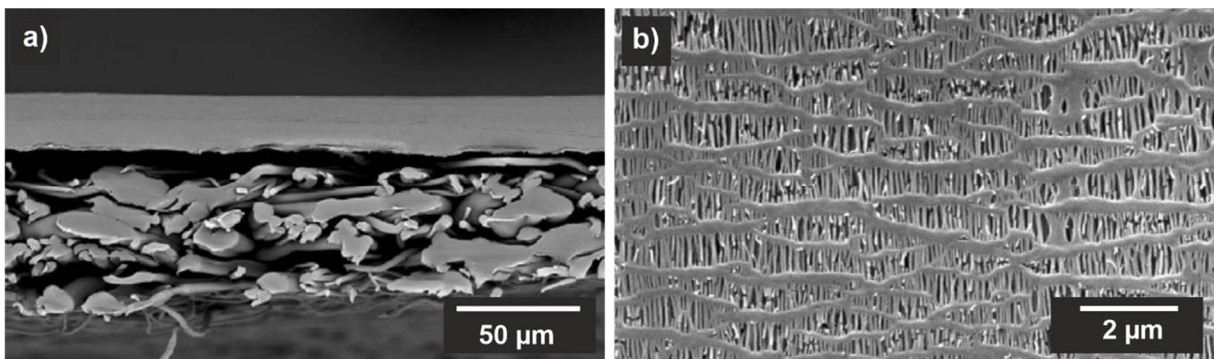


**Abbildung 7:** Schematischer sowie realistischer Querschnitt einer Lufterlektrode. Der schichtweise Aufbau samt einzelner Komponenten ist klar zu erkennen. [24]

Die Diffusionsschicht muss sich durch eine hohe spezifische Oberfläche mit hoher Porosität auszeichnen. Hierbei sind die Poren einerseits teilweise mit Gas gefüllt und werden andererseits auch teilweise vom Elektrolyten benetzt, so dass sich die erforderliche Dreiphasengrenzfläche ausbildet. Im Gegensatz zur hydrophilen Aktivschicht ist die Diffusionsschicht hydrophobisiert, um ein Fluten der Lufterlektrode durch den Elektrolyten zu verhindern und somit den Elektrolyten am Austreten aus der Batterie zu hindern. [4]

### 1.3.2. Zusammensetzung des Separators

Der Separator in der Batterie ist eine selektive Barriere für einen Teil der Reaktionspartner und Produkte jeder Elektrode. In der Zink-Luft-Batterie sollte beispielsweise kein gasförmiger Sauerstoff durch den Separator gelangen, da sonst die Oxidationsreaktion in Gang gesetzt wird. Noch wichtiger ist jedoch, dass der Separator die beiden Elektroden elektrisch voneinander isoliert und einen ausreichenden Hydroxid-Ionen-Transfer gewährleistet (Abbildung 8).



**Abbildung 8:** Mikroskopische Aufnahmen des Querschnitts (a) sowie der Oberfläche eines Separators für Zink-Luft-Batterien des Typs 5550 von Celgard. [25]

---

Darüber hinaus sollen im Elektrolyten lösliche Zwischenprodukte, die sich bei der elektrochemischen Reaktion an der Zink- und Lufterlektrode bilden, nicht durch den Separator gelangen, da sie teilweise Nebenreaktionen verursachen und so die Elektrodenreaktionen beeinträchtigen können. Allerdings ist der Separator in Zink-Luft-Batterien in der Regel nicht selektiv gegenüber der Zinkat-Spezies, so dass diese den Separator passieren können und zu einer Verringerung des anodischen Zinkreservoirs führen. Vom materialtechnischen Standpunkt aus betrachtet, bestehen Separatoren aus einer porösen und sehr dünnen Membran, die sich in der Regel aus einem Polymergerüst und anderen Additiven zusammensetzen. [4]

### 1.3.3. Zusammensetzung des Elektrolyten

Die in der Batterie erzeugten und umgesetzten Ionen müssen zwischen den beiden Elektroden transportiert werden, um die Gesamtreaktion zu gewährleisten. Das Ionentransportmedium der Wahl ist der Elektrolyt, der ein Feststoff, ein Polymergel oder eine Flüssigkeit sein kann. In Zink-Luft-Batterien wird in der Regel ein flüssiger Elektrolyt verwendet, der zum einen aus einer dissoziierbaren Substanz, dem gelösten Stoff, und zum anderen aus einem Lösungsmittel, meist Wasser, besteht. Der gelöste Stoff ist in der Regel ein Salz, das den Ionenstrom für die Ionenübertragung erzeugt. Die gebräuchlichsten flüssigen Elektrolyte nutzen alkalische Leitsalze wie Kaliumhydroxid (KOH) und Natriumhydroxid (NaOH), wobei KOH häufiger verwendet wird, da es eine höhere Löslichkeit für die Zinkatspezies aufweist und sowohl über eine geringere Viskosität als auch ein besseres Sauerstoffdiffusionsvermögen verfügt. [26] So ist die ionische Leitfähigkeit von Kaliumionen ( $73,5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{äqui}^{-1}$ ) deutlich größer als von Natriumionen ( $50,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{äqui}^{-1}$ ). [27] Darüber hinaus spielt auch die Konzentration des Leitsalzes im Elektrolyten eine entscheidende Rolle, so dass mit steigender Konzentration auch die Ionenleitfähigkeit zunimmt und die Wasserstoffbildungsreaktion unterdrückt wird. Da jedoch gleichzeitig mit steigendem Leitsalzgehalt die Viskosität des Elektrolyten zunimmt und damit die Sauerstoffbeweglichkeit abnimmt, wird maximal eine sechs molare KOH-Elektrolytlösung verwendet. Trotz der guten Eignung von wässrig-alkalischen KOH-Elektrolyten in Zink-Luft-Batterien weisen diese auch entscheidende Nachteile auf, die die Lebensdauer sowie die Wiederaufladbarkeit beeinträchtigen.

Wässrig-alkalische KOH-Elektrolyte reagieren bereits gegenüber atmosphärischem Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) unter Karbonatbildung, weshalb während des Batteriebetriebs eine stetige Zersetzung des Elektrolyten festgestellt werden kann. [28] Die Karbonatbildung wirkt sich besonders nachteilig auf die Batterie aus, da sowohl das Hydrogenkarbonat- als auch das Karbonatanion eine deutlich verringerte Hydroxylmobilität aufweisen, wodurch die Leitfähigkeit des Elektrolyten entscheidend herabgesetzt wird. [29] Darüber hinaus ist das gebildete Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) in der Lage, die Poren der Lufterlektrode zu verstopfen, wodurch die Sauerstoffdiffusionsrate reduziert wird. [30] Schließlich erhöht das gebildete Karbonat die Viskosität des Elektrolyten, was die Reaktionskinetik an der Gasdiffusions-elektrode verlangsamt. [29] Trotz vieler Bemühungen, wie beispielsweise die Verwendung von  $\text{CO}_2$ -Filtern oder die separate Zugabe von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zum Elektrolyten, bleibt die Karbonatbildung problematisch für die Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Batterien. [31] Zwar verringern diese beiden Methoden effektiv die Karbonatbildung, jedoch resultieren daraus zusätzliche Restriktionen für den Betrieb einer wiederaufladbaren Zink-Luft Batterie. So kann der  $\text{CO}_2$ -Filter eine wichtige Rolle bei der Verhinderung des Eindringens von Kohlendioxid in den

---

Elektrolyten spielen, aber die hohen Materialkosten und die aufwändige Installation schränken die Anwendbarkeit des Filters ein. Außerdem kann der Zusatz von Kaliumcarbonat zwar die Kinetik der Karbonatbildung alkalischer Elektrolyte wirksam reduzieren und somit die Lebensdauer von Zink-Luft-Batterien verlängern. Allerdings hat diese Vorgehensweise Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit der Batterie, da durch die Zugabe von  $K_2CO_3$  die Löslichkeit von Sauerstoff sowie die Ionenleitfähigkeit verringert wird. Neben der Anfälligkeit von KOH-Elektrolyten gegenüber  $CO_2$  in der Umgebungsluft ist auch die Verdunstung des Elektrolyten und das unkontrollierte Eindringen von Luftfeuchtigkeit entsprechend der Betriebsumgebung der Batterie ein sensibler Aspekt. <sup>[32]</sup> Somit hat die Änderung des Wassergehaltes im Elektrolyten einen erheblichen Einfluss auf die Ionenleitfähigkeit sowie die Viskosität, was sich wiederum, wie bereits beschrieben, auf die elektrochemische Leistung auswirkt.<sup>[1]</sup>

#### 1.3.4. Zusammensetzung der Zinkanode

In Zink-Luft-Batterien wird metallisches Zink entweder in Form von Partikeln oder einer Metallplatte eingesetzt. <sup>[33]</sup> Im Falle der häufig verwendeten Zinkpartikel wird das Zn-Granulat zusammen mit dem flüssigen Elektrolyten sowie Additiven zu einer Paste verarbeitet und in das Zellgehäuse gegossen. Die Zinkpaste enthält zumeist Zellulose als Bindemittel, welches die Zinkpartikel umhüllt und den Elektrolyten adsorbiert, indem es aufquillt. <sup>[34]</sup> Damit stellt Zellulose sicher, dass die Zinkelektrode und der Elektrolyt vollständig benetzt werden und in direktem Kontakt stehen. Jedoch korrodiert Zink aufgrund des niedrigen Redoxpotentials von -0,76 V bei Kontakt mit wässrigem Elektrolyten, wobei eine parasitäre Nebenreaktion, die Wasserstoffbildungsreaktion (HER), festzustellen ist. <sup>[6]</sup>



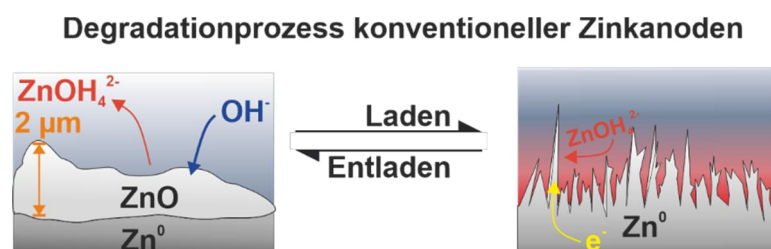
Die HER beeinflusst den Betrieb einer Zink-Luft-Batterie in zweifacher Hinsicht. Zum einen wird die aktive Zinkspezies irreversibel verbraucht, was die Speicherkapazität der Batterie verringert, zum anderen entsteht Wasserstoff, der das Gefahrenpotential deutlich erhöht. Aus diesem Grund werden Additive verwendet, um die Degradation der Anode während des Batteriebetriebs zu reduzieren.

<sup>[35]</sup> Im einfachsten Fall ist Zinkoxid ein Hilfsstoff, da die Zugabe von ZnO die Volumenausdehnung während der Entladung reduziert. Andernfalls muss etwa die Hälfte des Elektrodenvolumens leer sein, um die Ausdehnung der Zinkanode zu kompensieren, da das Molvolumen von Zinkoxid 1,6 mal größer ist als das von Zink und aufgrund der um 27 % geringeren Massendichte diese Volumenausdehnung verursacht. <sup>[6]</sup> ZnO wird jedoch ebenfalls als aktives Material betrachtet und kann während des nachfolgenden Ladezyklus reduziert werden, wodurch sein Nutzen als Additiv verringert wird. Um die Leistung einer Zink-Luft-Batterie zu erhöhen, werden daher zusätzliche Additive wie Kohlenstoff, anorganische oder auch polymere Hilfsstoffe zugesetzt. Ein Kohlenstoffzusatz wird verwendet, um die Gesamtleitfähigkeit der Zinkanode zu erhöhen, da während des Entladevorgangs das gebildete Zinkoxid die vorhandenen Perkolationspfade für den Elektronenabfluss deutlich reduziert. Hierbei wird in der Regel Graphit eingesetzt, da es einerseits die Speicherkapazität der Batterie durch bessere Verfügbarkeit des Metallreservoirs erhöht und andererseits die Auflösung des Zinks im Elektrolytvolumen unterdrückt. Anorganische Zusätze werden häufig verwendet, um die Wasserstoffbildungsreaktion zu

reduzieren, wobei häufig Metalloxide und -hydroxide wie Calciumhydroxid ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) oder Bismuthoxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) eingesetzt werden. <sup>[36]</sup>  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hat die zusätzliche Eigenschaft, die Zinklöslichkeit zu reduzieren, indem es die Ausfällung von Zinkat fördert. Polymeradditive hingegen erzeugen eine dünne Schutzschicht auf der Oberfläche der Zinkelektrode und reduzieren so die Zinkatmigration und ermöglichen damit eine homogene Zinkabscheidung bei gleichzeitiger Minimierung des Dendritenwachstums. Ein Prozess einer ausgeprägten Anodendegradation eignet sich Zink hervorragend als Energiespeicher, da die in einer Zinkanode gebundene chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird, ohne dass mechanische oder thermische Verluste die Energietransformation beeinträchtigen.

#### 1.4. Problemstellung

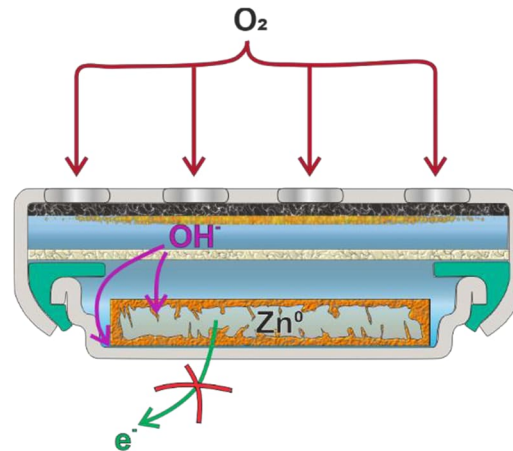
Konventionelle Zinkanoden zeigen ein ausgeprägtes Alterungsverhalten, welches auf eine Anodendegradation zurückzuführen ist. Darunter zählen die Passivierung sowie die Bildung von Dendriten (Abbildung 9).



**Abbildung 9:** Schematische Darstellung der Degradationsprozesse konventioneller Zinkanoden. Während des Ladevorgangs beeinträchtigt die Dendritenbildung die Wiederaufladbarkeit, wohingegen die Passivierung im Entladeprozess dominiert.

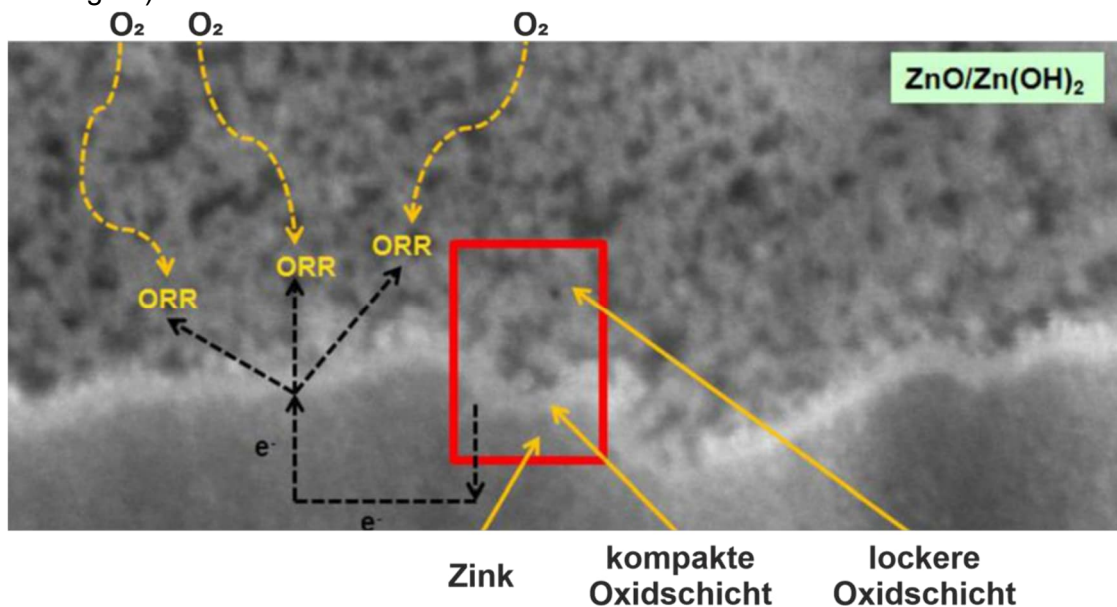
##### 1.4.1. Passivierung

Während der Entladung steigt die Konzentration der  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ionen allmählich an und erreicht sogar seine Löslichkeitsgrenze, sodass anschließend die Ausfällung von Zinkoxid beobachtet werden kann, welches ein schwerlösliches und elektrisch-isolierendes Produkt darstellt. <sup>[38]</sup>  $\text{ZnO}$  lässt sich elektrochemisch nur schwer zu metallischem Zink reduzieren und bildet sich zunächst auf der Oberfläche der Zinkanode als Passivierungsschicht und verringert damit die aktive Oberfläche des Zinkreservoirs. <sup>[39]</sup> In aktuellen Untersuchungen zu elektrisch-wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien wird dieses Passivierungsphänomen umgegangen, indem die Untersuchungen bei einer begrenzten Kapazität durchgeführt werden, bei der die Zinkatkonzentration im Elektrolyten nicht die Sättigung erreicht und die Zinkoxidbildungsrate so relativ gering ist. Bei einer technologisch-relevanten Herentladung kann die Konzentration der  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -Ionen jedoch schnell den Sättigungswert erreichen, wobei eine extensive  $\text{ZnO}$ -Bildung auf der Elektrodenoberfläche beobachtet wird. Infolgedessen wird nicht nur die Arbeitsspannung, sondern auch die tatsächliche Kapazität aufgrund des erhöhten Transportwiderstandes und der geringen Auslastung der Zinkanode beeinträchtigt, was zu einer geringeren Leistung sowie verkürzten Lebensdauer der Batterie führt (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Die Anodenpassivierung bildet eine meist undurchdringliche Schicht um die Zinkelektrode und verhindert somit die ionische wie auch elektrische Zugänglichkeit zum Zinkreservoir, sodass nur ein begrenzter Teil des in der Batterie eingebauten Zinks zur Energiespeicherung genutzt werden kann.

THOMAS ET AL. [41] untersuchten die mikroskopische Zusammensetzung dieser Passivierungsschicht von Zink unter alkalischen Bedingungen und haben festgestellt, dass diese Schicht aus zwei Teilen besteht. Die innere Schicht ist eine kompakte Oxid-Schicht, wohingegen sich die äußere Schicht hauptsächlich aus  $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Ablagerungen zusammensetzt (Abbildung 11).



**Abbildung 11:** Mikroskopische Aufnahme einer Zinkanode im Querschnitt, welche die zweiteilige Passivierungsschicht darstellt. Während in der Nähe des Zinkreservoirs eine kompakte Oxidschicht zu beobachten ist, zeigt sich in Richtung des Elektrolytvolumens eine lockere Ablagerung von  $\text{ZnO}$  sowie  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . [41]

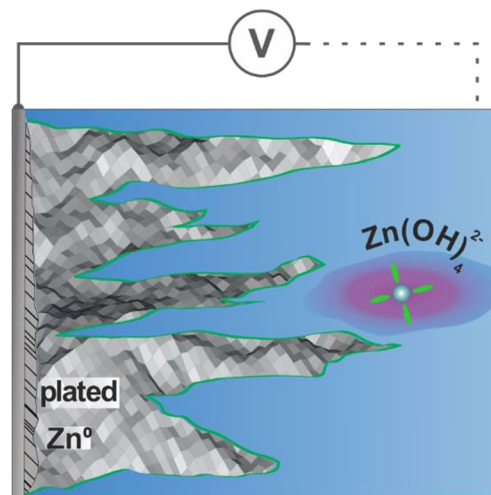
Bei einem pH-Wert größer als 13 ist die äußere Schicht locker und instabil, was den Korrosionsgrad von Zink zunehmend erhöht, während unterhalb eines pH-Wertes von 12 die äußere Schicht sehr stabil erscheint und somit verhindert, dass der Elektrolyt mit dem Zinkreservoir in Kontakt kommt. Darüber hinaus stellten POWERS ET AL. [42] fest, dass die Konvektionsbedingungen der Elektrolyte einen großen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zinkpassivierungsfilms haben. Wenn keine Konvektion im Elektrolyten vorhanden ist, bildet sich der weiße, lockere und flockige Typ-I-Film in der Nähe



der Oberfläche der Zinkelektrode, der durch die Ausfällung und Ablagerung von Sättigungszinkat entsteht. Wenn der Elektrolyt hingegen eine Konvektion, beispielsweise durch Bewegungen der Batterie erfährt, bildet sich ein hellgrauer oder sogar schwarzer dichter Film auf der Oberfläche der Zinkelektrode, welcher als Typ-II-Film deklariert wird. POWERS ET. AL. geben an, dass die Bildung dieses Typ-II-Films zu einer Verminderung der Elektrodenaktivität führt.

#### 1.4.2. Bildung von Zink-Dendriten

In einer alkalischen Zink-Luft-Batterie bilden sich beim Laden eindimensionale Zinkkristalle an der negativen Elektrode, die aufgrund ihrer nadelförmigen Gestalt als Dendriten bezeichnet werden. Der Ladevorgang an der Zinkelektrode wird dabei vorrangig durch den Stofftransport an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche kontrolliert. Da die Konzentration reaktiver Stoffe in der Nähe der Elektrodenoberfläche gering ist, treten Konzentrationspolarisationen auf. Die reaktive Spezies im Elektrolytvolumen diffundiert an die Elektrodenoberfläche, wo eine ungleiche Stromverteilung vorliegt, sodass die Bildung einer gleichmäßigen Zinkschicht nicht möglich ist und eine Vorzugsorientierung des elektrolytisch abgeschiedenen Zinks vorliegt. Im Anfangsstadium des Dendritenwachstums nimmt die Kristalllänge exponentiell mit der Zeit zu, danach erfolgt ein lineares Wachstum in Abhängigkeit der Stromdichte (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Schematische Darstellung der Dendritenbildung in Zink-Luft-Batterien. Die lösliche Zinkatspezies diffundiert in Richtung der Elektrodenoberfläche und scheidet sich vorzugsweise an Stellen mit erhöhter Oberflächenrauigkeit ab.

Wird eine konventionelle Zinkanode in einer Zink-Luft-Batterie betrieben, so sind in der Regel große Dendriten deutlich zu beobachten. Die Dendriten wachsen dabei in ihrer Größe so stark an, dass sie sich von der Elektrode ablösen können, was zu einem Verlust des Aktivmaterials führt und damit die Energiedichte der Batterie entscheidend verringert. Sollten die Dendriten so stark wachsen, dass sie die Luftpole erreichen, verursacht ein Kurzschluss das abrupte Ende der Lebensdauer der Batterie und kann ein Sicherheitsrisiko darstellen.

---

## 1.5. Studien zur Weiterentwicklung elektrisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Batterien

Obwohl die Untersuchungen zum Verhalten der Zinkanode von Zink-Luft-Batterien nicht so zahlreich sind wie die über die Luftkathode, hat die Forschung einige entscheidende Fortschritte erzielt. Diese lassen sich in die Modifikation des Elektrolyten und die Optimierung der Zinkanode unterteilen.<sup>[46]</sup> Beide Forschungsansätze zeigen gute Ergebnisse bei der Verbesserung der Leistung und der Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Batterien. Allerdings weisen diese Verfahren auch einige Schwachstellen auf, die den weiteren Einsatz von Zink-Luft-Batterien einschränken, weshalb im Folgenden eine Bewertung dieser Verfahren vorgenommen wird. Neben der Entwicklung der Zinkanode werden in diesem Kapitel auch die jüngsten Studien zu Zink-Ionen-Batterien berücksichtigt, da diese beiden unterschiedlichen Batteriesysteme ähnliche Mechanismen aufweisen. Insbesondere in Bezug auf die Unterdrückung der Dendritenbildung wurde die Entwicklung von Zink-Luft-Batterien durch den Fortschritt bei der Zink-Ionen-Batterie inspiriert.

### 1.5.1. Funktionelle Elektrolytadditive

Die elektrochemisch aktive Spezies im Elektrolyten bestimmt die Reaktion an der Anode. Daher ist die Wahl des Elektrolyten entscheidend für die Leistungsfähigkeit der Anode und somit der gesamten Zink-Luft-Batterie. Im Vergleich zu sauren und neutralen Elektrolyten wurden alkalische Lösungen aufgrund ihrer elektrochemischen Leistung gewählt. Allerdings bestehen Bedenken hinsichtlich der Beständigkeit dieser Elektrolyte, da sowohl die Wasserstoffbildungsreaktion als auch der Konzentrationsanstieg durch Verdampfung zu Instabilitäten führen, die eine Wiederaufladbarkeit über eine lange Batteriebensdauer erschweren.<sup>[48]</sup> Daher wurden zahlreiche Maßnahmen ergriffen, um die Eigenschaften des Elektrolyten zu optimieren. Dazu gehört die Zugabe von Additiven, die Veränderung der Elektrolytbedingungen und die Verwendung verschiedener Elektrolyttypen. Alle diese Maßnahmen haben sich bewährt und werden im Folgenden näher betrachtet.

### 1.5.2. Additive für alkalische Elektrolyte

Geeignete Zusätze in Elektrolyten können die elektrochemischen Eigenschaften sowie die Stabilität der Zinkanode und die damit verbundene Leistung der Zink-Luft-Batterie verbessern.<sup>[49]</sup> Eine geeignete Methode besteht darin, die Konzentration von KOH soweit wie möglich zu senken, um Nebenreaktionen zu verhindern, aber dennoch die hohe ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten beizubehalten. Hierbei haben sich einige organische Inhibitoren als wirksam für die Verringerung der Elektrodenkorrosion erwiesen, da sie eine Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und der Zinkanode ausbilden. Im Laufe der Zeit wurden daher eine Reihe verschiedener organischer Additive, wie organische Säuren, säuremodifiziertes Polyethylenglycol<sup>[50]</sup>, sowie Phosphorsäureester<sup>[51]</sup> untersucht. Neben der Unterdrückung der Korrosion kann ebenfalls die Bildung von Dendriten durch den Zusatz von organischen Additiven verhindert werden. In Anlehnung an Studien zur Dendritenhemmung bei Lithium-Ionen-Batterien wurden unterschiedliche Elektrolytzusätze, wie unter anderem Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS)<sup>[52]</sup>, Polyethylenglykol (PEG)<sup>[53]</sup> und Dimethylsulfoxid (DMSO)<sup>[54]</sup> untersucht. Unter all diesen organischen Additiven überzeugen vor allem Tenside, wie SDBS, in der Hemmung der Dendritenbildung, da sie die Löslichkeit von Zinkoxid im



---

Elektrolyten erhöhen. Darüber hinaus bildet das SDBS eine Barriere aus, indem diese amphiphilen Moleküle auf der Oberfläche der Zinkanode adsorbiert werden und die Kontaktfläche zwischen Zink und Wasser reduzieren, was die Korrosion verringert. <sup>[52]</sup>

Infolgedessen kann die spezifische Entladekapazität einer Zink-Luft-Batterie um etwa 24 % verbessert werden, wenn dem Elektrolyten SDBS zugesetzt wird. Andere nicht-ionische Tenside wie Pluronic F-127 <sup>[55]</sup> erzielen sogar eine noch stärkere Verbesserung der Batterieleistung, was auf die mehrfachen Verankerungsgruppen zurückgeführt wird, die für eine stärkere Oberflächeninteraktion im Vergleich zu SDBS sorgen. Letztlich zeigen diese Untersuchungen, dass der Tensidzusatz eine signifikante Wirkung auf die Verbesserung der Wiederaufladbarkeit besitzt und aufgrund der geringen Kosten sowie der hohen Sicherheit ein Einsatz in Zink-Luft-Batterien lohnenswert ist. Außerdem wurde der Einfluss des Zusatzes von Polyethylenimin (PEI) <sup>[56]</sup> zum alkalischen KOH-Elektrolyten im Hinblick auf die Unterdrückung der Dendritenbildung sowie Korrosionshemmung an der Zinkanode untersucht. Hierbei zeigt sich, dass bei der Zinkabscheidung durch Verwendung des PEI-Additivs eine kompakte Schicht, anstatt der nadelförmigen Zinkdendriten zu beobachten ist. <sup>[57]</sup> Obendrein konnte die hemmende Wirkung von PEI auf die Wasserstoffbildungsreaktion nachgewiesen werden, sodass auch der Zusatz von Polyethylenimin eine Verbesserung der Batterieleistung von Zink-Luft-Batterien bewirkt. <sup>[58]</sup> Insgesamt ist somit eine positive Wirkung organischer Additive einerseits zur Gewährleistung eines planaren Keimwachstums und andererseits als Korrosionsschutz festzustellen, die eine effiziente und kostengünstige Möglichkeit zur Leistungssteigerung in Zink-Luft-Batterien darstellt.

### 1.5.3. Polymeradditive zur Herstellung flexibler Gelelektrolyte

Polymergele werden als Ersatz für Flüssigelektrolyte eingesetzt, um einerseits die Flexibilität von Zink-Luft-Batterien zu erhöhen, andererseits wird durch den Zusatz von Polymeren zu alkalischen Elektrolytlösungen die Dendritenbildung reduziert und damit die Lebensdauer konventioneller Zinkanoden entscheidend verlängert. Insbesondere die Zyklenstabilität wird durch den Einsatz von Gelelektrolyten verbessert, was für wiederaufladbare Batterien von besonderer Bedeutung ist. <sup>[59]</sup> Darüber hinaus wird die Korrosivität beim Einsatz von

Polymergel-Elektrolyten im Vergleich zu flüssigen KOH-Elektrolyten reduziert.

<sup>[60]</sup> Durch die Absorption des flüssigen Elektrolyten durch das Polymergel wird ein unbeabsichtigtes Austreten von Flüssigkeit aus dem Zellgehäuse verhindert, so dass Zink-Luft-Batterien mit Polymergelelektrolyten wesentlich sicherer sind als solche mit reinen Flüssigelektrolyten. Aus diesem Grund sollte ein Polymerelektrolyt ein gutes Wasserrückhaltevermögen haben, was voraussetzt, dass das Polymergerüst in der Lage ist, das Wasser im Elektrolyten zu binden. <sup>[61]</sup> Für die Anwendung in Zink-Luft-Batterien werden Polymergele benötigt, welche eine hohe ionische Leitfähigkeit aufweisen, denn je höher die Leitfähigkeit des Gelpolymerelektrolyten ist, desto besser ist der Transport der reaktiven Spezies, was zu einer schnelleren Redoxreaktion an den Elektroden führt. Die Leitfähigkeit des Polymergels hängt direkt von dessen Wassergehalt ab, wobei mit steigendem Anteil an Wasser im Gel die ionische Leitfähigkeit steigt. <sup>[62]</sup> Darüber hinaus bestimmt der Wassergehalt auch die Viskosität des Gels, wobei ein zu hoher Wassergehalt die Vorteile eines festen Gels zunichtemacht und den Unterschied zu einem flüssigen Elektrolyten verschwinden lässt. Neben der ionischen Leitfähigkeit sind Polymerelektrolyte durch ihr elektrochemisch aktives Fenster begrenzt, sodass es außerhalb dieses Potentialbereichs zur Zersetzung des Gels kommt. <sup>[63]</sup>

---

Aufgrund der trägen Kinetik an der Lufterlektrode treten diese Überspannungen weiterhin auf, sodass die Entwicklung von Gelpolymerelektrolyten mit breitem elektrochemischen Stabilitätsfenster von besonderem Interesse sind. Nicht nur eine hohe Überspannung, sondern auch erhöhte Betriebstemperaturen der Batterie können zu einer Zersetzung des Gelelektrolyten führen. So kann sowohl die Abwärme von elektronischen Geräten als auch eine höhere Umgebungstemperatur aufgrund unterschiedlicher klimatischer Gegebenheiten die Funktionsweise dieser Festelektrolyte entscheidend beeinträchtigen.<sup>[64]</sup> Da Zink-Luft-Batterien auf Sauerstoff aus der Umgebungsluft angewiesen sind, besteht eine gewisse Abhängigkeit von äußeren Betriebsparametern, weshalb auch der Gefrierpunkt des Elektrolyten die Batterieleistung beeinflusst. Sinkt die Umgebungstemperatur, so steigt die Viskosität des Gelpolymer-Elektrolyten und die Beweglichkeit der Ionen nimmt ab, was zu einer Verringerung der Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten und damit zu einem Anstieg des Überpotentials führt.

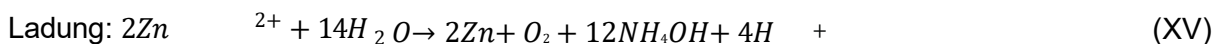
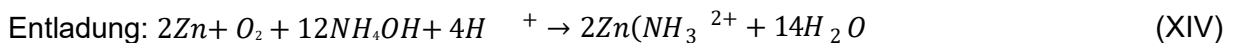
Der ursprüngliche Zweck der Entwicklung von Gelpolymerelektrolyten war die Verwendung als flexible Zink-Luft-Batterien. Um der Nachfrage nach tragbaren elektronischen Geräten gerecht zu werden, müssen diese Batterien mit Gelpolymerelektrolyt wiederholtem Biegen, Dehnen und sogar Falten standhalten.

<sup>[65]</sup> Da die mechanischen Eigenschaften des Gelpolymer-elektrolyten stark vom Vernetzungsgrad und dem Molekulargewicht abhängen, gibt es heute eine Vielzahl unterschiedlicher Festelektrolyte. Unterschiedliche Polymere bilden in Abhängigkeit von ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedene Wirtsgelge, so dass mittlerweile viele Arten von Wirtsgelpolymeren bekannt sind, wie z.B. Polyvinylalkohol (PVA)<sup>[66]</sup>, Polyacrylsäure (PAA)<sup>[67]</sup>, Polyacrylamid (PAM)<sup>[68]</sup>, Polyäthylenglykol (PEG)<sup>[69]</sup> und Polyvinylidenfluorid (PVDF)<sup>[70]</sup>. Hierbei zählen PVA, PAA sowie PAM zu den wichtigsten Vertretern der Klasse von Festelektrolyten. Diese drei Gelpolymere bestehen alle aus einer langen Kohlenstoffkette mit zwei Kohlenstoffatomen in der Wiederholungseinheit. Der Unterschied besteht in der Seitengruppe, welche an das Polymerrückgrat der Wiederholungseinheit angebunden ist. Während bei Polyvinylalkohol eine Hydroxylgruppe die Seitenkette bildet, sind bei Polyacrylsäure und Polyacrylamid Carboxyl- und Amidofunktionalitäten auf die Wiederholungseinheit aufgepfropft. Die verschiedenen Funktionalitäten verleihen den Gelpolymeren unterschiedliche Eigenschaften, die die spätere Leistungsfähigkeit der Batterie beeinflussen. Darüber hinaus weisen verschiedene Gelpolymere unterschiedliche Synergieeffekte auf, was bedeutet, dass die Auswirkungen weiterer Additive auf die Gelpolymere unterschiedlich sind. PVA-Gel wird durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt, während PAA- und PAM-Gel durch chemische Bindungen vernetzt werden, weshalb Polymergele auf Basis von Polyacrylsäure und Polyacrylamid stabiler sind als Polymergele auf PVA-Basis. Dennoch ist das derzeit am weitesten verbreitete Matrixmaterial der PVA-Hydrogelelektrolyt. Gelelektrolyte auf der Basis von Polyacrylsäure und deren Derivaten befinden sich noch in der Entwicklung, während die Anwendung von PAM-Materialien sehr begrenzt ist.

Letztlich ist jedoch festzuhalten, dass Gelelektrolyte, da sie immer noch auf alkalischen Elektrolyten basieren und lediglich das Lösemittel in einer Gelmatrix einschließen, die grundsätzlichen Probleme der KOH-Elektrolyte, wie Karbonat- und Dendritenbildung nur bedingt lösen. Deshalb wird parallel an der generellen Weiterentwicklung von Elektrolyten für wiederaufladbare Batterien gearbeitet.

#### 1.5.4. Neutrale Elektrolyte

Neutrale Elektrolyte sollen langfristig die alkalischen Elektrolyte ablösen, da sie eine effiziente und homogene Zinkabscheidung ermöglichen und darüber hinaus eine hohe Stabilität gegenüber atmosphärischem CO<sub>2</sub> aufweisen. Der am häufigsten verwendete neutrale Elektrolyt besteht aus einer Mischung von Zinkchlorid (ZnCl<sub>2</sub>) und Ammoniumchlorid (NH<sub>4</sub>Cl).<sup>[71]</sup> In diesem Elektrolyten dient ZnCl<sub>2</sub> als Zn<sup>2+</sup>-Donor während der Zinkabscheidung, wohingegen NH<sub>4</sub>Cl dazu beiträgt, die Korrosion der Zinkanode zu verhindern, indem das Ammoniumchlorid als Puffer den pH-Wert annähernd neutral hält. Daraus ergeben sich nachfolgend folgende elektrochemische Reaktionen für den Betrieb einer wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterie:



Die Zinkionen liegen in wässrigen Elektrolyten meist komplexiert vor, so ist die Bildung von Zinkat-Komplexen in alkalischen Elektrolytlösungen bekannt, wohingegen in sauren Elektrolyten die [ZnCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Spezies vorliegt. Die Abhängigkeit der gebildeten Reaktionsintermediate vom pH-Wert führt in neutralen Elektrolyten dazu, dass bereits kleine pH-Wertschwankungen, wie sie üblicherweise beim Laden und Entladen einer Batterie auftreten, zu einer Änderung der Komplexbildung führen. Im Falle des ZnCl<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>Cl-Mischelektrolyten ist die NH<sub>3</sub>-Konzentration bei niedrigen pH-Werten gering, was auf eine Hemmung durch die hohe H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration zurückzuführen ist. Deshalb erfolgt die Koordination des Zn<sup>2+</sup>-Ions über das Chloridanion zu ZnCl<sup>+</sup>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> sowie ZnCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Bei höheren pH-Werten erfolgt zusätzlich eine Komplexbildung des Aminliganden wobei mit steigendem pH-Wert die Bildung von ZnCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sup>-</sup>, ZnCl(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> sowie Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> zu beobachten ist. Für den Betrieb einer Zink-Luft-Batterie mit neutralem ZnCl<sub>2</sub>-Elektrolyten bedeutet dies, dass der pH-Wert während des Entladens an der Luftkathode zum basischen tendiert, während an der Zinkanode ein saurer pH-Wert vorliegt. Der Grund dafür ist, dass der ORR-Prozess während der Entladung H<sup>+</sup>-Ionen verbraucht und überschüssiges Zn<sup>2+</sup> von der Anode mit NH<sub>3</sub> zu Zinkamin-Komplexen reagiert. Während der Ladung kehren sich die lokalen pH-Werte um, da nun H<sup>+</sup>-Ionen an der Luftkathode durch die einsetzende OER erzeugt werden und gleichzeitig Ammoniak an der Anode freigesetzt wird, was zu einem Anstieg des pH-Wertes an der Anode und einem Absinken des pH-Wertes an der Kathode führt. Der freigesetzte Ammoniak wird durch die H<sup>+</sup>-Ionen an der Luftpole abgefangen und verringert somit die NH<sub>3</sub>-Konzentration. Jedoch ist die NH<sub>3</sub>-Bildungsrate aufgrund der begrenzten Auflösung des Zinkaminkomplexes geringer als die H<sup>+</sup>-Produktion an der

Luftpole, sodass dort dauerhaft ein saures Milieu vorherrscht. Dies führt langfristig zu einem Versagen des Katalysators und beeinträchtigt damit die Lebensdauer der Zink-Luft-Batterie entscheidend. Daher ist eine Verringerung des NH<sub>3</sub>-Konzentrationsgradienten verbunden mit einer Optimierung des Massentransports von besonderer Bedeutung, um Elektrolyten mit stabilem pH-Wert zu erhalten. Neutrale Elektrolyte auf Basis von Zinksulfat ZnSO<sub>4</sub><sup>[72]</sup> sind vielversprechender als Zinkchlorid-Elektrolyte, wobei sie bislang in Zink-Ionen-Batterien weit verbreitet sind.<sup>[73]</sup> Jedoch zeigen ZnSO<sub>4</sub>-Elektrolyte ebenfalls Eignung in elektrisch wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien, da sie anders als ZnCl<sub>2</sub>-Elektrolyte ohne

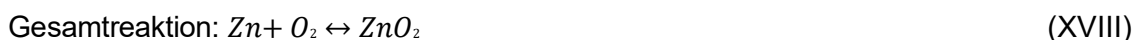
Puffer auskommen. Dennoch weisen neutrale Elektrolyte auf Basis von Zinksulfat entscheidende Nachteile auf. So ist die Elektrodenpassivierung der Zinkanode bei ZnSO<sub>4</sub>-Elektrolyten deutlich ausgeprägter, was auf die Bildung von Zinkhydroxysulfat (Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>) zurückgeführt werden kann. Aufgrund der geringen Reversibilität der Zn<sub>4</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>-Bildung lagert sich das Entladeprodukt auf der Oberfläche der Zinkanode ab, was den Innenwiderstand der Batteriezelle erhöht und die Ionendiffusion einschränkt und insgesamt die Batterieleistung und -lebensdauer beeinträchtigt.

Eine Weiterentwicklung der neutralen Elektrolyte stellen sogenannte Wasser-in-Salz-Elektrolyte (WiS) dar, bei denen das Volumen und das Gewicht des Leitsalzes das des Lösungsmittels deutlich übersteigt. [12] WiS-Elektrolyte wurden im Jahre 2015 erstmals auf ihre Eignung für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien untersucht, wobei festgestellt wurde, dass diese das elektrochemische Spannungsfenster in wässrigen Elektrolytlösungen erweitern und gleichzeitig für eine hohe Reversibilität der Zinkumwandlung an der Anode sorgen.

Bekanntere Vertreter unter den WiS-Elektrolyten sind Leitsalze auf Basis von Bis(trifluormethansulfonyl)amid (TFSI). [74] Aufgrund der hohen Löslichkeit dieser Elektrolyte können sie in extrem hohen Konzentrationen eingesetzt werden, wodurch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in wässrigen Elektrolyten vermieden und die Deprotonierungsreaktion unterdrückt wird. Zusätzlich beeinflussen WiS-Elektrolyte die Solvatationshülle der Zn<sup>2+</sup>-Ionen, indem sie H<sub>2</sub>O in [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> durch die TFSI-Spezies ersetzen, sodass die geschwächte Zn-H<sub>2</sub>O-Wechselwirkung die Hydrolysewirkung der Zn<sup>2+</sup>-Ionen sowie die Dendritenbildung hemmt. Hochkonzentrierte Elektrolyte haben jedoch auch einige Nachteile, wie beispielsweise eine relativ geringe Ionenleitfähigkeit, eine hohe Viskosität und zudem verursachen sie hohe Materialkosten. [75] Außerdem verringert die Elektrolytmasse die Gesamtenergiedichte der Batterie, und die Ausfällung von Elektrolytsalzen führt bei niedrigen Betriebstemperaturen zu einem Leistungsabfall. Zum Nachteil der WiS-Elektrolyte überwiegen aktuell die hohen Kosten und der Verlust an Energiedichte die Vorteile der besseren Reversibilität und Lebensdauer, weshalb die Erforschung kostengünstiger Salze für den weiteren Fortschritt hochkonzentrierter Elektrolyte von entscheidender Bedeutung ist. [75]

Zinktrifluormethansulfonat Zn(OTf)<sub>2</sub> wird aktuell als kostengünstige Alternative untersucht. Es zeigt sich, dass die Verwendung dieses Leitsalzes einen Paradigmenwechsel in der Entwicklung von wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien einleitet, da anstelle der trägen Kinetik der Vier-Elektronen-ORR ein Zwei-Elektronen-Prozess für eine außergewöhnliche Batterieleistung sorgt. Das hydrophobe OTf-Anion erzeugt an der Oberfläche der Luftkathode eine wasserarme Helmholtz-Schicht und fördert so die Reversibilität der Elektrodenreaktionen, während gleichzeitig parasitäre wasserinduzierte Nebenreaktionen wie die Wasserstoffbildungsreaktion unterdrückt werden. [13] Folglich liegt bei Verwendung des

Zinktriflat-Elektrolyten eine Peroxidchemie in der Batterie vor:



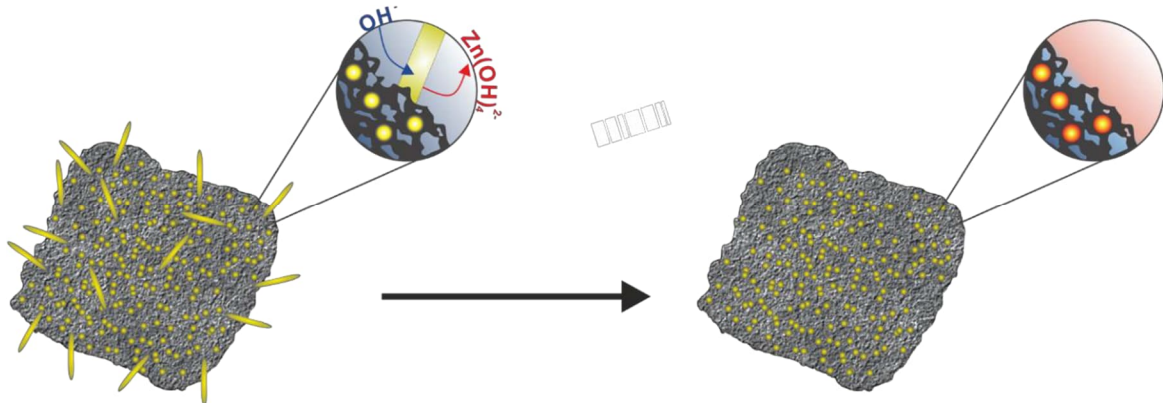
Verglichen mit KOH-Elektrolyten zeigt der Zinktriflat-Elektrolyt eine deutlich höhere Zinkauslastung und unterstützt die Tiefentladung der Batterie, sodass eine hohe Energiedichte resultiert. Zusätzlich weist dieser Elektrolyttyp eine überlegene Lebensdauer auf, da die Karbonatbildung deutlich gehemmt ist.

### 1.5.5. Direkte Modifikationen an der Zinkanode

Neben der bereits beschriebenen Optimierung des Elektrolyten zur Leistungssteigerung von Zink-Luft-Batterien ist auch die Entwicklung einer modifizierten Metallanode ein wirksames Instrument zur Leistungssteigerung in Zink-Luft-Batterien. Die Herstellung einer modifizierten Anode umfasst die Anpassung der Anodenstruktur und die Oberflächenmodifizierung der Zinkfolie oder -partikel. Hierbei wird vorrangig versucht die Oberfläche der Zinkanode zu vergrößern, um die Zugänglichkeit des Zinkreservoirs zu steigern. So konnte gezeigt werden, dass Aktivmaterialien mit erhöhter Porosität weniger anfällig für Passivierung sind, was sowohl der Speicherkapazität als auch der Energiedichte der Zinkanode zugutekommt. [77]

Generell gilt, dass die Leistungsfähigkeit der Batterie mit steigender Oberfläche bzw. sinkender Partikelgröße zunimmt. Allerdings ist zu beachten, dass bei einer Partikelgröße unterhalb eines kritischen Schwellenwert in Gegenwart des weit verbreiteten KOH-Elektrolyten diese regelrecht aufgelöst werden und somit zur Selbstentladung neigen. [78]

Daher haben sich Methoden zum Schutz dieser meist nanopartikulären Zinkelektroden etabliert, bei denen Beschichtungen mit ionenselektiver Wirkung dafür sorgen, dass die Zinkat-Spezies nicht in das Elektrolytvolumen übergehen kann (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Exemplarische Darstellung der ionenselektiven Wirkung von Kohlenstoff. Zinkoxid, welches in porösen Kohlenstoff eingebettet ist, ist geschützt, während Zinkoxid ohne Kohlenstoffhülle durch den alkalischen Elektrolyten aufgelöst wird.

Damit soll die Zinkat-Spezies an Ort und Stelle verbleiben, während eine freie Beweglichkeit der Hydroxylionen ermöglicht wird. Während der Batterieladung ist das Zinkat-Intermediat in der umgebenden Schale eingeschlossen und wird in dieser isolierten Umgebung reduziert, wodurch eine Ablagerung von metallischem Zink an anderer Stelle verhindert wird. [79] Im

Gegensatz dazu können die  $\text{OH}^-$ -Ionen frei durch die Mikroporen und Kanäle der ionenselektiven Membran diffundieren. [80] Beim Entladevorgang wird das eingeschlossene Zink

durch den alkalischen Elektrolyten von außen zu ZnO oxidiert. Um diese Umgebung zu schaffen, wird eine ideale ionenselektive Membran benötigt, wobei Beschichtungen aus Kohlenstoff, Silizium oder elektrisch leitfähigen Ionomeren verwendet werden. Zudem ist es bei der Verwendung solcher Beschichtungen von Vorteil Zinkoxid anstelle von metallischem Zink als Aktivmaterial zu verwenden, da hierdurch Risse, die während der Volumenexpansion im Entladevorgang entstehen, vermieden werden können. Anhand solcher Beschichtungen konnte die Wiederaufladbarkeit für Zink-Luft-Batterien deutlich verbessert werden, jedoch besteht das Problem der Korrosion des Zinks bei Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten weiterhin.

Aufgrund ihrer höheren chemischen Stabilität können Metalle wie Bismut <sup>[81]</sup>, Blei,<sup>[82]</sup> Nickel<sup>[83]</sup> oder Cadmium<sup>[84]</sup>, die jeweils eine höhere Überspannung für die Wasserstoffentwicklungsreaktion aufweisen, als Legierungskomponente verwendet werden und so die Selbstentladungsrate der Zinkanode verringern. Bisher wurden zahlreiche Untersuchungen zum Einbau der genannten Metalle und ihrer Oxide in die Zinkanode durchgeführt. Insbesondere Bismut zeigt dabei aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit und thermischen Stabilität eine besondere Eignung und hat sich deshalb als weit verbreiteter Zusatz etabliert. Das Wirkungsprinzip dieser Legierung wurde untersucht, wobei eine feste SEI-Schicht auf der Oberfläche festgestellt wurde, die eine wichtige Rolle bei der Korrosionsminderung spielt. Darüber hinaus wurden auch Metalle wie beispielsweise Aluminium (Al) untersucht. <sup>[85]</sup> So wurde festgestellt, dass hohe Al-Zusätze eine homogene Legierung bilden, wobei diese Zn-Al-Legierung sowohl eine höhere Ruhespannung als auch eine verbesserte Speicherkapazität aufweist. Es wird angenommen, dass die Legierung die Anodenpassivierung verringern kann, da die Al-reichen Domänen bevorzugt mit KOH reagieren und als eine Art Opferelektrode fungieren. Darüber hinaus führte die Zugabe von Aluminium zu einem geringeren Elektrodengewicht, wodurch eine verbesserte spezifische Kapazität erreicht werden kann.

## 1.6. Bewertung von Zink-Luft-Batterien unter Energieaspekten

Die Bewertung der Leistung einer Zink-Luft Batterie umfasst hauptsächlich die Parameter-spezifische Kapazität, spezifische Energiedichte, Leistungsdichte und (Ent)-Ladeleistung. <sup>[86]</sup>

Die Speicherkapazität einer Batterie bezieht sich auf die Gesamtmenge an Strom, die durch vollständige Entladung unter gegebenen Bedingungen und über einen bestimmten Zeitraum erzeugt wird, wohingegen die theoretische Kapazität, als materialspezifische Kenngröße, sich auf die Energiemenge bezieht, die bei vollständigem Verbrauch der aktiven Spezies erzeugt wird.<sup>[86]</sup>

Theoretische Kapazität:  $C_0 = n \times F \times m_0$

Dabei ist n die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen,  $m_0$  die Gesamtmasse der aktiven Spezies und F die Faraday-Konstante. Grundsätzlich wird zwischen spezifischer und volumetrischer Kapazität unterschieden. Die spezifische Kapazität gibt die von einer Batterie abgegebene Energiemenge in Relation zur Aktivmasse wieder, während die volumetrische Kapazität nicht auf die Elektrodenmasse, sondern auf das Elektrodenvolumen normiert ist. Hierbei wird die spezifische Kapazität häufig zur Bewertung der Speicherkapazität verwendet. Bei Zink-Luft-Batterien wird die Kapazität in der Regel auf das Metall Zink bezogen, da Sauerstoff unerschöpflich aus der Umgebungsluft zur Verfügung steht und daher weder durch Masse noch Volumen hinreichend beschrieben werden kann. <sup>[86]</sup> Anhand nachfolgender Formel kann die spezifische theoretische Kapazität einer Zink-Luft Batterie berechnet werden:

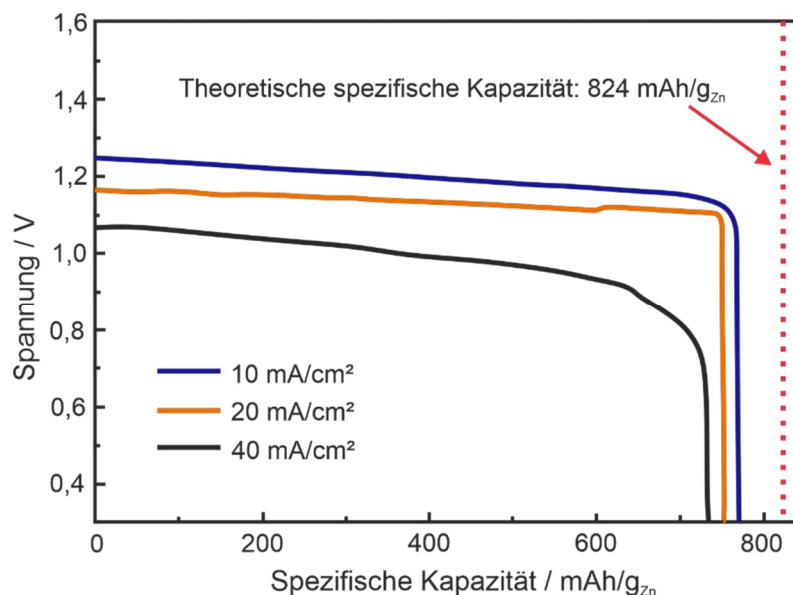
Spezifische theoretische Kapazität einer Zink-Luft-Batterie:

$$C_1 = C_0 \cdot m_0 = n \times F = \frac{2 \times 96485 \text{ (C} \cdot \text{mol}^{-1})}{3600 \text{ (C} \cdot \text{Ah}^{-1})} = 824 \text{ mAh} \cdot g_{\text{Zn}}^{-1} \quad \text{(XIX)}$$

Folglich beträgt die spezifische theoretische Kapazität einer Zink-Luft Batterie 824 mAh/g. Diese gibt das Maximum der Speicherkapazität an und unterscheidet sich wie folgt von der tatsächlichen Entladekapazität

$$\text{Tatsächliche Entladekapazität: } C = I \times \frac{t}{m_0} \quad (\text{XX})$$

Die tatsächliche Entladekapazität ist definiert über den Entladestrom  $I$  (mA), die Entladezeit  $t$  (h) und die tatsächlich umgewandelte Masse an Zinkmetall  $m_0$ . Im Allgemeinen ist die tatsächliche Entladekapazität kleiner als der theoretische Wert, was auf die unvermeidlichen Nebenreaktionen an der Zinkanode zurückzuführen ist. Neben der Betrachtung des Verlaufs der Entladekapazität über verschiedene Zyklenzahlen ergibt sich aus der Auftragung der Spannung gegen die Entladekapazität die sogenannte Entladekurve (Kapazitätsdichte), die zur weiteren Beurteilung der Batterieleistung dient. Hierzu wird der Verlauf der Entladekurve in drei Teile unterteilt. Der erste Bereich zeigt die Polarisationszone mit sofortigem Spannungsabfall nach Anlegen des Entladestroms. Der zweite Bereich ist der Bereich der Potentialabsenkung, der durch einen langsamen Spannungsabfall gekennzeichnet ist, während der dritte Bereich den Spannungsabfall aufgrund der Zinkpassivierung am Ende der Entladung darstellt. Der Polarisationsbereich in der Anfangsphase wird hauptsächlich durch die hohe Polarisationsspannung auf der Kathoden- und Anodenoberfläche verursacht, sobald der Entladestrom fließt. Dabei dominiert die Polarisationsspannung auf der Luftkathodenseite deutlich. Der schnelle Spannungsabfall im Bereich der Zinkpassivierung ist auf die hohe Stromdichte am verbleibenden frischen Zinkmetall am Ende des Entladevorgangs zurückzuführen. Außerdem nimmt die spezifische Kapazitätsdichte mit steigender Entladestromdichte ab, sodass die Entladespannung aufgrund des großen ohmschen Spannungsabfalls ebenfalls abnimmt (Abbildung 14).



**Abbildung 14:** Eine typische Entladekurve in Zink-Luft-Batterien ist in drei Teile unterteilt. Der erste Bereich zeigt einen sofortigen Spannungsabfall, gefolgt von einem Spannungsplateau im zweiten Bereich, während der dritte Bereich ebenfalls einen Spannungsabfall aufgrund der Zinkpassivierung zeigt. [87]

Der Wert der spezifischen Kapazitätsdichte entspricht der Ausnutzungsrate der Zinkanode und hängt einerseits von den Nebenreaktionen an der Zinkanode und andererseits von der katalytischen Aktivität der Luftp Kathode ab. Daher ist die Kapazitätsdichte, die somit auf dem Massenverbrauch der Zinkanode basiert, ein kritischer Bewertungsindikator zur Beschreibung der Entladeleistung von Zink-Luft-Batterien und ermöglicht damit unter anderem den Vergleich der Batterieleistung auf Basis unterschiedlicher Katalysatoren. Bei wieder-auf-ladbaren Zink-Luft-Batterien wird die spezifische Kapazitätsdichte im Allgemeinen durch die Kontrolle der Entladetiefe, einschließlich der (Ent)-Ladezeiten, und der Stromdichte bestimmt.<sup>[86]</sup>

Die spezifische Kapazitätsdichte, die direkt von der Stromdichte und der Entladezeit abhängt, ist ein wichtiger Parameter für die Abschätzung des Nutzungsgrades der aktiven Zinkspezies, aber die Polarisierung der Entladespannung wird dabei nicht berücksichtigt. Obwohl das Potentialplateau während der Batterieentladung außerordentlich stabil ist, treten mit zunehmender Entladestromdichte Polarisierungseffekte auf, die bei der Bestimmung der tatsächlichen Energieabgabe berücksichtigt werden sollten. Die spezifische Energiedichte ergänzt hier die Kapazitätsdichte durch Einbeziehung der Elektrodenpolarisation und ist damit eine wichtige Kenngröße für die praktische Anwendbarkeit von Batterien. Zur Bestimmung der Energiedichte kann folgende Formel verwendet werden <sup>[6]</sup>:

Zn

$$\text{Spezifische Energiedichte: } W_1 = C_1 \times E^{\theta} = 824 \text{ (mAh} \cdot \text{g}^{-1}) \times 1,65\text{V} = 1350 \text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ (XXI)}$$

Die Energiedichte ist somit das Produkt aus Kapazitätsdichte und der theoretischen Ruhespannung  $E^{\theta}$  und beträgt für Zink-Luft-Batterien 1350 Wh/kg<sub>Zn</sub> (1084 Wh/kg<sub>Zn</sub> mit Sauerstoff) In der Praxis ist dieser theoretische Wert nicht erreichbar, da die Arbeitsspannung einer Zink-Luft-Batterie aufgrund der hohen Überspannungen während der Entladung meist zwischen 1,2 V und 1,3 V liegt.

In engem Zusammenhang mit der Energiedichte steht die Leistungsdichte, eine weitere wichtige Kenngröße für Batterien. Die Leistungsdichte bezieht sich auf die pro Stunde verfügbare Energie, die sich aus dem Produkt der Entladestromdichte und der aus den Polarisationskurven ermittelten Spannung ergibt. Aufgrund des hohen ohmschen Spannungsverlusts sinkt die Entladespannung mit zunehmender Stromdichte. Die maximale Leistungsdichte liegt also im Bereich der ohmschen Verluste. Mit steigender Stromdichte nimmt die Leistungsdichte zunächst bis zum Erreichen des Maximums zu, während nach Überschreiten des Maximums die Leistungsdichte mit steigender Stromdichte abnimmt.

[6]

Dieses Verhalten ist auf Effekte der Massentransportrate sowie des Innenwiderstandes zurückzuführen, so dass eine Optimierung der Leistungsdichte durch Erhöhung der Ladungstransportrate sowie der elektrischen Leitfähigkeit erfolgreich ist. Die Ladungstransferrate wird hauptsächlich durch die ORR-Aktivität und die Sauerstoffkonzentration an der Katalysatoroberfläche bestimmt, während die Elektronenübertragungsrate durch das leitfähige Gerüst reguliert wird. Daher ist die maximale Leistungsdichte ein guter Bewertungsindikator für die Effizienz von Luftp Kathoden und die katalytische Aktivität von bifunktionellen Katalysatoren in Zink-Luft-Batterien <sup>[6]</sup>.



Die oben beschriebene Leistungscharakterisierung konzentriert sich hauptsächlich auf den Entladevorgang. Bei wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien spielt jedoch auch der Ladevorgang eine entscheidende Rolle, so dass dessen Bewertung ebenfalls berücksichtigt werden muss. Im Allgemeinen werden die Stromdichte und die (Ent-)Ladezeit auf die gleichen Werte eingestellt, um die Energieeffizienz und die Überspannungen während des Ladens und Entladens zu untersuchen. Die galvanostatische Zyklisierung wird verwendet, um die Batterieleistung zu bestimmen, die aus einer periodischen Folge von Lade- und Entladevorgängen besteht. Daher beeinflussen sich Lade- und Entladevorgang gegenseitig in dem Sinne, dass nur die aktive Spezies in der Batterie entladen werden kann, die zuvor durch den Ladevorgang erzeugt wurde. Auf diese Weise stehen ORR und OER in direkter Korrelation, wobei bekannt ist, dass die ORR-aktive Katalysatorstelle während des OER-Prozesses aufgrund des hohen Potentials häufig deaktiviert wird. Im Allgemeinen wird mit fortschreitender Zykluszeit die Zyklusstabilität durch die Änderung der <sup>[6]</sup> Die Energieeffizienz (E<sub>f</sub>) und die Überspannung aus Lade- und Entladevorgang (ΔE) werden zur Bewertung der Wiederaufladbarkeit herangezogen:

$$\text{Energieeffizienz: } E_f = E_d / E_c \quad (\text{XXII})$$

$$\text{Überpotential: } \Delta E = E_d - E_c \quad (\text{XXIII})$$

Hierbei steht E<sub>d</sub> für die Entladespannung während E<sub>c</sub> die Ladespannung repräsentiert. Da die spezifische Energie das Produkt aus spezifischer Kapazität und Spannung ist, ergibt sich die Energieeffizienz bei konstanter Stromdichte und Zeit aus dem Verhältnis aus Entlade- und Ladespannung. Darüber hinaus haben die Entladetiefe sowie die Ladehöhe einen erheblichen Einfluss auf die Leistung einer Zink-Luft Batterie. Besonders bei einer hohen Tiefe der Entladung führen Anodendegradationsprozesse dazu, dass die Wiederaufladbarkeit beeinträchtigt wird. Bislang liegen die Lade- und Entladetiefen bei elektrisch wieder-aufladbaren Zink-Luft-Batterien bei weniger als 40 %, was die tatsächliche Energiedichte negativ beeinflusst, da mehr als 60 % der eingespeicherten Energie nicht nutzbar sind.

### 1.7. Perspektiven und Herausforderungen für Zink-Luft-Batterien

Die dringende Marktnachfrage nach leistungsfähigeren Batterien, die sicherer sind als die heutigen Lithium-Ionen-Batterien, hat die Entwicklung von wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien vorangetrieben. In den letzten Jahren konnten durch kontinuierliche Forschung erhebliche Fortschritte erzielt werden, so dass Zink-Luft-Batterien aufgrund ihrer hohen Energiedichte und Sicherheit sowie der guten Ressourcenverfügbarkeit zunehmend an Bedeutung gewinnen. <sup>[88]</sup> Denn im direkten Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien (LiB) verwenden Zink-Luft-Batterien einen wässrigen Elektrolyten. Im Gegensatz zu organischen Elektrolyten, wie sie bei LiB benötigt werden, wird durch die Verwendung von Wasser als Lösungsmittel für das Leitsalz ein thermischer Durchschlag <sup>[89]</sup> verhindert, was Zink-Luft-Batterien erhebliche Vorteile in der Betriebssicherheit verschafft.

---

Das für die Anode verwendete metallische Zink ist im Vergleich zu Lithium ungiftiger und ermöglicht während des gesamten Lebenszyklus der Batterie eine höhere Nachhaltigkeit.<sup>[90]</sup> Da die positive Elektrode der Zink-Luft-Batterie Sauerstoff aus der Umgebungsluft verwendet und dieser einerseits unbegrenzt zur Verfügung steht und andererseits nicht zur Gesamtmasse der Batterie beiträgt, besitzen Zink-Luft-Batterien eine hohe spezifische Energiedichte. Mit einer theoretischen Energiedichte von 1084 Wh/kg offenbart die Zink-Luft-Batterie ihr Entwicklungspotential, denn sie ist etwa fünf bis sechsmal höher als die Energiedichte der heutigen Lithium-Ionen-Technologie.<sup>[36]</sup> Ob als Antriebsbatterie für Elektrofahrzeuge oder zur Zwischenspeicherung von grünem Strom aus erneuerbaren Energiequellen, die wieder-aufladbare Zink-Luft-Batterie hat als Technologie der nächsten Generation eine breite Entwicklungsperspektive.

Dabei verspricht die Zink-Luft-Batterie geringe Kosten pro installierte Leistung, denn die Batteriekosten werden hauptsächlich durch die Zinkanode, die Luftpole, sowie den alkalischen Elektrolyten verursacht. In wässrigen Elektrolytlösungen kann auf die Verwendung kostspieliger Edelmetallkatalysatoren für die Herstellung von Luftpolen verzichtet werden. Aufgrund der Verwendung von Zink und Sauerstoff aus der Umgebungsluft als Materialien zur Energiespeicherung sind die erwarteten Kosten für Zink-Luft-Batterien deutlich niedriger als die der bestehenden chemischen Energiequellen wie Lithium-Ionen-Batterien oder auch Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen. Die Erwartungen an die Zink-Luft-Batterien sind demnach groß sich als die bevorzugte Technologie für die zukünftigen Herausforderungen der Energiespeicherung zu entwickeln. Allerdings ist es noch ein langer Weg bis zur tatsächlichen Kommerzialisierung. Um die Markteinführung von Zink-Luft-Batterien zu beschleunigen, müssen die zuvor beschriebenen Probleme an der negativen Zinkelektrode dringend gelöst werden.

Somit geben elektrisch wiederaufladbare Sekundärbatterien die Richtung für die Weiterentwicklung der Zink-Luft-Batterie vor. Deshalb sollte die Stabilität der Speicherkapazität sowie die Batterieleistung während des Lade- und Entladezyklus bei der Suche nach Lösungen zur Verhinderung der Anodendegradation stärker berücksichtigt werden. Verschiedene Lösungsansätze wie Elektrolytzusätze oder Zinklegierungen haben zu guten Ergebnissen bei der Optimierung der Materialausnutzung und Hemmung der Anodenkorrosion beigetragen, jedoch sollte auch dem Herstellungsprozess der Zinkelektrode mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden. Die zukünftige Entwicklung von Zinkanoden für Zink-Luft-Sekundärbatterien sollte sich daher auf die Optimierung der Anodenstruktur konzentrieren.

---

## 2. Motivation

---

Zu Beginn dieser Arbeit im Jahr 2018 war die Entwicklung elektrisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Batterien bereits in vollem Gange. Innerhalb kurzer Zeit wurde eine Vielzahl potentieller bifunktionaler Katalysatoren entwickelt, um die Wiederaufladbarkeit sowie die Speicherkapazität zu verbessern. Schnell zeichnete sich ab, dass die Entwicklung dieser Katalysatoren zwar dringend benötigt wird, aber die Batterieleistung im Verhältnis zur verbesserten Reaktionskinetik nicht proportional ansteigt. Zu diesem Zeitpunkt waren wenige Studien zur Optimierung der Zinkanode für elektrisch wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien bekannt, da der Großteil der Forschungsberichte Zink als preiswerten und gut verfügbaren Rohstoff meist im deutlichen Überschuss eingesetzt haben. Dadurch wurden Probleme, welche die Anode betreffen, zwar maskiert und eine vermeintlich hohe Zyklenstabilität wurde erhalten, jedoch konnten nur wenig belastbare Aussagen über die Wiederaufladbarkeit getroffen werden. Dies wurde zum Anlass genommen die Wiederaufladbarkeit für Zink-Luft-Batterien neu zu bewerten und ein Anodenmaterial zu entwickeln, welches einerseits anders als konventionelle Zinkanoden eine genaue Bestimmung der Wiederaufladbarkeit zulässt und andererseits die bekannten Degradationsprozesse deutlich reduziert. Mit der Entwicklung eines Zinkoxid-Kohlenstoff-Komposits auf Basis einer metallorganischen Gerüstverbindung im Rahmen dieser Arbeit konnten so wichtige Einblicke in die Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Batterien erhalten werden, wobei eine deutliche Steigerung der Batterieleistung einhergegangen ist. Jedoch zeigte sich, dass die Kombination aus wässrigem KOH-Elektrolyten und Zink als Aktivmaterial die Schwachstelle dieser Technologie darstellt. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse konnte eine kritische Bewertung der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt durchgeführt werden. Hierbei zeichnete sich ab, dass ein Wechsel des Elektrolytsystems auf einen neutralen Zinkelektrolyten vielversprechend für die weitere Batterieentwicklung ist. Vielmehr noch wurde die fundamentale Rolle des Elektrolyten zur Entwicklung wiederaufladbarer Zink-Luft-Batterien erkannt. Dies gipfelte in der Entwicklung der ersten anodenfreien Zink-Luft-Batterie ohne metallische Zinkanode.

---

---

# Kumulativer Teil

---

---

# A 3D hierarchically porous nanoscale ZnO anode for high-energy rechargeable zinc-air batteries

Erschienen in *Journal of Power Sources*

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229393.

Reprinted with permission from Elsevier Science

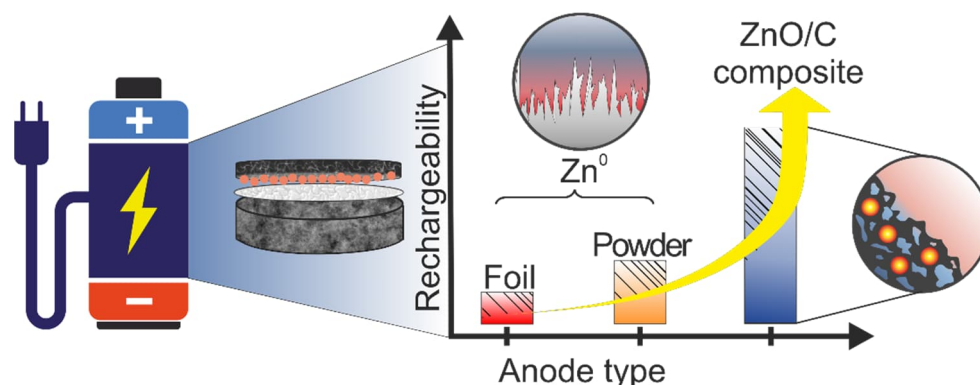
## Erklärung zur Urheberschaft:

Daniel Deckenbach: Konzeptualisierung, experimentelle Untersuchung, Validierung, Vorbereitung, Visualisierung und Anfertigung der Erstfassung, Anfertigung der begutachteten Fassung.

Jörg J. Schneider: Wissenschaftliche Betreuung, Anfertigung der Erstfassung, Lektorat, Anfertigung der begutachteten Fassung, Projektadministration, Finanzmittelbeschaffung.

## Kurzzusammenfassung

Die erfolgreiche zukünftige Entwicklung von wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien wird durch die unzureichende Stabilität der Zinkanode während des Batteriebetriebs behindert. Dabei spielt die reversible Oxidation und Reduktion der gesamten Zinkspezies eine Schlüsselrolle für den Erfolg dieser Technologie. In diesem Beitrag beschreiben wir die Herstellung und Anwendung einer porösen Kohlenstoffmatrix mit fein verteilten ZnO-Nanopartikeln als Anode in einer Zink-Luft-Zelle, die eine vollständige Wiederaufladbarkeit aufweist. Das hybride Anodenmaterial ermöglicht eine verbesserte Zinkausnutzung in einer neu entwickelten Zelle und eine bisher für Zink-Luft-Batterien nicht erreichte Zyklenfestigkeit bei Tiefentladung. Untersuchungen der ZnO-Umwandlungsreaktion mittels zyklischer Voltammetrie, postmortaler Röntgendiffraktometrie und postmortaler Transmissions-elektronenmikroskopie haben ihre Reversibilität gezeigt und damit die Probleme der Zinkanodendegradation gelöst. Die galvanostatische Zyklisierung der entwickelten Vollzelle zeigt, dass eine Korrelation zwischen der Ladezeit und der Entladekapazität besteht, während die Coulomb-Effizienz nur geringfügig hiervon beeinflusst wird. Bei niedrigen Stromdichten wird eine hohe Entladekapazität von 207 mAh/g erreicht, während hohe Stromdichten einen vergleichbar hohen Coulombschen Gesamtwirkungsgrad von 83 % ermöglichen.



---

Im Rahmen dieser Publikation wurde eine wiederaufladbare Zink-Luft-Batterie entwickelt, die im Entwicklungsstadium eine beachtliche Wiederaufladbarkeit von 25 % über einen Zeitraum von 60 Zyklen aufwies. Dabei zeigt eine speziell für Zink-Luft-Batterien entworfene und optimierte ZnO/C-Anode eine deutlich verbesserte Batterieleistung als bislang verwendete kommerzielle Zinkanoden. Damit ist es gelungen, ein innovatives Anodenmaterial zu entwickeln, das die bekannten Degradationsmechanismen der Zinkanode überwindet. So wird durch direkte thermische Umwandlung der metallorganischen Gerüstverbindung MOF 5 unter Inertgasatmosphäre, ein Kompositmaterial aus Zinkoxid und Kohlenstoff erhalten. Bedingt durch den hochgeordneten molekularen Aufbau der Gerüstverbindung liegen fein verteilte Zinkoxid-Nanopartikel (5 nm) in einer porösen Kohlenstoffmatrix (578 m<sup>2</sup>/g) vor. Die Synthese des ZnO/C-Komposits basierend auf MOF 5 ist in höchstem Maße reproduzierbar, da sie nur einen Prozessschritt benötigt, indem eine auf molekularer Ebene genau definierte Koordinationsverbindung als Ausgangssubstanz umgesetzt wird, und nur gasförmige Nebenprodukte während der Umwandlung entstehen. Um die Leistungsfähigkeit dieses ZnO/C-Komposits zu untersuchen, werden nun Zink-Luft-Batterien auf Basis dieses Anodenmaterials entwickelt, wobei alle elektrochemischen Untersuchungen im Rahmen von Vollzellenuntersuchungen in eigens dafür entwickelten Zellprototypen durchgeführt werden. Diese Vollzelltests kommen den realen Betriebsbedingungen einer Zink-Luft-Batterie am nächsten und erlauben daher eine valide Aussage über die Wiederaufladbarkeit. Allerdings sind diese Studien sehr aufwändig, da für jede Untersuchung eine funktionsfähige Batterie hergestellt werden muss und zusätzliche Faktoren wie Materialermüdung, Material-unverträglichkeit sowie die Degradation der Kathodenseite den Test beeinflussen. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte Teststrategie entwickelt, die es ermöglicht, die elektrische Wiederaufladbarkeit zu untersuchen. Anhand der galvanostatischen Zyklisierung ist festzustellen, dass das ZnO/C-Kompositmaterial zur reversiblen Energiespeicherung in Zink-Luft Batterien - eine gegenüber verschiedenen Zinkanoden überlegene - Wiederaufladbarkeit zeigt. Aufgrund der Verwendung von Zinkoxid kann die Reversibilität eindeutig quantifiziert werden. Darüber hinaus kann mittels post-mortem Röntgendiffraktometrie die Reduktion von Zinkoxid zu metallischem Zink verfolgt und somit die Reversibilität zweifelsfrei nachgewiesen werden. Post-mortem TEM-Untersuchungen und zykelvoltammetrische Messungen ergänzen die Batterieuntersuchungen und zeigen, dass die Einbettung des Zinks in das Kohlenstoff-gerüst für die Reversibilität entscheidend ist, da der Kohlenstoff als ionenselektive Membran wirkt und somit die Diffusion der löslichen Zinkat-Spezies in das Elektrolytvolumen verhindert, während gleichzeitig eine gute Zugänglichkeit für Hydroxylionen besteht. Weiterführende Batteriezyklisierungen haben jedoch die Grenzen der Reversibilität der MOF 5-abgeleiteten ZnO/C aufgezeigt. So muss die Batterie derzeit für eine effiziente Reduktion doppelt so lange geladen werden, wie sie entladen werden kann. Ebenso zeigen Untersuchungen zur Schnellladefähigkeit, dass mit steigender Stromdichte weniger Zink reversibel umgewandelt werden kann. Somit ist die reversible Zinkumwandlung durch den ZnO/C-Verbund nachgewiesen. Die Effizienz bedarf jedoch einer weiteren Optimierung. Zusammenfassend liefert diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung der Reversibilität in Zink-Luft-Batterien. So ist es erfolgreich gelungen, die anspruchsvolle Reduktion einer Zinkoxidanode durch ein ausgeklügeltes Anodenkonzept nachzuweisen, wobei eine Einbettung der aktiven Zinkspezies in eine poröse Kohlenstoffmatrix hinlänglich bekannte Degradationsprozesse unterdrückt. Dies ermöglicht neue Einblicke und Erkenntnisse über die Wiederaufladbarkeit, die mit herkömmlichen Zinkanoden nicht gewonnen werden konnten.



# A 3D hierarchically porous nanoscale ZnO anode for high-energy rechargeable zinc-air batteries

Daniel Deckenbach, Jörg J. Schneider \*

at Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 12, 64287, Darmstadt,

Fachbereich Chemie, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Germany

## HIGHLIGHTS

- Porous zinc oxide/carbon anodes outperform metallic zinc anodes.
- The developed hybrid anode material allows for an improved zinc utilization.
- Full cells are assembled and show high coulombic efficiency and full recyclability.
- No dendrite formation is observed.
- Discharge capacity is 207 mA h/g, overall coulombic efficiency is 83%.

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Nanoscale zinc oxide  
Zinc air battery  
Porous carbon  
Zinc utilization  
Metal organic framework

## ABSTRACT

The successful future development of electrically rechargeable zinc-air batteries (ZABs) is hampered by the insufficient zinc anode stability upon reversible cycling. The reversible oxidation and reduction of the entire zinc species with respect to full cyclability plays a key role for the success of ZABs. Herein we devise fabrication and use of a porous carbon matrix containing finely dispersed ZnO nanoparticles as anode in a zinc-air cell showing full rechargeability. The hybrid anode material allows for an improved zinc utilization in a newly devised cell set up and an unprecedented cyclability upon deep discharge reported so far for ZABs. Investigations on the ZnO conversion reaction by cyclic voltammetry, postmortem X-ray diffraction and postmortem TEM have revealed its reversibility by solving problems of zinc anode degradation. Galvanostatic cycling of the full cell shows that the charging time impacts the discharge capacity while the coulombic efficiency is only slightly affected. At a lower current density, a high mean discharge capacity of 207 mAh/g is received whereas a high current density facilitates a comparable high overall coulombic efficiency of 83%. To the best of our knowledge the herein reported cell represents a rare example of a prototypical Zn-air cell with full recyclability.

## 1. Introduction

An electrically rechargeable zinc-air battery (ZAB) features a high theoretical energy density of  $1086 \text{ Wh kg}^{-1}_{\text{cell}}$  (including oxygen), which is distinctly higher than the practical energy densities of ZABs as a promising technology for future energy storage systems [1–5]. Such a high gravimetric energy density of electrically rechargeable ZAB can be realized due to the semi-open cell configuration where only the active anode material, zinc is stored inside the cell system and oxygen as cathode active material is inexhaustibly utilized from the surrounding gaseous atmosphere. However, currently further significant

technological development striving towards commercialization of electrically rechargeable zinc-air batteries is still hampered because of its low rechargeability, which is often associated with an insufficient catalytic activity on the cathode side. Thus, the current research mainstream focuses on exploration of optimal bifunctional oxygen-electrocatalysts, which catalyse the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) at low overpotentials [6–8]. Therefore a huge number of bifunctional oxygen-electrocatalysts including transition metal oxides, sulfides, carbides, nitrides, phosphides, transition-metal-based molecular complexes and heteroatom-doped carbons as well as composites thereof has been developed [6,9–21]. Nevertheless, to overcome the obstacle of electrical

\* Corresponding author.

E-mail address: [joerg.schneider@tu-darmstadt.de](mailto:joerg.schneider@tu-darmstadt.de) (J.J. Schneider).

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229393>

Received 29 September 2020; Received in revised form 14 December 2020; Accepted 22 December 2020

Available online 12 January 2021

0378-7753/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

rechargeability in zinc-air batteries, the entire battery system as a full cell system needs to be considered. Due to the complexity of all ongoing reactions during ZAB operation, which require the reversible oxidation and reduction of oxygen and zinc species at both, cathode, and anode during repeated cycling, the subtle interplay of the cathode, electrolyte, and anode is essential (Fig. S1). Thus, not only the bifunctional catalyst limits rechargeability. Moreover, the electrolyte carbonation caused by carbon dioxide from air, which confines the lifetime of a ZAB cell currently to a few months and the degradation phenomena of the zinc anode along with passivation, dissolution, electrode shape change e.g. dendrite formation delicately restrict the rechargeability of a ZAB [22–25]. Primarily, alkaline aqueous KOH-solution and gelled KOH are employed as electrolyte for ZAB because of its high ionic conductivity, its high oxygen diffusion coefficient and high solubility of zinc salts [17, 26–31]. Due to a limited cycle life of a ZAB employing alkaline KOH electrolytes, near neutral electrolytes are recently investigated because of their good carbonation resistance, high ionic conductivity, and good water retention [17,22,23,26,31]. Focusing on the zinc anode side, rechargeability and cycle life of traditional zinc electrodes is restricted by anode degradation phenomena (Fig. 1).

Therefore, short circuits because of zinc dendrites and a passivation

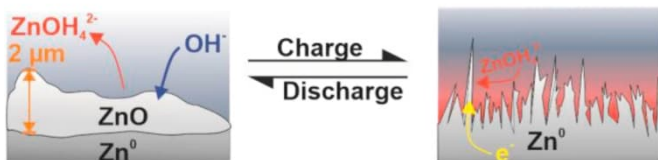
layer surrounding the metallic zinc electrode, which reduces the electrolyte accessibility and lowers the electron conductivity, prevent the full conversion of metallic zinc into zinc oxide and diminish the zinc utilization [24,25].

With respect to the anode, the variety of investigated active materials is significantly less as compared to the cathode side containing the catalyst. In recent years, predominantly metallic zinc foil has been employed as active material for the anode in electrically rechargeable ZABs because of its commercial availability, direct usability and nearly unrestricted supply [5,8,17,29,31–41]. When using of zinc foil as anode the metallic zinc is in surplus, which maintains the continuous zinc supply during its consumption by side reactions, whereas high charge/discharge rates are employed to improve its poor reversible cycling performance [42]. Consequently, dendrite formation is promoted at high current density, which is besides possible cell short-circuiting highly detrimental because of the attenuation of battery capacity by dendrite detachment [43]. The excessive zinc reservoir also masks problems of zinc anode degradation and results in a significant capacity decrease due to irreversible zinc consumption [42]. From this point currently, extensive electrical rechargeability based on reversible oxidation and reduction of zinc species cannot be stated in ZAB research. For a potential zinc anode, which promotes electrical rechargeability and morphological integrity in a ZAB, it is highly recommended that the anode degradation is suppressed while a high zinc utilization is maintained to achieve a sufficient energy density.

Recent research on zinc anodes for rechargeable aqueous zinc-air batteries follow different approaches to overcome e.g. degradation phenomena, which can be generally divided in three categories: A coating layer encasing the zinc species is applied to minimize zinc dissolution by confining larger zincate ions while smaller hydroxide ions can pass this barrier (Fig. 1 a) [44,45]. A porous zinc anode exhibiting a network-derived microstructure with a pore size on the microscale has shown good suitability for suppression of zinc dendrite formation (Fig. 1 b) [45–50]. Nanoscale design of zinc anodes prevents anode passivation while facilitating a high zinc utilization due to short, direct and thus more efficient ion transport pathways (Fig. 1 c) [24,25]. Here a nano-scale zinc oxide/carbon composite material with improved cyclability helps to prevent anode passivation and dissolution [25]. In this approach rechargeability has been improved by employing a layered electrode composition with a lasagna-type electrode of ZnO nano-particles (~100 nm) encapsulated in graphene oxide [25]. Due to the reduction of particles size below the critical size of passivation, which was identified to be ~2  $\mu\text{m}$  by means of zinc metal anode cyclization, anode passivation is prevented by ZnO nanoparticles while graphene oxide reduces zinc dissolution by geometric confinement and electrostatic repulsion [25]. Furthermore, it has been shown that the ion sieving feature of carbon nanoshells, where carbon micropores slow down ZnO dissolution by the alkaline electrolyte can be important in ZnO/C anodes [25,44]. Moreover, the advantage of using ZnO instead of metallic zinc as anode active material is substantiated by the fact that the cyclization can start already in the discharged state, where the anode material has gained its maximum volume expansion avoiding further disastrous expansion upon ongoing cycling as it might be the case when metallic zinc as anode is used [45].

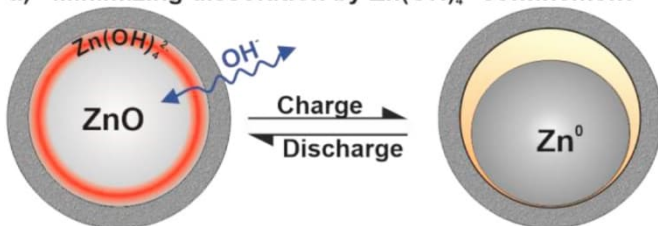
Herein, we report on the implementation of a new approach for anodes for ZABs. We have developed a ZnO/C nanomaterial-based electrode which overcomes zinc anode degradation phenomena by combining the advantages of the three aforementioned approaches (Fig. 1 a-c) into a single anode active material. The ZnO/C anode active material is composed of nanoscale ZnO particles embedded in a hierarchically structured porous carbon matrix. Thus, nanoscale ZnO particles are encased into carbon featuring a hierarchical porosity, which originates from the thermolytic conversion of the highly ordered porous framework of MOF-5. Due to the sole formation of ZnO, its conversion turnover can be directly correlated to the rechargeability because no excess of metallic zinc is present inside the cell system and only the

### Degradation Phenomena of Traditional Zinc Anodes

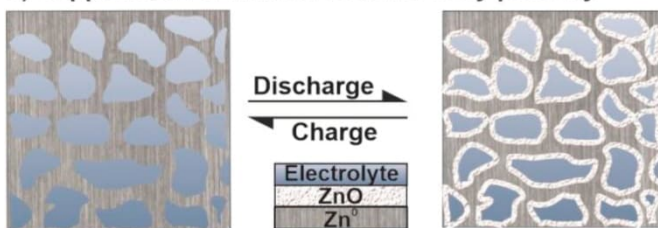


### Circumventing Zinc Anode Degradation

#### a) Minimizing dissolution by $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ confinement



#### b) Suppression of dendrite formation by porosity



#### c) Preventing anode passivation by nanoscale design

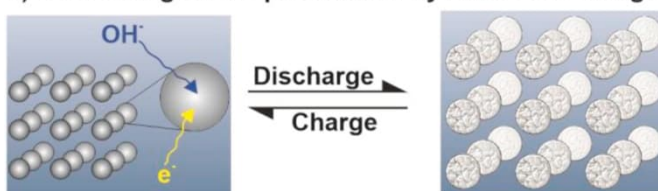


Fig. 1. Degradation phenomena of zinc anodes and current state of the art approaches to overcome a) zinc dissolution by confinement of zinc metal b) dendrite formation by introducing porosity and c) Zn anode passivation by nanoscale design.



electrochemical transformation induces discharge capability. The employed ZnO/C anode material is based on hierarchically porous carbon-coated ZnO quantum dots, as promising anode material for lithium ion batteries [51]. Even for electrically rechargeable ZABs we believe that the hierarchically porous carbon matrix which is able to encase highly dispersed ZnO quantum dots ensures a most effective electrolyte penetration of the host matrix. This could maximize ionic accessibility while providing sufficient electrical percolation pathways through the carbon matrix, facilitating a high electrical conductivity. Moreover, such ZnO/C electrode material may be superior to widely employed zinc foil or powder based metallic zinc anodes with respect to achieving improved cyclability and optimized rechargeability. To accomplish the above goals, we developed an easy to assemble ZAB test cell which allows the electrochemical evaluation of the new composite electrodes under realistic conditions.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of hierarchically porous ZnO/C composite

For the preparation of hierarchically porous ZnO/C composite, MOF-5 was synthesized [51,52]. Subsequently, the ZnO/C composite was prepared using a modified pyrolysis method [51]. MOF-5 (SSA<sub>ref</sub>: 2943 m<sup>2</sup>/g) was placed in a quartz boat mounted in an in-house manufactured magnetic transfer applying a constant argon flow of 50 sccm. And at the furnace at 550 °C cooled down to room temperature under a constant argon flow.

### 2.2. Fabrication of composite anodes

Composite anode fabrication of ZnO/C electrodes is conducted by dispersing the hierarchically porous ZnO/C composite in a 5 wt% solution of fumion®-FAA3 (Fumatech) in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) followed by applying a film of the prepared dispersion onto a cylindrical tin foil (Sn, 99.9%) with 13 mm diameter and 15 µm thickness. Corresponding electrodes contain ~2.5 mg of ZnO by average and fumion®-FAA3 is applied as a binder in a ratio ZnO/C: FAA3 = 80 : 20. Zinc powder electrodes on tin current collectors were prepared according to a similar procedure by dispersing zinc powder (G 6–0/300Bi/300In, Grillo) in a 10 wt% solution of FAA3 in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) and film casting the dispersion onto a cylindrical tin foil (Sn, 99.9%) with 13 mm diameter and 15 µm thickness. The resultant composite electrode exhibits an average mass content of metallic zinc of ~40 mg whereas fumion®-FAA3 is likewise applied as a binder in a ratio Zn: FAA3 = 80:20 fixing zinc powder on the current collector. Fumion®-FAA3 (Fumatech) is applied as a binder to ensure sufficient adhesion of active material on the tin current collector while additionally being an anion exchange ionomer with hydroxide-conduction ability [45].

### 2.3. Preparation of gas diffusion electrode with Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl catalyst

Preparation of gas diffusion electrodes based on the bifunctional Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl [53] oxygen electrocatalyst for ORR and OER was performed by film coating of a gas diffusion medium (19 mm, TEFLON®-coated carbon paper, Sigracet® GDL 39 BC, SGL) through a catalyst slurry. The catalyst slurry is formulated by dispersing Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl, synthesized as reported [53], and Carbon black (Super P™ Li, Timcal, Imerys) in a 1 wt % solution of Polyvinylidene fluoride (PVDF) in N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP). The adjusted slurry composition in a ratio by weight of 45% Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl, 45% carbon black and 10% PVDF is kept constant for all the experiments [54].

### 2.4. Materials characterization

The XRD pattern of the prepared materials are collected by a Rigaku

MiniFlex 600, D/teX Ultra Detector with Cu<sub>Kα1</sub> (0.1540598 nm) radiation in reflection mode. The Raman spectrum is recorded by a Horiba LabRAM HR 8000 spectrometer. Thermogravimetric analysis is conducted using a Netzsch TG 209 F1. A Philips XL30 FEG scanning electron microscope and a FEI Tecnai G2 F20 [55] transmission electron microscope at 200 kV are utilized for obtaining SEM and TEM images. To characterize zinc anodes by SEM following on from galvanostatic cycling, zinc anodes were rinsed with distilled water until pH neutrality to remove electrolyte residues.

### 2.5. Setup and assembly of zinc-air cells

An in-house manufactured two-electrode test cell was employed for subsequent electrochemical characterization: A Swagelok® connector (PFA/ASTM D3307 Type I) as cell casing, a cylindrical, perforated metal plate equipped with a pin electrode (20 mm plate diameter, 50 mm pin length, stainless-steel, AISI316) as cathode current collector and a fully tin stamp electrode (13 mm diameter, 100 mm shaft length, Sn, 99.9%) mounted in a guide holder (13 mm diameter, 55 mm length, 5 mm bore, fibre-glass-reinforced polyamide 6.6) as current collector on anode. The cell assembly requires an adhesive connection (3M VHB tape 4905) to mount the gas diffusion electrode directly onto the Swagelok® connector with the catalyst layer facing the internal part of the cell case. The stainless-steel current collector on cathode is seized by a screwcap ensuring permanent electrical contact with the gas diffusion electrode. The catalyst layer is separated by two cylindrical laminated separator discs (14 mm diameter, 110 µm thickness, surfactant coated, Celgard® 5550) from the composite electrode on the anode side. The composite anode is in physical contact with the tin stamp electrode directly connecting to the cell exterior. Both electrodes are inside the inner cell casing enclosed by aqueous alkaline electrolyte (4 mol/L, 1 mL) without any addition of electrolyte additives. The test cell is operated in vertical alignment with horizontally installed electrodes.

### 2.6. Electrochemical characterization

Electrochemical characterization was performed using a VMP3 multichannel potentiostat (Bio-Logic) at ambient temperature. Inside the laboratory the temperature control was set to 25 °C. Zinc-air cells with an initial OCV of 1.08 V (discharged state) were galvanostatically charged to 2.25 V and discharged to 0.9 V (GCPL, galvanostatic cycling with potential limitation) at different current densities using ambient air as oxygen supply. Zinc-air cells with an initial OCV of 1.4 V (charged state) were galvanostatically discharged to 0.9 V and charged to 2.25 V. For zinc foil and powder type anodes (dis)-charge time is limited to a maximum of 1 h. ZnO/C composite anodes are charged for a maximum time of 2 h while discharge is only limited by the cut-off potential. The specific discharge capacity of active material is calculated by the product of discharge time and applied current in dependence of the active mass of ZnO in the system for the corresponding half-cell reaction. The depth of discharge (DoD) is calculated according to Parker et al. on the basis of the theoretical capacity of zinc (819 mAh/g) [56]. Cyclic voltammetry (CV) experiments were likewise to GCPL measurements recorded in two-electrode test cell at a designated scan rate of 200 µV/s in the potential range between 0.9 V and 2.25 V.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Development of a zinc-air-battery, ZAB

For investigating the electrical rechargeability of zinc-air cells by monitoring the electrochemically utilized amount of zinc concerning the discharge capacity, it is inevitably required to determine the mass of zinc species present in the entire cell system. Unfortunately, many cell types including the commonly used stack cell are in general less capable to facilitate the calculation of the specific discharge capacity. By

employing zinc foil as active anode material, often used in research on durability of bifunctional catalysts for zinc air batteries [17,29,31, 39–41], it is difficult to determine the specific discharge capacity, because of the pitfall to consider the electrochemically accessible active mass of zinc. Furthermore, the widely employed usage of stainless steel, copper or nickel representing the anode current collector [40,57,58] is disadvantageous because of galvanic incompatibility with zinc metal while generating an electrochemical local element initiating immediate corrosion [59]. To the best of our knowledge that fact has been widely neglected in current studies. So, one of the central tasks is to develop a test cell set up, which circumvents these obvious shortcomings. The herein developed zinc-air test cell allows to embed the entire anode into the interior of the cell, while having permanent contact to the electrolyte and avoiding any possible contact corrosion. This was achieved by using a galvanically compatible solid tin stamp electrode (Fig. S2 a,b) [59]. Furthermore, every installed component is chemically and electro-chemically stable in alkaline environment under the full potential range (Fig. S2 c,d).

An additional advantage of the developed test cell is that it is able to operate at various electrolyte filling levels which allows to study zincate formation and supersaturation processes [56]. Because of the vertical cell alignment during operation, partial dewetting of the anode active material by electrolyte desiccation is further minimized.

### 3.2. Formation of hierarchically porous ZnO/C composite based on transformation of MOF 5

The hierarchically porous ZnO/C composite material is synthesized following a modified thermal transformation procedure at 550 °C [51].

The resultant porous ZnO/C material exhibits a wurtzite type ZnO phase (JCPDS card no. 36–1451) (Fig. 2 a). The remaining carbon in the composite coexists in a fully amorphous state as judged on the lack of any powder diffraction signals [51]. On the basis of thermogravimetric analysis (TGA) the amount of ZnO in the ZnO/C composite can be determined to 64% (g/g) (Fig. S4). SEM (Fig. 2 b) reveals the isomorphous cuboid morphology of the ZnO/C composite derived from the pyrolysis of MOF-5 (Fig. 2 e and Fig. S5). TEM confirms the presence of disperse ZnO nanoparticles (~5 nm) embedded in an amorphous carbon matrix for the ZnO/C composite (Fig. 2 c & d). Beside ZnO nanoparticle formation, ZnO nanorods (~50 nm) are formed due to ZnO crystal growth along preferential direction. These are not encapsulated by the carbon host (Fig. S6). The growth of ZnO nanorods upon pyrolysis of MOF-5 was indeed described earlier identifying ZnO nanorods in the temperature interval between 700 °C and 900 °C with a mean rod length of 4 µm [60].

To systematically study the correlation between zinc accessibility and electrical rechargeability in a ZAB, three different zinc anode types varying in composition and specific surface area are considered. Zinc foil (10 cm<sup>2</sup>, based on the thickness of 0.25 mm), zinc powder (10 m<sup>2</sup>/g, average particle size below 100 µm) [61,62] and finally the MOF-5 derived ZnO/C composite (578 m<sup>2</sup>/g) are investigated by galvanostatic cycling in the newly developed zinc-air cell set up (Fig. S2 a and b). In all studies herein the electrolyte is composed of an aqueous potassium hydroxide solution with a concentration of 4 mol/L and the gas diffusion cathode employed contains the active oxygen-electrocatalyst Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl [53]. The Sr<sub>2</sub>CoO<sub>3</sub>Cl oxygen-electrocatalyst is chosen because of its proven electrocatalytic activity in electrically rechargeable zinc-air batteries [45,53,54,63]. It thus serves as a test bed catalyst which allows for direct comparison with current results from the literature, however keeping in mind that it is necessarily not eligible to be the optimum catalyst.

The cycling performance of each anode type is optimized to a maximum zinc utilization and discharge capacity retention by varying current density. Therefore, the combined descriptor  $N_c \cdot q_{av}$  defined by the product of cycle number  $N_c$  and the mass specific averaged

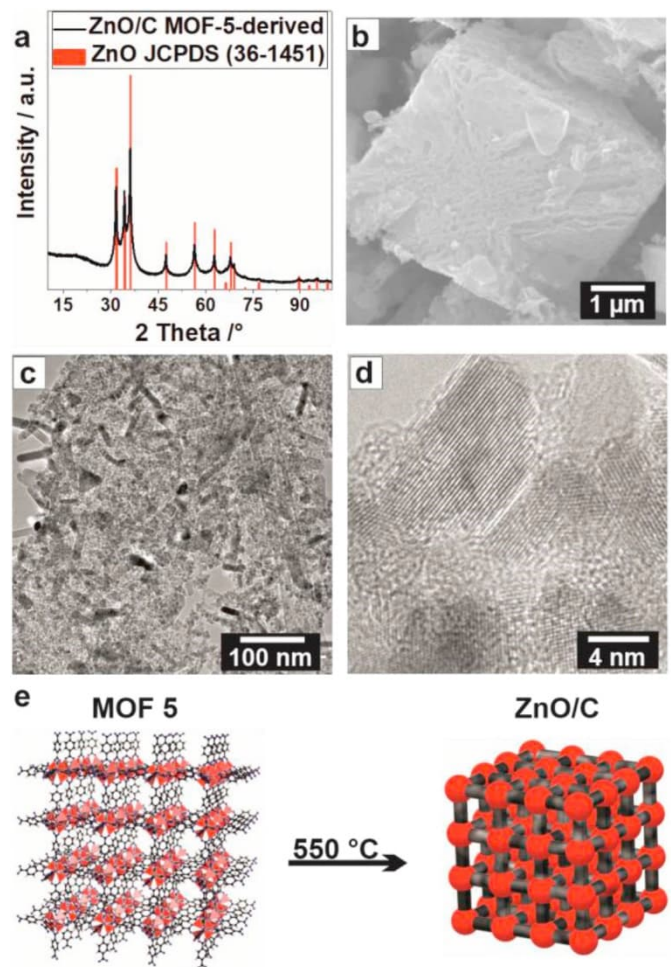


Fig. 2. Characterization of MOF-5 derived ZnO/C composite. (a) PXRD pattern of ZnO/C indicating wurtzite type ZnO phase. (b) SEM image of the ZnO/C composite showing cuboid morphology. (c) Morphology of the ZnO/C composite with nanorod and spherical ZnO nanoparticle composition. (d) HRTEM image of crystalline ZnO particles embedded in amorphous carbon matrix. (e) Schematic representation of the transformation of MOF-5 into a porous ZnO/C composite by controlled thermal treatment under inert atmosphere.

discharge capacity  $q_{av}$  is capable to evaluate the total discharge capacity that is acquired during the cycle life of an anode [5].

Fig. 3 a and b depict the galvanostatic cycling of traditional zinc foil and zinc powder type anodes, where a current density of  $\pm 5$  mA/cm<sup>2</sup> within the potential range of 0.9 V–2.25 V is applied in all cases. The metallic zinc foil anode provides a constant discharge capacity of 32 mAh/g (4% depth of discharge, DoD) within the first 27 cycles followed by a steady decrease in discharge capacity attaining 21 mA h/g in the 50th cycle. During the subsequent 10 cycles the discharge capacity drops abruptly to 1 mAh/g indicating the end of zinc foil cycle life. When increasing the anode surface by utilizing zinc powder (10 m<sup>2</sup>/g) instead of zinc foil (10 m<sup>2</sup>/g) the cycling behaviour of the ZAB is considerably increased to 105 mAh/g (12.8% DoD) compared to zinc foil. The initial discharge capacity of 105 mAh/g of the zinc powder anode is constant until the 21st cycle. Further cycling of the zinc powder anode shows a steady decrease in discharge capacity comparable to the zinc foil anode attaining a discharge capacity of 65 mAh/g in the 29th cycle. After 45 charge-discharge-cycles the cycle life of the zinc powder anode terminates. The trend of discharge capacity retention of metallic zinc foil and metallic zinc powder anodes is similar and can thus be classified in three stages. The first stage shows cycling at a constant discharge capacity representing discharge at a surplus of metallic zinc.

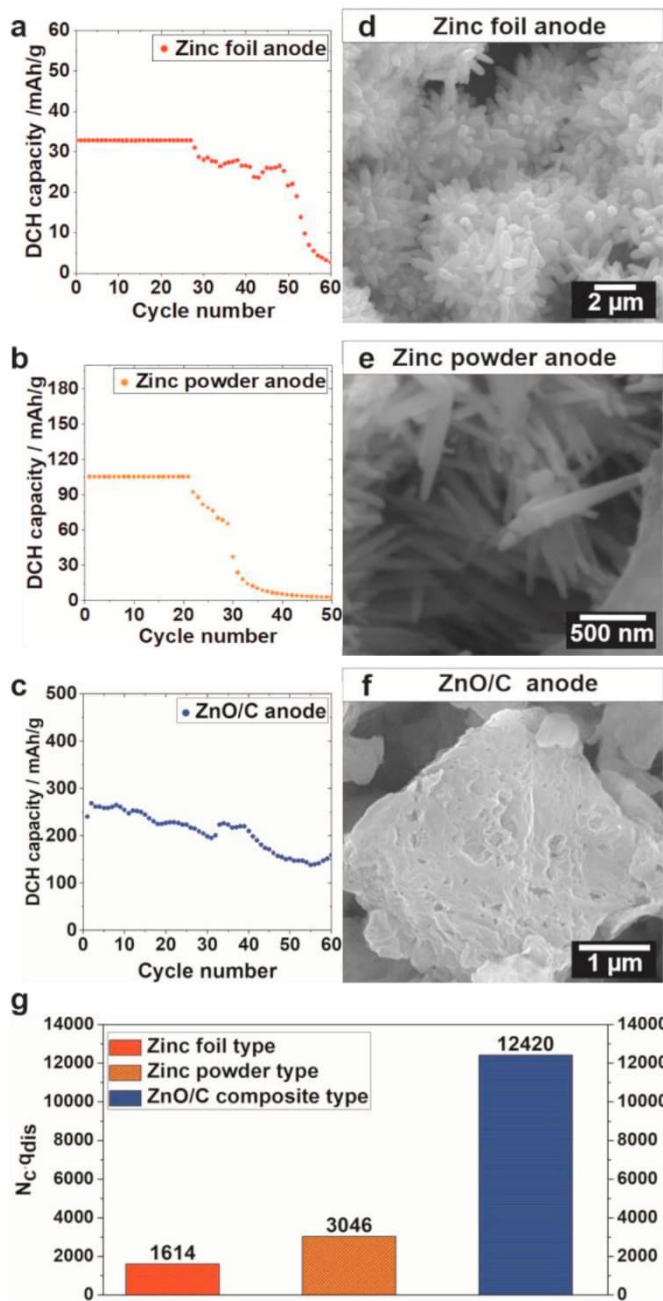


Fig. 3. GCPL cycling of different anode types in our zinc-air full cell set up. (a) Zinc foil anode exhibits stable cycling at a discharge capacity of 32 mAh/g while stable cycling of zinc powder anode is attained at a discharge capacity of 105 mAh/g (b). The corresponding SEM images of zinc foil and zinc powder type anodes after cyclization show electrode degradation and even extensive dendrite formation. (c) ZnO/C composite anode achieves peak discharge capacity of 267 mAh/g by increasing the zinc accessibility, while no dendrite formation is observed. (g) Illustration of the electrical rechargeability determined by the  $N_c \cdot q_{dis}$  value. By increasing the specific surface area of anode active material, the rechargeability is significantly improved.

The second stage exhibits a steady decrease in discharge capacity indicating a reduced accessibility of the metallic zinc due to degradation phenomena e.g. passivation. The last stage reflects the end of the cyclization by an abrupt drop of discharge capacity.

Assuming a constant formation of a passivation layer on the metallic zinc anode until the critical size of passivation is achieved, the electronically insulating and ionically non-permeable passivation layer is no longer electrochemically active which may cause the rapid decay in

discharge capacity.

The comparison of the galvanostatic cycling of the zinc powder-based anode type to a similar ZAB setup, which employs the same catalyst, the same cycling conditions as well as the same zinc source, reveals a reproducible operating test cell (Table 1) [54].

Postmortem SEM-investigation of half cells cycled with zinc foil and zinc powder anodes indicate extensive zinc dendrite formation (Fig. 3 d and e). This observation indicates unstable cycling behaviour and minor rechargeability of both metal anode types. No information on the observation of this relevant process is given further [54].

In contrast to both metallic zinc anodes, which showed an initially available discharge capability over several cycles at a typical DoD value of below 15%, anodes with ZnO/C composite as active material need to be charged initially to generate discharge capability in the form of metallic zinc. Hence, to ensure a sufficient reduction of ZnO by minimizing the overpotential during charging a modified cycling protocol is applied, which uses a reduced current density. Otherwise, the charge process is terminated by an elevated reduction potential above the upper potential limit. Thus, galvanostatic cycling with potential limitation of ZnO/C composite anodes of 0.9 V–2.25 V at a current density of 550  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  Fig. 3 c shows the result of the cycling performance of the porous ZnO/C composite anode exhibiting a peak discharge capacity of 267 mAh/g (32.6% DoD) in the second cycle. During 60 cycles under full cell operation the specific discharge capacity reduces gradually and attains 159 mAh/g after 60 cycles while no zinc dendrite formation was observed (Fig. 3 c and f). The discharge capacity retention of ZnO/C composite anodes thus varies considerably compared to the metallic zinc anodes both of foil and powder type.

The overall progression of the discharge capacity retention of ZnO/C composite anodes during 60 cycles is stable, whereas metallic zinc anodes either of foil or powder type show rapid decay of discharge capacity preventing further cycling. Thus, the rechargeability and cyclability of the ZnO/C composite anode is significantly improved compared to metallic zinc foil and zinc powder anodes. We attribute this to the implementation of a hierarchical porous ZnO/C composite as active material in the anode. The increased zinc utilization indicates an enhanced zinc accessibility induced by the porosity and the nanoscale design of the anode active material. Furthermore, a certain impact of the morphology on the long-term stability of the discharge capacity seems highly likely. It is assumed that the gradual loss of discharge capacity can be caused by several scenarios like aging processes of the complete zinc-air cell, activity loss of the bifunctional oxygen-electrocatalyst, carbon corrosion, or pore clogging of gas diffusion electrode caused by carbonate formation. The latter two have to be optimized separately. The absence of zinc dendrites after cyclization of the ZnO/C composite anode can be attributed to its highly porous morphology. Additionally, the reduced current density of 550  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  overpotential which can also suppress zinc dendrite formation [43].

Galvanostatic cycling of zinc foil and zinc powder type anodes at a

Table 1

Comparison of our zinc-air test to a ZAB cell setup operating at similar experimental conditions.

	Janek et al. [54]	own work
Cell type	Modified Swagelok	Modified Swagelok
Anode type	Zinc sponge	Zinc powder
Zinc source	Grillo #G-6-0/300Bi/300In	Grillo #G-6-0/300Bi/300In
Anion exchange ionomer	AS-4 (Tokuyama)	Fumion®-FAA3 (Fumatech)
Catalyst	$\text{Sr}_2\text{CoO}_7\text{Cl}$	$\text{Sr}_2\text{CoO}_7\text{Cl}$
Potential range	0.9 V–2.25 V	0.9 V–2.25 V
Current density ( $\text{DoD}$ )	2.0 A/AH/g (14.7%)	105 mAh/g (12.8%)



utilizing the same cycling protocol as for the ZnO/C composite anodes exhibits shallow cycling with DoD values below two percent (Fig. S7). Due to the low DoD values of zinc foil and powder type anodes a significant minor zinc utilization per cycle can be determined compared to the ZnO/C composite anode. Altogether these observations point towards a clear advantage of the ZnO/C anode over the metallic Zn anode in the chosen ZAB setup.

Furthermore, the rechargeability is evaluated based on the  $N_{c-q_{in}}$  value. All three investigated anode types exhibit a  $N_{c-q_{in}}$  value distinctively above the theoretical capacity of metallic zinc (819 mAh/g), representing a complete discharge in primary zinc-air cells. Consequently, the partial rechargeability is verified for all three anode types.

In comparison to zinc foil and powder type anodes, the  $N_{c-q_{in}}$  value of the ZnO/C anode is however, enhanced. An overall trend illustrates a continuous increase of  $N_{c-q_{in}}$  value when evaluating the specific surface area of the anode material (Fig. 3 g).

### 3.3. Investigation on the ZnO conversion reaction of the ZnO/C anode

Cyclic voltammetry (CV) allows to investigate the ZnO conversion reaction in the same cell setup as reported for the galvanostatic cycling measurement. This ensures comparable experimental conditions concerning the impact of the gas diffusion electrode, the electrolyte volume as well as the local zincate concentration. As benchmark, a cell

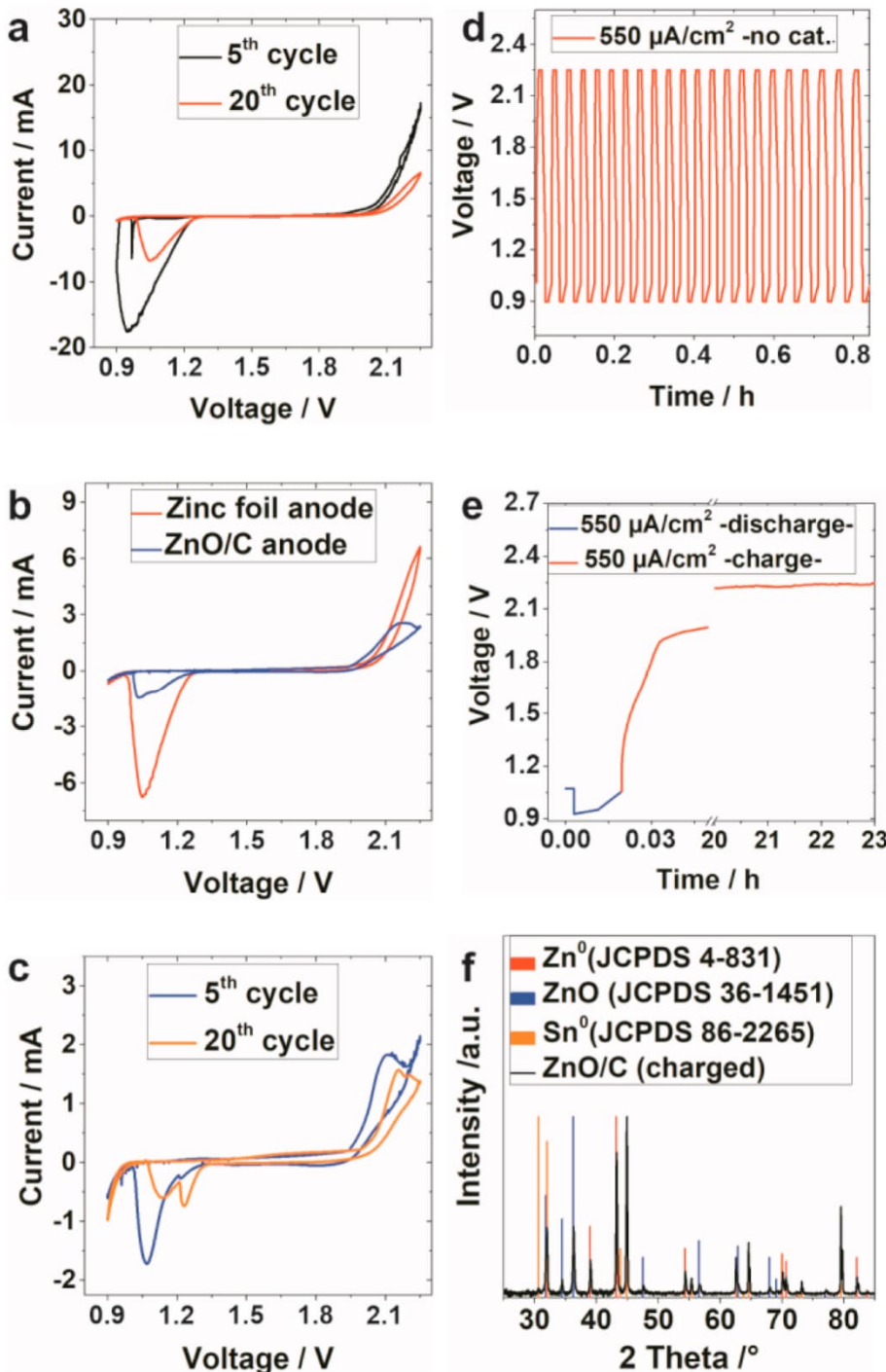


Fig. 4. Investigation of ZnO conversion reaction in secondary zinc-air battery (ZAB). (a) CV diagram of zinc foil anode in zinc-air full cell recorded at 200  $\mu\text{V/s}$  between 0.9 V and 2.25 V for 5th (black) and 20th cycle (red). (b) Comparison of CV curve for zinc foil anode and ZnO/C anode showing zinc oxidation and reduction appears in the same potential range. (c) Two different zincate species are identified in the CV diagram of ZnO/C composite anode. (d) GCPL cycling of zinc-air full cell without catalyst exhibiting either charge or discharge behaviour. (e) Initial discharge experiment of a zinc-air full cell set up with ZnO/C anode, no discharge capacity is obtained in the first half cycle (blue). The cell is charged for 23 h until the attainment of the upper potential limit of 2.25 V terminating the overall charging process (red). (f) XRD pattern of ZnO/C composite anode after cyclization protocol shown in (c). By comparison with JCPDS database, ZnO and Zn are assigned verifying reduction of ZnO to metallic zinc during the charging process in ZAB set up. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



period, a full cell is investigated exhibiting a charging step of 23 h. After that time, the cell is completely discharged to a lower potential limit of 0.9 V to determine the specific discharge capacity. Hence, an obtained specific discharge capacity of 335 mAh/g reflecting a 41% depth of discharge manifests the observation of the postmortem XRD study substantiating an incomplete ZnO conversion. A charging time of 23 h in the first cycle results in an increase of discharge capacity of 142 mAh/g compared to the generally employed charging time of 2 h. Regarding the coulombic efficiency (CE), which is the quotient of discharge capacity and charge capacity, a charging time of 23 h is disadvantageous with a CE of 5.4% compared to a CE of 27.2% at 2 h of charging time and is thus not comparative to the gain in discharge capacity. Probably, the surplus of input charge capacity during the charging period of 23 h is utilized by the parasitic hydrogen evolution reaction, which occurs within the charge process [69].

The complete conversion of ZnO within a single charging step still remains a task. A reversible ZnO conversion is facilitated if the shape change during oxidation and reduction of zinc species is negligible and a homogeneous current distribution is maintained during cyclization. Thus, concepts of ZnO confinement e.g. carbon coating of active material are most promising to suppress ZnO dissolution and zinc redistribution [44].

To correlate the stable discharge capacity retention to its reversible and homogeneous ZnO conversion of ZnO/C composite anode, postmortem TEM investigation of ZnO/C composite anode after GCPL measurement is performed. Postmortem TEM analysis still reveals the confinement of ZnO nanoparticles encapsulated by a carbon shell, while the ZnO nanorods which are also formed during the initial synthesis process but do not exhibit an initial carbon encasement (Fig. 5 a-c, Fig. S6), are not any longer identifiable. Thus, the ion-sieving feature of the carbon host is indeed capable to suppress or at least significantly slow down ZnO nanoparticle dissolution by its unique porous nature, whereas uncoated ZnO nanorods which are reaching out from the carbonaceous shell into the strongly basic electrolyte solution are dissolved during the GCPL cycling process (Fig. 5 d). Therefore, the carbon host serves as a type of chain mail protecting the ZnO nanoparticles and avoiding early detrimental dissolution. A closer inspection of the TEM images figures reveal that crystallinity of ZnO after extensive cyclization is reduced. The ZnO confinement indicated by postmortem TEM analysis matches well with the results from CV-analysis, where Zn(OH)<sub>2</sub> formation upon progressive cyclization is correlated with a reduction of

ZnO dissolution.

Thus, the zincate species in the electrolyte, originates primarily from the dissolution of the uncoated ZnO nanorods. Furthermore, no significant electrode passivation and carbon corrosion of the 3D porous carbon host is visible during the studies, so that its cuboid morphology remains intact after the GCPL measurement. To sum up, the advantage of a porous ZnO/C composite anode concerning the alleviation of zinc anode degradation phenomena of ZnO dissolution and shape change is clearly evidenced.

### 3.4. Cyclability studies of the ZnO/C composite anode

The porous ZnO/C composite anode has shown improved cycling performance regarding the depth of discharge and discharge capacity retention. The improved rechargeability of the ZnO/C composite anode can be attributed to an improved reversibility of the ZnO conversion reaction, which is related to minor anode degradation processes compared to the metallic zinc anodes. Due to a reversible operating mode of the anode configuration the impact of the gas diffusion cathode on the overall cyclability can be monitored by GCPL measurement. Fig. 6 a displays the specific mean discharge capacity per cycle obtained by four independent cycling experiments (40 cycles each), which results in a mean value of  $218 \pm 21$  mAh/g (26.6% DoD). By comparison of the mean discharge capacity with the corresponding maximum and minimum values, a constant electrocatalytic activity is assumed, when the deviation between maximum and minimum is less, whereas, a significant deviation may indicate a varying electrocatalytic activity. Thus, during the first 10 cycles the deviation may be caused by the formation of the triple-phase boundary, composed of incoming oxygen gas, liquid electrolyte and solid oxygen-electrocatalyst. Especially, the electrolyte penetration into the catalyst layer depends on the surface morphology, where layer irregularities like cracks have a significant impact on the formation of the triple-phase boundary. Starting from cycle number ten the deviation between maximum and minimum value is negligible until the 20th cycle. This suggests that the triple-phase boundary is formed, and the electrocatalyst now operates at a constant catalytic activity respectively conditions. Further deviation between maximum and minimum value is visible then from the 20th cycle, after which electrocatalytic activity is likely to be affected by cathode degradation e.g. carbon corrosion or pore clogging by an ongoing carbonation process [70].

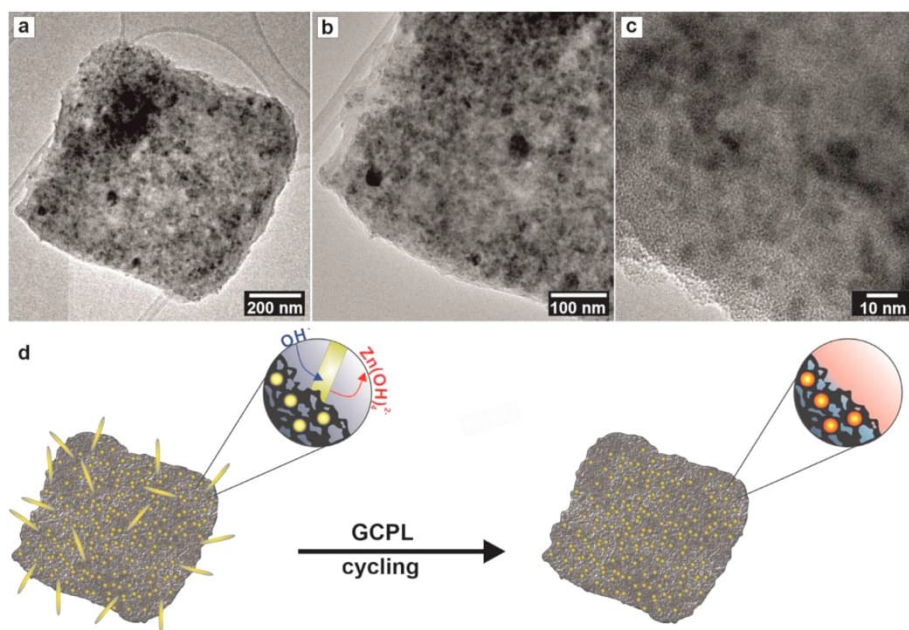


Fig. 5. Postmortem TEM analysis of ZnO/C composite anode after GCPL cycling in ZAB reveals ZnO confinement by encapsulation of ZnO nanoparticles into a 3D porous carbon host. (a-c) Depict different magnifications of the entrapped ZnO particles within the carbon shell. (d) Cartoon showing the GCPL cycling process. Besides carbon encapsulated ZnO nanoparticles (yellow dots), coexisting uncovered ZnO nanorods (yellow spicules) are easily dissolved by the alkaline electrolyte during ongoing GCPL cycling. The carbon host/ZnO nanoparticles composite remains unaltered after GCPL cycling. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)



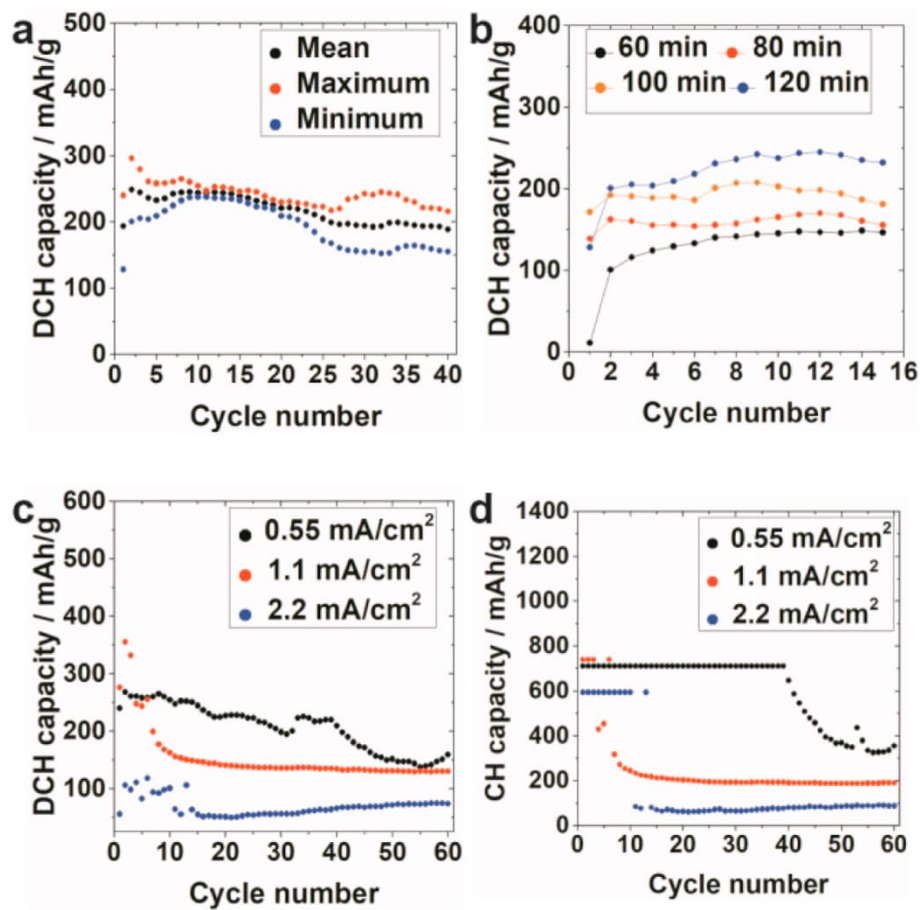


Fig. 6. Investigation on cyclability of ZnO/C composite anodes within the potential range of 0.9 V–2.25 V. (a) Mean, minimum and maximum discharge capacity of four independent full cells at a current density of 550 µA/cm<sup>2</sup>. (b) Impact of charging time on discharge capacity at a current density of 550 µA/cm<sup>2</sup>. (c) Impact of current density on discharge capacity and the corresponding charge capacity (d).

To further investigate the cyclability of ZnO/C composite anodes, the impact of charging time and current density on the specific discharge capacity is monitored. Fig. 6 b shows the cycling behaviour depending on different charging times at a constant current density of 550 µA/cm<sup>2</sup>.

An increase in the mean discharge capacity  $\bar{q}_{dis}$  by enhancing the charging time is identifiable. Hence, due to a longer charging period the ZnO conversion turnover increases (Table 2).

On the contrary, the overall coulombic efficiency (CE) is largely constant suggesting the ZnO conversion proceeds in a continuous manner within different charging intervals at a constant current density (Table 2). The minor decrease in coulombic efficiency by an increase of charging time indicates that ZnO conversion turnover is also slightly reduced by a prolonged charging time. Fig. 6 c depicts the influence of the current density on the cycling performance by means of the specific discharge capacity within 60 cycles. By increasing the current density, the discharge capacity decreases and thus, the ZnO conversion turnover is reduced at higher current densities. The course of the discharge capacity with progressive cycling at a current density of 0.55 mA/cm<sup>2</sup> during 60 cycles is continuous with an average discharge capacity  $\bar{q}_{dis}$  of

207 mAh/g and a  $N_c \bar{q}_{dis}$  value of 12,420 mAh/g. In contrast, at higher current densities of 1.1 mA/cm<sup>2</sup> and 2.2 mA/cm<sup>2</sup> the progression of discharge capacity is fluctuating during the first 15 cycles, which subsequently changes into a constant discharge capacity retention. The average discharge capacity and thus the  $N_c \bar{q}_{dis}$  value decrease with increasing current density by ~25% at 1.1 mA/cm<sup>2</sup> and ~70% at 2.2 mA/cm<sup>2</sup> (Table 3).

The reduced discharge capability at higher current densities can be understood by a diminished charge capacity (Fig. 6 d). While the average charge capacity at 0.55 mA/cm<sup>2</sup> and 2.2 mA/cm<sup>2</sup> proceeds similarly to the related discharge capacity showing a drastic drop of charge capacity after initial 15 cycles followed by a constant charge capacity at lower value until cycle 60. The reduced charge capacity at higher current densities is attributed to a reduced charging period induced by overpotentials until the upper potential limit is reached. Thus, an increased charge capacity facilitates an enhanced discharge capacity due to an improved reduction of ZnO.

Finally, to quantify the efficiency of ZnO conversion in dependence

Table 2  
Impact of the charging time on cyclability of a ZAB.

Charge time [min]	$\bar{q}_{dis}$ [mAh/g]	$q_{dis}$ [mAh/g]	DoD [%]	CE [%]
60	316	126	15.4	39.8
80	411	150	18.3	36.5
100	528	187	22.8	35.4
120	634	220	26.9	34.7

Table 3  
Impact of current density on cyclability of ZAB.

Current density [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{q}_{dis}$ [mAh/g]	DoD [%]	$N_c \bar{q}_{dis}$ [mAh/g]	$\bar{q}_{ch}$ [mAh/g]	CE [%]
0.55	207	25.3	12,420	606	34.2
1.1	135	16.5	8100	194	69.7
2.2	63	7.7	3780	75	82.9

of the applied current density, the overall coulombic efficiency is determined. In contrast to the observed correlation of an increasing discharge capacity at lower current density, the coulombic efficiency is distinctly improved at higher current densities (Table 3). Thus, less charge capacity is necessary to convert a certain amount of ZnO to Zn<sup>0</sup> at higher current density. The enhanced cyclic stability at higher current density is related to the lower zinc utilization. Thus, an in-depth conversion of the ZnO/C composite material does not take place, which implies that only near-surface located zinc species are accessible during reversible cyclization. Therefore, the conversion reaction is not limited by the diffusion of the solvated ions towards and away from the active material, but rather from the kinetics of the conversion reactions, which is improved at high current density, possibly causing the increase in cyclic stability. By decreasing the overpotential during the charging process at higher current density, it is assumed that the discharge capacity can be increased due to a constant high charge capacity. The overpotential at higher current density can certainly be further decreased by the application of a bifunctional oxygen-electrocatalysts with higher efficiency [40,71].

#### 4. Conclusion

We have developed an easy to assemble ZAB test cell which allows the quantitative determination of the electrochemically accessible amount of zinc in an electrically rechargeable zinc-air battery. This realizes to calculate the specific discharge capacity of composite anodes, which has typically not done in many other studies due to lack of a defined anodic zinc reservoir. The implementation of a ZnO/C composite anode which is based on the transformation of MOF-5 framework structure has shown that an enhanced zinc accessibility realized by the unique 3D structure of the anode promotes an improved zinc utilization. Thus, the ZnO/C composite anode features a significantly improved rechargeability with a peak discharge capacity of 267 mAh/g (32.6% DoD) and an advanced discharge capacity retention during 60 cycles compared to traditional metallic zinc foil and metallic zinc powder anodes in a real ZAB set up. The ZnO/C composite anode facilitates areversible ZnO conversion by solving problems of electrode passivation, ZnO dissolution and dendrite formation. To this end, cyclic voltammetry allows the monitoring of zincate formation to understand degradation phenomena like ZnO dissolution and electrode passivation. By means of postmortem XRD and systematically performed GCPL studies, the conversion of ZnO to metallic zinc could be proven and quantified. Post-mortem TEM verifies the ZnO confinement within the porous carbon host. Cyclability studies point out the influence of charging time and current density on battery-characteristic parameters. The impact of the charging time on ZnO/C composite anodes in electrically rechargeable zinc-air batteries implies that ZnO conversion proceeds continuous during a charging period between one and 2 h. At higher current density, the discharge capacity decreases gradually but the coulombic efficiency improves.

#### CRedit authorship contribution statement

Daniel Deckenbach: Investigation, Validation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization. Jörg J. Schneider: Supervision, Writing - review & editing, Writing - original draft, Writing - review & editing, Funding acquisition, Project administration, Conceptualization.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

TEM studies were performed under contract ERC-TUD1 at the Ernst Ruska Center for Microscopy at FZ Jülich. We thank Jörg Engstler, Thorsten Bies, Sherif Okeil and Silvio Heinschke (all at TU Darmstadt) for performing TEM, TG, Raman and XRD measurements. Moreover, we acknowledge Jörg Nelges (Eppstein FOILS) for providing metallic tin foil.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229393>.

#### References

- [1] Y. Li, H. Dai, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5257.
- [2] S. Liu, L. Zhao, B. Cui, X. Liu, W. Han, J. Zhang, W. Xiang, Ionics 26 (2020) 767.
- [3] Y. Xu, Y. Zhang, Z. Guo, J. Ren, Y. Wang, H. Peng, Angew. Chem. 54 (2015) 15390.
- [4] X.-C. Ren, X.-Q. Zhang, R. Xu, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Advanced Materials, Deerfield Beach, Fla., 2020.
- [5] D. Stock, S. Dongmo, J. Janek, D. Schröder, ACS Energy Lett 4 (2019) 1287.
- [6] J. Fu, R. Liang, G. Liu, A. Yu, Z. Bai, L. Yang, Z. Chen, Adv. Mater. 31 (2019), e1805230.
- [7] Z. Wang, J. Ang, J. Liu, X.Y.D. Ma, J. Kong, Y. Zhang, T. Yan, X. Lu, Appl. Catal. B Environ. 263 (2020) 118344.
- [8] Y.-P. Deng, Y. Jiang, R. Liang, S.-J. Zhang, D. Luo, Y. Hu, X. Wang, J.-T. Li, A. Yu, Z. Chen, Nat. Commun. 11 (2020) 1952.
- [9] D. Aasen, M.P. Clark, D.G. Ivey, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 40503.
- [10] W. Zhang, F. Dong, M. Ozer, O. Bekaroğlu, A.R. Ozkaya, J. Electrochem. Soc. 166 (2019) 020501.
- [11] Z. Wang, F. Dong, L.V. Guo, Y. Guo, X. Guo, X. Xu, X. Liu, W. Bai, K. Wang, Q. Xu, Z. Wang, F. Dong, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 1902019.
- [12] Z. Wang, F. Dong, F. Geng, Nano Lett. 20 (2020) 2892.
- [13] S. Zhu, Z. Chen, B. Li, D. Higgins, H. Wang, H. Li, Z. Chen, Electrochim. Acta 56 (2011) 5080.
- [14] R. Cao, J.-S. Lee, M. Liu, J. Cho, Adv. Energy Mater. 2 (2012) 816.
- [15] Q. Wang, L. Shang, R. Shi, X. Zhang, Y. Zhao, G.I.N. Waterhouse, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, T. Zhang, Adv. Energy Mater. 7 (2017) 1700467.
- [16] H. Li, Q. Li, P. Wen, T.B. Williams, S. Adhikari, C. Dun, C. Lu, D. Itanze, L. Jiang, D. L. Carroll, G.L. Donati, P.M. Lundin, Y. Qiu, S.M. Geyer, Advanced Materials, vol. 30, Deerfield Beach, Fla., 2018.
- [17] W. Peng, Y. Wang, X. Yang, L. Mao, J. Jin, S. Yang, K. Fu, G. Li, Appl. Catal. B Environ. 268 (2020) 118437.
- [18] J.-J. Cai, Q.-Y. Zhou, B. Liu, X.-F. Gong, Y.-L. Zhang, K. Goh, D.-M. Gu, L. Zhao, X.-L. Sui, Z.-B. Wang, Nanoscale 12 (2020) 973.
- [19] H. Ge, G. Li, J. Shen, W. Ma, X. Meng, L. Xu, Appl. Catal. B Environ. 275 (2020) 119104.
- [20] Z. Zhang, Y.-P. Deng, Z. Xing, D. Luo, S. Sy, Z.P. Cano, G. Liu, Y. Jiang, Z. Chen, ACS Nano 13 (2019) 7062.
- [21] W.-Z. Cheng, J.-L. Liang, H.-B. Yin, Y.-J. Wang, W.-F. Yan, J.-N. Zhang, Rare Met. 39 (2020) 815.
- [22] S. Clark, A.R. Mainar, E. Iruin, L.C. Colmenares, J.A. Blázquez, J.R. Tolchard, A. Latz, B. Horstmann, J. Mater. Chem. 7 (2019) 11387.
- [23] S. Clark, B. Horstmann, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 1903470.
- [24] T.-H. Wu, Y. Zhang, Z.D. Althouse, N. Liu, Materials Today Nano 6 (2019) 100032. [25] Y. Yan, Y. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, A. Mathur, H. Yang, P. Chen, S. Nair, N. Liu, ACS Appl. Energy Mater. 1 (2018) 6345.
- [26] Y. Li, X. Fan, X. Liu, S. Qu, J. Liu, J. Ding, X. Han, Y. Deng, W. Hu, C. Zhong, J. Mater. Chem. 7 (2019) 25449.
- [27] H. Miao, B. Chen, S. Li, X. Wu, Q. Wang, C. Zhang, Z. Sun, H. Li, J. Power Sources 450 (2020) 227653.
- [28] L. Ma, S. Chen, D. Wang, Q. Yang, F. Mo, G. Liang, N. Li, H. Zhang, J.A. Zapien, C. Zhi, Adv. Energy Mater. 9 (2019) 1803046.
- [29] Z. Wang, J. Ang, B. Zhang, Y. Zhang, X.Y.D. Ma, T. Yan, J. Liu, B. Che, Y. Huang, X. Lu, Appl. Catal. B Environ. 254 (2019) 26.
- [30] C.-C. Wang, K.-Y. Hung, T.-E. Ko, S. Hosseini, Y.-Y. Li, J. Power Sources 452 (2020) 227841.
- [31] R. Majee, Q.A. Islam, S. Bhattacharyya, ACS Appl. Mater. Interfaces 11 (2019) 35853.
- [32] B. Chen, X. He, F. Yin, H. Wang, D.-J. Liu, R. Shi, J. Chen, H. Yin, Adv. Funct. Mater. 27 (2017) 1700795.
- [33] G. Fu, J. Wang, Y. Chen, Y. Liu, Y. Tang, J.B. Goodenough, J.-M. Lee, Adv. Energy Mater. 8 (2018) 1802263.
- [34] D.U. Lee, H.W. Park, M.G. Park, V. Ismayilov, Z. Chen, ACS Appl. Mater. Interfaces



7 (2015) 902.

[35] Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J.-E. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai, Nat. Commun. 4 (2013) 1805.

[36] H. Ma, B. Wang, Y. Fan, W. Hong, Energies 7 (2014) 6549.

[37] F. Meng, H. Zhong, Di Bao, J. Yan, X. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 10226. [38] X. Wu, G. Meng, W. Liu, T. Li, Q. Yang, X. Sun, J. Liu, Nano Res 11 (2018) 163.

- [39] J. Bian, R. Su, Y. Yao, J. Wang, J. Zhou, F. Li, Z.L. Wang, C. Sun, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 923.
- [40] K. Fu, Y. Wang, L. Mao, X. Yang, W. Peng, J. Jin, S. Yang, G. Li, *J. Power Sources* 421 (2019) 68.
- [41] Z. Wang, J. Ang, J. Liu, X.Y.D. Ma, J. Kong, Y. Zhang, T. Yan, X. Lu, *Appl. Catal. B Environ.* 263 (2020) 118344.
- [42] F. Wang, O. Borodin, T. Gao, X. Fan, W. Sun, F. Han, A. Faraone, J.A. Dura, K. Xu, C. Wang, *Nat. Mater.* 17 (2018) 543.
- [43] Z. Zhao, X. Fan, J. Ding, W. Hu, C. Zhong, J. Lu, *ACS Energy Lett* 4 (2019) 2259.
- [44] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Ma, J.D. Howe, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 10218.
- [45] Y. Ma, H. Zhang, X. Li, D. Shi, L. Zhang, *J. Power Sources* 241 (2013) 196.
- [46] W. Dong, J.-L. Shi, T.-S. Wang, Y.-X. Yin, C.-R. Wang, Y.-G. Guo, *RSC Adv.* 8 (2018) 19157.
- [47] J.F. Parker, C.N. Chervin, I.R. Pala, M. Machler, M.F. Burz, J.W. Long, D.R. Rolison, *Science* 356 (2017) 415.
- [48] L.-P. Wang, N.-W. Li, T.-S. Wang, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, C.-R. Wang, *Electrochim. Acta* 244 (2017) 172.
- [49] Z. Yan, E. Wang, L. Jiang, G. Sun, *RSC Adv.* 5 (2015) 83781.
- [50] S.J. Yang, S. Nam, T. Kim, J.H. Im, H. Jung, J.H. Kang, S. Wi, B. Park, C.R. Park, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 7394.
- [51] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *Tetrahedron* 64 (2008) 8553.
- [52] Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, T. Abe, *Chem. Commun.* 53 (2017) 2713.
- [53] S. Dong, K. Miyazaki, T. Abe, J. Janek, D. Schröder, *J. Power Sources* 395 (2018) 195.
- [54] D. Stock, S. Dong, K. Miyazaki, T. Abe, J. Janek, D. Schröder, *J. Power Sources* 395 (2018) 195.
- [55] M. Luysberg, M. Heggen, K. Tillmann, *JLSRF* 2 (2016).
- [56] J.F. Parker, J.S. Ko, D.R. Rolison, J.W. Long, *Joule* 2 (2018) 2519.
- [57] P. Pei, S. Huang, D. Chen, Y. Li, Z. Wu, P. Ren, K. Wang, X. Jia, *Appl. Energy* 241 (2019) 124.
- [58] O. Kwon, H.J. Hwang, Y. Ji, O.S. Jeon, J.P. Kim, C. Lee, Y.G. Shul, *Sci. Rep.* 9 (2019) 3175.
- [59] Debra R. Rolison, Joseph F. Parker, Jeffrey W. Long, *Zinc Electrodes for Batteries: United States Patent*, 2017.
- [60] K. Cendrowski, P. Skumial, P. Spera, E. Mijowska, *Mater. Des.* 110 (2016) 740.
- [61] I. F. Zhuravskiy, H.O. Sabra, E.H. Nassif, *Powder Technol.* 24 (1979) 245.
- [62] V.d.A.A. Oliveira, J.M.S. Penna, I.S. Magalhães, A.S. Weide, C.M. de Aguiar, S.M. Santos, *TMM* 16 (2019) 1902479.
- [63] S. Dong, D. Stock, J.J. Alexander-Kressl, M. Cao, S. Weide, C.M. de Aguiar, K. Miyazaki, T. Abe, D. Schröder, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) 2126.
- [64] M. Cai, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) 1032.
- [65] A.R. Mainar, Q. Leonet, M. Bengoechea, I. Boyano, J. Ledezma, A. Kvasha, *Colloids Polym. Sci. Eng. Technol.* 294 (2016) 1497.
- [66] X.S. Cheng, J. Colston, *Hand Electrochemistry of Zinc*, Springer, Boston, MA, 1996. [68] A.R. Mainar, E. Iruiñ, L.C. Colmenares, A. Kvasha, I. de Meaza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang, J.A. Blazquez, *Journal of Energy Storage* 15 (2018) 304.
- [69] X. Chen, Z. Zhou, H.E. Karahan, Q. Shao, L. Wei, Y. Chen, *Small* 14 (2018), e1801929.
- [70] J. Fu, Z.P. Cano, M.G. Park, A. Yu, M. Fowler, Z. Chen, *Advanced Materials*, vol. 29, Deerfield Beach, Fla., 2017.
- [71] D.-D. Ma, C. Cao, X. Li, J.-T. Cheng, L.-L. Zhou, X.-T. Wu, Q.-L. Zhu, *Electrochim. Acta* 321 (2019) 134679.

---

# A long-Overlooked Pitfall in Rechargeable Zinc-Air Batteries: Proper Electrode Balancing

Erschienen in *Advanced Materials Interfaces*

DOI: 10.1002/admi.202202494.

CC BY 4.0 DEED

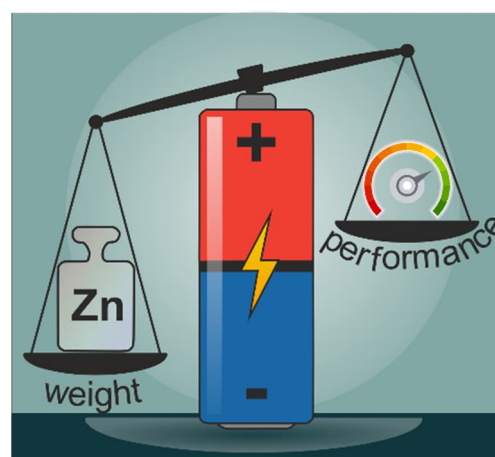
## Erklärung zur Urheberschaft:

Daniel Deckenbach: Konzeptualisierung, experimentelle Untersuchung, Validierung, Vorbereitung, Visualisierung und Anfertigung der Erstfassung, Anfertigung der begutachteten Fassung.

Jörg J. Schneider: Wissenschaftliche Betreuung, Anfertigung der Erstfassung, Lektorat, Anfertigung der begutachteten Fassung, Projektadministration, Finanzmittelbeschaffung.

## Kurz Zusammenfassung

Vor dem Hintergrund der steigenden Nachfrage nach portablen Energiespeichern rücken post-lithiumbasierte Batteriesysteme zunehmend in den Fokus der aktuellen Forschung. In diesem Bereich können Zink-Luft-Batterien aufgrund ihrer hohen theoretischen Energiedichte von 1086 Wh/kg als vielversprechender Kandidat für die Erweiterung des bestehenden Portfolios wiederaufladbarer Batterien angesehen werden. Jedoch ist trotz einer stetigen Intensivierung der Forschung in den letzten fünf Jahren ein Durchbruch bei der Realisierung von vollständig wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien noch nicht gelungen. Deshalb wurden in diesem Perspektivartikel die Fallstricke aufgezeigt, die die Entwicklung von wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien bisher behindert haben. So wird eine grundlegende Bewertung des Zink-Luft-Batteriesystems durchgeführt, wobei die Tücken einer vermeintlichen Wiederaufladbarkeit aufgedeckt werden. Insbesondere die Elektrodenbalanzierung der Zinkanode sowie die Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt stehen im Fokus dieser Betrachtung. Bekannte Phänomene, wie z.B. morphologische Veränderungen, werden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Batteriebelastungen von der Flach- bis zur gewünschten Tiefentladung neu bewertet. Bestehende Herausforderungen werden diskutiert und anhand aktueller Ansätze untersucht, um ein neues Licht auf ein grundlegendes Verständnis zu werfen und neue Wege für die Wiederaufladbarkeit von Zink-Luft-Batterien zu eröffnen.



---

Diese Publikation zeigt, dass der weit verbreitete Ansatz eines überdimensionierten Zinkreservoirs ein Trugschluss ist, da der immense Zinküberschuss eine Wiederaufladbarkeit vortäuscht, die nicht existiert und somit die weitere Entwicklung von Zink-Luft-Batterien behindert. So beleuchten intensive experimentelle Untersuchungen an der Zinkanode die Schnittstelle zwischen Anode und Elektrolyt genauer, wobei nachgewiesen wird, dass die elektrische Wiederaufladbarkeit der Zink-Luft Batterie aktuell durch Degradationsprozesse an der Zinkanode limitiert ist. Hierzu wurden umfangreiche elektrochemische Untersuchungen an konventionellen Zinkanoden durchgeführt, wobei anhand der für Zink-Luft Batterien bislang wenig geläufigen Tiefe der Entladung (*Depth of Discharge DoD*) die Wiederaufladbarkeit bewertet wird. Diese Originalarbeiten enthalten zahlreiche neuartige Messungen an Vollzellen, die die Probleme der Wiederaufladbarkeit in einem neuen Licht erscheinen lassen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den ergänzenden Informationen enthalten und machen mehr als 60 % der gesamten Veröffentlichung aus.

Aus diesem Grund werden in dieser Studie die beiden Szenarien einer technologisch relevanten Entladungstiefe ( $DoD > 40\%$ ) mit einer geringen Entladungstiefe von 1 % verglichen, wie sie in vielen aktuellen Studien vorzufinden ist. Damit werden wichtige Erkenntnisse der Wiederaufladbarkeit in Abhängigkeit von der Entladungstiefe gewonnen, so dass die bisherigen Untersuchungen durch aussagekräftige Batterieuntersuchungen ergänzt werden und somit die Lücke zwischen Theorie und Praxis geschlossen wird. Im Fokus der Betrachtungen steht die Anodendegradation, welche einerseits von den topologischen Veränderungen der Zinkmorphologie und andererseits der Passivierung durch die Zinkoxidbildung vorangetrieben wird. Darüber hinaus wird ebenfalls der alkalische Elektrolyt im Hinblick auf die Wiederaufladbarkeit kritisch bewertet und neue Perspektiven für die künftige Weiterentwicklung aufgezeigt. Neben den Degradationsprozessen identifiziert diese Studie den alkalischen Elektrolyten als weiteren limitierenden Faktor für die Wiederaufladbarkeit der Zink-Luft-Batterie. Es zeigt sich, dass nicht nur die bereits vielfach diskutierte Karbonatbildung mit atmosphärischem Kohlendioxid und die Zinkkorrosion aufgrund der Aggressivität gegenüber unedlen Metallen eine Herausforderung darstellen, sondern auch die unzureichende Effizienz der elektrolytischen Zinkabscheidung aus wässriger Kalilauge (KOH) zu einer sukzessiven Reduktion des Zinkreservoirs führt. Dies konnte durch die Analyse des alleinigen Einflusses der Metallabscheidung auf die Wiederaufladbarkeit nachgewiesen werden.

Demgegenüber erscheint der Wechsel des Elektrolyten überaus vielversprechend. Denn ein ebenfalls wässriger Elektrolyt auf Basis von Zinktriflat ist in der Lage unter identischen Testbedingungen eine deutliche höhere Effizienz der Zinkabscheidung zu erzielen und ist dabei nicht anfällig für die Karbonatbildung und fördert ebenso wenig die Korrosion der Zinkanode. Die Verwendung dieses neuartigen Elektrolyten leitete einen Paradigmenwechsel in der Entwicklung elektrisch wiederaufladbarer Batterien ein. Daran anknüpfend verdeutlicht diese Publikation, dass dieser revolutionäre Durchbruch neue Herausforderungen mit sich bringt. Hierbei werden die überlegenen Eigenschaften von porösen Kohlenstoffen für die künftige Weiterentwicklung von Zink-Luft-Batterien dargelegt.

Zusammenfassend werden in dieser Studie wichtige Fallstricke bei der korrekten Elektrodenbalanzierung diskutiert und durch sorgfältig konzipierte Batterieuntersuchungen im anwendungsorientierten Umfeld einer Zink-Luft-Batterie anschaulich verdeutlicht. Neue und innovative Forschungsansätze werden diskutiert und ein Ausblick auf die weitere Entwicklung zeigt das Potential der Zink-Luft-Batterie als Post-Lithium-Ionen Technologie auf.

# A Long-Overlooked Pitfall in Rechargeable Zinc–Air Batteries: Proper Electrode Balancing

Daniel Deckenbach and Jörg J. Schneider\*

In times of an ever-increasing demand for portable energy storage systems, post-lithium-based battery systems are increasingly coming into the focus of current research. In this realm, zinc–air batteries can be considered a very promising candidate to expand the existing portfolio of lithium-based rechargeable battery systems due to their high theoretical energy density of  $1086 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Despite a steady increase in research over the past 5 years, a breakthrough in realizing fully electrically rechargeable zinc–air batteries has yet to come. This perspective article highlights pitfalls that have probably hampered the development of rechargeable zinc–air batteries over years. This involves a fundamental evaluation of the zinc–air battery system, whereby fallacies of an alleged rechargeability are uncovered. Especially, the electrode balancing of the zinc anode as well as the interface between anode and electrolyte is focused herein. Known phenomena such as morphological changes are re-evaluated by taking the contrasting battery stresses from shallow discharge to a highly desirable deep discharge into account. Existing challenges are discussed and prospected based on current approaches aiming to shed new light on a fundamental understanding and an opening of new avenues for rechargeability in zinc–air batteries.

advance at the end of the 1990s, the current electrification needs in nearly all sectors would be difficult to imagine, striving our daily life from miniaturized applications up to massive energy storage demands in transportation. With regards to zero-emission passenger transportation using battery powered vehicles, the advantage of the lithium-ion battery seems currently undisputed.

This steadily increasing demand for lithium-ion batteries currently raises the question of whether and how long the availability of raw materials can be guaranteed. Moreover, the constantly expanding range of applications for the lithium-ion technology means that the safety aspects to be fulfilled are becoming ever more stringent, which are known to be the weak spot of this system due to the high reactivity of lithium. Consequently, the lithium-ion battery is subjected to enormous performance pressure, because as a universal remedy it must meet the most diverse require-

## 1. Setting the Scene of Rechargeability


Rechargeable batteries are experiencing an enormous upswing, as they offer tremendous possibilities for consumers as portable electronics take on an ever-increasing demand in our everyday life. Currently, rechargeable batteries are being pushed as an energy storage device for future private transport due to their emission-free operation, which makes the demand for rechargeable batteries literally explode. Without the development of the lithium-ion battery, which began its technological

ments.<sup>[5]</sup> Nevertheless, the lithium-ion battery is meanwhile used ubiquitously due to the current absence of suitable and technologically mature alternatives, which further exacerbates the raw material situation.<sup>[5,6]</sup>

Due to the enormous application potential of the lithium-ion battery, other battery technologies (nickel–cadmium, nickel–metal hydride, lead–acid) that have been known for a long time are meanwhile pushed out of the market or represent only niche products known for just a specific application.<sup>[7–9]</sup> This is true for the zinc–air battery too, which is mainly known to the consumer as a non-rechargeable battery for hearing aids. However, it has also been known as a battery and mobile charger for military applications, since it is heavy duty under the most adverse conditions, while allowing high energy density and maintaining high safety requirements.<sup>[10–12]</sup>

Yet, already in the mid-1990s, zinc–air batteries were on the verge of their breakthrough as a rechargeable energy storage device that would usher in the complete electrification of Germany's postal fleet at that time.<sup>[13]</sup> As a mechanically rechargeable battery system in a van fleet of 60 cars, the used zinc metal (Zn) anodes were removed as a full pack from the spent battery set and replaced by a fresh metal pack to recover the battery. With that, a usage of more than 320 km with an energy density of  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  had already been achieved under realistic conditions.<sup>[13]</sup>

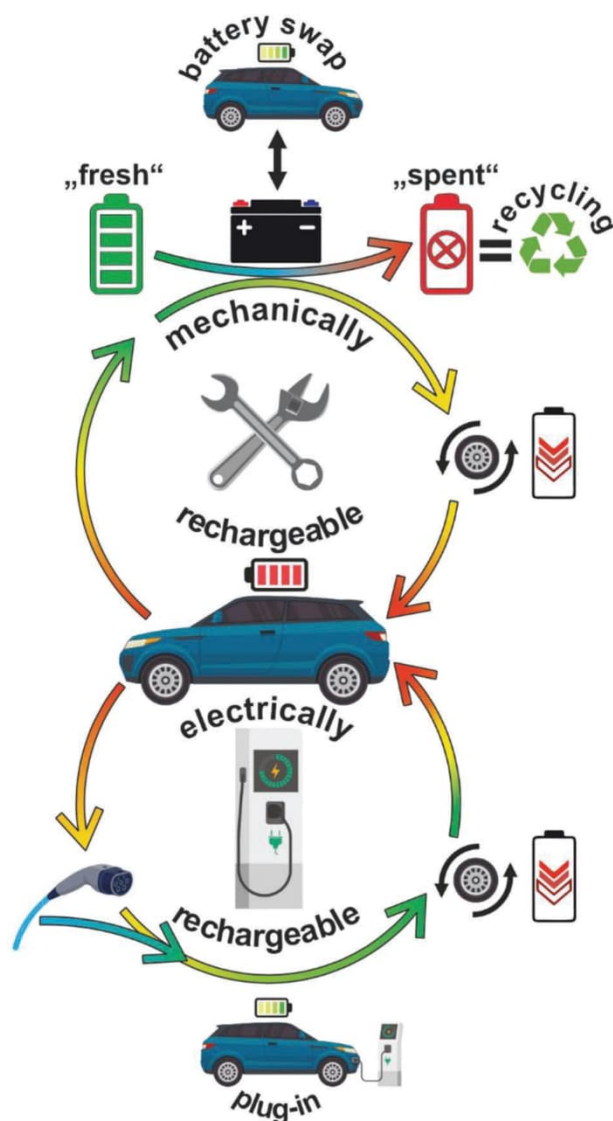
D. Deckenbach, J. J. Schneider  
 Fachbereich Chemie  
 Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
 Technische Universität Darmstadt  
 Alarich-Weiss-Straße 12, 64287 Darmstadt, Germany  
 E-mail: joerg.schneider@tu-darmstadt.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/admi.202202494>.

© 2023 The Authors. Advanced Materials Interfaces published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

DOI: 10.1002/admi.202202494

In retrospect, the performance data of the zinc–air battery was remarkable and superior to its immediate competitor at the time, the lead–acid battery, by far.<sup>[13]</sup> Even in direct comparison with today's lithium-ion technology,<sup>[14–16]</sup> the zinc–air battery can keep up in terms of energy density. Of course, an exclusion criterion for the market maturity of the zinc–air battery at that time was certainly a realization of suitable battery charging or exchange infrastructure, with more than 150 kg of material, which has to be exchanged and recycled per refueling step (Figure 1).<sup>[13]</sup>



**Figure 1.** Schematic comparison of mechanical and electrical rechargeability illustrated by the example of an electric car. Whereas in the case of mechanical rechargeability, the battery must be removed after discharge in order to be refurbished at great expense, in the case of electrical rechargeability, the battery can be charged by means of electrical energy. The mechanically rechargeable battery is to be classified as defective after the complete discharge, while the electrically rechargeable battery retains its function as a battery for multiple cycles. A major disadvantage of the mechanically rechargeable battery and an important reason for its lack of market maturity was the need for a complete dismantling of the spent battery which necessitates a full recycling of the depleted materials.

Ultimately, there is no way around achieving electrical rechargeability for the zinc–air battery once it should become a valuable alternative in the field of electrical energy storage. As a battery system, currently zinc–air technology is clearly at a disadvantage compared to the state-of-the-art lithium-ion battery standard due to its lower power output. However, the zinc–air battery is convincing in terms of active material balancing since the oxygen electrode is inexhaustible.<sup>[17]</sup> Here, a common problem in current lithium-ion technology is the irreversible lithium loss during the first charge cycle, where 5–20% of the available lithium from the active cathode material is irreversibly consumed to form the anodic solid electrolyte interface.<sup>[18–20]</sup> Usually, to compensate for the first-cycle lithium loss, the cathode is overbalanced with additional active material, but this inevitably leads to a reduction in the energy density of the entire battery due to the low capacity of cathode active material (<200 mAh g<sup>-1</sup>).<sup>[18,21]</sup>

Currently, prelithiation techniques are used to circumvent this situation and to buffer the irreversible lithium losses while maintaining the energy density, but the proper balancing remains a delicate task, as a large excess can quickly lead to lithium plating, which must be avoided in any case.<sup>[18,22,23]</sup> On the one hand, the zinc–air battery apparently circumvents the problem of counterbalancing the cathode active material by using an inexhaustible oxygen electrode. Due to a semi-open cell configuration, molecular oxygen is available unlimited.<sup>[24]</sup> Thus, the cathode in zinc–air batteries is not affected by a material limitation and since the cathode active material is in a gaseous state, it does not contribute to the increase of the total mass but on the other hand increases the energy density of the whole battery. Due to unlimited oxygen supply at the oxygen electrode, the zinc reservoir on the anode side is regulating the energy taken from the cell, where the complete oxidation of the zinc anode terminates the battery operation. Although the oxygen electrode is inexhaustible, this does not imply that the zinc reservoir of the anode does not need to be regulated in a proper way. If a zinc–air battery is to be operated as an electrically rechargeable type, the balancing of the zinc anode is of paramount importance, whereby an excess of zinc, which can be understood as zinc metal uninvolved in the electrochemical reaction, has to be minimized under any circumstances. In this case, the depth of discharge (DoD), which is equal to the zinc utilization, must be maximized as far as possible while maintaining cyclability, as it will sensitively depress the specific energy in a delicate manner.

However, in the current literature, the vast majority of reported works continue to use excessive amounts of zinc as anodes to demonstrate the rechargeability of the zinc–air battery configuration studied.<sup>[25–41]</sup> In this context, it was already mentioned in the 1990s during the development of mechanically rechargeable zinc–air batteries that this situation imposed by improper balancing should “not become an additional anchor the car or truck has to haul” besides the inevitably necessary. Consequently, this implies that metallic zinc present must be used completely for the electrochemical conversion.<sup>[13]</sup> Nevertheless, the zinc reservoir of these oversized zinc anodes is only used to a small extent for the electrochemical conversion, which is referred to as shallow cycling. Currently, the widely used shallow cycling is not able to assess the rechargeability of the



battery system under complete zinc conversion. On the other hand, at low depths of discharge, when the turnover ratio of metal species is low, the anode failure criteria like passivation, corrosion, hydrogen evolution reaction, and dendrite formation are largely irrelevant, as the excess zinc overcompensates thus masking the real situation with respect to any true rechargeability.<sup>[42]</sup> However, for any realistic rechargeability of a zinc–air battery, the cell must reach a point where no further discharge is possible and no more metallic zinc is available. From this point onward, it can be clearly demonstrated that further battery operation is only possible through the reversibility of the underlying fundamental reactions.

The attainment of rechargeability is the foremost goal to be achieved with a zinc–air battery, since only rechargeability ensures the sustainable use of all battery components. This then would represent a true economic usage of all resources in a technologically closed cycle. This fact clearly distinguishes the secondary electrically rechargeable zinc–air battery from its primary cell counterpart, as well as other designs, where the zinc anode side is just maximized to achieve a high battery life and where the excess of zinc has no functional use and thus represents no ecological and economical sustainability but rather a burden. Future developments should take this into account and devise resource-saving approaches in which the zinc species are truly cycled in a closed redox loop employing reversible oxidation and reduction processes instead of using an oversized zinc excess, which just masks this unsatisfactory situation. If this issue could be solved successfully it would allow for reducing the demand of zinc while aiming for much longer runtimes. Indeed, research into modification of the zinc anode in electrically rechargeable zinc-based battery systems has established its role in current research and is attracting considerable attention.<sup>[43]</sup> To improve rechargeability further, the interface design at the metal anode should be given a special priority, where complete usage of zinc as well as the stabilization of zinc plating and stripping behavior during operation is of central importance. In addition to the zinc anode, the electrolyte has a significant influence on the interphase. However, the stability of the zinc in classical alkaline potassium hydroxide (KOH) electrolytes is distinctly limited and the electrolyte itself is not resistant to CO<sub>2</sub>-containing air.<sup>[44]</sup> This calls for an additional change of the electrolyte system, away from the widely used aqueous KOH since it undermines the concept of a rechargeable zinc–air battery by having no resistance to the intended operating conditions in ambient air. There are already promising candidates in the field of alternative electrolyte systems, such as zinc triflate or even zinc sulphate, which do not tend to form carbonate, but the development of a finely tuned overall system remains a challenge.<sup>[44–46]</sup> Here, the mass transfer within the cell, especially at the interface anode/electrolyte/cathode should experience a stronger research focus, taking the battery operation under shortage of cell active materials into account.

In this perspective we will first focus on the elemental charging situation on the zinc anode side. Here we try to shine light on the importance of a proper understanding of the discharge processes occurring under low and high depth of discharge processes. This is followed by a critical discussion of issues related to aspects of reversibility on the electrode/electrolyte interface. Next, composition and electron household of

the electrolyte and how those affect rechargeability will be illustrated. Altogether, with this short perspective we try to focus on typical pitfalls which are eminent throughout the current literature and try to shed new light and a fresh look on currently overlooked aspects, which still bear enormous room for further improvements on achieving the overall goal of rechargeability in secondary zinc–air cells.

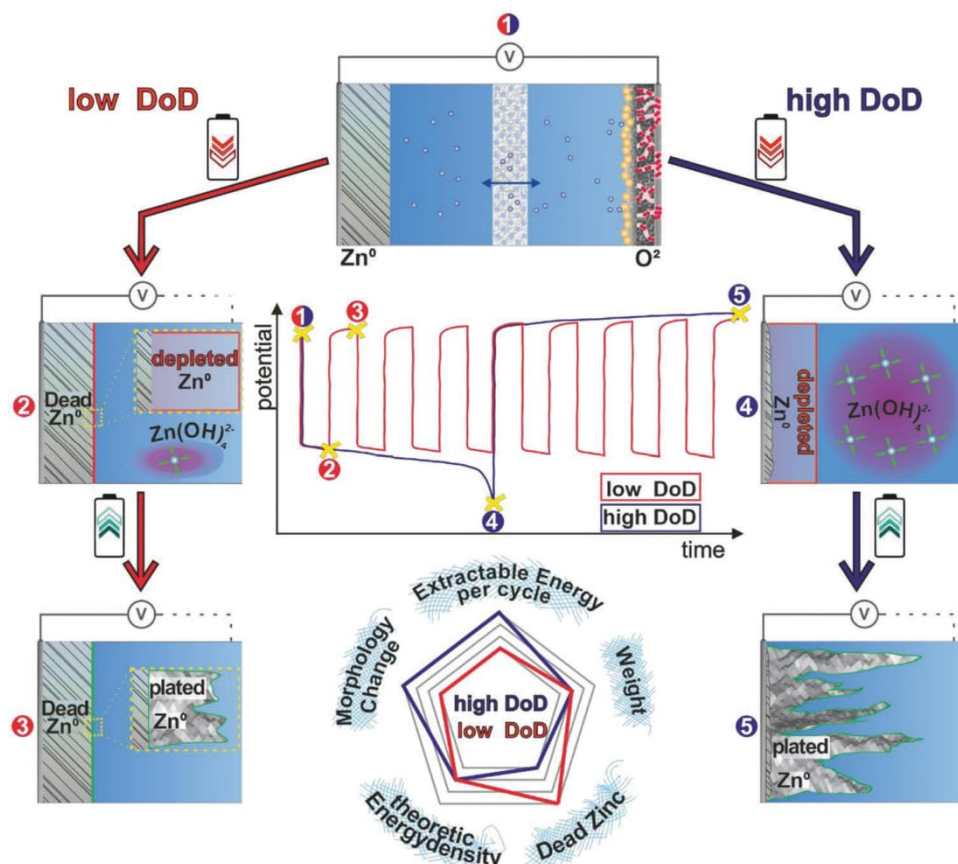
## 2. Assessing Rechargeability in Zinc–Air Battery

Looking at current reports in the field of rechargeable zinc–air batteries, one often finds cycling protocols over a multitude of hundreds of cycles and more. But such a large number of cycles imply directly, that it is a rechargeable zinc–air battery? On the contrary, one can theoretically achieve 100 discharge cycles if only 1% of the active material is consumed per cycle, even if the battery is not recharged. Of course, the number of cycles is a valuable measure for the quality of a battery, but the reason for rechargeability is solely founded on the reversibility of the individual anodic and cathodic partial reactions. The underlying fundamental reaction is the oxidation and reduction of zinc by means of oxygen from the environment. Due to the gaseous state and the inexhaustibility of oxygen, this rechargeability criterion must thus be approached by studies of the zinc anode behavior. However, the clear verification of this reversibility criterion turns out to be problematic throughout the current literature since the assessment of rechargeability is often performed under conditions of shallow cycling (35 mWh cm<sup>-2</sup>)<sup>[17,48,49]</sup>

Indeed, shallow cycling makes the determination of rechargeability enormously difficult as illustrated in **Figure 2** schematically by the comparison of the cyclization of classical zinc metal anodes under a low depth of discharge as well as at high depth of discharge (see also Figure S2, Supporting Information, for real electrode images of the processes depicted in Figure 2).

Let us assume two zinc anodes of the same mass in an otherwise identical cell architecture within a zinc–air battery set up. Both batteries have an identical theoretical energy density **1**. One zinc anode with a thickness of 100  $\mu\text{m}$  is operated up to a DoD of 1%, whereas the other 100  $\mu\text{m}$  zinc anode is deep discharged up to a high DoD of 42%.

At low DoD, the zinc anode is only superficially oxidized, since, following the DoD, only 1  $\mu\text{m}$  of the zinc anode is formally converted during discharge, which is why the morphology of the original electrode is largely preserved **2**. Due to the shallow depth of discharge, only a surface roughening of the anode is visible, which manifests itself in the formation of pores (Figures S3a–c and S7b, Supporting Information). The surface of the zinc anode is only slightly corroded and appears etched on a scale of a few micrometers (Figure S3d–f, Supporting Information). Thus, the low-DoD anode is still in a charged state after the discharge cycle due to an excess of metallic zinc present. A subsequent charge cycle does not lead to any further change in the bulk electrode morphology of the anode under low DoD, so that the zinc anode is almost pristine after a complete discharge–charge cycle. In the charging process the previously generated pores are covered due to the



**Figure 2.** Schematic illustration of zinc metal anode behavior during battery operation under shallow and deep discharge. At low DoD, the zinc metal reacts only on the surface during discharge, a complete zinc conversion is not achieved, whereby the zinc anode shows only minor morphological changes and only the smallest amounts of zincate are formed in the electrolyte. In the potential–time diagram, cyclization at low DoD is characterized by a stable discharge plateau. In the following charge cycle, zinc plating again takes place only on the surface of the anode, whereby morphological integrity is maintained. Contrary to this, strong morphological changes of the zinc anode are to be expected in the discharge as well as in the charge cycle at desirable high DoD, which is accompanied by a strong zincate formation in the electrolyte.

zinc deposition and only slight irregularities can be observed on the surface with an axial elongation of less than  $5 \mu\text{m}$  (Figures S4 and S7c, Supporting Information).

The presence of large quantities of metallic zinc even after a discharge cycle makes the determination of reversibility and thus rechargeability extremely difficult, since the formation of metallic zinc in the charging state is a benchmark for assessing reversibility, but not in this situation, where 99% of the state of charge is still available after the discharge cycle. In general, a decreasing discharge capacity as the number of battery cycles increases indicates a diminished reversibility. However, this drop of discharge capacity cannot be observed with the low-DoD anode, due to the zinc reservoir, which is considered inexhaustible under these conditions. Highly relevant at that point, is the fact that it cannot be determined whether the recharge-ability is due to true reversibility or whether the zinc reservoir masks a possible limited rechargeability by continuously providing zinc from the reservoir electrode. Under shallow cycling conditions, it cannot be ruled out that the battery acts only as a primary zinc–air battery, as it cannot be determined exactly how much zinc is reduced. Thus, a stable cyclization protocol, as in shallow cycling, feigns a high degree of reversibility, which

is probably not existent to this extent. The widespread use of shallow cycling thus masks that the targeted recharge capability of current investigations is far from being achieved.

On the other hand, if the zinc anode is operated at a high DoD above 40%, the determination of rechargeability is not problematic, since the zinc anode suffers a discharge limitation. A further discharge of the zinc anode is thus impossible, as either the entire zinc reservoir is exhausted or electrochemically shielded by ZnO passivation. Thus, a charging cycle is inevitably required, which generates metallic zinc and ensures that zinc is available for a new discharge cycle. Based on the discharge capacity obtained, the reversibility and thus the true rechargeability can be determined unambiguously and precisely. This situation immediately raises the question why the majority of scientific studies on electrical rechargeability in zinc–air battery research are not conducted at high DoD? Might the zinc anode not be morphologically stable under these more realistic conditions? Indeed, an operation under full DoD conditions thus produces strong morphological changes in the zinc anode. This ranges from a significantly large mass loss in the discharge cycle, where the zinc species is bound in the electrolyte as zincate ( $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$ ) ④, to an immense increase in



electrode roughness.<sup>5</sup> During the discharge of the high DoD anode where 42% of the total zinc mass is turned over, the morphology of the originally existing zinc anode inevitably changes and shrinkage due to massive zincate formation is observed. The zinc anode after deep discharge reveals an uneven contour line with thickness deviations of  $\pm 50 \text{ }\mu\text{m}$  resulting in an extremely roughened surface (Figures S5 and S7d, Supporting Information). Due to the severely changed morphology of the zinc anode at the end of the discharge, the subsequent charge cycle does not lead to a homogeneous distribution of the deposited zinc. Furthermore, the created unevenness promotes the tip effect during zinc plating, so that besides a clear anode shrinkage, a pronounced dendrite growth can be observed (Figures S6 and S7e, Supporting Information).

As a matter of fact, this instability of the zinc anode at high DoD has a clear effect on the cyclization, which can be observed in the corresponding potential–time diagrams. With increasing time, more and more zinc is oxidized and a passivating zinc oxide layer is built up, which restricts percolation paths creating this characteristic anodic overpotential (Figure S5c, Supporting Information). At low DoD, however, a stable discharge plateau is observed, indicating that the morphology of the zinc anode is unchanged from its initial state and a negligible amount of zinc oxide is formed (Figure S3a, Supporting Information).

Based on the potential–time diagram, it could be concluded that true rechargeability is only present at stable cycling. Does that indeed hold for a low DoD, certainly not! The zinc anode cycling at low DoD indeed shows a better cycling stability over a longer period of time. But at low DoD 40 discharge cycles compared to one high DoD discharge cycle are required to extract the same energy at the same current density. In this way, the low DoD anode avoids the degradation process by only allowing the battery to be used for a short time. Assuming a system-level specific energy of  $450 \text{ Wh kg}^{-1}$ <sup>[50]</sup> for a DoD of 42%, which is common for practical Zn–air cells, this implies that in the same cell system the reduction of the DoD to 1% to avoid anode degradation is reduced to a value of  $10.7 \text{ Wh kg}^{-1}$ . Tolerating such a low DoD precludes any practical application, since the specific energy is not competitive exhibiting an energy storage capacity less than 10% of conventional lithium-ion batteries ( $150 \text{ Wh kg}^{-1}$ ) or about one third of system-level lead-acid batteries ( $30\text{--}50 \text{ Wh kg}^{-1}$ ).<sup>[50,51]</sup>

This shortcoming poses severe consumer-related practical implications on the secondary zinc–air battery. As an example, for the typical usage of a cell phone with an average daily usage time of up to 4 h, the battery has to be charged eight or more times per day, when shallow cycling is applied with characteristic charging–discharging times of 30 min and less. And this despite the fact that there is more than enough zinc available to ensure a longer service life.<sup>[52–61]</sup> Moreover, operating a zinc–air battery in low DoD mode also affects the cost per installed energy, which is a key driver in the development of rechargeable zinc–air batteries, as reducing the DoD does not reduce the mass of the zinc installed. Based on the cost of Electric Fuel Ltd.’s mechanically rechargeable zinc–air battery of  $\$121 \text{ Wh}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  (inflation adjusted)<sup>[62]</sup> which provided a specific energy of  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  at a DoD of 80% (see Section 1), the potential costs for a high DoD of 42% and a low DoD of 1% are extrapolated.<sup>[10]</sup> At a DoD of 42%, the costs increase to

$\$230 \text{ kWh}^{-1}$  and are thus in the order of magnitude of current lithium-ion technology, whereas the costs explode to an inconceivable  $\$9680 \text{ kWh}^{-1}$  at a DoD of 1%.<sup>[62]</sup> Altogether, these circumstances do not vindicate operating a battery in low DoD mode to avoid anode degradation.

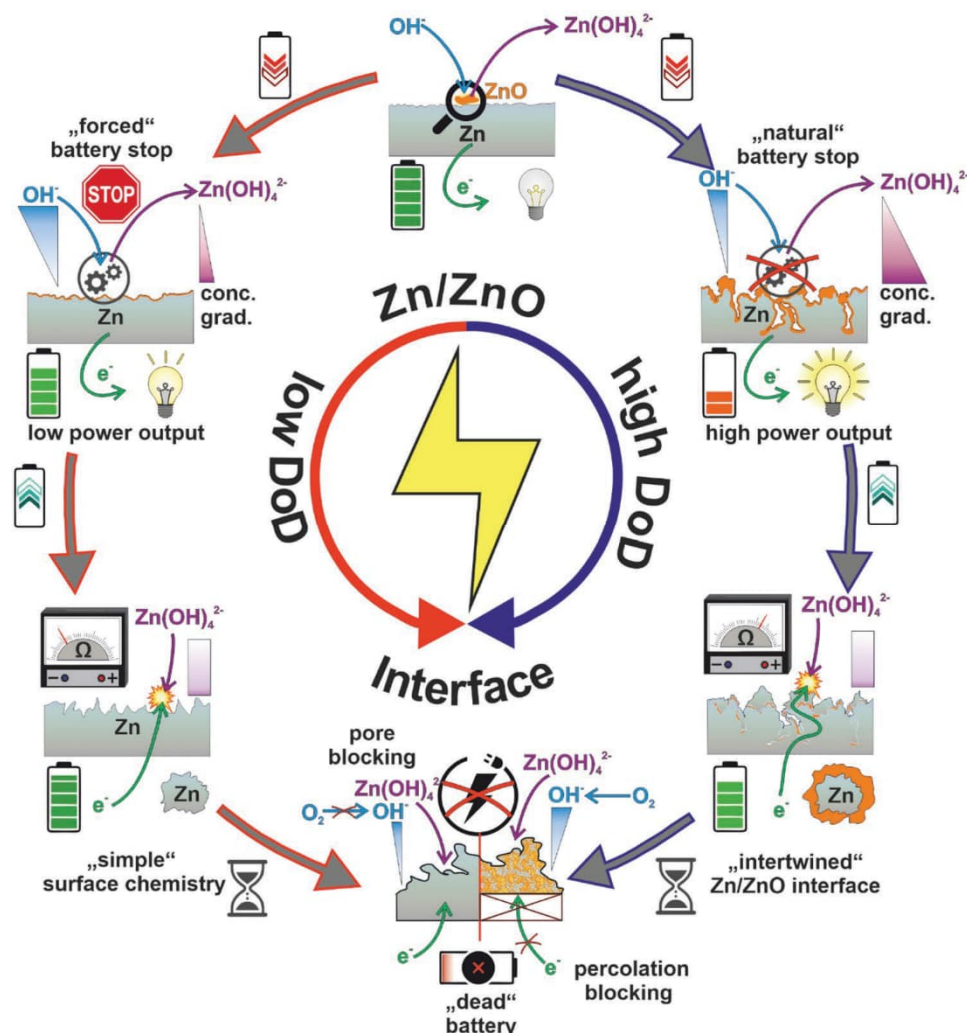
Obviously, the proportion of unused zinc in shallow cycling is enormously high, which is often justified with the good availability of the zinc metal and its low cost. However, most of the anode mass is inactive and must be carried along as dead-weight in any device. Consequently, the battery operation under shallow cycling cannot be regarded as a full-cell test, but rather represents half-cell conditions because the zinc anode can be seen as inexhaustible and redox chemistry occurs only at the interface region of the metal surface under low conversion efficiency. It becomes more and more clear that cyclization of zinc–air batteries under high DoD should be recommended to allow reliable statements about rechargeability.

### 3. Interface Engineering as Key to Improved Rechargeability

The morphological changes of the zinc anode in the course of the battery operation pose an immense problem toward a stable and thus reversible cyclization. The solid/liquid anode–electrolyte interface plays a crucial role here. A comparison of the cyclization under opposing conditions of low and high DoD is intended to highlight the importance of this interface on the rechargeability. The analysis is particularly based on the zinc oxide produced, which is an important influencing factor in the anode–electrolyte interface. Going further, we believe that the classical Zn/ZnO/KOH electrolyte interface represents a bottleneck toward rechargeability and currently prevents much-needed further investigations under real operating conditions for zinc–air batteries (Figure 3).

If the depth of discharge falls below a value of 1%, the surface of the zinc anode is only oxidized on the outer surface of the metal foil, so that the potentially formed ZnO layer is lower than the critical size for passivation of  $2 \text{ }\mu\text{m}$ <sup>[63]</sup> and the KOH electrolyte is able to transfer the small amount of the zinc species directly into solution. The corresponding zinc anode shows no indication of a ZnO layer formed after a single discharge at a low DoD of 1%. Explicit, the low DoD anode refreshes itself immediately and automatically, so that in the subsequent charge cycle the zinc can be deposited unhindered on a metallic, electrically conductive surface (Figure S3, Supporting Information).

As the depth of discharge increases, so does the thickness of the zinc oxide layer. At a high DoD of 42% the zinc anode is fully covered by a highly developed zinc oxide layer, which forms a massive passivating shell over large areas (Figure S5c,g, Supporting Information). In the particular case of a  $100 \text{ }\mu\text{m}$  zinc metal anode, at a DoD of 42% more than  $0.5 \text{ mmol mL}^{-1}$  of the zinc is formally transferred into the soluble zincate species, thus exceeding the solubility and promoting ZnO passivation. Considering a static electrolyte, the zincate species is subject to a concentration gradient with the maximum in the vicinity of the zinc anode, which further increases the local zincate concentration and thus extremely favors the zinc oxide formation!<sup>[64]</sup>



**Figure 3.** Graphical overview of the Zn/ZnO interface of a zinc anode at low DoD as well as at high DoD. Under shallow cyclization conditions, no distinct Zn/ZnO interface is to be expected (low DoD half cycle). The predefined cycling protocol stops the discharge, the energy drawn is comparatively low and the battery has lost little of its original state of charge and is still almost fully charged. At high DoD, a massive formation of a passivating ZnO layer can be observed which ultimately stops discharge naturally due to an intrinsic inhibition of the anode. The energy extracted clearly exceeds that of the anode at low DoD, so the state of charge of the battery has dropped drastically at high DoD. The charge cycle at low DoD does not lead to the formation of overpotentials. Ultimately only metallic zinc is present in the charged state, whereas at high DoD the overpotential increases because a Zn/ZnO interface remains intact after charging. This reduces the percolation pathways. Long-term cyclization leads to a morphologic change of the zinc anode even at low DoD, but this does not involve drastic restriction of electron conduction, as is the case with the formation of a complex Zn/ZnO interface at high DoD. With both low and high DoD, further cyclization is not possible. At low DoD, due to the longer service life, the carbonate formation blocks the oxygen diffusion through the gas diffusion electrode, whereas at high DoD, the Zn/ZnO interface significantly prevents further cyclization.

Within the discharge time, the alkaline electrolyte is now no longer able to remove this amount of zinc oxide from the electrode by means of zincate formation. The surface of the high DoD anode, right before the charge cycle is thus characterized by a significant Zn/ZnO interface (Figure S5b, Supporting Information). At this junction the zinc deposition in the charging step is diminished due to the reduced electrical conductivity of the present ZnO. Consequently, the zinc deposition during charging preferentially takes place on the electrically conducting metallic surfaces, which result in an inhomogeneous distribution of the zinc species (Figure S6a,b, Supporting Information). Due to the extensive thickness of the passivation of up to 50  $\mu\text{m}$ , which arose by discharging a 100  $\mu\text{m}$  zinc anode

up to a DoD of 42%, the critical size of passivation is clearly exceeded (Figure S6c, Supporting Information). As a result, not all the previously generated zinc oxide can be converted into metallic zinc in the reduction process during charging, since a large portion of the zinc is not electrically contacted due to the low electron conductivity of ZnO. Moreover, it cannot be ruled out that certain metallic zinc areas are encapsulated by zinc oxide, resulting in a formation of Zn/ZnO core-shell morphology as consequence.<sup>[65,66]</sup> This means that individual areas are no longer accessible for the electrochemical processes and the Zn/ZnO interface becomes more fragmented and complex, which ultimately leads to a brittle, pulverized and thus destroyed zinc anode (Figure S6e, Supporting Information).

Inevitably, the formation of these Zn<sup>0</sup>/ZnO domains leads to a diminished utilization of the zinc reservoir. This leads to the conclusion, that the zinc anode consisting only of a simple metal sheet should not be used in the high DoD range without further ado, as the degradation processes do not permit any deep discharge.<sup>[44]</sup>

The gradual degradation of the zinc anode can be detected by the formation of overpotentials that evolve due to reduction of the percolation pathways along the Zn/ZnO interface.

By contrast, a significantly lower overpotential occurs at low DoD, which allows a direct correlation to lower electrode degradation, primarily by preventing increased ZnO formation.<sup>[63]</sup> The supposedly higher stability of the low DoD anode is not an indication of an increased rechargeability. Rather, the degradation mechanisms have too little influence at this low conversion rate of zinc oxide, so that they can be neglected for the most part.

Nevertheless, this behavior is once again not a solution toward the development of rechargeable zinc–air batteries but even covers up real problems of anode degradation that need to be solved. But it may give a clue, why the assumed reversible surface chemistry of the battery operation at low DoD is most often chosen to demonstrate the excellent activity of the bifunctional catalyst in a rechargeable zinc–air battery. In doing so, the aspect of rechargeability is insufficiently investigated.

In 2018, Parker et al. already defined a minimum standard of the depth of discharge of 20%, based on zinc, in order to achieve a technologically relevant threshold at all.<sup>[47]</sup> Extensive disregard even of this moderate limit of rechargeability once again shows that current investigations are far from a breakthrough. Furthermore, this also shows that the further development of rechargeability of the zinc–air battery is currently to a large extent limited by the zinc anode and no longer by the bifunctional catalyst.

Despite these facts, there is light on the horizon. Currently there have been some new approaches introduced aiming at improving the rechargeability through innovative concepts to mitigate the degradation processes at the zinc anode. In this context, studies have gained importance in which the anode/electrolyte interface has been redesigned by developing ZnO/carbon composite anodes that show minor degradation phenomena compared to classical zinc anodes. A critical role in these models is played by the migration of zincate species away from the vicinity of the zinc anode into the electrolyte volume, whose prevention is a task of these anodes. The two most important types are just mentioned very briefly. On the one hand, physical retention by size exclusion is achieved by means of an anion-exchange ionomer, which at the same time ensures good hydroxyl ion diffusion. Thus, a controlled environment for reversible conversion of metallic zinc to zinc oxide and vice versa is created. On the other hand, highly porous ZnO/carbon composites are being developed, in which the embedding of ZnO into carbon (C) minimizes the diffusion of the zinc species and thus significantly improves the rechargeability. The carbon scaffold is not morphologically changed during cyclization and does not lead to the formation of a complex intertwined Zn/ZnO interface. This and similar work are currently the cornerstones which have advanced our fundamental understanding of rechargeability in zinc–air batteries.<sup>[63,64,67,68]</sup>

## 4. Developments in Electrolyte Systems Promoting Rechargeability

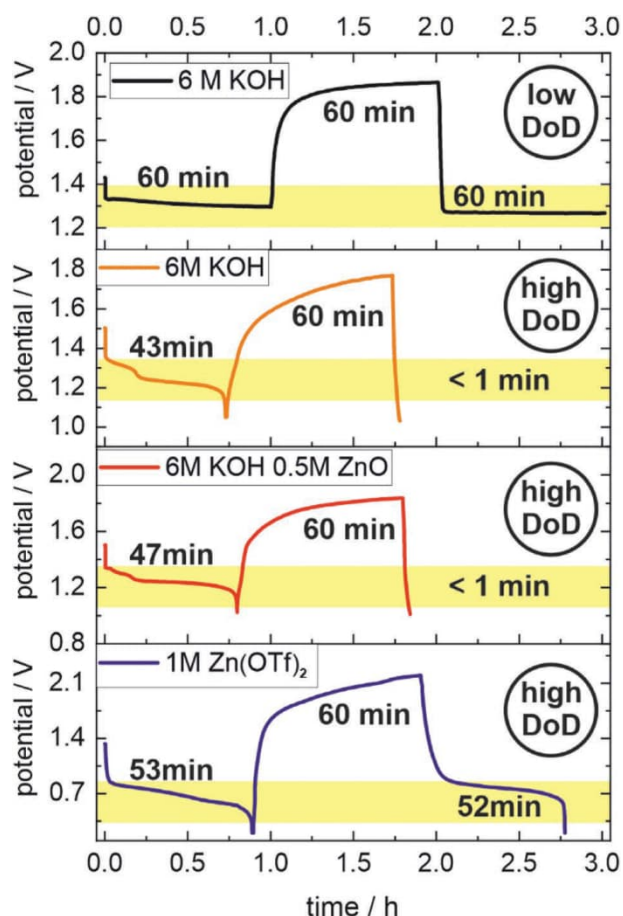
The KOH alkaline electrolyte remains the medium of choice in the majority of current investigations up to date, despite its well-known triggering of carbonate formation by atmospheric CO<sub>2</sub> and the problematic effect this has on the lifetime of the battery. Furthermore, the KOH electrolyte is so aggressive that it corrodes the zinc anode and therefore prevents significant progress in developing rechargeable zinc–air batteries, since the corrosion of the zinc anode leads to an incessant removal of zinc into the electrolyte volume. This occurs directly after the battery assembly without a load being connected, so that an excess of zinc seems unpreventable to buffer the zinc corrosion while maintaining battery operation.<sup>[44]</sup> For a better understanding, this process can be compared to a leak in the fuel line of a passenger car. While this comparison may be misleading in terms of the fact that there is no actual leakage. So there is no actual zinc removal from the semi-open battery system, but since the zinc plating efficiency in the KOH electrolyte is so low, zinc is ultimately irreversibly removed for further battery operation. Again, an oversized zinc anode masks problems associated with the low chemical resistance of zinc by having a sufficiently large metal reservoir to compensate this drawback. If alternatively, a limiting zinc anode is used, which does not include excess zinc, the combination of zinc and the KOH electrolyte becomes a substantial obstacle for the operation of a rechargeable battery. Rather, this massive impairment of rechargeability by the KOH electrolyte suggests the necessity of a change in research direction for the entire electrolyte system.

In this context, the recently introduced use of zinc triflate as a conductive salt can already be regarded as a game changer in zinc–air battery research.<sup>[44,46]</sup> Both carbonate formation and zinc corrosion are completely eliminated by the zinc triflate electrolyte and, on top of that, the new electrolyte system enables an exceptionally high reversibility of the redox reaction. To this end, the zinc triflate electrolyte breaks new ground in this field by re-modeling the battery system using zinc peroxide chemistry.<sup>[44]</sup> All this comes at a price, due to the now prevailing zinc peroxide chemistry that proceeds through a two electron (2e<sup>-</sup>/O<sub>2</sub>) process, new requirements are placed on the catalyst at the cathode. The tediously optimized four electron oxygen electrocatalysts prove unsuitable due to the now important ZnO<sub>2</sub>-chemistry present with this electrolyte.<sup>[44]</sup> Consequently, two electron catalysts, which are being intensively researched for the production of hydrogen peroxide, are the sought after catalysts now.<sup>[44,69–73]</sup> However, the necessary turnaround by changing the battery chemistry is extremely rewarding and triggers a paradigm shift in research on secondary zinc–air batteries.

To illustrate the potential of the novel zinc triflate electrolyte in zinc–air batteries, a comparison of the zinc triflate electrolyte with the state-of-the-art alkaline KOH electrolyte is intriguing (Figure 4).

For this purpose, we investigated the rechargeability of zinc anodes in a discharge–charge–discharge sequence in a zinc–air cell. Here, the anode consists of a metallic zinc layer with a thickness of 1 μm (high DoD), respectively, 100 μm (low DoD) and is operated against a benchmark catalyst. The catalyst





**Figure 4.** Discharge–charge–discharge sequence of zinc anodes in KOH and zinc triflate electrolyte systems in comparison. The benchmark Pt/C and Ir/C (in aqueous KOH electrolytes) and activated carbon (in aqueous Zn(OTf)<sub>2</sub> electrolyte) were used as catalyst in an otherwise identically cell design and experimental conditions.<sup>[64]</sup> Whereas in the first discharge cycle a discharge capacity in all four investigated zinc anodes is observable, with the KOH electrolyte only at low DoD an discharge plateau is detectable in the second cycle. At high DoD no extractable capacity is identifiable with the KOH electrolyte at all, which indicates poor reversibility. Increasing the Zn<sup>2+</sup> concentration in the KOH electrolyte by saturation with ZnO does not enhance the zinc plating efficiency. On the other hand, the zinc triflate electrolyte allows most complete reversibility even in the second discharge at high DoD, in that 86% of the input energy can be recovered again.

is composed of a physical mixture of platinum (Pt/C) and iridium (Ir/C) on a carbon support for the KOH electrolyte or activated carbon (see the Supporting Information) for the zinc triflate electrolyte. A different electrode thickness was chosen to keep both the current density and the discharge time constant in order to create comparable reaction conditions while still realizing different depths of discharge. Since Zn<sup>2+</sup> concentration in the electrolyte, which can influence the experiment, the rechargeability in ZnO-saturated KOH electrolyte was also considered to modulate a Zn<sup>2+</sup>-environment in the KOH electrolyte. The Zn reservoir is completely consumed in the case of the limiting anode at a high depth of discharge (DoD) of 100%, whereas a low depth of discharge of 1% is adjusted at the 100  $\mu$ m zinc anode.

The widely used metallic zinc anode, which is operated in 6 m KOH electrolyte at low DoD, shows the well-known decent discharge and charge plateaus. According to the preset specifications, charging and discharging take place for 1 h each. Now, if a zinc anode is operated under the exact same conditions at high DoD, it can be seen that a significantly shorter discharge time of 43 min is obtained in the initial discharge, whereby a discharge time of 1 h was aimed at on the basis of the deposited zinc reservoir. This shows the parasitic zinc corrosion within the KOH electrolyte, which leads to the loss of active material reducing the discharge time considerably. As there was no zinc left on each electrode after the first discharge at high DoD, the difference in discharge time must be due to a reduced amount of zinc in both KOH-based systems. Therefore, the zinc must have been corroded by the KOH electrolyte and a part of the zinc has been dissolved of the electrode before the cell was put into operation. A further comparison of the high DoD anodes shows that the pure 6 m KOH electrolyte attacks the zinc most aggressively, whereas the saturation of the KOH electrolyte with ZnO weakens the etching of the zinc so that the zinc triflate electrolyte shows the highest compatibility with the zinc anode. So, in case of a typical KOH electrolyte less zinc was available for the discharge and the discharge time is consequently reduced.

Now, since all the zinc is oxidized at the limiting anode at high DoD in the discharge cycle, the reversibility clearly determines the rechargeability. As a discharge capacity can only be obtained in the second cycle if the reaction is reversible, then the ratio of charge to discharge time is a measure of reversibility. The second discharge cycle thus reveals the differences between low and high DoD mode and gives an unvarnished insight into reaction reversibility and rechargeability. While at low DoD a second discharge capacity in the KOH electrolyte is easily obtained, which is in the order of magnitude of the initial discharge, at high DoD no discharge capacity can be obtained in the 6 m KOH electrolyte despite a 1 h charge. On the one hand, this reveals the insufficient reversibility of the system based on KOH electrolyte and zinc anode, on the other hand it manifests the situation, that an excess of zinc feigns reversibility and thus masks the rechargeability. Only under the conditions of Zn plating efficiency by enriching the electrolyte with ZnO until the zincate saturation concentration is reached, does not alter the reversibility behavior in the KOH electrolyte. In sharp contrast to this finding, the zinc triflate electrolyte shows that rechargeability and thus reversibility is feasible, with the discharge time of 53 min after a 1 h charge time, reflecting an 86% efficiency. This illustrates that the addition of Zn<sup>2+</sup> species alone does not enable reversibility but instead indicates the specific role of the counterion in the conducting salt. Indeed, the zinc triflate electrolyte affects the solvation of zinc ions by its spatial expansion of the bulky CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> anion, highlighting the special role of the solid/liquid interface between the electrode and the electrolyte. In case of the aqueous zinc triflate electrolyte, which can be understood as a solution of zinc salt in water, forming a hexa-aquo [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> species and the salt anion forming a sheath layer.<sup>[44,74]</sup> The presence of the CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> anion reduces the number of water molecules surrounding the Zn<sup>2+</sup> cation,<sup>2+</sup> thus diminishing the solvation effect while facilitating Zn

transportation and charge transfer during charging.<sup>[75]</sup> Hence, the use of the zinc triflate electrolyte increases the reversibility and the rechargeability of the zinc–air battery. An almost opposite scenario is evident for the zinc species found in the alkaline aqueous KOH electrolyte. In the discharged state, the zinc component is dissolved in the electrolyte as tetrahydroxozincate  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  species. Following a model of Bockris, the reduction of the zincate proceeds stepwise during the charging process via  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})$  to metallic zinc. According to Charalambos and Reed, who suggested that both  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  as well as  $\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$

are feasible soluble zinc species in addition to the known  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ . As a result, the number of water molecules surrounding the zinc ion increases during charging, apparently causing an enhanced solvation effect that reduces reversibility and thus rechargeability.<sup>[16,77]</sup>

Despite the immense upheaval in the entire battery system, the triflate electrolyte paves the way to rechargeability by significantly extending battery life, so neither carbonate formation nor aggressiveness or even detrimental effects toward the metallic zinc remains a problematic issue.<sup>[44]</sup> Although the zinc triflate electrolyte has only recently been introduced into the field of rechargeable zinc–air batteries, zinc triflate is already widely used as an electrolyte in zinc-ion battery research.<sup>[78–96]</sup> By using the zinc triflate electrolyte for zinc–air batteries, a change from  $\text{OH}^-$  ion conduction to  $\text{Zn}^{2+}$  ion conduction is carried out, as is the case with the zinc-ion battery. The combination of a zinc anode, a  $\text{Zn}^{2+}$ -containing electrolyte and a gas diffusion cathode can therefore be understood as a hybrid technology of zinc–air and zinc-ion battery, allowing to exploit the advantages of both battery systems. We believe, the hybrid derivative combines the long-life cyclability of a zinc-ion battery with the inexhaustible oxygen cathode of the zinc–air battery to form a rechargeable battery with high energy density.

Nevertheless, even the employment of mild electrolytes is not the keystone in the development of rechargeable zinc–air batteries, but raises at least as many questions as it solves existing problems. In the case of the zinc triflate electrolyte with peroxide chemistry, the deposition of zinc peroxide ( $\text{ZnO}_2$ ) on the gas diffusion electrode is a critical issue. Although this  $\text{ZnO}_2$  formation is to be reversibly dissolved during the charge process, the problem arises of how much zinc peroxide the gas diffusion electrode can hold until it is blocked. Besides,  $\text{ZnO}_2$  is a strong oxidizing agent that can corrode the gas diffusion electrode and thus can cause cell failure. Also, on the part of the catalyst there are challenges to be encountered, first and foremost a deceleration of the reaction kinetics, which is highly detrimental to the formation of overpotentials for an aqueous battery system. If no suitable bifunctional catalysts are on hand to boost the reaction kinetics, the intensified hydrogen evolution leads to a steady drain on the electrolyte and carbon corrosion at higher charging potentials affects the vulnerable gas diffusion electrode, which seriously limit the battery life.<sup>[97]</sup>

Since the range of potentially suitable catalysts for the two-electron oxygen reduction reaction (ORR) is much more limited than for four-electron ORR, the selection of a catalyst tailored to the system is challenging to avoid cell dry out. The supposedly experimental straightforward solution of increasing the electrolyte volume is not recommended since this is followed by a

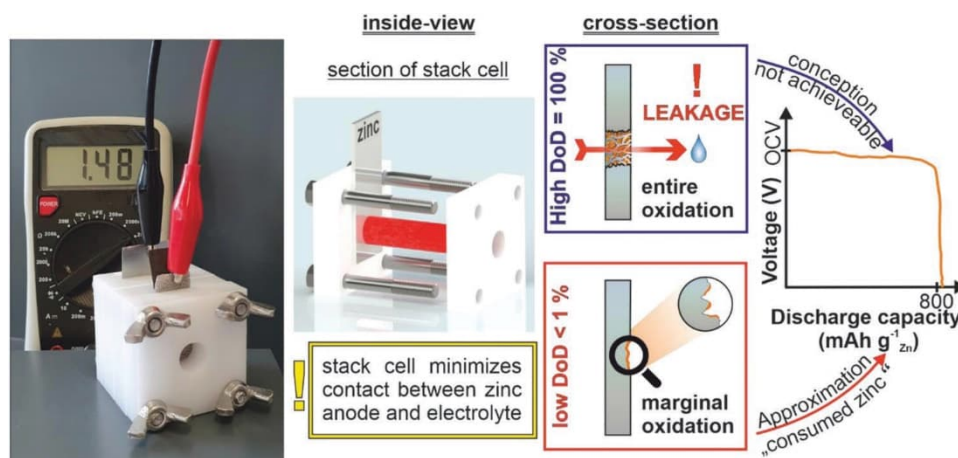
drastic reduction of the specific energy by increasing the total mass of the battery without any appreciable energy gain.

## 5. A View on Cell Design

Due to the inexhaustible open cathode, in which molecular oxygen, does not contribute to the total weight of the cell, metal–air batteries like the zinc–air battery, are a forward-looking technology for lightweight applications, especially in portable devices. As a result, cell design is a broad field of research that is subject to a constant optimization in order to adapt the battery system to a wide variety of external conditions. In this context, concepts of flexible batteries are increasingly studied, which includes the cell design of zinc–air batteries.<sup>[98–104]</sup> Despite the manifold of zinc–air battery cell types, most of them share a similar shortcoming, the use of an excessive zinc anode, which can certainly be attributed to the previously discussed KOH-based electrolytes. Again this, severely limits further development.<sup>[101–104]</sup> Many of these cell concepts, despite their different geometries, face similar challenges in optimizing the interface between the anode and the electrolyte. For a better comparison, the following consideration of the influence of cell design on the rechargeability in zinc–air batteries will focus on two very prominent cell setups, which dominate current research, the stack cell, and the coin cell. However, elaboration is by no means to be applied only to the stack and coin cell, but should rather be understood as a generally applicable guideline in the development of a wide variety of cell types, also including flexible and solid-state devices. (Figures 5 and 6). Both, flexible cell designs as well as solid-state electrolytes are of particular interest for zinc–air batteries. The incentive for the development of flexible battery systems for zinc–air batteries is evident, since the actual cathode material, oxygen, does not contribute to the total weight and can thus be understood as a lightweight energy storage device. Because of these lightweight properties, zinc–air batteries are a serious technology for portable energy storage, which can also be close to the body and should therefore adapt to the external contours, for example when in motion. In the current scientific discourse, a wide variety of potential flexible battery systems is apparent, ranging from simple setups to demonstrate battery operation at different bending angles to elaborate battery concepts with custom-developed fiber-shaped oxygen electrode architectures and zinc anodes tailored to them.

The design of the stack cell can be described in simple terms by lining up the individual cell elements with intermediate planar housing components, which provide both the electrolyte volume and sufficient mechanical stability so that the cell seals itself against leaking electrolyte during assembly by pressing and screwing the individual components together. Owing to this cell structure, only a small proportion of the active material, primarily the zinc anode, have access to the electrolyte and can therefore participate in the electrochemical process (Figure 5).

Again, this overdimensioning of the zinc anode makes it unrealistic to determine the specific capacity and even more so the energy density of the entire system. Since all the installed components contribute to the total mass of the battery, the inactive mass will unnecessarily skyrocket. Therefore, it is almost



**Figure 5.** Photographic and schematic depiction of a zinc–air cell in the stack-cell type. The inside view of the cell shows the contact surface of the zinc anode, which is in physical contact with the electrolyte and is therefore referred to as electrochemically active area. The schematic comparison of the zinc anode at high and low depth of discharge reveals the disadvantages of the stack cell. A 100% DoD with full dissolution of the zinc anode is equivalent to a leakage of the cell and proves to be extremely unsuitable. At low DoD, it is only possible to determine the actual discharge capacity by referencing the consumed zinc, which represents only an approximation for determining the rechargeability.

essential that the entire zinc reservoir is able to come in contact with the electrolyte, thus maximizing the interface between the electrode and the electrolyte. This conceptual problem may require sufficient sealing within the stack cell to prevent unintentional electrolyte spillage.

Nevertheless, the operation of a stack cell poses further problems for current research on electrically rechargeable zinc–air batteries, which require a fundamental recap and revision of the cell design. Here, too, the type of cyclization plays a more decisive role in the development of the cell design again emphasizing a pronounced difference between low and high DoD.

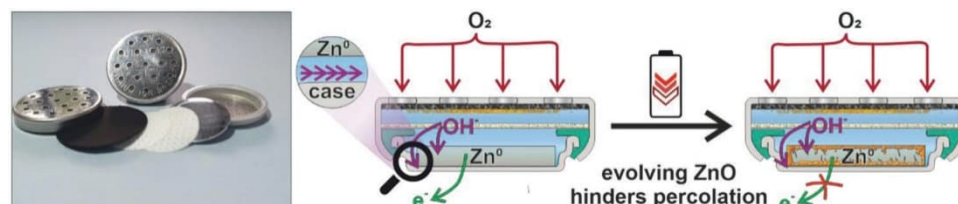
At high DoD, the problem is as simple as it is fatal (Figure 5). If the DoD exceeds a threshold value of 40%, at which a porous zinc anode is obtained that shows a perforation in the order of several  $100 \text{ }\mu\text{m}$ , leakage is the inevitable consequence. This eliminates the simultaneous use of the zinc anode once as an active material, but also as a current collector to the greatest possible extent for deep discharging. For classic zinc metal anodes it is not guaranteed that the zinc is removed evenly over the complete cross-section thus preventing pitting corrosion by controlling the depth of discharge. The use of a current collector, as is common in many battery systems such as the lithium-ion battery, seems advisable, if a high depth of discharge is aimed for. Certainly, the external, non-zinc based, current collector can be understood as extra weight, which lowers

the specific energy and would increase the Zn-ion deposition barrier, so the zinc excess could just as well function as the current collector. But this would result in the sacrifice of deep discharge. Thus, the benefits of an external electrochemically stable current collector clearly outweigh the downside of introducing an additional dead weight.

Consequently, the present stack cell type cannot be used for realistically operated secondary zinc–air batteries. Certainly, the scenario of complete oxidation across the entire cross-section of the anode is not realistic due to the shielding and passivation properties of ZnO with typically used zinc foil anodes. However, the complete conversion of the accessible zinc must continue to be the ultimate goal of a rechargeable zinc–air battery. This requires a compelling revision of the present stack cell concept.

Numerous studies have calculated the specific discharge capacity on the basis of the so called “consumed zinc” instead of using the total mass of the installed zinc plate when using stack cell, as it is common practice in battery research. [54,105–115]

The discharge capacity in the “consumed zinc”-approximation is not determined by battery cyclization but by discharging the cell once. The capacity obtained can be taken from the discharge curve, which is shown schematically in Figure 5. Here, the voltage drop indicates the end of the discharge. However, this drop in the potential does not mean that the cell is already



**Figure 6.** Graphic illustration of a zinc–air cell in coin cell configuration. The coin cell is advantageous over the stack cell because the compact design guarantees a high energy density by limiting the electrolyte volume. Also the coin cell case encloses the entire zinc reservoir in the cell and thus allows the electrochemical reaction access to the anode. The large contact area of the electrolyte with the zinc anode also has disadvantages, e.g., the coin cell architecture does not shield the zinc anode against oxidation.



completely discharged but that no more zinc is available for the electrochemical reaction. The formation of a passivating ZnO layer is the main reason for the termination of the battery operation (see Section 3), whilst further active zinc material is still present.

Based on the mass difference of the zinc anode before and after the single discharge, the specific discharge capacity for the “consumed zinc” is obtained. The determination of the mass of the consumed zinc is not clearly defined and holds pitfalls. On the one hand, the zinc oxide formed counts as consumed zinc, which in principle increases the total mass of the zinc plate. On the other hand, the amount of zincate generated, which is in solution and generally reduces the mass of the zinc plate, also counts as “consumed zinc.” To determine, the actual consumed zinc, i.e., zinc converted by the electrochemical reaction, the ZnO formation and the zincate conversion counteract each other in terms of mass. This makes it non-trivial to determine the exact amount of zinc consumed. Nevertheless, values in the order of magnitude of the theoretic capacity of zinc are exclusively obtained, suggesting that zinc has been completely converted. However, this is not the case. Rather, it merely indicates that the amount of zinc that has been electrochemically oxidized, was converted without electron-consuming side reactions, which is not surprising considering the low turnover. Since side reactions usually only come into play with increasing anode degradation at elevated DoD as we have shown before. The value of information for evaluating the rechargeability based on the “consumed zinc”-approximation is limited due to a tremendously unrealistic assumption. Correctly, this test is declared as a primary cell test, but many reported results suggest excellent battery performance without providing valid proof of it. Despite the discharge capacity is an important criterion for assessing the performance of a battery, currently too little attention is given to the discharge capacity curve over a large number of cycles in zinc–air battery research. However, it is this discharge capacity over time that allows a quick and valid assessment of the battery performance.

In order to assess the reversibility of processes taking place under real operating conditions, it is essential that the entire zinc reservoir is completely present inside the cell and is in contact with the electrolyte in ionic form and contacting the current collector electrically. From this point of view, the coin cell, which is also frequently used, represents an actual optimization, because here, the entire zinc reservoir is located in the cell and is in contact with the electrolyte.<sup>[116–125]</sup> However, the coin cell setup also causes problems in the operation of the zinc–air battery and is not to be advocated without further ado. The schematic cross-section of a zinc–air battery in coin cell configuration illustrates the problem originating from the extensive contact between zinc anode and the electrolyte in such a configuration (Figure 6).

In a typical coin cell architecture, it is not possible to prevent a back side contact of the zinc anode facing the cell housing with the electrolyte. Therefore, zinc oxide also forms at the interface case/anode. Consequently, the electron flow is inhibited by the lack of sufficient percolation pathways and the cyclization is terminated although the zinc reservoir is not yet exhausted. Thus, it must be stated that the stack cell as well as the coin cell type, although used proves to be

extremely unsuitable for investigations of rechargeability, when zinc turnover is high and the respective zinc oxide formation is massive.

However, there are solutions that try to overcome these obstacles. So in the case of the coin cell, the infiltration of the electrolyte in-between all void spaces is prevented by introducing, i.e., a thin flexible layer made of PTFE to isolate the contact space between the stainless steel housing and the current collector.<sup>[126,127]</sup> Nevertheless, this structure is not widely used, which is certainly due to the non-trivial arrangement and alignment of the individual layers. However, future research should take into account the uncontrolled oxidation of the zinc anode and take precautions to ensure that the current is supplied and distributed continuously during operation irrespective of the reactions taking place. However, not only passivation affects the cell design, which is predominantly found in alkaline aqueous electrolytes, but also the zinc plating, which is significantly more prevalent in mild Zn<sup>2+</sup>-containing electrolytes requires an adaptation of the cell design. Especially in zinc–air batteries, which feature a well-balanced zinc anode, one must take into account that the deposition of the zinc from the electrolyte also influences the zinc reservoir. This inevitably leads to the need for surface sealing of all metallic or electrically conductive components in contact with the electrolyte, so that the zinc deposition can be exclusively on the active material and not on other auxiliary components, i.e., current collector or contact aids (springs). Since the zinc reservoir in well-balanced zinc anodes is ideally designed for the intended use for instance in terms of energy storage capacity, codeposition of the zinc from the electrolyte leads to deviations and must be controlled and taken into consideration when calculating performance parameters.

Yet, the development of electrically rechargeable zinc batteries lacks a uniform and widely accepted prototypical cell system, which could serve as a standard on a laboratory scale, that would allow better comparability of research results while simultaneously circumventing the pitfalls of coin and stack cell. The Swagelok-cell, which has been approved for lithium-ion batteries as a standard test cell on a laboratory scale, offers a solid working basis for future cell development, as it fully integrates the zinc anode into the cell system and thus enables maximum contact with the electrolyte, while at the same time keeping the electrolyte volume low. Individual modifications of the Swagelok-derived cell as a prototype standard have recently been devised and show promising properties to further advance the development of electrically rechargeable zinc–air batteries.<sup>[44,64]</sup>

## 6. A Promising New Twist: Sophisticated Anode Concepts on the Advance

Looking at the development of rechargeable zinc–air batteries, we have outlined before that simple zinc metal anodes show decisive disadvantages in the further development of high-performance zinc–air batteries. However, zinc metal anodes are still preferentially favored in current studies, which are difficult to comprehend due to the known anode degradation.

Why is the current zinc–air battery community still sticking to classic zinc anodes?

One possible explanation for this discrepancy becomes clear by comparing the zinc–air battery with the quite similar zinc-ion battery (ZIB), which has to overcome largely the same challenges on the anode side. However, and in contrast to the zinc–air battery a multitude of innovative anode concepts are already known for the zinc-ion battery and the development of sophisticated approaches to overcome anode degradation is a virulent field in research.<sup>[43,128,129]</sup> Here, in the development of new anode concepts for ZIB, some basic principles can be identified which have the shared purpose of solving the major issues of zinc anodes, i.e., dendrite growth, corrosion, and hydrogen evolution reaction. These unique approaches not only focus on the anode but also consider the interface between electrode and electrolyte, therefore advanced electrolyte optimization is also progressing rapidly. Among other things, emphasis is placed on the redistribution of the electric field, the regulation of surface binding energy, or the weakening of the solvation effect (Table S1).

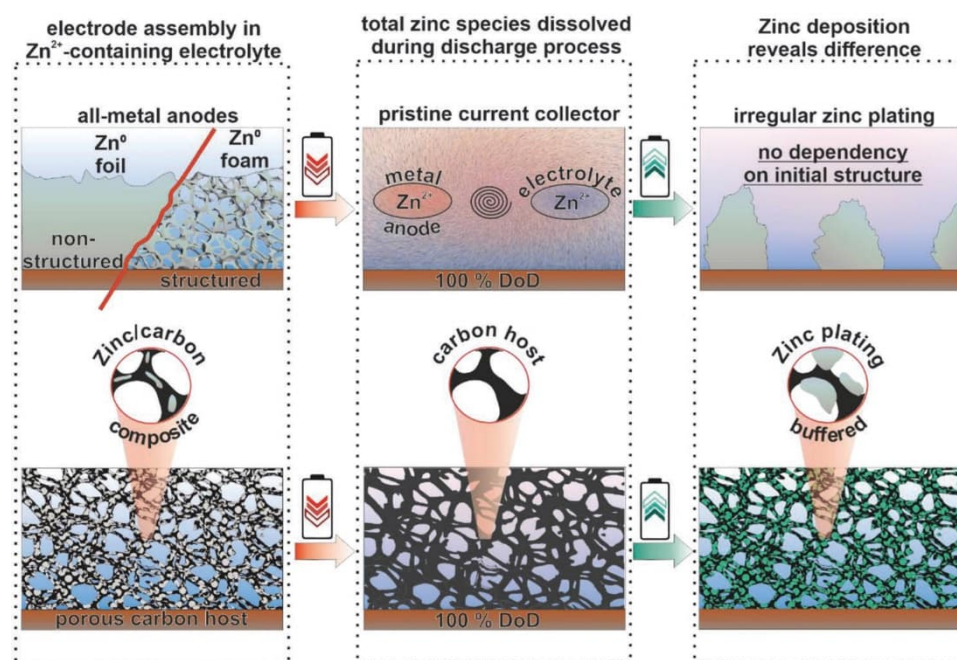
It is very likely that the reason for the advanced development stage of the zinc-ion battery is probably since the ZIB, in comparison to the zinc–air battery, is not operated with a highly corrosive electrolyte that attacks all zinc species present in the device, but rather relies on chemically mild Zn<sup>2+</sup> electrolytes. Consequently, the development of elaborate new anode concepts for zinc–air batteries is severely limited by the alkaline KOH electrolyte, whereby a constant loss of active material had to be compensated by an oversized zinc reservoir. If alternatively, a limiting zinc anode with a reasonably designed zinc reservoir is used, anode degradation mechanisms must be strictly prevented, as these cause a reduction of active mass and

thus have a drastic negative impact on the energy density of the cell. For example, nanoscale metallic zinc materials are less suitable in KOH electrolytes as potential active material, since complete oxidation of active material occurs immediately after cell assembly, due to the small particle size and the aggressiveness of the KOH electrolyte. Here, the critical size of passivation is hypothesized to be  $H_2 \propto m^{[63]}$ . Not only metallic zinc, but also ZnO-based anodes are depleted by the electrolyte, which further restricts the variety of potential anode materials.

Considerable improvements could already be achieved through elaborate anode concepts, in which a zinc sponge anode achieved a depth of discharge of >90 % in a primary cell test after a single discharge and a DoD of 40% with high rate cyclization, even though a KOH electrolyte was used.<sup>[130]</sup> Nevertheless, the difference in DoD achieved between the single discharge and the cyclization tests indicates that passivation still remains a challenge in porous electrodes and reversibility is not yet satisfactory in KOH electrolyte. Consequently, purely metallic, porous zinc anodes do not solve the underlying problem in its entirety.

Since electrode passivation plays a subordinate role in the new Zn<sup>2+</sup> electrolyte systems such as the zinc triflate electrolyte, as can be seen from the high zinc utilization ratio of up to 83.1%, the development of sophisticated anode concepts will experience a real upswing due to the use of these electrolyte systems.<sup>[44]</sup>

However, these Zn<sup>2+</sup>-containing electrolytes might require a revision of the zinc–air battery due to a complete change in the plating and stripping behavior during battery operation. Here classic zinc anodes suffer from a clear disadvantage (**Figure 7**).



**Figure 7.** Schematic visualization of the behavior of zinc metal anodes in Zn<sup>2+</sup>-based electrolyte systems such as Zn(OTf)<sub>2</sub> compared to the use of novel composite electrodes for rechargeable zinc–air batteries recommended herein. During the discharge, pure metallic zinc anodes are completely dissolved by the electrolyte at a targeted DoD of 100% regardless of the morphology used. Inhomogeneous zinc plating takes place in the charge cycle, again, regardless of the original shape of the anode. In order to buffer the strong volume change of the zinc metal anode, zinc/carbon composite electrodes could be increasingly used in the future. Here, zinc is homogeneously bonded to an electrically conductive framework structure, which is stable even during cyclization and does not change its shape macroscopically, thus enabling a controlled environment for reversible zinc plating and stripping.



For example, if a zinc plate anode in a zinc triflate electrolyte is deeply discharged within a zinc–air battery, the zinc plate is almost completely dissolved, which exposes the underlying current collector. A porous anode, such as a zinc sponge electrode, can probably increase the accessibility of zinc during discharge and thus increase the DoD. Nevertheless, the morphology of the pure metallic zinc anode is largely irrelevant, as it will at best be completely dissolved during the desired complete discharge. In the charging cycle, the metallic zinc is then deposited from the electrolyte solution on the surface of the current collector. Here, the deposition is not based on the original morphology of the zinc anode, but rather on the local conditions of the current collector. Thus, with a high zinc utilization ratio, the morphology of the zinc anode would only be decisive for the initial discharge and would ultimately have no far-reaching influence on the subsequent cyclability. As irregular zinc plating can ultimately lead to dendrites, which will penetrate the separator, a controlled deposition of the zinc species in solution is worthwhile (Figure 7).

Here, porous zinc–carbon composites can certainly be a reasonable consideration. When, the cell is discharged and the metallic zinc bonded on the carbon dissolves, the porous carbon scaffold will remain unaltered in its morphology. The porosity of the carbon scaffold allows good ionic accessibility of the zinc reservoir, while the electrically conductive backbone of the carbon framework guarantees electrical conduction. In the opposite charge cycle, the carbon framework enables homogeneous deposition of the zinc species. Certainly, the morphology of the freshly deposited zinc will differ from the original morphology of the zinc used.

However, this only leads to a change in volume at the microscopic scale. On the macroscopic electrode level, the carbon scaffold can buffer this change in volume, so that the separator is prevented from being pierced by zinc dendrites, as it would be the case with purely metallic zinc anodes (Figure 7).

In contrast to these advantages, there is a downside of each composite electrode independent of the respective battery system. Because every additive that is not involved in the electrochemical conversion reaction, which is in case of the zinc–air battery ultimately everything except of zinc, will raise the dead weight. Especially, if other auxiliary agents are introduced, such as a binder, which may be necessary to anchor both components and thus protects the composite electrode from mechanical stress. In the worst scenario, this can lead to a severe impairment of the gravimetric, but also the volumetric energy density. Apart from parameters that influence the energy density of the overall system, there are also concrete influences on the battery chemistry to be expected. Thus, the introduction of a supplementary component is considered to have a significant impact on the zinc plating and stripping behavior, which will not only have benefits, but also presumably favor the formation of overpotentials due to the elevated zinc deposition barrier. Therefore, in the development of composite electrodes, the benefits expected from composite electrode must clearly outweigh the disadvantages, and optimization should benefit either the depth of discharge or the cyclability, in the best case both of them simultaneously without lowering the specific energy.

The possibilities for developing new anode concepts seem to open new avenues, when following these ideas due to the low

restrictions imposed by the new electrolyte system and is therefore not only limited to zinc/carbon composites. More decisive is the overall concept of a porous, electrically conductive matrix which allows to host the homogeneously dispersed metallic zinc sites.

## 7. Conclusion

In the present work, we have shed light on the rechargeability of zinc–air batteries by considering the interface between the zinc anode and the electrolyte. A particular focus is placed on the proper electrode balancing of the zinc anode in the interplay of high and low DoD. Within this framework, a re-evaluation of the rechargeability is made when using classical zinc metal anodes, therefore the resulting challenges that arise for the Zn/ZnO interface, the electrolyte, and the cell design are critically assessed.

The commonly used combination of a zinc metal anode and an alkaline KOH electrolyte has proven to be extremely unsuitable for the further development of electrically rechargeable batteries. First and foremost, there is an insufficient reversibility of the zinc plating and stripping if the zinc anode is not in surplus. At a zinc surplus however, the zinc metal anode thus pretends to be rechargeable, which is simply not the case to this extent. The use of an excess of zinc is not an adequate solution to the problem of achieving rechargeability, as only a limited part of the existing zinc reservoir is available for the battery operation due to electrode passivation. Thus, the adaptation of the zinc reservoir to the operating conditions of the battery, the electrode balancing, turns out to be an important parameter. Apart from that, the alkaline KOH electrolyte requires an oversizing of the metallic zinc anode since the harsh electrolyte causes corrosion of the zinc and thus severely reduces the available active material. These contradictory conditions limit the reversibility and therefore the development of rechargeable zinc–air batteries in a delicate way.

A revision of the anode/electrolyte interface seems inevitable. In fact, Zn<sup>2+</sup>-containing electrolytes show promising properties which have the potential to outperform the KOH electrolyte. Especially the aqueous zinc triflate electrolyte impresses with its resilience against carbonate formation and its excellent chemical stability toward zinc while at the same time facilitating a high electrochemical reversibility. The development of mild, non-corrosive electrolytes is increasingly driving the advancement of sophisticated anode concepts, which require a reassessment of the anode/electrolyte interface. The well-established combination of an oversized zinc metal anode and the KOH electrolyte seems to be a dead end for achieving high performance and technological maturity in secondary zinc–air batteries. The time is now to switch gears toward true rechargeability of zinc–air batteries. The breakthrough of the secondary zinc–air battery as a serious alternative to the lithium-ion battery could thus be within reach.

## Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

## Acknowledgements

Internal funding through TUDA is acknowledged with gratitude.  
Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Keywords

metal anode, rechargeability, zinc, zinc oxide, zinc–air battery

Received: December 20, 2022

Revised: February 20, 2023

Published online: April 23, 2023

- [1] Y. Chen, Y. Kang, Y. Zhao, L. Wang, J. Liu, Y. Li, Z. Liang, X. He, X. Li, N. Tavajohi, B. Li, *J. Energy Chem.* **2021**, *59*, 83.
- [2] X. Jiang, Y. Chen, X. Meng, W. Cao, C. Liu, Q. Huang, N. Naik, V. Murugadoss, M. Huang, Z. Guo, *Carbon* **2022**, *191*, 448.
- [3] B. Liu, Y. Jia, C. Yuan, L. Wang, X. Gao, S. Yin, J. Xu, *Energy Storage Mater.* **2020**, *24*, 85.
- [4] X. Hu, Z. Jiang, L. Yan, G. Yang, J. Xie, S. Liu, Q. Zhang, Y. Xiang, H. Min, X. Peng, *J. Power Sources* **2020**, *467*, 228367.
- [5] F. Duffner, N. Kronemeyer, J. Tübke, J. Leker, M. Winter, R. Schmich, *Nat. Energy* **2021**, *6*, 123.
- [6] S. Kala, A. Mishra, *Mater Today Proc.* **2021**, *46*, 1543.
- [7] J. Shin, J. W. Choi, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001386.
- [8] Y. Ahoutou, A. Ilinca, M. Issa, *Energies* **2022**, *15*, 1579.
- [9] Y. Zhao, O. Pohl, A. I. Bhatt, G. E. Collis, P. J. Mahon, T. Rütther, A. F. Hollenkamp, *Sustainable Chem.* **2021**, *2*, 167.
- [10] J. Goldstein, I. Brown, B. Koretz, *J. Power Sources* **1999**, *80*, 171.
- [11] Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5257.
- [12] K. Harting, U. Kunz, T. Turek, *Z. Phys. Chem.* **2012**, *226*, 151.
- [13] M. L. Wald, *The New York Times*, July 11, **1993**, p. 9.
- [14] J. Wen, D. Zhao, C. Zhang, *Renewable Energy* **2020**, *162*, 1629.
- [15] Y. Yang, W. Yuan, X. Zhang, Y. Ke, Z. Qiu, J. Luo, Y. Tang, C. Wang, Y. Yuan, Y. Huang, *Appl. Energy* **2020**, *276*, 115464.
- [16] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2018**, *89*, 292.
- [17] J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, Y. Li, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8924.
- [18] Y. Sun, H.-W. Lee, Z. W. Seh, N. Liu, J. Sun, Y. Li, Y. Cui, *Nat. Energy* **2016**, *1*, 2058.
- [19] Z. Rao, J. Wu, B. He, W. Chen, H. Wang, Q. Fu, Y. Huang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 38194.
- [20] Y. Yu, Z. Yang, Y. Liu, J. Xie, *Carbon* **2022**, *196*, 589.
- [21] F. Schipper, E. M. Erickson, C. Erk, J.-Y. Shin, F. F. Chesneau, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A6220.
- [22] G. Gabrielli, M. Marinaro, M. Mancini, P. Axmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *J. Power Sources* **2017**, *351*, 35.
- [23] Z. Huang, Z. Deng, Y. Zhong, M. Xu, S. Li, X. Liu, Y. Zhou, K. Huang, Y. Shen, Y. Huang, *Carbon Energy* **2022**, *4*, 1107.
- [24] Z. Zhao, X. Fan, J. Ding, W. Hu, C. Zhong, J. Lu, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2259.
- [25] X. Chen, D. Chen, G. Li, P. Sha, J. Yu, L. Yu, L. Dong, *Electrochim. Acta* **2022**, *428*, 140938.
- [26] Y. Li, K. Xu, Q. Zhang, Z. Zheng, S. Li, Q. Zhao, C. Li, C. Dong, Z. Mei, F. Pan, S. Dou, *J. Energy Chem.* **2022**, *66*, 100.
- [27] W. Li, W. Chen, H. Zhang, Z. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2022**, *435*, 134900.
- [28] Y. Han, H. Duan, C. Zhou, H. Meng, Q. Jiang, B. Wang, W. Yan, R. Zhang, *Nano Lett.* **2022**, *22*, 2497.
- [29] B. J. Park, H. Lee, J. Kim, H. S. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **2022**, *109*, 413.
- [30] X. Zhang, S. Hu, S. Sun, X. Zhang, *ChemistrySelect* **2022**, *7*, 202201503.
- [31] L. Sun, Y. Qin, L. Fu, Y. Di, K. Hu, H. Li, L. Li, W. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2022**, *921*, 166128.
- [32] L. Song, J. Zhang, S. Sarkar, C. Zhao, Z. Wang, C. Huang, L. Yan, Y. Zhao, *Chem. Eng. J.* **2022**, *433*, 133686.
- [33] X. Bao, K. Xie, Z. Zhang, Z. Liu, H. Zhou, F. Luo, D. Zhou, H.-E. Wang, *Ionics* **2022**, *28*, 1273.
- [34] U. Bhardwaj, A. Sharma, A. Mathur, A. Halder, H. S. Kushwaha, *Energy Storage* **2022**, *4*, 293.
- [35] X. Chen, J. Pu, X. Hu, Y. Yao, Y. Dou, J. Jiang, W. Zhang, *Small* **2022**, *18*, 2200578.
- [36] Y. He, Z. Xi, C. Xu, *Nanotechnology* **2022**, *33*, 475401.
- [37] Q. Lu, X. Zou, Y. Bu, K. Liao, W. Zhou, Z. Shao, *Small* **2022**, *18*, 2105604.
- [38] K.-L. Bao, J.-Y. Xu, N.-F. Yu, J.-B. Kuang, Z.-T. Yang, H. Chen, J.-L. Ye, Y.-P. Wu, *Energy Fuels* **2022**, *36*, 6542.
- [39] S. Zhao, S. Ran, N. Shi, M. Liu, Y. Zeng, W. Sun, Z. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 30449.
- [40] T.-X. Tu, X. Zhou, P.-F. Zhang, L. Tan, Z.-F. Xu, M.-Q. Liu, W.-Y. Li, X.-M. Kang, Y.-J. Wu, J.-Z. Zheng, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 8694.
- [41] P. Zhang, Y. Liu, S. Wang, L. Zhou, T. Liu, K. Sun, H. Cao, J. Jiang, X. Wu, B. Li, *Small* **2022**, *18*, 2202725.
- [42] Z. Zhao, W. Yu, W. Shang, Y. He, Y. Ma, Z. Zhang, P. Tan, *J. Power Sources* **2022**, *543*, 231844.
- [43] Y. Zhang, X. Zheng, N. Wang, W.-H. Lai, Y. Liu, S.-L. Chou, H.-K. Liu, S.-X. Dou, Y.-X. Wang, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 14246.
- [44] W. Sun, F. Wang, B. Zhang, M. Zhang, V. Küpers, X. Ji, C. Theile, P. Bieker, K. Xu, C. Wang, M. Winter, *Science* **2021**, *371*, 46.
- [45] Y. Huang, Q. Gu, Z. Guo, W. Liu, Z. Chang, Y. Liu, F. Kang, L. Dong, C. Xu, *Energy Storage Mater.* **2022**, *46*, 243.
- [46] L. Cao, D. Li, T. Pollard, T. Deng, B. Zhang, C. Yang, L. Chen, J. Vatamanu, E. Hu, M. J. Hourwitz, L. Ma, M. Ding, Q. Li, S. Hou, K. Gaskell, J. T. Fourkas, X.-Q. Yang, K. Xu, O. Borodin, C. Wang, *Nat. Nanotechnol.* **2021**, *16*, 902.
- [47] J. F. Parker, J. S. Ko, D. R. Rolison, J. W. Long, *Joule* **2018**, *2*, 2519.
- [48] B. J. Hopkins, C. N. Chervin, J. F. Parker, J. W. Long, D. R. Rolison, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2001287.
- [49] C. Li, L. Wang, J. Zhang, D. Zhang, J. Du, Y. Yao, G. Hong, *Energy Storage Mater.* **2022**, *44*, 104.
- [50] B. J. Hopkins, C. N. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, J. F. Parker, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3405.
- [51] G. J. May, A. Davidson, B. Monahov, *J. Energy Storage* **2018**, *15*, 145.
- [52] J. Guo, N. Xu, Y. Wang, X. Wang, H. Huang, J. Qiao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 37164.
- [53] Z. Wang, J. Ang, J. Liu, X. Y. D. Ma, J. Kong, Y. Zhang, T. Yan, X. Lu, *Appl. Catal., B* **2020**, *263*, 118344.
- [54] W. Peng, Y. Wang, X. Yang, L. Mao, J. Jin, S. Yang, K. Fu, G. Li, *Appl. Catal., B* **2020**, *268*, 118437.
- [55] C. Chen, D. Cheng, S. Liu, Z. Wang, M. Hu, K. Zhou, *Energy Storage Mater.* **2020**, *24*, 402.
- [56] X. He, Y. Tian, D. Deng, F. Chen, J. Wu, J. Qian, H. Li, L. Xu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 17007.
- [57] Y. Liang, Q. Gong, X. Sun, N. Xu, P. Gong, J. Qiao, *Electrochim. Acta* **2020**, *342*, 136108.
- [58] M. Qian, M. Xu, M. Guo, T. T. Isimjan, E. Shoko, Z. Shi, X. Yang, *J. Power Sources* **2021**, *506*, 230221.
- [59] Y. Kumar, E. Kibena-Pöldsepp, J. Kozlova, A. Kikas, M. Käärnik, J. Aruväli, V. Kisand, J. Leis, A. Tammeveski, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 2662.

- [60] I. Kone, Z. Ahmad, A. Xie, L. Kong, Y. Tang, Y. Sun, Y. Chen, X. Yang, P. Wan, *Energy Technol.* **2021**, *9*, 2001117.
- [61] Y. Xu, A. Sumboja, A. Groves, T. Ashton, Y. Zong, J. A. Darr, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 41871.
- [62] S. B. Sherman, Z. P. Cano, M. Fowler, Z. Chen, *AIMS Energy* **2018**, *6*, 121.
- [63] Y. Yan, Y. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, A. Mathur, H. Yang, P. Chen, S. Nair, N. Liu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 6345.
- [64] D. Deckenbach, J. J. Schneider, *J. Power Sources* **2021**, *488*, 229393.
- [65] A. Nakata, H. Arai, H. Murayama, K. Fukuda, T. Yamane, T. Hirai, Y. Uchimoto, J.-I. Yamaki, Z. Ogumi, *APL Mater.* **2018**, *6*, 047703.
- [66] L. Ma, M. A. Schroeder, O. Borodin, T. P. Pollard, M. S. Ding, C. Wang, K. Xu, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 743.
- [67] D. Stock, S. Dongmo, D. Damtew, M. Stumpp, A. Kononova, D. Henkensmeier, D. Schlettwein, D. Schröder, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 5579.
- [68] D. Stock, S. Dongmo, K. Miyazaki, T. Abe, J. Janek, D. Schröder, *J. Power Sources* **2018**, *395*, 195.
- [69] Y. Ding, W. Zhou, L. Xie, S. Chen, J. Gao, F. Sun, G. Zhao, Y. Qin, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 15948.
- [70] M. Wang, X. Dong, Z. Meng, Z. Hu, Y.-G. Lin, C.-K. Peng, H. Wang, C.-W. Pao, S. Ding, Y. Li, Q. Shao, X. Huang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2021**, *60*, 11190.
- [71] Z. Wu, T. Wang, J.-J. Zou, Y. Li, C. Zhang, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 5911.
- [72] M. Dan, R. Zhong, S. Hu, H. Wu, Y. Zhou, Z.-Q. Liu, *Chem. Catal.* **2022**, *2*, 1919.
- [73] M. Warczak, M. Osial, W. Urbanska, M. Pisarek, W. Nogala, M. Opallo, *Electrochem. Commun.* **2022**, *136*, 107239.
- [74] I. Dueramae, M. Okhawilal, P. Kasemsiri, H. Uyama, *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 13268.
- [75] N. Zhang, F. Cheng, Y. Liu, Q. Zhao, K. Lei, C. Chen, X. Liu, J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12894.
- [76] A. R. Mainar, O. Leonet, M. Bengoechea, I. Boyano, I. de Meatza, A. Kvasha, A. Guerfi, J. A. Blázquez, *Int. J. Energy Res.* **2016**, *40*, 1032.
- [77] W.-J. Peng, Y.-Y. Wang, *J. Cent. South Univ. Technol.* **2007**, *14*, 37.
- [78] S. Huang, F. Wan, S. Bi, J. Zhu, Z. Niu, J. Chen, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4357.
- [79] I. Dueramae, M. Okhawilal, P. Kasemsiri, H. Uyama, R. Kita, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 12587.
- [80] Y. Zhang, F. Wan, S. Huang, S. Wang, Z. Niu, J. Chen, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2199.
- [81] P. Hu, T. Zhu, X. Wang, X. Zhou, X. Wei, X. Yao, W. Luo, C. Shi, K. A. Owusu, L. Zhou, L. Mai, *Nano Energy* **2019**, *58*, 492.
- [82] X. Liu, Q. Ma, J. Wang, Q. Han, C. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 10384.
- [83] W. Deng, Z. Zhou, Y. Li, M. Zhang, X. Yuan, J. Hu, Z. Li, C. Li, R. Li, *ACS Nano* **2020**, *14*, 15776.
- [84] R. Li, H. Zhang, Q. Zheng, X. Li, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 5186.
- [85] S. Li, Y. Liu, X. Zhao, Q. Shen, W. Zhao, Q. Tan, N. Zhang, P. Li, L. Jiao, X. Qu, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2007480.
- [86] D. Li, T. Lv, Z. Chen, Y. Yang, Y. Liu, J. Wan, Y. Qi, S. Cao, T. Chen, *Small Struct.* **2022**, *3*, 2200027.
- [87] W. Liu, P. Guo, T. Zhang, X. Ying, F. Zhou, X. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 1264.
- [88] W. Kao-ian, M. T. Nguyen, T. Yonezawa, R. Pomprasertsuk, J. Qin, S. Siwamogsatham, S. Kheawhom, *Mater. Today Energy* **2021**, *21*, 100738.
- [89] X. Jin, L. Song, C. Dai, H. Ma, Y. Xiao, X. Zhang, Y. Han, X. Li, J. Zhang, Y. Zhao, Z. Zhang, L. Duan, L. Qu, *Energy Storage Mater.* **2022**, *44*, 517.
- [90] Y. Du, X. Wang, Y. Zhang, H. Zhang, J. Man, K. Liu, J. Sun, *Chem. Eng. J.* **2022**, *434*, 134642.
- [91] Q. Zong, W. Du, C. Liu, H. Yang, Q. Zhang, Z. Zhou, M. Atif, M. Alsalihi, G. Cao, *Nano-Micro Lett.* **2021**, *13*, 116.
- [92] Q. Zhang, D. Lei, N. Liu, Z. Liu, Z. Ren, J. Yin, P. Jia, W. Lu, Y. Gao, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2205369.
- [93] X. Zhang, F. Xue, X. Sun, T. Hou, Z. Xu, Y. Na, Q. An, Z. Chen, S. Cai, C. Zheng, *Chem. Eng. J.* **2022**, *445*, 136714.
- [94] Y. Liu, C. L. Liu, Y. Gong, *Adv. Mater. Interfaces* **2022**, *9*, 2200641.
- [95] D. Liu, Z. Tang, L. Luo, W. Yang, Y. Liu, Z. Shen, X.-H. Fan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 36320.
- [96] D. Wang, X. Guo, Z. Chen, Y. Zhao, Q. Li, C. Zhi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 27287.
- [97] P. Pei, K. Wang, Z. Ma, *Appl. Energy* **2014**, *128*, 315.
- [98] M. Yang, X. Shu, W. Pan, J. Zhang, *Small* **2021**, *17*, 2006773.
- [99] P. Zhang, K. Wang, P. Pei, Y. Zuo, M. Wei, X. Liu, Y. Xiao, J. Xiong, *Mater. Today Chem.* **2021**, *21*, 100538.
- [100] T. Liu, J. Mou, Z. Wu, C. Lv, J. Huang, M. Liu, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2003407.
- [101] Z. Li, H. Yang, H. Sun, S. Liang, G. Lu, Z. Liu, S. Kou, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 4498.
- [102] F. Qiang, J. Feng, H. Wang, J. Yu, J. Shi, M. Huang, Z. Shi, S. Liu, P. Li, L. Dong, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4002.
- [103] X. Yang, S. Li, D. Ye, J. Kuang, S. Guo, Y. Zou, X. Cai, *Adv. Mater. Technol.* **2022**, *7*, 2100673.
- [104] M. Fan, Y. Cheng, X. Peng, H. Zhang, J. Wu, H. Tang, B. Li, Y. Zong, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 7664.
- [105] D. Jiang, H. Wang, S. Wu, X. Sun, J. Li, *Small Methods* **2022**, *6*, 2101043.
- [106] W.-Z. Cheng, J.-L. Liang, H.-B. Yin, Y.-J. Wang, W.-F. Yan, J.-N. Zhang, *Rare Met.* **2020**, *39*, 815.
- [107] C. Xiao, J. Luo, M. Tan, Y. Xiao, B. Gao, Y. Zheng, B. Lin, *J. Power Sources* **2020**, *453*, 227900.
- [108] C.-X. Zhao, J.-N. Liu, B.-Q. Li, D. Ren, X. Chen, J. Yu, Q. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2003619.
- [109] S. Ramakrishnan, J. Balamurugan, M. Vinothkannan, A. R. Kim, S. Sengodan, D. J. Yoo, *Appl. Catal., B* **2020**, *279*, 119381.
- [110] Z. Xiao, C. Yang, S. Liu, W. Yan, F. Wang, X. Liu, T. Yang, X. Li, Y. Chen, *Sustainable Energy Fuels* **2021**, *5*, 5184.
- [111] J. Zhang, J. Wu, T. Guan, G. Zhang, S. Guan, J. Han, J. Wang, K. Li, Z. Liu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2022**, *10*, 9303.
- [112] H. Pourfarzad, M. Shabani-Nooshabadi, M. R. Ganjali, *J. Power Sources* **2020**, *451*, 227768.
- [113] Z. Xiao, Y. Wu, S. Cao, W. Yan, B. Chen, T. Xing, Z. Li, X. Lu, Y. Chen, K. Wang, J. Jiang, *Chem. Eng. J.* **2021**, *413*, 127395.
- [114] M. Wang, Y. Long, H. Zhao, W. Zhang, L. Wang, R. Dong, H. Hou, H. Wang, X. Wang, *ChemSusChem* **2022**, *15*, 202201518.
- [115] B. Ji, J. Gou, Y. Zheng, X. Zhou, P. Kidkhunthod, Y. Wang, Q. Tang, Y. Tang, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2202714.
- [116] M. M. Kumar, C. R. Raj, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 15176.
- [117] W. Niu, S. Pakhira, K. Marcus, Z. Li, J. L. Mendoza-Cortes, Y. Yang, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1800480.
- [118] T. V. Pham, Y. Li, W.-B. Luo, H.-P. Guo, X.-W. Gao, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, *Global Challenges* **2019**, *3*, 1900027.
- [119] L. Su, L. Liu, Y. Wang, Y. Lu, X. Yan, *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 2358.
- [120] S. Hyun, S. Shanmugam, *ACS Omega* **2018**, *3*, 8621.
- [121] S. J. Han, M. Ameen, M. F. R. Hanifah, A. Aqsha, M. R. Bilad, J. Jaafar, S. Kheawhom, *Catalysts* **2020**, *10*, 822.
- [122] J.-S. M. Lee, S. Sarawutanukul, M. Sawangphruk, S. Horike, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 4030.
- [123] P. Bonnicks, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, A981.
- [124] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Ma, J. D. Howe, H. Yang, P. Chen, S. Aluri, N. Liu, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1802470.
- [125] B. Li, J. Quan, A. Loh, J. Chai, Y. Chen, C. Tan, X. Ge, T. S. A. Hor, Z. Liu, H. Zhang, Y. Zong, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 156.
- [126] S. Dongmo, D. Stock, J. J. Alexander Kreissl, M. Groß, S. Weixler, M. Hagen, K. Miyazaki, T. Abe, D. Schröder, *ACS Omega* **2020**, *5*, 626.

- [127] S. Dongmo, J. J. A. Kreissl, K. Miyazaki, T. Abe, T.-H. You, C.-C. Hu, D. Schröder, *Sci. Data* **2020**, *7*, 395.
- [128] W. He, S. Zuo, X. Xu, L. Zeng, L. Liu, W. Zhao, J. Liu, *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 2201.
- [129] J. Yang, B. Yin, Y. Sun, H. Pan, W. Sun, B. Jia, S. Zhang, T. Ma, *Nano-Micro Lett.* **2022**, *14*, 42.
- [130] J. F. Parker, C. N. Chervin, I. R. Pala, M. Machler, M. F. Burz, J. W. Long, D. R. Rolison, *Science* **2017**, *356*, 415.



---

# Toward a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery For Next-Generation Energy Storage

Erschienen in *Small*

DOI: 10.1002/smll.202311065.

CC BY-NC-ND 4.0 DEED

## Erklärung zur Urheberschaft:

Daniel Deckenbach: Konzeptualisierung, experimentelle Untersuchung, Validierung, Vorbereitung, Visualisierung und Anfertigung der Erstfassung, Anfertigung der begutachteten Fassung.

Jörg J. Schneider: Wissenschaftliche Betreuung, Anfertigung der Erstfassung, Lektorat, Anfertigung der Begutachteten Fassung, Projektadministration, Finanzmittelbeschaffung.

## Kurzzusammenfassung

Wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien versprechen eine hohe Energiedichte und Sicherheit. Jedoch beeinträchtigt die Verwendung herkömmlicher Zinkanoden die Energieausbeute der Batterie, so dass die theoretische Energiedichte unter Betriebsbedingungen nicht erreicht werden kann. Hierbei wird ein großer Teil des Zinks während des Entladevorgangs durch die Anodenpassivierung abgeschirmt und bleibt elektrochemisch ungenutzt, was den Betrieb von wiederaufladbaren Zink-Luft-Batterien bisher ineffizient macht. In einer metallanodenfreien Zink-Luft-Batterie gibt es keinen unnötigen Zinküberschuss, da das Metallreservoir durch galvanische Abscheidung aus dem Elektrolyten genau geregelt werden kann. In diesem Sinne nutzt eine anodenfreie Batterie den Elektrolyten, der nicht nur die ionische Leitfähigkeit bereitstellt, sondern nun auch als Zinkquelle dient, in einer Doppelfunktion. Darüber hinaus zeigt diese Arbeit, dass eine definierte poröse Anodenarchitektur für eine hohe Wiederaufladbarkeit in dieser neuen Art von Zink-Luft-Batterie entscheidend ist. Hierbei ermöglichen 3D-räumlich angeordnete Kohlenstoffnanoröhren als geometrisch definierte Wirtsstruktur eine homogene Zinkabscheidung aus dem Elektrolyten. Zusammen mit Kohlenstoff-Nanohörnern als aktiver 2e-Katalysator auf der Kathodenseite erreicht die Wiederaufladbarkeit dieses neuen Konzepts bis zu 92 %.



---

Die Entwicklung einer anodenfreien Zink-Luft-Batterie stellt einen weiteren Meilenstein auf dem Weg zur Realisierung elektrisch wiederaufladbarer Zink-Luft-Batterie dar. Dieses im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals für Zink-Luft-Batterien beschriebene Konzept erreicht eine bemerkenswerte Wiederaufladbarkeit von über 90 % und beweist damit eine überlegene Batterieleistung über mehr als 200 Zyklen. Dies wird ermöglicht, indem der Elektrolyt nicht nur zur Gewährleistung der ionischen Leitfähigkeit verwendet wird, sondern eine Doppelnutzung erfährt und so auch das Zinkreservoir beherbergt. Durch diese zusätzliche Verwendung des Elektrolyten kann die gesamte Zinkanode eingespart werden, ohne dass der Elektrolytwechsel zu einer Erhöhung des Gesamtgewichtes führt. Folglich weisen anodenfreie Zink-Luft-Batterien eine äußerst hohe Energiedichte auf. Zusätzlich nutzt das anodenfreie Konzept das in Zink-Luft-Batterien ohnehin notwendige große Elektrolytvolumen, welches den natürlichen Elektrolytverlust durch Verdampfungsprozesse an der Gasdiffusionselektrode kompensieren muss, und gleicht so diesen bisher wenig beachteten Nachteil durch einen Synergieeffekt aus. Das entwickelte anodenfreie Konzept basiert daher auf der galvanischen Abscheidung von Zink aus dem Elektrolytvolumen, wobei die Anode während des Ladevorgangs gebildet wird. Die Schaffung eines Zinkreservoirs während des Batteriebetriebs ermöglicht so eine genaue Kontrolle der abgeschiedenen Metallmenge und vermeidet letztlich einen Zinküberschuss. Neben der Zinkmenge wird auch die Zinkmorphologie genau gesteuert: Vertikal angeordnete Kohlenstoffnanoröhren sorgen für eine elektrisch leitfähige und gleichzeitig poröse Wirtsstruktur, sodass die Zinkspezies darin während der Ladung homogen eingebettet werden kann, wohingegen sie im Entladeprozess reversibel in das Elektrolytvolumen zurücküberführt wird. Daraus resultiert eine hohe Wiederaufladbarkeit samt überlegener Zyklenfestigkeit dieser anodenfreien Zink-Luft-Batterie. Entscheidend für die reversible Zinkabscheidung ist dabei die eindimensionale Morphologie sowie die dreidimensionale räumliche Anordnung der Kohlenstoffnanoröhren, denn das Zink scheidet sich in Form von Partikeln entlang der Wachstumsrichtung der Nanoröhren ab, ähnlich wie Perlen an einer Kette. So kann gewährleistet werden, dass unabhängig vom Ladezustand der Batterie eine hohe ionische und elektrische Verfügbarkeit garantiert wird. Dieser beobachtete strukturdirigierende Effekt der Kohlenstoffelektrode wurde näher untersucht, indem verschiedene Kohlenstoffe mit konträren Stoffeigenschaften als Elektrode in einer anodenfreien Zink-Luft-Batterie dienen. Der Einfluss der Kohlenstoffmorphologie wird durch den Vergleich geordneter eindimensionaler Kohlenstoffnanoröhren mit statistisch angeordneten null-dimensionalen Kohlenstoffnanoröhren deutlich. Eine Gegenüberstellung der beiden Nanomaterialien mit kristallinem Graphit zeigt darüber hinaus, dass auch die chemische Umgebung sowie die Porosität einen entscheidenden Einfluss auf die Wiederaufladbarkeit besitzen. So konnte im Rahmen dieser Arbeit eine Anodendegradation in Abhängigkeit der jeweiligen Kohlenstoffelektrode nachgewiesen werden. Das anodenfreie Batteriekonzept wird ebenfalls maßgeblich von der vorliegenden Batteriechemie beeinflusst. Durch die Wahl des Katalysators kann der Reaktionsweg der Sauerstoffreduktionsreaktion kontrolliert werden, wobei nachgewiesen wurde, dass der 2e-Reaktionspfad deutlich begünstigt ist, was anhand einer deutlich gesteigerten Speicherkapazität ersichtlich ist. Der bislang bevorzugte 4-e-Prozess zeigt insbesondere bei hoher Metallbeladung und Entladetiefe entscheidende Defizite. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daraufhin erstmals die Batterieleistung mit dem entsprechenden Reaktionsmechanismus korreliert.

Zusammenfassend ist es somit erfolgreich gelungen eine wiederaufladbare Zink-Luft-Batterie zu konzipieren, die gänzlich auf den Einsatz kritischer Rohstoffe verzichtet, da lediglich Kohlenstoff als Energiespeicher für Anode und Kathode verwendet wird.

# Toward a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery for Next-Generation Energy Storage

Daniel Deckenbach and Jörg J. Schneider\*

Rechargeable aqueous zinc-air batteries (ZABs) promise high energy density and safety. However, the use of conventional zinc anodes affects the energy output from the battery, so that the theoretical energy density is not achievable under operation conditions. A large portion of the zinc is shielded by anode passivation during the discharge process and remains electrochemically unused, making the operation of rechargeable ZABs inefficient up to date. In a metal anode-free ZAB, there is no unnecessary excess zinc if the zinc reservoir can be precisely adjusted by electrodeposition of zinc from the electrolyte. In this respect, an anode-free battery uses the electrolyte offering a dual-mode functionality not only providing ionic conductivity but also being the source of zinc. In addition, it is shown that a defined porous anode architecture is crucial for high rechargeability in this new type of ZAB. 3D-spatially arranged carbon nanotubes as geometrically defined host structures allow a homogeneous zinc deposition from the electrolyte. Together with carbon nanohorns as an active  $2e^-$  catalyst on the cathode side, the rechargeability of this new concept reaches up to 92%.

rechargeable technology has placed new demands on the aqueous electrolytes, especially with regard to water loss. While the hydrogen evolution reaction could be significantly reduced by targeted manipulation of the solvation sheath, the evaporation of the electrolyte through the gas diffusion electrode poses a major problem for the development of rechargeable zinc-air batteries, as the semi-open cell modification is inevitably necessary for battery operation.<sup>[5]</sup> Increasing the electrolyte volume is probably the simplest and interestingly enough also the most effective method of extending battery life extensively. Since the alkaline electrolyte in zinc-air batteries is only responsible for maintaining the ionic conductivity, a larger proportion of electrolyte unfortunately leads to a distinct reduction in energy density of the battery. However, if the electrolyte would be used in dual function mode being the source of the active zinc and maintaining ion transport,

## 1. Introduction

Zinc-based batteries are considered to be a highly promising energy storage technology of the next generation. Zinc is an excellent choice not only because of its high theoretical energy density and low redox potential, but also because it can be used in aqueous electrolytes, giving zinc-based battery technologies inherent advantages over lithium-ion batteries in terms of operational safety.<sup>[1]</sup> These attractive prospects for meeting future energy storage demands have boosted research into zinc-based batteries in recent years and led to significant advances in rechargeability.<sup>[2,3,4]</sup> But the longer battery life offered by

the energy density of the ZAB could benefit from an immense weight saving by eliminating the need for a metallic zinc anode. Even more, by controlling the zinc plating and stripping process, the zinc reservoir can be precisely adjusted so that there is no excess zinc as it is the case with all conventional zinc foil anodes used up to date. The latter can be achieved by simply replacing the highly concentrated potassium hydroxide (KOH) electrolyte with aqueous zinc salt solutions of much lower concentration, which does not add to the weight of the electrolyte volume required anyway (see Supporting Information).

Herein, we follow the idea of an anode-free battery, whose operating principle is based on the reversible electrodeposition of zinc from the electrolyte. Up to now, different anode-free battery concepts are already known for various battery types, the most prominent ones being sodium-ion (Na-ion),<sup>[6]</sup> lithium-ion (Li-ion),<sup>[7]</sup> and zinc-air batteries.<sup>[8]</sup> However, these differ substantially from the zinc-air battery presented here, as the respective active material (Li, Na, Zn) is intercalated in the host structure of the cathode material, e.g., most often a layered oxide, and is extracted from the host solid-state framework during charging. In a zinc-air battery, solely relying on the chemical conversion concept, it is not possible to store the active material in the interstitial void space of the cathode architecture as it is characteristic of intercalation storage.

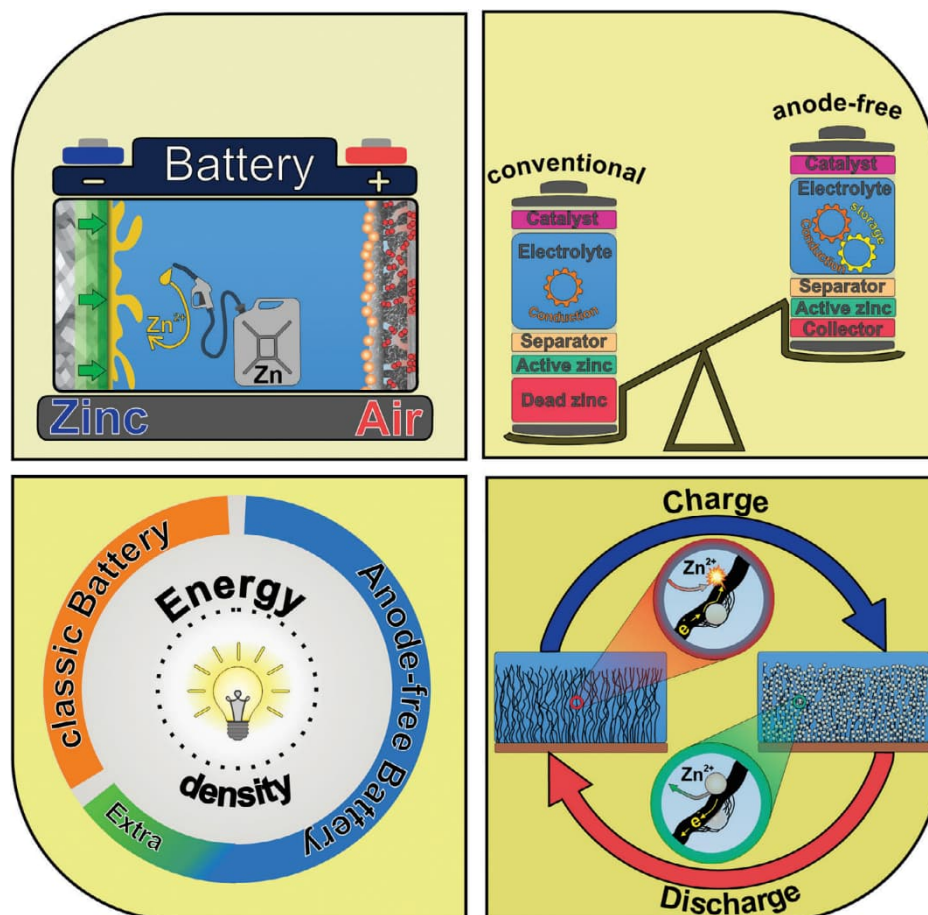
Here we report for the first time to the best of our knowledge, the use of the electrolyte as both an ion transporter and

D. Deckenbach, J. J. Schneider  
 Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
 Technische Universität Darmstadt  
 Peter-Grünberg-Straße 12, 64287 Darmstadt, Germany  
 E-mail: joerg.schneider@tu-darmstadt.de

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/smll.202311065>

© 2024 The Authors. Small published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/smll.202311065



**Figure 1.** Novel anode-free zinc-air batteries show potential to improve the rechargeability of this emerging sustainable energy storage technology. Electrodeposition from the electrolyte eliminates the need for conventional and typically oversized zinc anodes, while carbon nanotubes provide precise control of zinc deposition, resulting in synergistic effects that significantly boost overall battery performance.

as the source of active metal ions, exploiting the synergy between the two pathways. Furthermore, this idea of an anode-free zinc-air battery is also fundamentally different from previously established anode concepts for optimizing the rechargeability in ZABs. In the past, elegant attempts have been made to trap the soluble zincate species formed during the discharge process in the immediate vicinity of the anode using ion-sieving membranes such as ionomers or various carbon coatings. So, these concepts try to prevent the zincate distribution in the electrolyte volume. Contrary to those and in an out-of-the-box approach, our anode-free concept relies on the opposite, the free mobility of the zinc species in the electrolyte volume by using Zn<sup>2+</sup> conducting salts. This ensures good availability of the zinc during the charging process and excellent accessibility of the active material within the discharge process (Figure 1).

As a result, homogeneous zinc deposition, even during a 5-h charging period, is achieved by using a three-dimensional (3D) structured carbon nanotube (CNT) microelectrode, which provides mesoscale voids to prevent any dendrite formation throughout the zinc plating process from the electrolyte. With carbon nanohorns (CNHs) acting as an oxygen electrocatalyst on the cathode side, our ZAB setup achieves a maximum discharge capacity of 750 mAh g<sup>-1</sup>.

Within the scope of our work, we validate this new idea of an anode-free zinc-air battery by demonstrating that the electrolyte volume can act as a reservoir of active material, avoiding so-called dead zinc by precisely controlling the electrodeposition process. We also show that the dual use of the electrolyte significantly improves the energy density of the battery in terms of specific discharge capacity and highlight that reversible zinc deposition is the key to rechargeability in anode-free zinc-air batteries. To illustrate this, we have examined in detail the deposition behavior during zinc plating and stripping and how this changes the structure and morphology of the electrodes. The proposed approach to an anode-free zinc-air battery completely eliminates the use of critical raw materials and can be considered a sustainable and lightweight technology due to the use of carbon nanomaterials on both the anode and cathode sides.

## 2. Results and Discussion

Our approach to the development of an anode-free zinc-air battery relies on three conceptual approaches. First, zinc deposition into a 3D carbon nanotube array is compared with the deposition on flat metallic substrates such as zinc and copper foil to show that a scaffold structure is necessary to capture as much



zinc per cycle as possible. Second, a comparison of three different carbon electrodes supported on copper as an anodic current collector is made in order to identify the structural effects of the host architecture on the metal plating behavior. The selection of i) 3D vertically aligned CNTs, ii) stochastically distributed 0D CNHs, and iii) highly oriented graphite as framework structures cover a range of different morphologies and chemical environments. Finally, the zinc plating and stripping are investigated as a function of the electrocatalyst used at high metal loading and how a comparison of the individual four-electron ( $4e^-$ ) reaction pathways of the oxygen reduction reaction, allows for a deeper understanding of the operation of the anode-free ZAB.

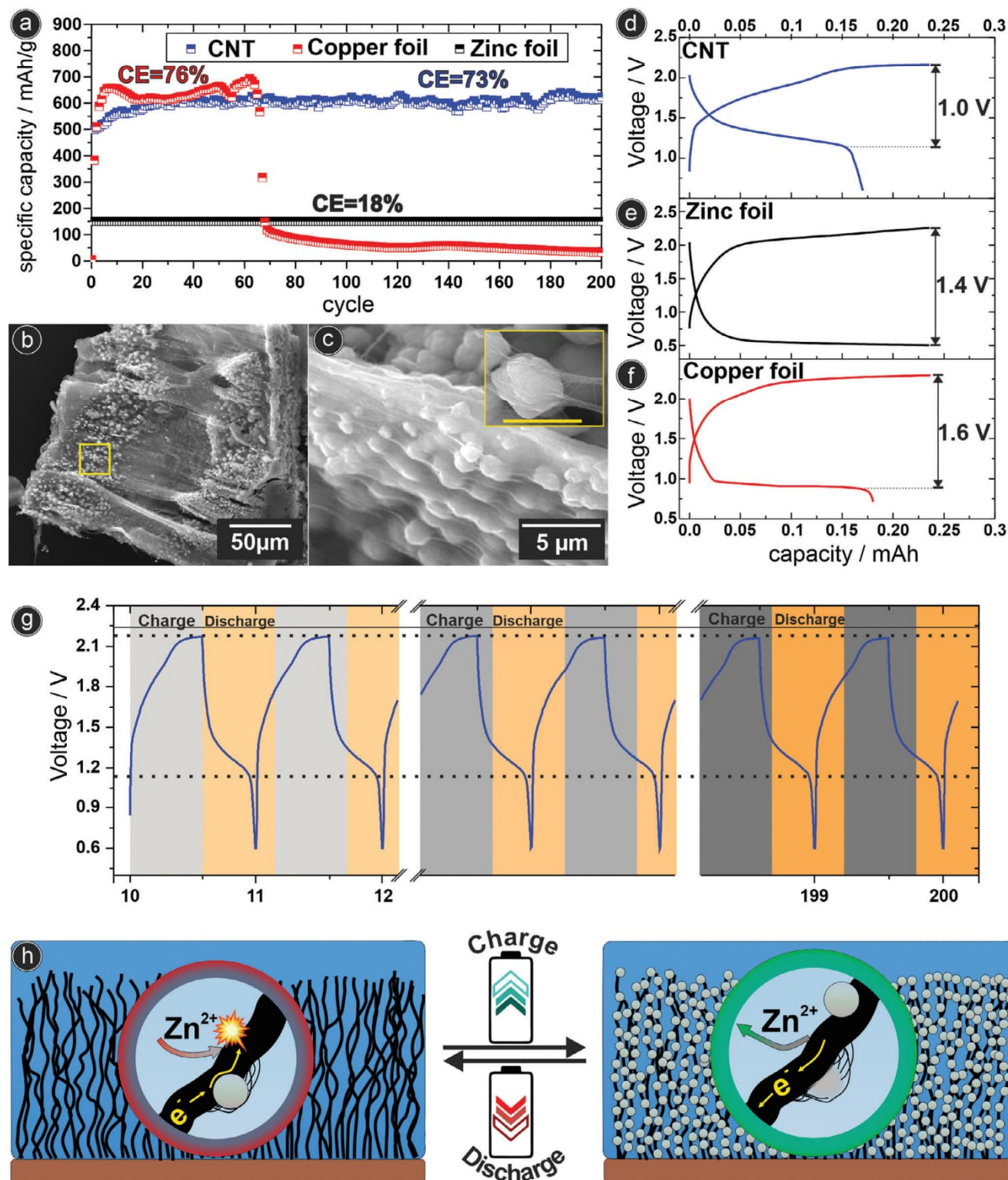
## 2.1. How an Anode-Free Zinc-Air Battery Improves Rechargeability

In zinc-air batteries, the proportion of electrolytes is high in relation to the active mass used, averaging  $240 \text{ mAh mL}^{-1}$ .<sup>[8]</sup> This is primarily due to the semi-open cell configuration, which steadily allows evaporation of the electrolyte through the gas diffusion electrode, but is also due to parasitic side reactions such as the hydrogen evolution reaction (HER), which causes a constant reduction of the electrolyte volume. Thus, a large electrolyte volume compensates for the counteracting drying out of the cell and essentially prolongs the battery's service life. Despite the resulting lower energy density due to the battery's weight, a simple reduction of the electrolyte volume is not readily achievable, as the use of a gas diffusion electrode is essential, and a necessarily high charge cut-off voltage degrades the aqueous electrolyte.<sup>[9]</sup> Consequently, the use of an electrolyte that fulfils two demands of maintaining conductivity and ion transport on the one hand and being the source of the active material on the other hand seems both, promising and challenging at once. Our present study expands on the already well-studied electrolytic zinc deposition of zinc on different substrates as well as with different conducting salts. Thus, investigations on both symmetrical Zn||Zn and asymmetrical Zn||Cu half cells already provide valuable knowledge for the development of our anode-free zinc-air battery by revealing that high Coulombic efficiency can be achieved using aqueous zinc triflate electrolytes. Building on this preliminary work we developed an anode-free concept by first investigating the zinc deposition process on both copper (Cu) and zinc (Zn) substrates (Figure 2).

All of our experiments are performed as application-related full-cell measurements with genuine gas diffusion electrodes. Therefore, this work attempts to bridge the gap between the idealized half-cell and a fabricated full-cell device.<sup>[10]</sup> The zinc foil anode is operated at a constant discharge capacity of  $144 \text{ mAh g}^{-1}$ ,<sup>[8]</sup> while the zinc plating and stripping process within the anode-free concept with copper electrode is carried out under the same cyclization parameters. The resulting discharge capacity from the anode-free concept with copper foil as the current collector shows that a significantly higher discharge capacity of  $640 \text{ mAh g}^{-1}$  on average compared to  $144 \text{ mAh g}^{-1}$  can be obtained by avoiding any zinc excess (Figure 2a). Despite the already enormous increase in discharge capacity, the anode-free concept exhibits only poor long-term cyclability as indicated by a drastic decay in capacity around the 70th cycle. On the basis of post-mortem scan-

ning electron microscopy (SEM) examinations, this decline in discharge capacity can be attributed to the detachment of zinc deposits from the Cu current collector due to intergrowth with the separator (Figure S1, Supporting Information). This portion of zinc is no longer in electrical contact and is therefore not involved in the electrochemical reaction. The loss of zinc abruptly deprives the system of the usable active material responsible for this energy drain, resulting in a sudden drop in discharge capacity. In contrast, the zinc anode shows no zinc deposition on the separator, suggesting that electrodeposition of zinc on the chemically identical substrate is preferred and indeed supported by the formation of fewer overpotentials. Thus, the need for a better binding of the electrodeposited zinc species on the zinc substrate than on the copper substrate seems obvious. Nevertheless, the metal plating on the zinc foil is not homogeneous and a metal accumulation can also be observed on the zinc anode showing different morphologies (Figure S2, Supporting Information).<sup>[11]</sup>

Although the anode-free concept has a clear advantage over the traditional zinc anode in terms of discharge capacity, nevertheless the commercial polycrystalline Cu foil promotes inhomogeneous zinc deposition resulting in the detachment of accumulated Zn species. Since zinc deposition is strongly dependent on the applied current density, it can be assumed that other zinc morphologies can also be achieved, although it is known that high current densities promote dendrite growth. In this study, a constant current density is used so that only platelet growth is observed. In order to better attach the zinc species to the electrode and thus combine the good discharge performance of the anode-free concept with the long-term performance of the conventional zinc anode, the current collector is modified. For this purpose, the copper surface is covered with 3D vertically aligned CNTs (VACNTs), which are grown directly on the Cu-substrate via a CVD process. This allows for a vertical and parallel arrangement of the nanostructured electrode architecture providing mesoporosity while being structurally inert to material deposition (Figure S3a-d, Supporting Information).<sup>[13]</sup> Not surprisingly, the usage of VACNTs increases slightly the electrode mass compared to the bare copper foil alone, as can be seen from the reduced discharge capacity for the CNT electrode. However, the discharge capacity is still quite high, averaging  $600 \text{ mAh g}^{-1}$ , but now showing an exceptionally higher cycle life of 200 cycles with excellent capacity retention. As a result, the 3D VACNT electrode captures the zinc ions and ensures the most homogeneous plating conditions while maintaining high metal accessibility during discharge, resulting in high reversibility and therefore rechargeability. The comparison of the VACNT-electrode with a copper electrode in a full cell complements the symmetrical and asymmetrical half-cell measurements currently carried out in the literature and illustrates the effect of encapsulation, which is not possible with copper foils. This encapsulation of zinc by the VACNT array can be visualized by SEM. Zinc is incorporated into the interstices of the carbon nanotube bundles with a particle size between 2 and  $3 \mu\text{m}$  (Figure 2b,c). Thereby, the arrangement of the CNT array is maintained despite the mechanical stress of the zinc plating, as shown by a comparison with the pristine carbon nanotube array (Figure S3a-d, Supporting Information). The zinc deposition into the VACNT structure is extremely homogeneous and there is no zinc accumulation on the electrode surface as with the Zn and Cu electrodes (Figure S3e, Supporting Information).



**Figure 2.** Discharge capacity of VACNTs, Cu, and Zn electrodes in anode-free zinc-air batteries determined by means of galvanostatic cyclization at  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  in the potential range of 0.6 and 2.5 V in full cell configuration using the Pt/Ir/C catalyst. a) The charge capacity of all electrodes is kept constant over 200 cycles at 819 mAh g<sup>-1</sup> and the Coulombic efficiency shown is the mean value. b, c) Post-mortem SEM investigation on a VACNT electrode after galvanostatic battery cyclization to visualize zinc encapsulation (b, c; inset: 1 μm scale bar). d-f) Charge-discharge curves obtained from the galvanostatic cyclization reveal zinc deposition preferences at  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  with a constant charging time of 45 min. g) Charge-discharge voltage profiles of the CNT electrode received from galvanostatic cyclization in full cell configuration at a current density of  $0.4 \text{ mA cm}^{-2}$  and 45 min charging time. h) Schematic illustration of zinc plating and stripping process in anode-free zinc-air battery with VACNT electrode.



To elucidate the zinc deposition process the battery is charged and discharged once and the corresponding half-cycle is analyzed with regard to discharge behavior. This allows an unbiased view of the zinc deposition without any influence from the previous cyclization. In the charged state, the zinc particles arrange themselves along the vertical axes of the CNTs (Figure S3f,g, Supporting Information) while the nanotubes of the array entrap the zinc particles (Figure S3h, Supporting Information). When this electrode is discharged, the zinc species leave the VACNT framework structure without collapsing it (Figure S3i, Supporting Information). The zinc particles can be almost completely discharged and transferred into the electrolyte, as only minor fragments of the discharge product can be seen along the growth direction of the carbon nanotubes (Figure S3k, Supporting Information). This points toward the fact that the VACNT framework is highly flexible and structurally adaptable for metal storage and relocation. In addition, the discharge process does not lead to the formation of a capping layer on top of the electrode surface (Figure S3l, Supporting Information) so the VACNT array retains its architectural integrity largely in the as-synthesized form after the charge-discharge cycle (Figure S3m, Supporting Information). Overall, this comparison of zinc, copper, and 3DVACNT electrodes shows that carbon nanotubes in such a geometrical arrangement have a structure-directing effect on zinc deposition and are significantly responsible for high rechargeability. However, it is not only the encapsulation of the zinc that is critical for rechargeability, but also the electroplating which uses the electrolyte volume as a zinc reservoir within the anode-free concept to enable controlled zinc deposition. To study this further, the electrodeposition from the electrolyte is prevented, so that the isolated influence of the VACNT structure on the discharge of a zinc-air battery can be analyzed. For this purpose, a hybrid electrode consisting of the VACNT array, and a conventional zinc anode is fabricated by covering the tips of the nanotubes with a metallic elemental zinc layer by zinc vaporization (Figure S4a-d, Supporting Information). When this artificial zinc layer is discharged, the zinc species remains in place and forms a solid passivation layer which shows a significant volume expansion (Figure S4e-h, Supporting Information). In contrast, in the anode-free concept with electrodeposition from the electrolyte, the zinc is indeed transferred into the electrolyte volume after the discharge process. Consequently, the mode of zinc deposition from the electrolyte volume into the electrode is therefore essential during the charging process to achieve a full release when the battery is discharged. Consequently, the VACNT structure literally allows an internal volume adaption ("internal breathing") during battery operation based on this anode-free concept, whereas in the traditional operating mode with metallic zinc as a reservoir, the entrance into the VACNT structure is clogged. By creating an artificial zinc layer on top of the CNTs, it is possible to compare the dual-mode functionality of the electrolyte with the standard zinc-air battery operation, further highlighting the advantages of the anode-free concept. Besides these structural features of the VACNTs, which allow a homogeneous zinc deposition due to structure-directing effects, the zinc deposition is also electrochemically favored. This results in a preferential deposition of zinc on carbon but also preferred removal of zinc from carbon, as evidenced by the small voltage gap between the charge and discharge curves of 1.0 V compared to zinc (1.4 V) and copper (1.6 V) (Figure 2d-f). This low overvolt-

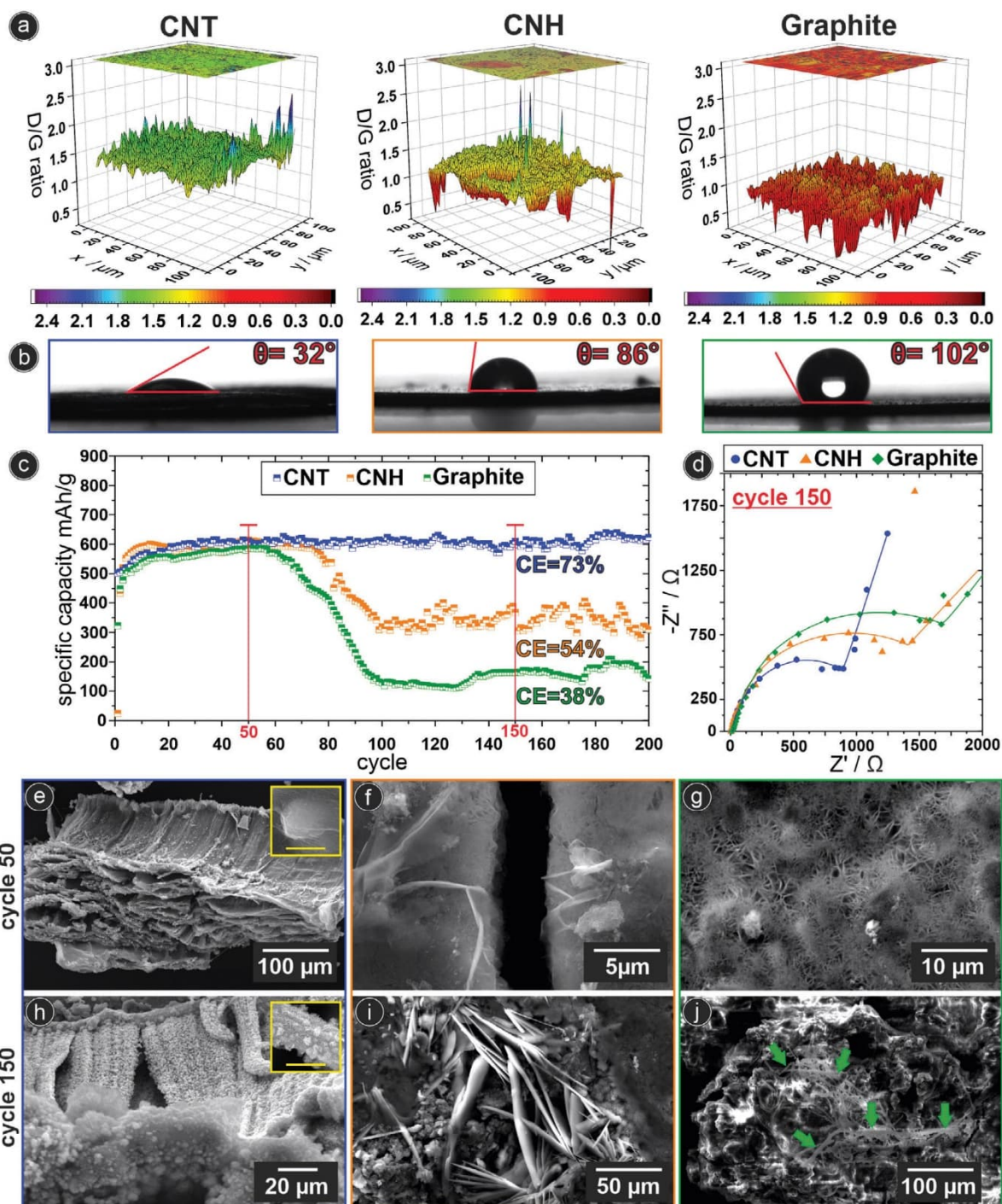
age is maintained throughout the entire battery operation for 200 cycles, indicating full reversibility of the zinc plating and stripping process (Figure 2g). Consequently, the high rechargeability of the anode-free zinc-air battery is achieved because a controlled electrodeposition process occurs within the structure of the VACNT array (Figure 2h). These results point toward the importance of a tailored anode architecture that offers internal void space to accumulate reversibly the active material.

## 2.2. How Carbon Morphology Affects Rechargeability in an Anode-Free Zinc-Air Battery

The VACNT electrode geometry has proven that the morphology of the anode structure has a clear influence on the zinc deposition. To further validate this concept, metal plating and stripping are investigated as a function of the carbon electrode morphology. Therefore, a carbon anode composed of a film of stochastically deposited carbon nanohorn aggregates is investigated, which has a significantly lower aspect ratio compared to CNTs (Figure S5, Supporting Information). Furthermore, a commercial graphite electrode is used for comparison. The graphite electrode is not porous, unlike CNTs ( $SSA_{\text{BET}} = 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) (SSA<sub>BET</sub> = 202 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>),<sup>[15]</sup> and has only an intermediate grain diameter (SSA morphology), their free accessible void space as well as in their chemical integrity compared to VACNTs and CNHs. It is expected that these factors will critically affect the zinc deposition and therefore the rechargeability of the anode-free zinc-air battery.

Raman spectroscopy is used to characterize the carbon electrodes in terms of their chemical integrity. Mapping the carbon surface provides spatially resolved information about the prominent defect (D) and graphitic (G) peaks and gives insight into the defect density of the different carbons. As a result, the carbon electrodes studied were significantly different in terms of their D/G ratio.

The VACNT electrode therefore has the highest defect density, which is primarily due to intrinsic topological defects of the individual nanotube array (e.g., edges, corrugations) (Figure S6, Supporting Information). The D/G band ratio thus decreases from CNTs ( $\bar{x} = 1.4988$ ;  $! = 0.1068$ ) to CNHs ( $\bar{x} = 1.1998$ ;  $! = 0.1608$ ) to graphite ( $\bar{x} = 0.8424$ ;  $! = 0.1794$ ), whereas within the corresponding carbon electrodes the D/G-ratio is largely homogeneous (Figure 3a). Zinc deposition is also influenced by the wetting behavior of the carbon films by the aqueous 1 m zinc triflate (Zn(OTf)<sub>2</sub>) electrolyte (Figure 3b). Here, the VACNT electrode shows a superior wetting behavior of the electrolyte by forming the smallest contact angle of 32°, while the contact angle is significantly increased for the CNH (86°) and the graphite electrode (102°). Certainly, the topology with a higher number of corrugations as compared to CNHs and graphite is decisive for this characteristic observation. Since electrolyte-electrode interaction is in much the same way important for the performance of the anode-free zinc-air battery, this is not only at the surface but throughout the complete pore volume, the penetration of the electrolyte into the carbon electrodes is thus studied by mercury intrusion porosimetry (Figure S7, Supporting Information). Again, also the VACNT electrode outperforms the CNHs and the



**Figure 3.** a) Raman mapping on VACNTs, CNHs, and graphite electrodes to determine their structural defect density. b) Contact angle measurement between aqueous 1 m Zn(OTf)<sub>2</sub> electrolyte and different carbon electrodes to investigate the zinc deposition process. Galvanostatic cyclization at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> in the potential range of 0.6 and 2.5 V in full cell configuration using the Pt/Ir/C catalyst. The charge capacity of all electrodes is kept constant over 200 cycles at 819 mAh g<sup>-1</sup> and the Coulombic efficiency shown represents the mean value. c) The obtained discharge capacity exhibits a dependence on the zinc plating and stripping process from the electrode morphology. Impedance spectroscopy is performed in full cell configuration at the cell's open potential with a sinusoidal amplitude of 1 mV in the frequency range from 100 kHz to 2 mHz. The impedance measurement is carried out during battery cycling, which is interrupted for the EIS measurement. d) The obtained electrolyte resistance correlates the Zn<sup>2+</sup>-concentration with the rechargeability (contour lines only for visualization purposes without physical relevance). Post-mortem SEM images after galvanostatic cyclization taken at the 50th and 150th cycles by stopping and disassembling the zinc-air full cell. e–g) At the 50th cycle, the homogeneous zinc deposition is obtained regardless of the electrode morphology (e–g, inset: 5 μm scale bar), whereas at the 150th only the CNT electrode (h, inset: 10 μm scale bar) shows zinc encapsulation by carbon while the CNH and graphite electrodes display (h–j, inset: 10 μm scale bar) metal accumulation leading to irreversible zinc loss (i,j).



graphite electrodes as it has the largest accessible pore volume distributed as mesopores throughout the structure.<sup>[14,16]</sup> This is a prerequisite for storing as much zinc as possible. Similarly, the nanostructured CNH electrode, shows comparable penetration behavior in the lower pressure regime which can be attributed to the mesoporosity within the CNH aggregate structure.<sup>[15,17]</sup> Therefore, the VACNT and the CNH carbon films can be permeated without much physical strain. Nevertheless, the cumulative pore volume of the VACNT structure exceeds that of the CNHs by 30%. Contrary, the graphite electrode has a significantly lower accessible pore volume, which is exclusively due to its intergranular volume caused by the low porosity. Thus, the contact area between the graphite electrode and the electrolyte is quite small and the zinc is deposited primarily on the surface of the graphite electrode, whereas the CNT and CNH electrodes facilitate metal deposition in the inner void space of these carbon supports. Based on these findings, the different carbon properties can be correlated with the overall battery performance (Figure 3c).

As a result, within the first 50 cycles, all three carbon electrodes tested have a comparable discharge capacity in the range of 550–600 mAh g<sup>-1</sup>. This corresponds to the ionic conductivity of the electrolyte, as measured by impedance spectroscopy, and shows a comparable charge transfer resistance in the 50th cycle for the VACNTs, CNHs as well as the graphite electrode (Figure S8, Supporting Information). Therefore, the concentration of the Zn<sup>2+</sup>-ions in the electrolyte for the three carbon electrodes is comparably high at the 50th cycle. This correlates the discharge capacity of the electrodes with the ionic conductivity of the electrolyte. For the same discharge capacity, the zinc plating efficiency is constant and therefore the concentration of Zn<sup>2+</sup>-ions in the electrolyte solution reflects the rechargeability of the battery.<sup>[18]</sup> As an important finding, it can be concluded, that the zinc plating and stripping process is independent of the electrode morphology at low cycle rates. However, as the cyclization progresses, both the discharge capacity and the ionic conductivity are affected by the plating and stripping process, with severe alterations toward the CNH as well as the graphite electrodes, but negligible changes toward the VACNT electrode. Therefore, the VACNT electrode, which has the highest discharge capacity in the 150th cycle, exhibits the lowest charge transfer resistance, whereas the discharge capacity decreases as the charge transfer resistance via CNH to graphite increases. Thus, in the course of cyclization, a dependence of the rechargeability on the electrode morphology develops, as the process of zinc plating and stripping is influenced by the properties of the carbon host structure. It is found that the reduction in battery performance is a result of an irreversible depletion of zinc from the electrolyte reservoir as the concentration of Zn<sup>2+</sup>-ions is significantly reduced (Figure 3d). Based on post-mortem SEM studies, this zinc loss can be attributed to an accumulation of the active material, as the CNT electrode ensures uniform zinc deposition while maintaining superior battery performance, whereas both the CNH and graphite electrodes experience substantial zinc metal crystal growth when their discharge capacity is significantly reduced (Figure 3e–j). Due to the platelet formation of zinc, caused by the reduced defect density of the CNH- and graphite electrode, individual domains may lose their connection to the carbon and are therefore no longer electrically contacted, so they are no longer participating in the redox reaction for energy storage. This illustrates that

the embedding or encapsulation of the zinc species by the carbon skeleton is critical to the rechargeability over the life of the battery (Figures S9–S11, Supporting Information). Thus, the investigation of the deposition behavior after 50 and 150 cycles provides crucial insights into the long-term performance and information on cell aging, which is of decisive importance for rechargeable batteries. Furthermore, the comparison of the CNT electrode with CNHs on the one hand and graphite on the other covers a broad spectrum of different morphological but also chemical parameters that influence the encapsulation mechanism and thus control the reversibility of zinc plating and stripping. Hence, zinc deposition is very sensitive to substrate morphology and factors such as aspect ratio, porosity, and void accessibility as well as structural defect density are important variables for effective zinc plating and stripping on the anode side.

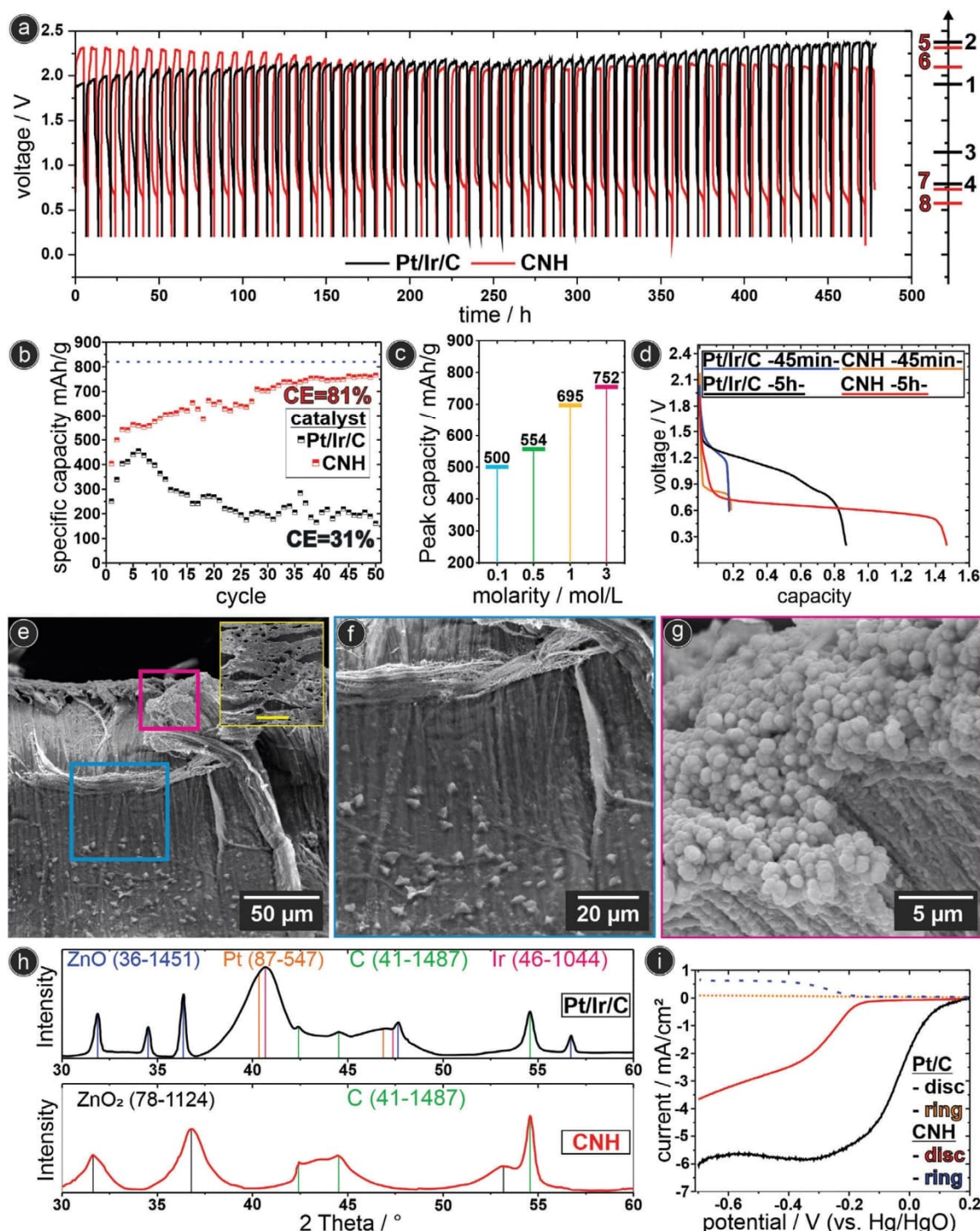
### 2.3. How the Rechargeability in an Anode-Free Zinc-Air Battery Can Be Further Improved

Since the VACNT electrode has excellent properties for controlling homogeneous zinc plating and stripping compared to several other electrodes investigated, the zinc load on the VACNT arrangement is significantly increased to determine whether the rechargeability of the ZAB is still maintained at a much higher zinc deposition rate. This is achieved by extending the charging time from 45 min to 5 h at a constant current density. This means that more than six times as much zinc is deposited per cycle.

As a result, the prolonged charging interval has a considerable impact on the rechargeability of the anode-free zinc-air battery, which is evidenced by the decrease in discharge capacity as the overpotential increases (Figure 4a,b). Based on the previous findings on electrode aging, it can be expected that at such a high deposition rate, even the VACNT electrode, like the CNH and graphite electrodes however the latter already at a much earlier time, will no longer be able to compensate for the higher load and thus inhomogeneous metal deposition will reduce the battery performance. Indeed, post-mortem SEM investigations of the VACNT electrode at 5-h charge reveal that the CNT array is still intact and the VACNTs retain their function of controlling the zinc deposition process. At the tip of the CNTs, the formation of a coherent, dense intermediate phase can be observed, which covers the carbon nanotubes like a protective top layer (Figure S12a–d, Supporting Information). The formation of such a boundary layer at the anode-electrolyte interface is characteristic of the discharge process in Zn(OTf)<sub>2</sub> electrolytes and is referred to as solid electrolyte interphase (SEI). By controlling zinc deposition, the VACNTs also ensure that the SEI is not damaged by dendrite formation, thus enabling Zn reversibility.<sup>[19]</sup>

Consequently, it can be ruled out that electrode aging of the VACNT structures is responsible for the capacity drop (Figure S12a–d, Supporting Information). Although there is a reduction in electrolyte volume during cyclization, there is no drying out or precipitation of conducting salt observed, which could cause this decrease in discharge capacity. Therefore, the influence of the catalyst on the zinc plating and stripping efficiency is examined.

Besides the known multitude of possible Zn<sup>2+</sup>-catalysts, that have been proposed in recent years,<sup>[20–22]</sup> the selection of a



**Figure 4.** a) Charge discharge voltage profiles of Pt/Ir/C (black) and CNH catalyst (red) at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> in full cell configuration using the VACNT electrode within the anode-free zinc air battery at 5 h charging time. Galvanostatic cyclization at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> in the potential range of 0.6 and 2.5 V in full cell configuration using the Pt/Ir/C and CNH catalysts at 5 h charging time. The charge capacity of all charge cycles is kept constant at 200 mC at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> charging time correlates the battery performance with the catalyst used. b) Specific capacity (mAh/g) vs. cycle number for Pt/Ir/C (black squares) and CNH (red squares) catalysts. CE=81% for CNH and CE=31% for Pt/Ir/C. c) Correlation of peak discharge capacity and electrolyte concentration obtained from galvanostatic cyclization at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> within the potential range of 0.6 and 2.5 V. Discharge curves of Pt/Ir/C and CNH catalyst for 45 min and 5 h charging time received from galvanostatic cyclization in full cell configuration. d) Discharge curves of Pt/Ir/C and CNH catalyst for 45 min and 5 h charging time received from galvanostatic cyclization in full cell configuration. e, f) Post-mortem SEM investigation of VACNT electrode after 5 h charging period (e, f, inset: 100 μm scalebar). g) ORR activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-formation of Pt/Ir/C and CNH catalyst as studied by RRDE investigation. h) Post-mortem XRD examination of gas diffusion electrodes after galvanostatic cyclization at 0.4 mA cm<sup>-2</sup> discharge products in dependence of catalyst used. i) ORR activity and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-formation of Pt/C and CNH catalyst as studied by RRDE investigation.



suitable catalyst alternative has to be based on research, which has shown that the aqueous  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  electrolyte favors a zinc peroxide ( $\text{ZnO}_2$ ) chemistry, proceeding via a  $2e^-$ -a pathway and allowing high reversibility of the redox reactions in zinc-air batteries. This points toward the need for replacing the typically used catalyst for  $4e^-$ -ORR with a  $2e^-$ -catalyst substitute. CNHs which are well known for their ability to selectively reduce oxygen to hydrogen peroxide, are employed as catalysts on the gas diffusion electrode. The implementation of the  $2e^-$ -reaction pathway to the anode-free zinc-air battery by replacing the Pt/Ir/C with the CNH catalyst is immediately reflected in the battery performance. Consequently, the voltage difference between the charge and discharge plateau at the start of the cyclization is greater with the CNH catalyst than with the Pt/Ir/C. This finding suggests a lowered battery performance because a higher overpotential is associated with reduced electrocatalytic activity. However, by changing the battery chemistry using  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  as an electrolyte, significantly more zinc can be reversibly converted per cycle with the CNH catalyst. To exclude a parasitic contribution to the discharge capacity and thus verify that the high discharge performance of the CNH catalyst is due to the oxidation of the electroplated zinc, despite the high overpotential, a zinc anode is discharged with the CNH catalyst. As the overpotential observed when using the CNH catalyst in the anode-free battery configuration is also evident when discharging the zinc anode, the discharge plateau can be clearly attributed to the zinc oxidation process (Figure S12e, Supporting Information). This indicates that the reaction pathway has a significant influence on the rechargeability of the anode-free battery by affecting the zinc plating and stripping efficiency. However, in contrast to Pt/Ir/C, the voltage gap becomes smaller with ongoing cyclization time (Figure 4a). This is primarily due to a minimization of the overpotential of the charging process. The lowering in overpotentials in the case of the CNH catalyst indicates a further increase in zinc plating/stripping efficiency most likely by minimizing undesirable side reactions, such as the hydrogen evolution reaction. As a result, the discharge capacity increases linearly giving a rechargeability of over 90% at a discharge capacity of  $750 \text{ mAh g}^{-1}$  (Figure 4b). The increase in the discharge capacity is most probably due to an increase in the conductive salt concentration due to water loss in the electrolyte. This is based on the fact, that there is a linear relationship between discharge capacity and electrolyte concentration (Figure 4c). Here, the sensitivity of zinc plating and stripping efficiency to the proportion of dissolved  $\text{Zn}^{2+}$ -ions in the electrolyte indicates that the concentration of  $\text{Zn}^{2+}$  ions that increases to discharge capacity by using the CNH catalyst is only evident at higher charge capacity. At a 45 min charging interval, the capacity extracted of the CNH catalyst is equal to the Pt/Ir/C catalyst, which reveals that parasitic side reactions only compete with zinc plating at longer charging periods (Figure 4d). The catalyst not only determines the plating and stripping efficiency on the anode side, but also influences the formation of various discharge products on the cathode side, while always ensuring homogeneous zinc deposition (Figure 4e–g).

As already indicated in previous studies, [21,23] the use of the zinc triflate electrolyte leads to the formation of a discharge

product on the gas diffusion electrode. Our work confirms this finding and also shows that the discharge product is dependent on the catalyst used and thus on the reaction pathway followed (Figure 4h). While the CNH catalyst tends to form zinc peroxide, the generation of zinc oxide can be detected for the Pt/Ir/C catalyst by means of XRD due to the fact that both catalysts produce different reaction intermediates during the oxygen reduction reaction (ORR) (Figure S12f,g, Supporting Information). As expected, the Pt/Ir/C catalyst produces only hydroxide ions via a  $4e^-$ -process within the ORR during the discharge process, whereas the CNH catalyst additionally produces a hydrogen peroxide species via a  $2e^-$ -process, as evidenced by quantitative RRDE measurements (Figure 4i). Thus, the hydrogen peroxide production of the catalyst can be directly correlated with the peroxide chemistry present. Therefore, our studies confirm that the aqueous  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  electrolyte improves the rechargeability when using a  $2e^-$ -catalyst. However, as the overpotential of the CNH catalyst is already high despite the superior battery performance, no further variation of the current density was carried out with a view to further optimizing the CNH catalyst. Such studies are beyond the scope of this investigation but should be exploited to leverage the full potential of our approach.

### 3. Conclusion

Anode-free zinc-air batteries have the potential to significantly improve the rechargeability of this rapidly developing battery technology. By storing the zinc reservoir dissolved in the electrolyte, it exhibits superior mobility, which increases zinc plating and stripping efficiency, enabling rechargeability of up to 92% while minimizing any excess zinc in the system. The anode-free concept in zinc-air batteries clearly shows that the deposition from the electrolyte can be preferable to the use of standard metallic zinc anodes. VACNT electrode materials with their stable 3D architecture are particularly suitable for this purpose, as they offer a wide range of possibilities to control zinc deposition via a tailored architecture without noticeably increasing the electrode mass. Due to their high aspect ratio and defect density, 3D VACNT arrays provide a superior host structure to prevent zinc accumulation during the charging process on the one hand and ensure maximum zinc accessibility during the discharging process on the other hand. Thus, the VACNT electrode prevails over other carbon electrodes, whereby both CNHs and graphite show a degradation behavior in the course of battery cyclization. Electrode aging of the CNH and graphite electrode limits the reversibility of the zinc plating and stripping process and thus considerably diminishes the rechargeability of the battery. The VACNT electrode is unaffected by electrode aging and achieves a high discharge capacity of  $600 \text{ mAh g}^{-1}$  over 200 cycles. In fact, the CNT electrode is able to compensate for significantly higher zinc deposition rates without a collapse of its architecture. Furthermore, the benchmark catalyst for the  $4e^-$ -ORR in aqueous zinc triflate electrolyte is found to be disadvantaged compared to a  $2e^-$ -catalyst based on carbon nanohorns when the battery chemistry is changed to a peroxide reaction pathway. As a result, the CNH catalyst decisively improves the rechargeability while maintaining a maximum discharge capacity of  $750 \text{ mAh g}^{-1}$ . This anode-free concept will provide a new perspective on the rechargeability of zinc-air batteries beyond conventional zinc

anode. It has the potential to establish a new and alternative approach to developing electrically rechargeable zinc-air batteries. Following on from this work, demonstrating for the first time the dual mode functionality of the electrolyte for the development of an anode-free zinc-air battery, the mechanistic elucidation of the largely novel battery chemistry remains a promising and necessary challenge for future studies, with in-operando pH-measurements providing a versatile tool to further advance the understanding of the electrolyte as a pivotal element of this new concept in zinc-air battery research. In particular, the production of trifluoromethanesulfonic acid during the charging cycle will be important in this regard.

#### 4. Experimental Section

**Electrode Preparation:** Zinc foil (Chempur, 99.99%+, thickness: 100  $\mu\text{m}$ ) was used as the zinc anode. Copper foil (Schlenk, 99.9%, thickness: 5  $\mu\text{m}$ ) served as a current collector and was additionally used as a substrate for the manufacturing of the carbon electrodes. The CNT electrode was produced via a CVD process by direct growth on the copper foil. Further information on the fabrication process has been reported by the authors [16,24]. On the fabrication process, the authors reported that this is why the other carbon materials were also applied to the copper foil with the same layer thickness. The application of the CNH film was binder-free, following a previous publication, [15] while the graphite electrode (CMS graphite) was prepared according to a standard procedure with the aid of binders (CMC, SBR, 96% active materials mass proportion). [25] CNHs were from TIE, Griesheim, and were > 98% pure. A Zn/CNT composite electrode was prepared by thermal evaporation (Auto 306, HHV Ltd., U.K., equipped with SQM-160, Inficon, thickness monitor) of zinc (1  $\mu\text{m}$ ; 99.999%) at a deposition rate of 10  $\text{\AA}$  s

$8.2 \times 10^{-6}$  mbar. On the cathode side, commercial gas diffusion electrodes (Sigracet, 39BB, SGL-Carbon) were used, which were coated with the respective catalyst. The catalyst loading was 2  $\text{mg cm}^{-2}$  in each case.

**Materials Characterization:** The Raman mapping was carried out on a square base area with a side length of 100  $\mu\text{m}$  and a resolution of 2  $\mu\text{m}$  in x- and y-direction. The spectra were recorded with a Raman microscope (ThermoFisher, DXR3) at a laser wavelength of 532 nm (power: 2 mW; spot size: 0.71  $\mu\text{m}$ ) in the range between 400 and 3500  $\text{cm}^{-1}$ . The spectra set was evaluated using TQ-Analyst software (ThermoFisher) on the basis of the ratio of the D- to G-band via the corresponding area integral.

For the post-mortem SEM investigations, the respective electrodes were de-installed from the zinc-air cell and rinsed several times with deionized water (Carl Roth, Rotisolv Pestilyse) and dried at 80  $^{\circ}\text{C}$  and 10 mBar for 24 h. The images were taken on a scanning electron microscope with a field emission cathode (FEI/Philips, XL30 FEG). TEM images were taken on a Tecnai G2 F20 (FEI).

The wetting behavior of the carbon electrodes with the aqueous 1 m  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  electrolyte was analyzed with a contact angle measuring device (Krüss, DSA30). For this purpose, a drop of the electrolyte with a volume of 5  $\mu\text{L}$  was deposited on the substrate surface (sessile drop method) and the contact angle was determined by means of a software (DropShapeAnalysis). In addition, the carbon films were characterized using mercury intrusion porosimetry (ThermoFisher Pascal Series 140 & 440). To that end, the pore volume of the electrodes was filled with mercury, and the volume change relative to the applied pressure was recorded. The controlled pressure range was between 0 and 400 mPa, using a sample mass of 50 mg each.

The specific surface area was determined by means of nitrogen adsorption measurement (Quantachrome NOVA3000e). The surface area was calculated according to the Brunauer–Emmet–Teller method (BET) in the relative pressure range between 0.005 and 0.3. As the porosity of the graphite was too low, a standard based on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5.532  $\text{m}^2$ ) was used as a reference.

**Anode-Free Zinc-Air Cell Modification:** The prototype used to characterize the battery performance of the zinc-air battery has been described pre-

viously by the authors. [7b] For the anode-free concept, however, an adaptation of the tin stamp electrode was necessary. Especially during the zinc plating process, it was important to ensure that the zinc deposition only took place on the desired current collector. Therefore, all parts in contact with the electrolyte and in electrical contact must be covered with an insulating protective layer. Shrink tubing (polyolefin, shrink ratio 3:1) was used for this purpose. In addition, the electrodes were fixed to the tin electrode with double-sided electrically conductive adhesive tape (3 m, resistance < 0.5  $\Omega$ ).

**Electrochemical Characterization:** To determine the battery performance, galvanostatic cycling with potential limitation in the potential range between 0.6 and 2.5 V at a current density of 0.4  $\text{mA cm}^{-2}$  was carried out using the prototype cell on a multi-channel potentiostat (Biologic, VMP3). The areal charging capacity was varied by adjusting the charging time, while the specific charge capacity was kept constant at 819  $\text{mAh g}^{-1}$ . Commercial separator discs (Celgard 3550, non-woven fabric) were used for cell construction. The 1 m zinc triflate electrolyte was prepared by dissolving zinc trifluoromethanesulfonate ( $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$ , ABCR, 98%) in deionized water (Carl Roth, Rotisolv Pestilyse). Before starting the cyclization, the cells were subjected to a resting phase of 24 h. The specific discharge capacity was an important measure of rechargeability. As the anode-free battery had no active material in the form of a zinc anode, the electrolytically deposited zinc was determined using Faraday's laws and standardized to the electrode mass. This resulted in a charging capacity of 819  $\text{mAh g}^{-1}$ , which corresponded to the theoretical capacity of zinc. This was essential, as it ensured that the electric current during charging was exclusively assigned to the reduction of zinc. An experimentally determined discharge capacity that deviated from the charge capacity thus indicated electron-consuming side reactions and allowed conclusions to be drawn about the coulombic efficiency. The Coulomb efficiency could therefore be determined individually for each cycle and results from the quotient of discharge and charge capacity. The former could be read from the graph, while the latter was constant at 819  $\text{mAh g}^{-1}$ . In addition to battery cyclization tests, cells were also examined using impedance spectroscopy. The impedance spectroscopy was also carried out in the cell prototypes, whereby the cyclization was interrupted for this aim. The impedance measurement was performed at the cell's open circuit potential (OCP) with a sinusoidal amplitude of 1 mV in the frequency range from 100 kHz to 2 mHz. The reaction kinetics of the oxygen electrocatalysts were determined using a rotating ring disk electrode (RRDE, Biologic, BluRev, Pt-Ring; Glassy carbon disk) with a Hg/HgO reference electrode in 0.1 m KOH (PanReac, AppliChem, Titer (20  $^{\circ}\text{C}$ ): 0.999–1.001) in the voltage range from  $-0.65$  to 0.2 V (versus Hg/HgO) at a scan rate of 10  $\text{mV s}^{-1}$ . The catalyst loading on the disc electrode was 0.25  $\text{mg cm}^{-2}$ .

**Statistical Analysis:** A statistical analysis was carried out to evaluate the Raman spectra. After performing a mapping to obtain spatially resolved information about the chemical environment of the carbons, the obtained spectra were validated with respect to the D/G band ratio. For this purpose, the acquired data set was evaluated without any adjustment, such as normalization or transformation, using the TQ-Analyst software (Thermo Scientific, EZ Edition). The area integral was formed over the respective bands with a 2-point baseline in the range between 1060.05 and 1436.10  $\text{cm}^{-1}$  (D-band) or 1444.78 and 1765.87  $\text{cm}^{-1}$  (G-band). To validate the D/G ratio, the mean value and standard deviation were calculated on the basis of a sample size of 2601 measurements. No further significance tests were carried out.

#### Supporting Information

Supporting Information is available from the Wiley Online Library or from the author.

#### Acknowledgements

TEM measurements were performed at ERC, Jülich, Germany. The authors thank Jörg Engstler for TEM studies and assistance with Raman mapping

investigations. The authors are indebted to Silvio Heinschke for XRD and BET measurements and Inga Dönges, Sandeep Yadav, and Ildiko Balog (all of TU Darmstadt) for experimental assistance. The authors appreciate a sample of carbon nanohorns provided by N. Molitor, TIE, Griesheim. D.D. is grateful to Freepik (brgfx, vectorpocket) for providing templates for the compilation of the graphical abstract.

Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

## Keywords

anode-free, carbon, nanotubes, zinc, zinc-air batteries

Received: December 14, 2023

Revised: January 7, 2024

Published online:

- [1] a) S. Tharani, D. Durgalakshmi, A. K. Kunhiraman, S. Balakumar, R. A. Rakkesh, *WIREs Energy Environ.* **2023**, *12*, e472; b) J.-N. Liu, C.-X. Zhao, J. Wang, D. Ren, B.-Q. Li, Q. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 4542; c) Q. Wang, S. Kaushik, X. Xiao, Q. Xu, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 6139; d) J. Fu, R. Liang, G. Liu, A. Yu, Z. Bai, L. Yang, Z. Chen, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1805230; e) R. Chen, X. Xu, S. Peng, J. Chen, D. Yu, C. Xiao, Y. Li, Y. Chen, X. Hu, M. Liu, H. Yang, I. Wyman, X. Wu, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 11501; f) Y. Chen, W. Li, Y. Yao, P. Gogoi, X. Deng, Y. Xie, Z. Yang, Y. Wang, Y. C. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 12257; g) S. S. Shinde, N. K. Wagh, C. H. Lee, D.-H. Kim, S.-H. Kim, H.-D. Um, S. U. Lee, J.-H. Lee, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2303509.
- [2] A. K. Worku, D. W. Ayele, N. G. Habtu, *Mater. Today Adv.* **2021**, *9*, 100116.
- [3] L. Peng, L. Shang, T. Zhang, G. I. N. Waterhouse, *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10*, 2003018.
- [4] a) C. Wang, J. Li, Z. Zhou, Y. Pan, Z. Yu, Z. Pei, S. Zhao, L. Wei, Y. Chen, *EnergyChem* **2021**, *3*, 100055; b) H. Pourzolfaghar, S. Hosseini, F. M. Zuki, M. Alinejad, Y.-Y. Li, *Mater. Today Commun.* **2021**, *29*, 102954; c) P. Chen, K. Zhang, D. Tang, W. Liu, F. Meng, Q. Huang, J. Liu, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 372.
- [5] a) D. Wang, D. Lv, H. Peng, C. Wang, H. Liu, J. Yang, Y. Qian, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2023**, *62*, 202310290; b) B. Liu, C. Wei, Z. Zhu, Y. Fang, Z. Bian, X. Lei, Y. Zhou, C. Tang, Y. Qian, G. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2022**, *61*, 202212780; c) S.-J. Zhang, J. Hao, Y. Zhu, H. Li, Z. Lin, S.-Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **2023**, *62*, 202301570.
- [6] a) Y. Zhu, Y. Cui, H. N. Alshareef, *Nano Lett.* **2021**, *21*, 1446; b) Y. Tian, Y. An, C. Wei, H. Jiang, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, *Nano Energy* **2020**, *78*, 105344; c) G. Wang, M. Zhu, G. Chen, Z. Qu, B. Kohn, U. Scheler, X. Chu, Y. Fu, O. G. Schmidt, X. Feng, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2201957; d) J. Qian, B. D. Adams, J. Zheng, W. Xu, W. A. Henderson, J. Wang, M. E. Bowden, S. Xu, J. Hu, J.-G. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7094; e) A. P. Cohn, N. Muralidharan, R. Carter, K. Share, C. L. Pint, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 1296; f) Y. An, Y. Tian, K. Zhang, Y. Liu, C. Liu, S. Xiong, J. Feng, Y. Qian, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2101886; g) F. Ming, Y. Zhu, G. Huang, A.-H. Emwas, H. Liang, Y. Cui, H. N. Alshareef, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 7160; h) K. Lee, Y. J. Lee, M. J. Lee, J. Han, J. Lim, K. Ryu, H. Yoon, B.-H. Kim, B. J. Kim, S. W. Lee, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109767; i) L. Lin, K. Qin, Y.-S. Hu, H. Li, X. Huang, L. Suo, L. Chen, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2110323; j) C. Shan, Z. Qin, Y. Xie, X. Meng, J. Chen, Y. Chang, R. Zang, L. Wan, Y. Huang, *Carbon* **2023**, *204*, 367; k) C.-H. Jo, K.-S. Sohn, S.-T. Myung, *Energy Storage Mater.* **2023**, *57*, 471.
- [7] a) Y. Yan, Y. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, A. Mathur, H. Yang, P. Chen, S. Nair, N. Liu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 6345; b) D. Deckenbach, J. J. Schneider, *J. Power Sources* **2021**, *488*, 229393; c) D. Stock, S. Dongmo, K. Miyazaki, T. Abe, J. Janek, D. Schröder, *J. Power Sources* **2018**, *395*, 195; d) M. T. Teshaye, F. Alloin, C. Iojoiu, R. A. Tufa, D. Aili, P. Fischer, S. Velizarov, *J. Power Sources* **2020**, *475*, 228689; e) A. R. Mainar, O. Leonet, M. Bengoechea, I. Boyano, I. De Meatza, A. Kvasha, A. Guerfi, J. Alberto Blázquez, *Int. J. Energy Res.* **2016**, *40*, 1032; f) A. Abbasi, Y. Xu, R. Khezri, M. Etesami, C. Lin, S. Kheawhom, Y. Lu, *Mater. Today Sustain.* **2022**, *18*, 100126; g) J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, Y. Li, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8924; h) Y. Wu, Y. Zhang, Y. Ma, J. D. Howe, H. Yang, P. Chen, S. Aluri, N. Liu, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1802470; i) J. Yi, P. Liang, X. Liu, K. Wu, Y. Liu, Y. Wang, Y. Xia, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 3075; j) T.-H. Wu, Y. Zhang, Z. D. Althouse, N. Liu, *Mater. Today Nano* **2019**, *6*, 100032.
- [8] D. Stock, S. Dongmo, J. Janek, D. Schröder, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1287.
- [9] Z. Hou, X. Zhang, X. Li, Y. Zhu, J. Liang, Y. Qian, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 730.
- [10] a) L. Zheng, H. Li, X. Wang, Z. Chen, C. Hu, K. Wang, G. Guo, S. Passerini, H. Zhang, *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 2086; b) S. Lee, I. Kang, J. Kim, S. H. Kim, K. Kang, J. Hong, *J. Power Sources* **2020**, *472*, 228334; c) H. Zhao, Q. Fu, X. Luo, X. Wu, S. Indris, M. Bauer, Y. Wang, H. Ehrenberg, M. Knapp, Y. Wei, *Energy Storage Mater.* **2022**, *50*, 464; d) W. Xu, J. Li, X. Liao, L. Zhang, X. Zhang, C. Liu, K. Amine, K. Zhao, J. Lu, *J. Am. Soc.* **2023**, *145*, 22456.
- [11] a) J.-C. Riede, T. Turek, U. Kunz, *Electrochim. Acta* **2018**, *269*, 217; b) V. Jabbari, T. Foroozan, R. Shahbazian-Yassar, *Adv. Energy Sustain. Res.* **2021**, *2*, 2000082.
- [12] Z. Hao, Y. Zhang, Z. Hao, G. Li, Y. Lu, S. Jin, G. Yang, S. Zhang, Z. Yan, Q. Zhao, J. Chen, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2209985.
- [13] a) J. Khanderi, R. C. Hoffmann, J. J. Schneider, *Nanoscale* **2010**, *2*, 613; b) I. Dönges, M. I. Büschges, C. Njel, J. J. Schneider, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 13725; c) J. Khanderi, R. C. Hoffmann, A. Gurlo, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5039; d) S. Okeil, J. Krausmann, I. Dönges, S. Pfleger, J. Engstler, J. J. Schneider, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5189.
- [14] D. J. Babu, M. Lange, G. Cherkashinin, A. Issanin, R. Staudt, J. J. Schneider, *Carbon* **2013**, *61*, 616.
- [15] D. J. Babu, T. Herdt, S. Okeil, M. Bruns, R. Staudt, J. J. Schneider, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 14267.
- [16] a) D. J. Babu, S. Yadav, T. Heinlein, G. Cherkashinin, J. J. Schneider, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 12028; b) D. J. Babu, M. Bruns, J. J. Schneider, *Carbon* **2017**, *125*, 327.
- [17] a) D. Puthusseri, D. J. Babu, S. Okeil, J. J. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 26265; b) D. J. Babu, D. Puthusseri, F. G. Kühl, S. Okeil, M. Bruns, M. Hampe, J. J. Schneider, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 1782.
- [18] I. R. Tay, J. Xue, W. S. V. Lee, *Adv. Sci.* **2023**, *10*, 2303211.
- [19] H. Li, Z. Chen, L. Zheng, J. Wang, H. Adenusi, S. Passerini, H. Zhang, *Small Methods* **2023**, *2300554*, 2366.
- [20] S. Wang, S. Chen, L. Ma, J. A. Zapien, *Mater. Today Energy* **2021**, *20*, 100659.

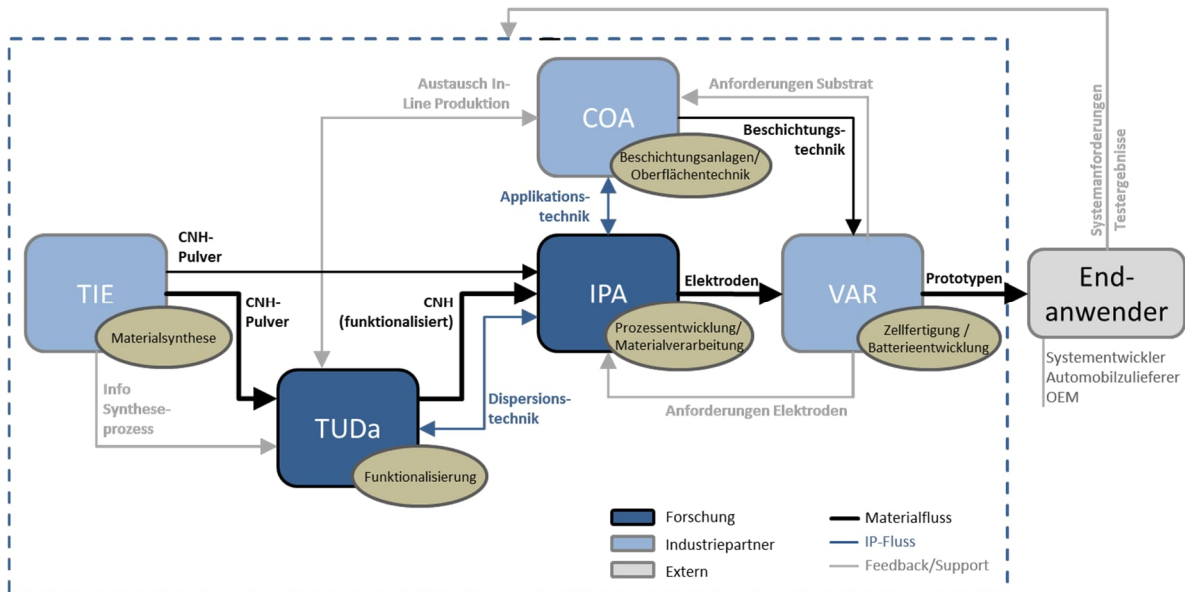


- [21] W. Sun, F. Wang, B. Zhang, M. Zhang, V. Küpers, X. Ji, C. Theile, P. Bieker, K. Xu, C. Wang, M. Winter, *Science* **2021**, 371, 46.
- [22] a) D. Iglesias, A. Giuliani, M. Melchionna, S. Marchesan, A. Criado, L. Nasi, M. Bevilacqua, C. Tavagnacco, F. Vizza, M. Prato, P. Fornasiero, *Chem* **2018**, 4, 106; b) P. Chakthranont, S. Nitrathorn, S. Thongratkaew, P. Khemthong, H. Nakajima, R. Supruangnet, T. Butburee, N. Sano, K. Faungnawakij, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, 4, 12436.
- [23] D. Deckenbach, J. J. Schneider, *Adv Mater. Interf.* **2023**, 10, 2202494.
- [24] a) R. Joshi, J. J. Schneider, O. Yilmazoglu, D. Pavlidis, *J Mater. Chem.* **2010**, 20, 1717; b) R. Joshi, J. Engstler, L. Houben, M. Bar Sadan, A. Weidenkaff, P. Mandaliev, A. Issanin, J. J. Schneider, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1069; c) J. J. Schneider, *Adv. Biosyst.* **2017**, 1, 1700101; d) A. Popp, J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9092.
- [25] J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.-M. Choi, *J Power Sources* **2005**, 147, 249.

# PERSEUS

## Gesamtvorhaben

Aufbau einer skalierbaren Prozesstechnologie zur Herstellung von binderfreien Elektroden für den Einsatz in Energiespeicheranwendungen basierend auf funktionalisierten Carbon Nanohorns.



## Teilvorhaben

CNHspeicher-Erzeugung und Charakterisierung funktionalisierter Kohlenstoffnanohörner (CNH) als binderfreie Elektrodenmaterialien in Energiespeicheranwendungen

Projektpartner: TIE GmbH, LSE-Lightweight Structures Engineering GmbH, VARTA Microbattery GmbH, Technische Universität Darmstadt- Eduard Zintl Institut für Anorganische Chemie, Fraunhofer-Institut für Produktionstechnologie und

Förderkennzeichen: 03XP0199E

Förderzeitraum: 01.04.2019-31.03.2022

Projektträger: PtJ

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

---

Lithium-Ionen-Batterien sind aktuell die leistungsfähigsten am Markt verfügbaren elektrochemischen Energiespeicher. Sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite sorgen innerhalb der Elektroden überwiegend Kohlenstoffmaterialien für den Transport der elektrischen Ladungen sowie für die Energiespeicherung. Ein zentraler Aspekt dieser Elektroden ist die Zugänglichkeit des Aktivmaterials für den flüssigen Elektrolyten, um einen idealen Ladungstransport zu gewährleisten. Hierfür muss die Porenstruktur der Elektrode ein Eindringen des Elektrolyten ermöglichen. Durch konventionelle Binder, die für die Haftung der Elektrodenbestandteile untereinander sowie zwischen der Elektroden-schicht und der Oberfläche des Stromableiters notwendig sind, werden diese Porenstrukturen teilweise blockiert. Eine mögliche Lösung für diese Problematik ist die Substitution des Binderanteils. Im Projekt soll daher anhand eines etablierten Akkumulatöraufbaus der typischerweise eingesetzte Binderanteil von zwei bis fünf Prozent weitgehend durch nanoskaligen Kohlenstoff in Form von Kohlenstoffnanohörnern (CNH) ersetzt werden. Innerhalb des Teilvorhabens, welches am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Darmstadt ausschließlich durch Daniel Deckenbach und Prof. Dr. Jörg J. Schneider bearbeitet wurde, soll die chemische Aufreinigung und Oberflächenfunktionalisierung von CNH-Materialien in Gasphasenprozessen untersucht werden. Ziel der Untersuchungen ist die nachhaltig verbesserte Haftfähigkeit der CNH-Speichermaterialien sowie ihre verbesserte elektrochemische Charakteristik hinsichtlich Kapazität und Zyklisierungsverhalten im Vergleich zu nativen CNH-Materialien nachzuweisen. Im Idealfall soll eine binderfreie Verankerung der CNH-Materialien auf dem Stromableiter realisiert werden. Neben der Realisierung einer binderfreien CNH-Elektrode konnte so im Rahmen dieser Untersuchungen festgestellt werden, dass Kohlenstoffnanohörner eine besondere Eignung für Schnellladeanwendungen zeigen. Aufgrund ihrer morphologischen Besonderheit von isolierten einlagigen Graphenschichten, die keine parallele Anordnung, sondern infolge ihrer konischen Struktur ein großes Hohlraumvolumen aufweisen, können die Lithium-Ionen <sup>[92]</sup> schnell mittels Adsorption gespeichert werden. So entsprechend dem Kartenhaus-Modell nach DAHN ET AL haben Kohlenstoffnanohörner ähnlich wie Graphit eine Entladekapazität von ca. 330 mAh/g, mit dem Unterschied, dass CNHs bei gleicher Kapazität zehnmals schneller geladen und entladen werden können als Graphit.

<sup>[92]</sup> Jedoch führt eine Sauerstofffunktionalisierung der CNH-Materialien dazu, dass Lithium der Kathode irreversibel gebunden wird, weshalb der Betrieb einer wiederaufladbaren Batterie mit CNH als Anodenmaterial daher mit konventionellen Kathodenmaterialien bislang nicht möglich ist. Daraufhin wurde anhand eines Gasphasenprozesses die Oberfläche der CNH mit metallischem Lithium funktionalisiert, um die irreversible Lithiumbindung zu kompensieren. Zur Bestimmung des Lithiumverlustes wurden Halbzellenmessungen an der lithiierten CNH-Elektrode gegen eine Anode aus metallischem Lithium durchgeführt, wobei gezeigt werden konnte, dass die Vorlithiierung die SEI-Bildung beeinflusst. Dazu wurde die Dicke der themisch abgeschiedenen Lithiumschicht mit dem irreversiblen Lithiumverlust korreliert. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung eines Lithiumreservoirs auf dem CNH-Material verhindert, dass Lithium von der Gegen-elektrode für den SEI-Bildungsprozess verwendet wird. Damit kann eindeutig nachgewiesen werden, dass die SEI bereits im stromlosen Zustand und damit künstlich gebildet wird, wobei das Lithiumreservoir auf den CNHs anstelle des Kathodenmaterials dafür verwendet wird. Damit leistet dieses Forschungsvorhaben einen wichtigen Beitrag zur Entwicklung schnellladefähiger Lithium-Ionen-Batterien, indem durch die Erzeugung einer künstlichen SEI der Einsatz von Kohlenstoffnanohörnern als Elektrodenmaterial ermöglicht wird, deren Verwendung bisher aufgrund extrem hoher irreversibler Lithiumverluste nicht möglich war.

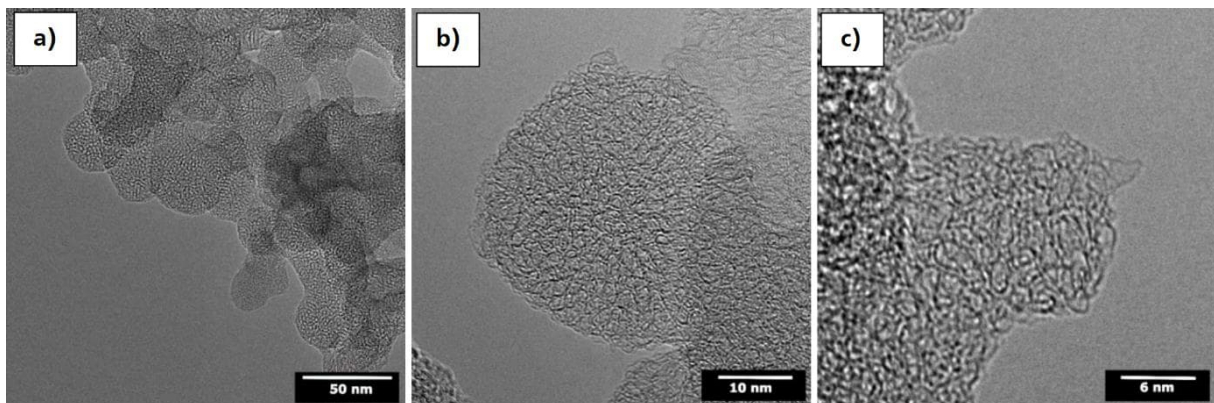


## Eingehende Darstellung

### Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

#### AP-1: Evaluierung und Qualifizierung der CNH-Elektrodenmaterialien

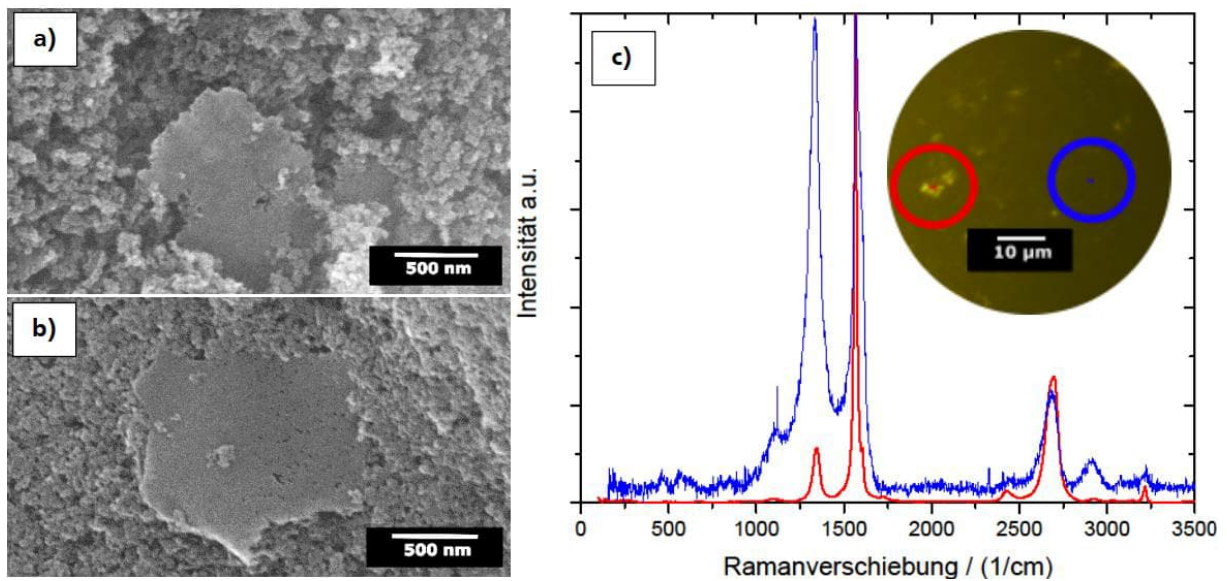
Im Rahmen der Evaluierung und Charakterisierung des CNH-Materials wurde zunächst mittels Elektronenmikroskopie die Morphologie des erhaltenen Materials überprüft. Hierbei ist die sphärische Aggregation der einwandigen Kohlenstoffnanohörner im knospenähnlichen Typ festzustellen mit einem durchschnittlichen Aggregatdurchmesser von 40 nm und einem Durchmesser der konischen Spitzen von etwa 4 nm.



**Abbildung 1:** Elektronenmikroskopische Untersuchung des CNH-Materials zur Evaluierung Kohlenstoffnanohörner. Die sphärische Aggregation der CNH ist zu erkennen (a). Typische Aggregatdurchmesser im Bereich um 50 nm sind feststellbar (b). Eine hochauflösende Abbildung zeigt zudem eine einzelne Spitze eines Kohlenstoffnanohorns mit einem Spitzendurchmesser um 4 nm (c).

#### AP-1.1: Vorreinigung und Evaluierung

Zur Gewährleistung konstanter Rohmaterialqualitäten für weitere Bearbeitungsschritte ist eine Evaluierung eintreffender CNH-Chargen unabdingbar, da, begründet durch den Herstellungsprozess, verschiedene Einflussfaktoren die Materialgüte beeinflussen können, die primär die Morphologie der hergestellten Kohlenstoffe betreffen. Hierbei sind vorrangig bei Charge 1 Schwankungen der Materialgüte auffällig geworden. So sind neben den sphärischen CNH-Materialien auch größere Kohlenstoffplättchen vorzufinden, die stark graphitische Strukturen zeigen (Abbildung 2).

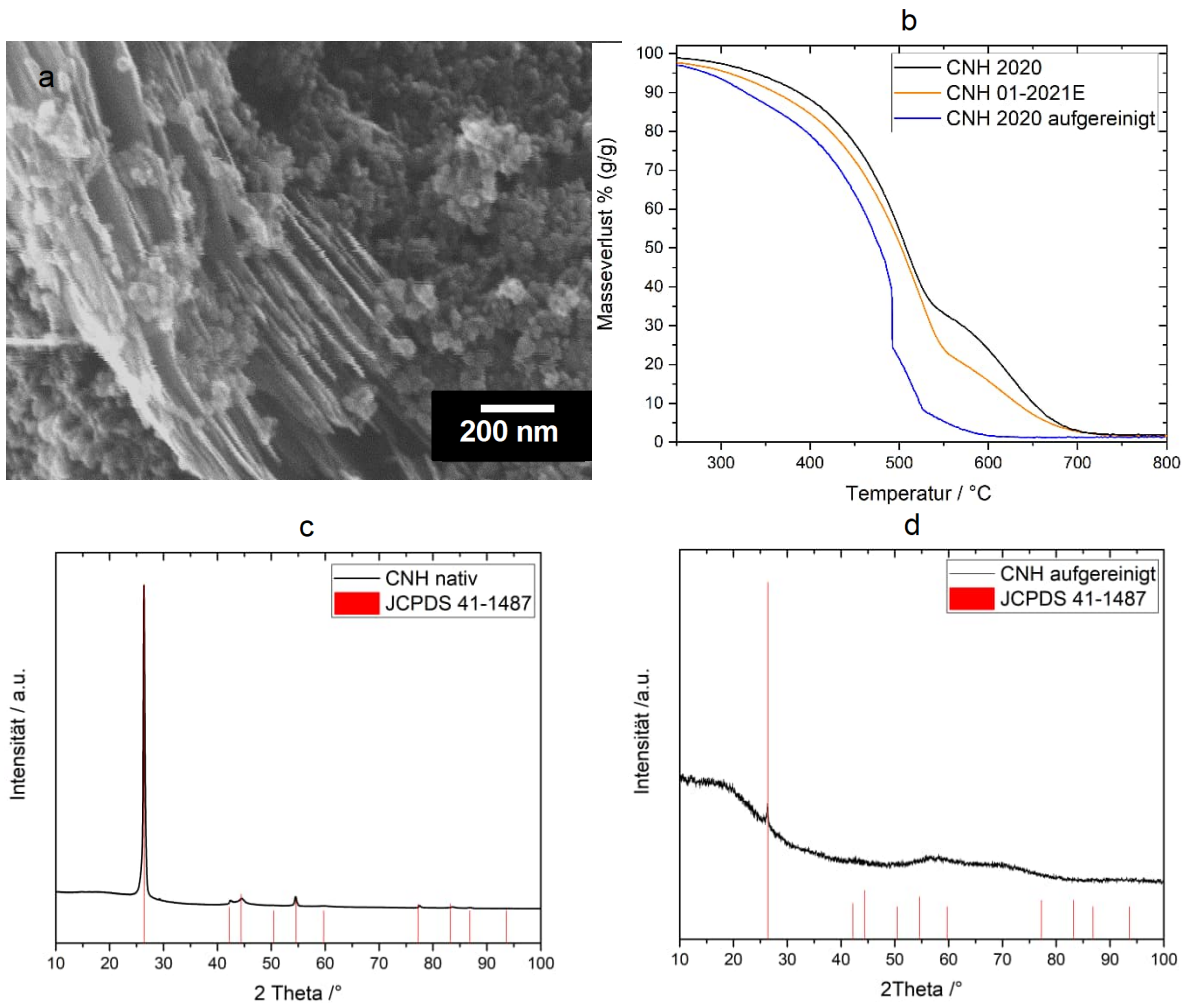


**Abbildung 2** Morphologische Inhomogenitäten konnten im CNH-Material mittels Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden (a,b), welche anhand der Ramanspektroskopie als graphitische Verunreinigungen klassifiziert werden konnten (c).

Diese Verunreinigungen treten als plättchenförmige Graphitschuppen mit Partikelgrößen im Bereich mehrerer Mikrometer auf und zeichnen sich durch eine starke Kristallinität aus, welche im vorhandenen CNH-Material aufgrund fehlender Fernordnung nicht vorzufinden ist (Abbildung 2 a,b). Mittels Ramanmikroskopie konnte aufgrund eines stark variierenden Verhältnisses der für Kohlenstoff charakteristischen D-Bande ( $1345\text{cm}^{-1}$ ) zu G-Bande ( $1565\text{cm}^{-1}$ ) an zufällig bestimmten Probenausschnitten die Verunreinigung eines graphitischen Ursprungs zugeordnet werden. Die Ursache dieser Verunreinigung ist eindeutig auf den Syntheseprozess zurückzuführen, wobei die Graphitschuppen, in Absprache mit Projektpartner TIE, als Ablatzung der Graphitelektrode während des Syntheseprozesses verstanden werden können. Die graphitischen Verunreinigungen treten aus dem ansonsten homogenen CNH-Material deutlich hervor (Abbildung 2 a,b). und stören darauffolgende Prozessschritte, wie beispielsweise die binderfreie Applikation auf einem Stromabnehmer, sodass eine Vorreinigung der Charge 1 erforderlich ist. Zur Qualifikation der unterschiedlichen CNH-Chargen wurde eine Arbeitsroutine erarbeitet, die eine qualitative, wie auch eine quantitative Aussage über die graphitischen Verunreinigung zulässt. Diese unterteilt sich in zwei Stufen, sodass das eintreffende CNH-Material zuerst mittels Röntgenpulverdiffraktometrie qualitativ untersucht wird und bei deutlichem Vorhandensein kristalliner Strukturen eine anschließende thermogravimetrische Analyse in Sauerstoffatmosphäre der Gehalt an Graphit quantitativ bestimmt. Im Rahmen dieser Untersuchung wurden graphitische Verunreinigungen von bis zu 30 % (g/g) festgestellt.

Zur Realisierung einer Abtrennung der graphitischen Verunreinigung werden die morphologischen Unterschiede zwischen nanoskaligem CNH-Material und den mikroskaligen Graphitschuppen zu Nutze gemacht, indem eine Separation des Graphits mittels schwerkraftgetriebener Sedimentation in Ethanol erfolgt. Die präparative Umsetzung erfolgt mittels Dispersion des Verunreinigten CNH-Materials in Ethanol im Ultraschallbad mit einer Konzentration von bis zu 5 % (g/g) in einer geeigneten Laborgewindeflasche. Nach einer Sedimentationszeit von 12 Stunden wird die überstehende Flüssigphase abgenommen, in der das aufgereinigte CNH-Material fein verteilt vorliegt. Der entstandene Bodensatz wird

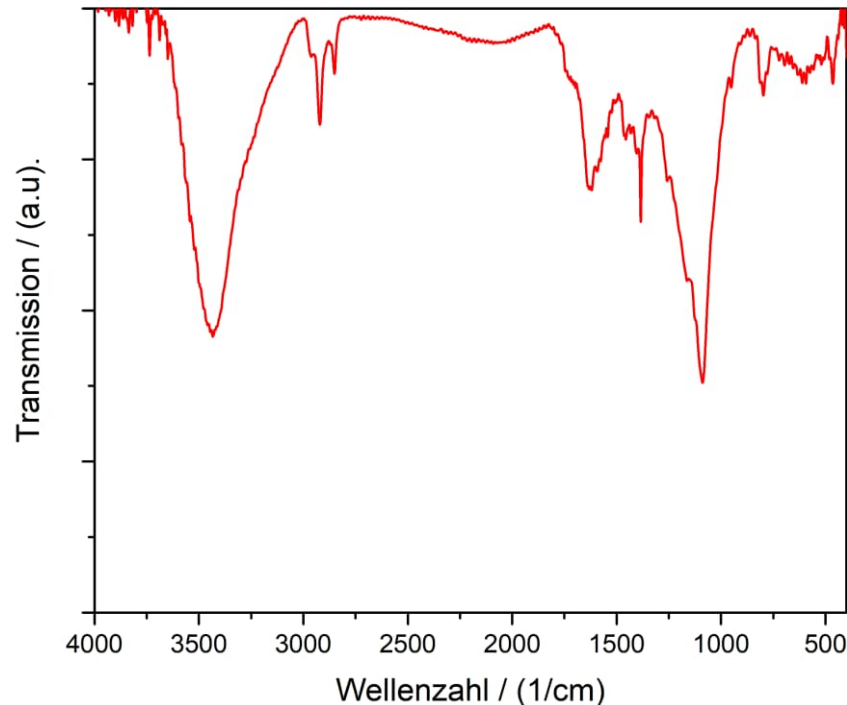
gesammelt und unter Beimischung frischen Rohmaterials einer erneuten Sedimentation unterzogen, sodass Materialverluste minimiert werden können. Die Fraktion der aufgereinigten CNHs wird im Trockenschrank bei 50 °C zur Trockne eingengt und anschließend im Hochvakuum bei 100 °C vollständig getrocknet. Der Erfolg der Aufreinigung ist hierbei anhand der erarbeiteten Arbeitsroutine zur Qualifikation des CNH-Materials eindeutig nachweisbar und der Anteil der graphitischen Verunreinigung kann auf unter ein Prozent signifikant reduziert werden (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Validierung der Aufreinigung erhaltener CNH-Chargen. Rasterelektronische Aufnahme des CNH-Rohmaterials mit deutlich erkennbaren Graphitschuppen. Thermogravimetrische Analyse des CNH-Materials vor (schwarz) und nach (blau) erfolgter Aufreinigung zeigt das von ursprünglich 30% (g/g) Verunreinigung nur ein Rest von weniger als 1% (g/g) Graphit im CNH-Material verbleibt. Dies wird qualitativ mittels Röntgendiffraktometrie verifiziert. Vor der Aufreinigung zeigt das Diffraktogramm deutlich das Beugungsmuster von Graphit (JCPDS 41-1487) (c), wohingegen nach der Abtrennung nur minimale graphitische Anteile erkennbar sind (d).

Das aufgereinigte CNH-Material liegt als Pulver vor, welches ein gleiches Dispergierverhalten wie das native Material zeigt. Damit ist das angewendete Verfahren als geeignet zu bewerten, um durch Graphit belastete CNH-Chargen aufzureinigen. Das CNH-Material nimmt durch diese schonende Aufreinigungsmethode somit selbst keinen Schaden und liegt damit in guter Reinheit für folgende Verarbeitungsschritte bereit.

Eine weitere Evaluierung des unbehandelten CNH-Materials zeigt eine bereits vorliegende chemische Funktionalisierung der Kohlenstoffnanohörner. Die Funktionalisierung wurde mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen, wobei primär Hydroxyl-Gruppen indiziert werden können (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Infrarotspektrum des nativen CNH-Materials. Aufnahme in Transmission unter Einbettung des CNH-Materials in trockenem KBr. Die Hydroxylfunktionalisierung kann anhand der OH-Valenzschwingung ( $3433\text{ cm}^{-1}$ ), der OH-Deformationsschwingung ( $1378\text{ cm}^{-1}$ ) sowie der C-O Valenzschwingung ( $1088\text{ cm}^{-1}$ ) nachgewiesen werden.

Eine bereits im Rohmaterial vorhandene Funktionalisierung ist nach Rücksprache mit dem Projektpartner TIE durch den Herstellungsprozess begründet, wobei die nachgewiesene Hydroxyl-Funktionalisierung vorrangig auf den Kontakt mit Wasser während der Synthese zurückzuführen ist.

#### **AP1-2: Kontinuierliche Bereitstellung von CNH-Material Charge 1**

Um eine ausreichende Materialversorgung aller beteiligter Projektpartner zu gewährleisten, wäre eine Skalierung auf einen 100g-Maßstab der Aufreinigungsoperation erforderlich gewesen. Aufgrund eines zu erwartend großen Lösungsmittelbedarfs wurde zunächst eine Anpassung des Syntheseprozesses evaluiert.

Weitere durch den Projektpartner TIE bereitgestellte CNH-Chargen, welche anhand der Arbeitsroutine bestehend aus thermogravimetrischer Analyse und Röntgendiffraktometrie qualifiziert wurden, zeigten nun vergleichbar geringe CNH-Verunreinigungen, wie das aufgereinigte CNH-Material der Charge 1. Somit wurden weitere Untersuchungen zur Aufreinigung nicht weiterverfolgt und eine ausreichende Versorgung mit CNH-Material, welches der Spezifikation entsprach, wurde durch den Projektpartner TIE gewährleistet.

## AP-2: Funktionalisierung der CNH-Elektrodenmaterialien

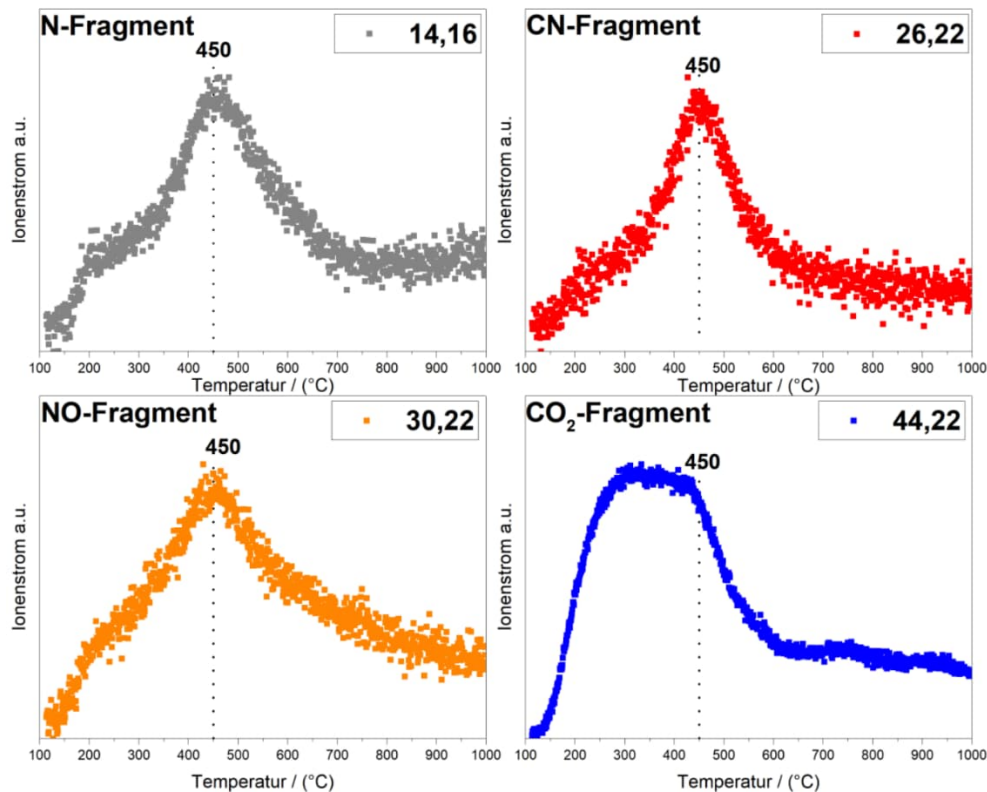
Im Rahmen des Teilvorhabens ist eine chemische Funktionalisierung ausgewählter Materialien anhand geeigneter Gasphasenprozesse vorgesehen. Hierzu kommen jedoch aufgrund der bereits vorhandenen Hydroxylfunktionalisierung, anders als in der ursprünglichen Vorhabensbeschreibung dargelegt, keine Funktionalisierung im Plasma zum Tragen, sondern es wird eine thermische Funktionalisierung durchgeführt. Der gewählte Prozess ist kongruent mit der Vorhabensbeschreibung ist, da sie ebenfalls einen Gasphasenprozess abbildet und somit die im Antrag erwähnten Probleme klassischer Lösemittelprozesse umgeht. Nachfolgend wird die Funktionalisierung des CNH-Materials in Argon-, Kohlendioxidatmosphäre sowie mittels metallischen Lithiums dargelegt.

### AP-2.1 & AP-2.2 Funktionalisierung und Charakterisierung

Aufgrund der Indikation einer bereits vorhandenen Funktionalisierung, die sich auf den Herstellungsprozess begründet, wird zunächst eine umfassende Untersuchung der CNH-Funktionalisierung durchgeführt, welche durch Kopplung der thermogravimetrischen Analyse mit einem nachgeschalteten Massenspektrometer vorgenommen wird. Damit werden eventuell vorhandene Funktionalisierungen von der Oberfläche der CNH abgelöst und deren Fragmentationen detektiert. Die erhaltenen charakteristischen Fragmentationen fördern ein umfassendes Verständnis der CNH-Funktionalisierung. Hierzu werden die Ionenströme in Abhängigkeit der Temperatur für vier ausgewählte Fragmente bei Masse zu-Ladungsverhältnissen von  $m/z$  14,16 (N-Fragment),  $m/z$  26,22 (CN-Fragment),  $m/z$  30,22 (NO-Fragment),  $m/z$  44,22 (CO<sub>2</sub>-Fragment) indiziert. Die gekoppelte TG-MS-Untersuchung zeigt somit zusätzlich zu einer Sauerstoff-Funktionalisierung noch eine Stickstofffunktionalisierung an. Fragmente, welche Stickstoff enthalten zeigen hierbei einen vergleichbaren Kurvenverlauf mit einem Maximum bei einer Temperatur von 450 °C, sodass davon auszugehen ist, dass es sich um eine physisch gebundene Stickstoffspezies am CNH-Gerüst handelt. Eine Elementaranalyse bestätigt diesen Befund einer vorhandenen Stickstofffunktionalisierung. Mittels Heißgasextraktion konnte der Stickstoffgehalt innerhalb der CNH-Charge auf einen Anteil von 0,5475%  $\sigma=0,01084$  quantifiziert werden. Eine vorliegende Stickstofffunktionalisierung konnte nach Rücksprache mit Projektpartner TIE erneut auf den Syntheseprozess zurückgeführt werden, da Stickstoff als Prozessgas eingesetzt wird.

Das sauerstoffhaltige CO<sub>2</sub>-Fragment zeigt einen hierzu abweichenden Kurvenverlauf, wobei ein Anstieg des Ionenstroms bei einer Temperatur von 200 °C die Detektion des CO<sub>2</sub>-Fragments anzeigt. Die Freisetzung des CO<sub>2</sub>-Fragments findet konträr zu stickstoffhaltigen Fragmenten über einen Temperaturbereich von 200 °C bis 450 °C statt. Damit kann klar zwischen Stickstoff- und Sauerstofffunktionalisierung differenziert werden, was sich auch in einem unterschiedlichen Anteil widerspiegelt. So übersteigt die Sauerstofffunktionalisierung mit einem Anteil von 5,824%  $\sigma=0,1383$  die Stickstofffunktionalisierung deutlich um Faktor 10. Ab einer Temperatur von 600 °C sind die Ionenströme der vier ausgewählten Fragmente konstant, sodass die Desorption der physisch gebundenen Funktionalitäten beendet ist. In der nachfolgenden Abbildung 5 sind die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchung der Zersetzungsprodukte aus der thermogravimetrischen Analyse des CNH-Materials dargestellt.



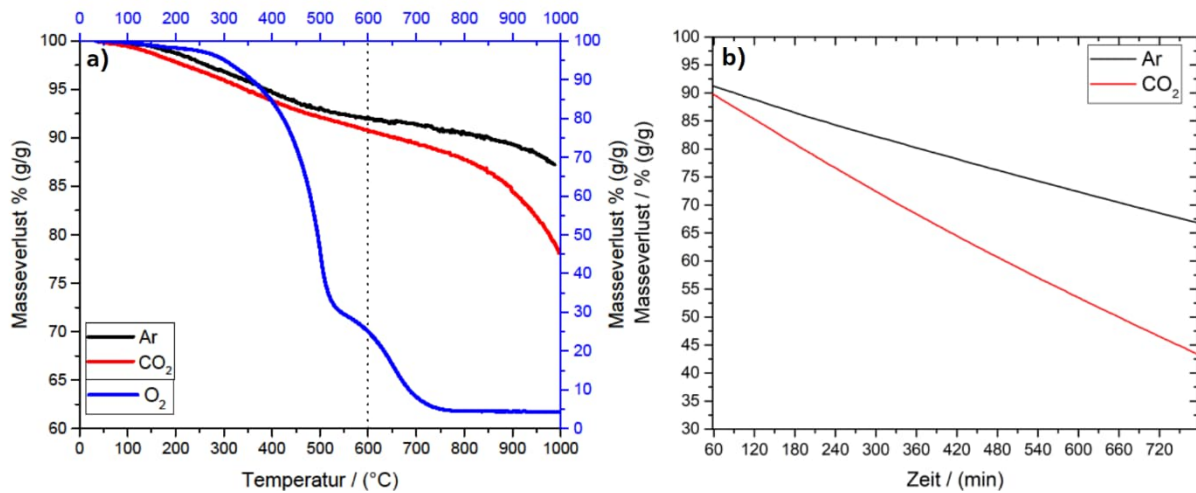


**Abbildung 5:** Massenspektroskopische Auswertung der Zersetzungsprodukte aus der thermogravimetrischen Analyse des CNH-Materials. Hervorgehoben sind vier Fragmentationen, die eine eindeutige Aussage über eine vorliegende Sauerstoff- und Stickstofffunktionalisierung des CNH-Materials anhand der Indizierung von Fragmentationen bei  $m/z$  14,16 (N-Fragment),  $m/z$  26,22 (CN-Fragment),  $m/z$  30,22 (NO-Fragment) und  $m/z$  44,22 (CO<sub>2</sub>-Fragment) erlauben.

Zur gasphasenchemischen Funktionalisierung des CNH-Materials wurden thermogravimetrische Untersuchungen in Abhängigkeit des Prozessgases durchgeführt, wodurch die Porosität des CNH-Materials gesteigert und der prozessbedingte Massenverlust minimiert werden soll. Hierbei ist festzustellen, dass der Masseverlust des CNH-Materials in CO<sub>2</sub>- und Argon-Atmosphäre (Ar) ist bis zu einer Temperatur von etwa 600 °C vergleichbar mit einer Restmasse von  $91 \pm 1$  % (g/g). Mit zunehmender Temperatur steigt der Masseverlust des CNH-Materials in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre stärker im Vergleich zum Massenverlust in Ar-Atmosphäre, sodass bei einer Endtemperatur von 1000 °C eine Restmasse von 78 % (g/g, CO<sub>2</sub>) respektive 87 % (g/g, Ar) erhalten wird. Zur weiteren Evaluierung der gasphasenchemischen Funktionalisierung des CNH-Materials wurde der Masseverlust unter isothermen Bedingungen bei 600 °C für 11 Stunden in CO<sub>2</sub>- und Ar-Atmosphäre aufgezeichnet. Sowohl für CO<sub>2</sub>- wie auch Ar-Atmosphäre ist der Masseverlust linear, wobei eine Masseverlustrate von 0,66 %/min (g/g, CO<sub>2</sub>) sowie 0,33 %/min (g/g, Ar) bestimmt werden konnte. Im Vergleich dazu ist eine Funktionalisierung in Sauerstoffatmosphäre recht unkontrollierbar. In Sauerstoffatmosphäre zeigt das CNH-Material ab einer Temperatur von 300 °C einen starken Masseverlust unter Ausbildung einer Stufe im Temperaturintervall von 500 °C bis 650 °C bei einer Restmasse von etwa 30 % (g/g). Daran schließt ein weiterer Masseverlust auf eine Restmasse von etwa 5 % (g/g) bei einer Temperatur von etwa 750 °C an. Unter Berücksichtigung der Minimierung des Masseverlusts und der gleichzeitigen Kontrolle des Funktionalisierungsprozesses durch die gasphasenchemische Operation wird Argon als Prozessgas verwendet. Hierzu wird das CNH-Material unter einem stetigen Argonstrom von 50 sccm für 15 Minuten bei 600 °C einer thermischen Behandlung unterzogen, sodass ein durchschnittlicher Masseverlust von etwa 10 % (g/g) festzustellen ist. In der nachfolgenden Abbildung 6 sind die zuvor beschriebenen



thermogravimetrischen Untersuchungen des CNH-Materials in Sauerstoff- (O<sub>2</sub>), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), und Argonatmosphäre (Ar) dargestellt.

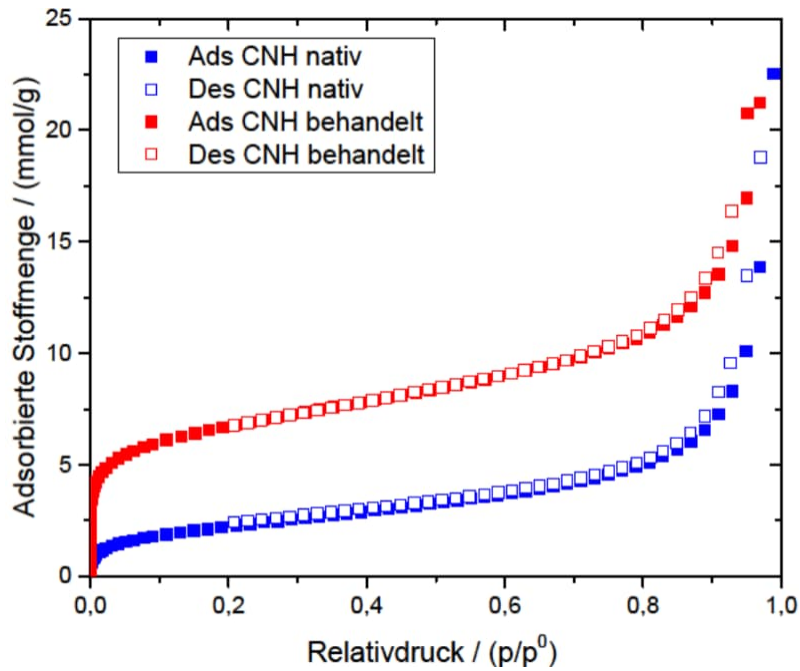


**Abbildung 6:** Thermogravimetrische Untersuchung des CNH-Materials in Abhängigkeit des Prozessgases für Sauerstoff, Kohlenstoffdioxid und Argon bei einer Heizrate von 10 K/min (a). Thermogravimetrische Untersuchung des CNH-Materials unter isothermen Bedingungen bei 600 °C für die Prozessgase Kohlenstoffdioxid und Argon (b).

Zur Untersuchung des Einflusses der gasphasenchemischen Funktionalisierung auf die Porosität des CNH-Materials wird eine Argon-Sorptionsmessung bei 87 K sowohl für das native CNH-Material, wie auch das CNH-Material aus der gasphasenchemischen Funktionalisierung durchgeführt (Abbildung 7, Tabelle 1). Ein Vergleich der Sorptionsisothermen des nativen CNH-Materials mit dem gasphasenchemisch behandelten CNH-Material zeigt, dass beide Materialien einen Kurvenverlauf einer Typ II Isotherme nach IUPAC zeigen, wohingegen die Isotherme des gasphasenchemisch behandelten CNH-Materials einen deutlich stärkeren Anstieg der adsorbierten Stoffmenge bei geringen Relativdrücken im Vergleich zur Isotherme des nativen CNH-Materials besitzt. Dies spiegelt sich in einem Anstieg der spezifischen Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>/g für die nativen CNH auf 438 m<sup>2</sup>/g für die gasphasenchemisch behandelten CNH wider. Hierbei kann anhand der Auswertung über die t-plot-Methode die Mikroporenoberfläche bestimmt werden, sodass festzustellen ist, dass die gasphasenchemische Funktionalisierung primär Mikroporen erzeugt. Dies zeigt sich in einer Zunahme der Mikroporenoberfläche der CNH-Materialien von 17 m<sup>2</sup>/g auf 234 m<sup>2</sup>/g bei annähernd konstanter externer Oberfläche. Die thermische Funktionalisierung der Kohlenstoffnanohörner in Argon- und Kohlenstoffdioxidatmosphäre führt somit zu einer deutlichen Veränderung der CNH-Oberfläche unter Generierung einer gewissen Porosität.

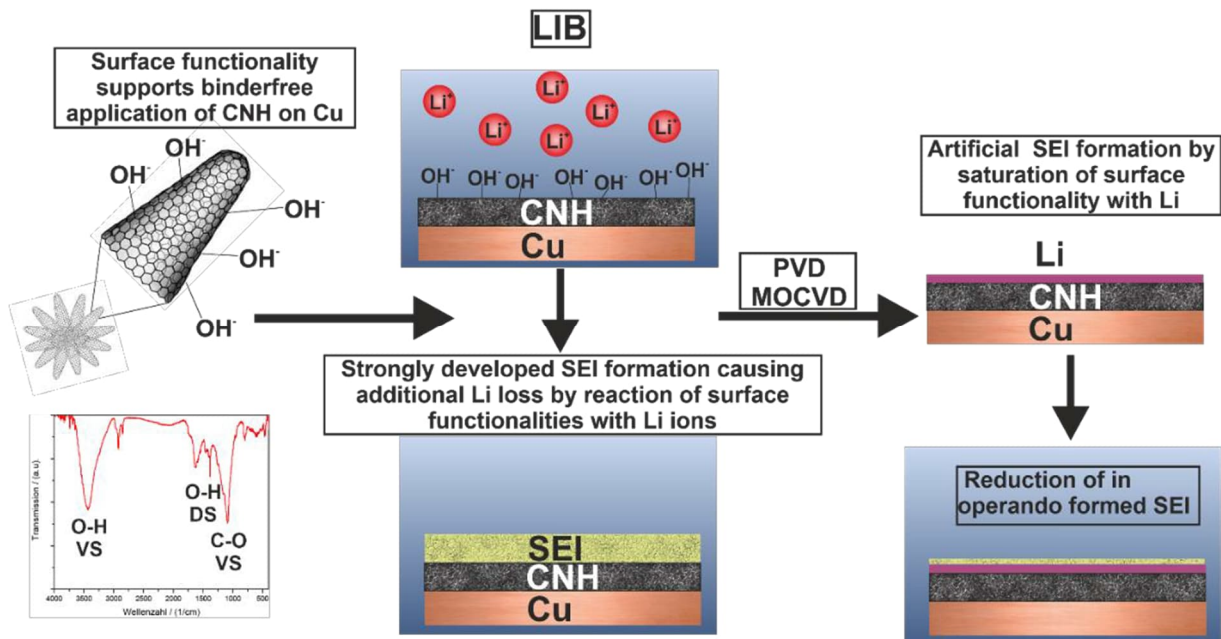
**Tabelle 1:** Vergleich relevanter Kenngrößen der Argon-Sorptionsmessung des nativen und gasphasenchemisch behandelten CNH-Materials

	Oberfläche SSA <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Oberfläche SA <sub>t-plot</sub> [m <sup>2</sup> /g]	Ext. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	C- Konstante
CNH nativ	160	17	143	56,9
CNH behandelt	428	234	204	605



**Abbildung 7:** Argon-Sorptionsmessung des nativen CNH-Materials (blau) sowie des gasphasenchemisch behandelten CNH-Materials (rot). Für beide Materialien wird eine Typ II Isotherme erhalten, welche keine Hysterese zeigt.

Da bekannterweise das CNH-Material aufgrund seiner Sauerstoff-Funktionalisierung zur irreversiblen Bindung von Lithium innerhalb der Operation einer Lithium-Ionen-Batterie neigt, wird mittels weiterer thermischer Funktionalisierung die Sauerstofffunktionalisierung durch Absättigung mit Lithium außerhalb der Lithium-Ionen-Batterie kompensiert (Abbildung 8)



**Abbildung 8:** Schematische Skizze zur Absättigung der Sauerstofffunktionalität des nativen CNH-Materials mittels metallischen Lithiums. Durch Lithium-Funktionalisierung des CNH-Materials vor Zellfertigung soll irreversible Lithiumverluste innerhalb des Betriebs der Lithium-Ionen-Batterie reduzieren.

Die Lithium-Funktionalisierung erfolgt mittels Elektronenstrahlverdampfung von metallischem Lithium im Hochvakuum bei einem Filamentstrom von 50 A und einer angelegten Spannung von 1,2 kV. Hierbei werden Schichtdicken des abgeschiedenen Films metallischen Lithiums im Bereich zwischen 2  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  realisiert. Die Schichtdicke wird während des Abscheidungsprozesses anhand einer Quartz-Mikrowaage mit einer Auflösung von 0,1 nm aufgezeichnet. Aufgrund der Reaktivität des Lithiumfilms gegen Sauerstoff, Luftfeuchte, aber auch Stickstoff ist eine strikte Prozessführung aller darauffolgenden Arbeitsschritte unter Argonatmosphäre notwendig. Die Lithium-Funktionalisierung wird exklusiv innerhalb des Betriebs einer Lithium-Ionen-Batterie analysiert, um eine direkte Beeinflussung der abgeschiedenen Lithiumschicht auf die Absättigung der Sauerstofffunktionalität zu erhalten.

### **AP-2.3 Beschichtungstests:**

Die binderfreie Haftung von CNH auf einem Stromabnehmer, bestehend aus einer Kupferfolie, ist zentraler Bestandteil dieses Vorhabens. Hierzu besitzt die Art der Applikation des CNH-Aktivmaterials auf dem Substrat eine entscheidende Rolle. Im Teilvorhaben CNH-Speicher sollen gemäß Vorhabensbeschreibung verschiedene Beschichtungstechniken zur Optimierung des binderfreien Elektrodenaufbaus evaluiert werden. Ausschlaggebend für die Auswahl einer geeigneten Beschichtungstechnik ist dabei die Eignung zur Skalierung. Im nachfolgenden werden drei Beschichtungstechniken ausführlicher behandelt, die zur Realisierung der binderfreien Elektrodenbeschichtung herangezogen wurden. Im Einzelnen sind dies die Sprühbeschichtung, der Flexodruck, der Siebdruck sowie die Beschichtung mittels Rakel. Die Beschichtung von Kupferfolien mittels Sprühbeschichtung und Flexodruck wässriger CNH-Dispersionen führt prinzipiell zu einer homogenen Bedeckung des Substrats, die anhand einer gleichmäßigen Schwarzfärbung der Kupferfolie zu erkennen sind. Jedoch eignen sich diese beiden Verfahren nur geringfügig zur Präparation von Elektroden für Lithium-Ionen-Batterien, da die Auftragsmasse bei beiden Verfahren mit einer Beladung unter 0,1  $\text{mg}/\text{cm}^2$  sich als deutlich zu gering herausgestellt hat. Eine Variation der Prozessparameter ist ebenfalls deutlich limitiert durch die jeweilige Technik, da sowohl die Konzentration an CNH in Wasser durch die Veränderung der Viskosität stark eingeschränkt ist, als auch eine Mehrfachbeschichtung durch teilweise Ablösung des zuvor abgeschiedenen Films keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Die Beschichtung mittels Siebdruckverfahren liefert hinsichtlich der abgeschiedenen Filmdicke und Massenbeladung an Aktivmaterial deutlich bessere Ergebnisse, da auch die Konzentration an CNH in der Dispersion deutlich angehoben werden kann. Hierbei wurde mit einer 10 %igen (g/g) CNH-Dispersion in Wasser gearbeitet und eine Massenbeladung des getrockneten Films von 0,25  $\text{mg}/\text{cm}^2$  erreicht. Nachteilig beim verwendeten Siebdruckverfahren ist das nur eine diskontinuierliche Prozessführung möglich ist und somit die Skalierungsmöglichkeiten deutlich eingeschränkt sind. Zudem ist eine Steigerung der abzuscheidenden Schichtdicke schlecht kontrollierbar.

Das Beschichtungsverfahren mittels Ziehmesser (Rakel) und automatischem Filmaufziehgerät liefert in der zugrunde liegenden Untersuchung die validesten Ergebnisse für eine Elektrodenfertigung und eine anschließende Verwendung als Anode in Lithium-Ionen-Batterien. Ähnlich dem Siebdruckverfahren können vergleichsweise hohe Konzentration an CNH in der Auftragsdispersion eingesetzt werden, wobei auch pastöse Dispersionen Anwendung finden können. Homogene Filme wurden bei einer Konzentration von 10 % (g/g) erhalten. Ein großer Vorteil des Rakelverfahrens stellt die einfache und stufenlose Einstellung der aufzubringenden Schichtstärke dar, welche mit einer Genauigkeit von 10  $\mu\text{m}$  durchgeführt werden kann. Hier zeigen CNH-Filme bis zu einer Nassschichtdicke von 180  $\mu\text{m}$  eine ausreichende Haftung auf dem Stromabnehmer, sodass eine Zellfertigung möglich ist. Es

wurden drei verschiedene Filmstärken evaluiert, wobei bei einer Nassschichtdicke von 60 µm eine Massenbeladung von 0,45 mg/cm<sup>2</sup> erhalten wird. Bei einer Nassschichtdicke von 120 µm wird eine Massenbeladung von 0,75 mg/cm<sup>2</sup> erhalten, wohingegen die Massenbeladung bei einer Nassschichtdicke von 180 µm auf 1,7 mg/cm<sup>2</sup> ansteigt. Das Rakelverfahren zeigt beste Voraussetzung für eine im Gesamtvorhaben angestrebte weitere Skalierbarkeit, da es mittels bekannter und zugänglicher Rolle-zu-Rolle-Prozesse einfach übertragbar ist.

#### AP-2.4: Halbzellenbau

Der Halbzellenbau erfolgte im Labormaßstab in etablierter 2-Elektrodengeometrie. Eine Halbzelle besteht im Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie aus der Kombination von Arbeitselektrode, und gemeinsamer Gegen- und Referenzelektrode. Als Arbeitselektrode wird die binderfreie CNH-Elektrode eingesetzt, wohingegen metallisches Lithium die Gegen- und Referenzelektrode darstellt. Dabei wird ein deutlicher Überschuss an Lithium eingesetzt, sodass eine Beeinflussung der elektrochemischen Untersuchung durch die Gegenelektrode minimiert wird und somit ein umfassender Einblick in das elektrochemische Verhalten unter realen Systembedingungen des zu analysierenden Aktivmaterials erhalten wird. Die elektrochemische Untersuchung in Halbzellen ermöglicht somit Anoden- und Kathodenmaterialien separat voneinander zu betrachten. Im Rahmen des Vorhabens ist der Halbzellentest ein wertvolles Mittel um irreversible Lithiumverluste zu analysieren und somit valide Ergebnisse hinsichtlich des Zyklisierungsverhaltens für den Vollzellenbau des Projektpartners VMB bereitzustellen. Die Umsetzung des Halbzellenbaus erfolgte auf Basis von Swagelok<sup>®</sup>-Verschraubungen bestehend aus einem perfluorierten thermoplastischen Kunststoff (PFA). Die Batteriepole bestehen aus Edelstahl (V2A; 1.4301, AISI 304) und können variabel im Zellkörper verschraubt werden, sodass eine Untersuchung verschiedener Elektrodenstärken unproblematisch ist (Abbildung 9).



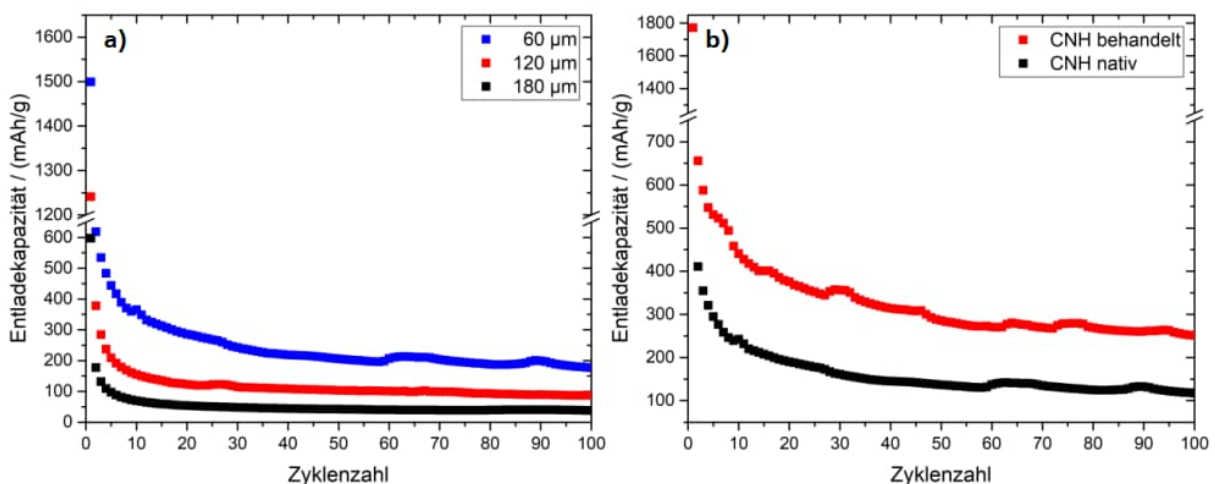
**Abbildung 9:** Verwendete Swagelok<sup>®</sup>-Zelle zur elektrochemischen Charakterisierung binderfreier Elektroden auf Basis von CNH-Materialien

Die Halbzelle des Swagelok-Typs ist gasdicht und kann nach erfolgter Batterieoperation einfach demontiert werden. Dies ermöglicht zum einen die post mortem-Charakterisierung der Elektroden, aber auch erforderliche Konditionierungsschritte. Für den weiteren Aufbau der Halbzelle wurden Glasfasermatten (Whatman; GF/A) als Separatoren zur physischen Trennung der Elektroden eingesetzt, sowie kommerziell erhältlicher Elektrolyt (LP-30) bestehend aus einer Lithiumhexafluorophosphatlösung (1M) in einer Mischung gleicher Anteile von Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat eingesetzt. Der Halbzellenbau erfolgte stets in kontrollierter Argonatmosphäre (O<sub>2</sub>: <0,1 ppm; H<sub>2</sub>O: < 0,1 ppm).

## AP-2.5 Elektrochemische Evaluierung

Die binderfreien CNH-Elektroden wurden mittels galvanostatischer Zyklisierung hinsichtlich ihrer spezifischen Entladekapazität elektrochemisch charakterisiert. Hierzu erfolgte eine Zyklisierung der CNH-Halbzellen innerhalb der Potentialgrenzen von 0,01 V bis 3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) bei einer Rate von 1 C, basierend auf der theoretischen Entladekapazität von Graphit (372 mAh/g).

Die elektrochemische Charakterisierung der CNH-Materialien gibt direkten Aufschluss über die Performance des CNH-Materials. Zunächst wird im Rahmen der Beschichtungstests (siehe AP-2.3) evaluiert, welche Nassschichtdicke zur Präparation binderfreier Elektroden auf Basis von CNH die beste Eignung zeigt. Anhand der galvanostatischen Zyklisierung der binderfreien CNH-Elektroden konnte festgestellt werden, dass die spezifische Entladekapazität mit zunehmender Nassschichtdicke abnimmt und bei einer Nassschichtdicke von 60 µm das Optimum der Entladekapazität liegt. Der Kurvenverlauf der Entladekapazität bei verschiedenen Nassschichtdicken ist dabei äußerst vergleichbar, hierbei ist jeweils ein starker Kapazitätsabfall im ersten Zyklus, bedingt durch eine starke SEI-Bildung (solid electrolyte interface), zu erkennen, gefolgt von einem moderaten Kapazitätsabfall bis jeweils zum 30. Zyklus. Die weitere Zyklisierung zeigt ein äußerst stabiles Plateau der Entladekapazität, ohne dass merkliche Verluste der Entladekapazität festzustellen sind. Eine Betrachtung der Entladekapazität innerhalb dieses Plateaus für verschiedene Nassschichtdicken liefert Werte von 200 mAh/g bei 60 µm, 100 mAh/g bei 120 µm und 40 mAh/g bei 180 µm. Damit wird fortan, eine Nassschichtdicke von 60 µm im Rahmen der binderfreien Applikation von CNH auf dem Stromabnehmer eingestellt (Abbildung 10 a).

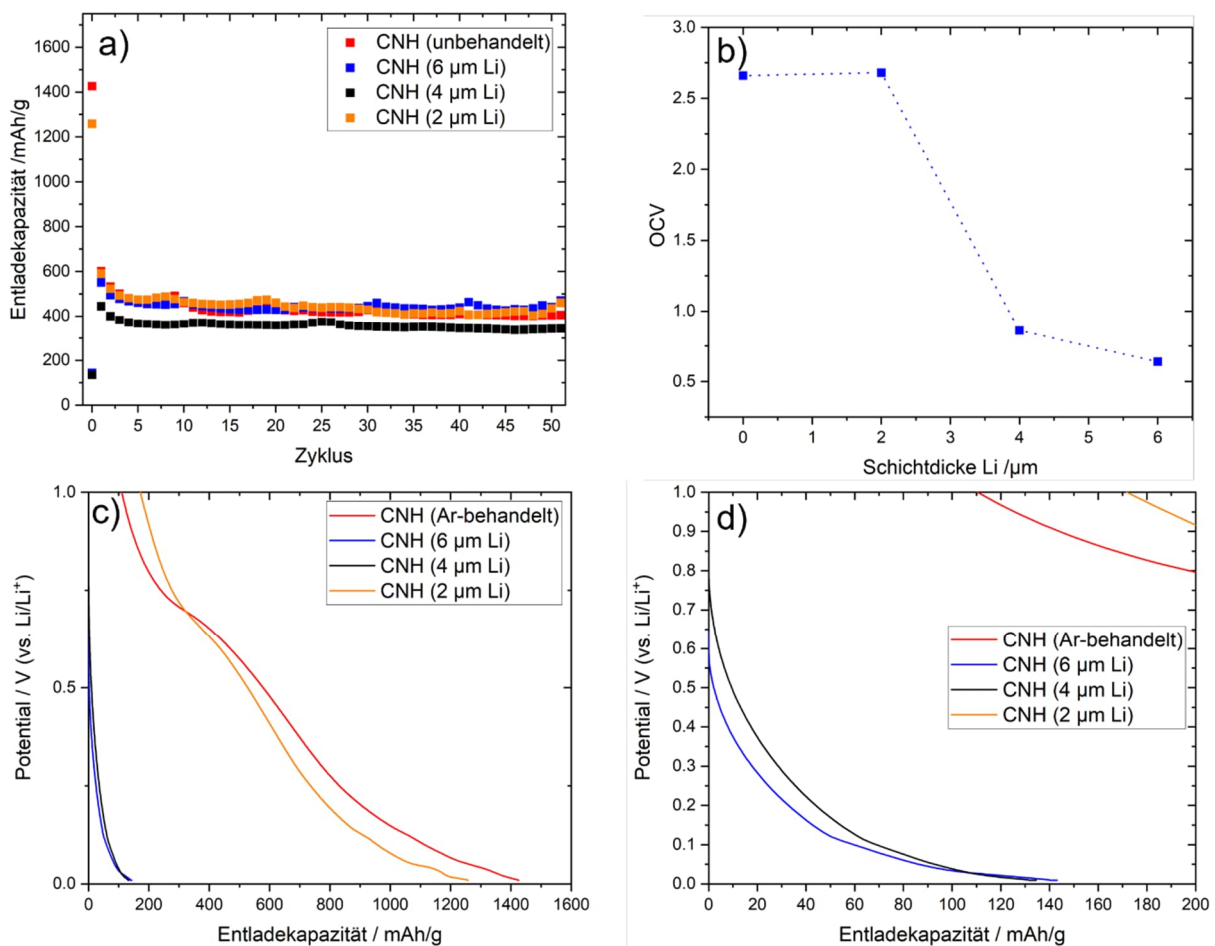


**Abbildung 10:** Galvanostatische Zyklisierung der binderfreien CNH-Elektroden in Lithium-Ionen-Halbzellen im Spannungsintervall von 0,01 V bis 3 V bei einer Rate von 1 C berechnet auf der Grundlage von Graphit. Mit steigender Nassschichtdicke sinkt die spezifische Entladekapazität (a). Die gasphasenchemische Funktionalisierung des CNH-Materials in Argonatmosphäre führt zu einer Verdopplung der spezifischen Entladekapazität.

Weitergehend wurde der Einfluss der gasphasenchemischen Funktionalisierung auf die elektrochemische Performance evaluiert. Hierzu wurde der Funktionalisierungsprozess in Argonatmosphäre herangezogen (siehe AP-2.1 & AP-2.2). Anhand der elektrochemischen Evaluierung auf Basis von Halbzellenuntersuchungen kann ein deutlich positiver Effekt auf die Entladekapazität festgestellt werden. Während der allgemeine Kurvenverlauf durch die thermische Behandlung in Argonatmosphäre unverändert bleibt. Die gasphasenchemische



Funktionalisierung in Argonatmosphäre führt zu einer Verdopplung der Entladekapazität (Abbildung 10b). Eine derartige Steigerung der spezifischen Entladekapazität kann unter Beachtung der ebenfalls immensen Steigerung der spezifischen Oberfläche durch eine bessere Zugänglichkeit des CNH-Materials für Lithium-Ionen erklärt werden. Möglicherweise ist die Diffusion von Lithium-Ionen in das Innere der CNH-Aggregate limitiert und erst die Generierung geeigneter Öffnungen erlaubt eine umfassendere Nutzung des Aktivmaterials. Weiterhin zeigt nicht nur, dass das native, sondern auch das Ar-behandelte CNH-Material einen irreversiblen Kapazitätsverlust innerhalb des ersten Zyklus von etwa 60 %, der auf die Ausbildung der SEI-Schicht zurückzuführen ist und anhand der Ausbildung eines Potentialplateaus im Spannungsbereich zwischen 0,8 V und 0,3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) identifiziert werden kann. Irreversible Kapazitätsverluste durch Ausbildung der SEI-Schicht sind für folgende Vollzellenuntersuchung des Projektpartners VMB im realen Anwendungsgebiet von Lithium-Ionen-Batterien mit limitierender Lithiumkomponente auf der Kathodenseite zu vermeiden. Durch Schaffung eines Lithium-Reservoirs auf Anodenseite mittels Aufbringen einer dünnen Schicht metallischen Lithiums auf der binderfreien CNH-Elektrode können die irreversiblen Kapazitätsverluste vollständig abgefangen werden. Die Entladekapazität, die Zyklenstabilität, wie auch die binderfreie Haftung werden durch den vorgeschalteten Lithiierungsschritt nicht beeinflusst (Abbildung 11)



**Abbildung 11:** Einfluss der Lithiumfunktionalisierung auf die elektrochemische Performance der binderfreien CNH-Elektrode. Mit steigender Stärke des abgeschiedenen Lithiumfilms sinken die irreversiblen Lithiumverluste, welche durch die SEI-Bildung begründet sind (a). Schichtstärken ab 6 µm führen zu keiner Verbesserung des Zyklierungsverhaltens (b). Die ausbleibende SEI-Bildung bei prälithiierten CNH-Elektroden kann anhand der Entladekurven verfolgt werden (c,d).



Eine Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften in Abhängigkeit des abgeschiedenen  $\text{Li}^0$ -Films zeigt, dass ab einer Schichtdicke von 2  $\mu\text{m}$  metallischen Lithiums auf dem CNH-Film irreversible Kapazitätsverluste seitens der Kathode reduziert werden, wobei ab einer Schichtdicke von 4  $\mu\text{m}$  keine irreversiblen Kapazitätsverluste durch Ausbildung der SEI-Schicht festzustellen sind. Eine weitere Steigerung der Prälithierungsschicht auf 6  $\mu\text{m}$  führt zu keiner weiteren Verbesserung des Zyklisierungsverhaltens. Die Beeinflussung des zur SEI-Ausbildung gehörigen Potentialplateaus durch die Abscheidung des metallischen Lithiumfilms auf der binderfreien CNH-Elektrode verdeutlicht diesen Zusammenhang zunehmend. Die SEI-Bildung tritt am stärksten im ersten Entladezyklus auf und ist im Potentialbereich zwischen 0,9 V und 0,3 V zu beobachten. Ein Vergleich der Entladekurven der Lithium-funktionalisierten CNH-Materialien mit Ar-behandelten CNH-Materialien zeigt, dass durch die Lithiumfunktionalisierung die Bildung dieses Plateaus ausbleibt. Jedoch kann anhand dieses fehlenden Plateaus nicht die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine SEI-Bildung nicht stattfindet. Vielmehr wird die SEI bereits vor Betrieb der Batterie ausgebildet. Damit wird die Möglichkeit eröffnet die Elektrode mit dieser künstlichen SEI zu konditionieren, um beim anschließenden Zellbau mit limitierender Lithiumkathode keinen weiteren irreversiblen Lithiumverlust zu generieren und damit die Energiedichte drastisch zu senken. Da der aufgebrauchte Film aus metallischem Lithium besteht und somit ein reines Aktivmaterial darstellt werden keine elektrochemisch-inaktiven Materialien eingebracht werden, welche die gravimetrische Energiedichte ebenfalls negativ beeinflussen würden.

## **AP-6: Charakteris. Auf Elektr.- & Zellebene, Bewertung Systemfähigkeit & Gesamtprozess**

### **AP-6.4: Bewertung Gesamtprozess**

Im Rahmen des Gesamtvorhabens wurde eine Gesamtprozessanalyse jedes Teilvorhabens erarbeitet.

## **AP-7: Projektkoordination, Öffentlichkeitsarbeit, Qualitätssicherung, Vernetzung und Transfer**

Es erfolgte keine Veröffentlichung relevanter Ergebnisse des Teilprojektes durch die TU Darmstadt.

---

### 3. Zusammenfassung der Dissertation

---

In dieser Arbeit wurden entscheidende Fortschritte bei der Entwicklung von wiederaufladbaren Zink-Luft- und Lithium-Ionen-Batterien erzielt, wobei neuartige Anodenkonzepte die Grundlage für diese Erfolge bilden.

Mit der Entwicklung eines innovativen Zinkoxid-Kohlenstoff-Komposits wurde ein Anodenmaterial für alkalische Zink-Luft-Batterien entwickelt. Das Verbundmaterial, bestehend aus fein verteilten Zinkoxid-Nanopartikeln, die in eine Matrix aus elektrisch leitfähigem Kohlenstoff eingebettet sind, zeigt deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Wiederaufladbarkeit und der Speicherkapazität im Vergleich zu herkömmlichen Zinkanoden. Dieses neuartige Anodenmaterial für wiederaufladbare Zink-Luft-Batterien überzeugt durch die ionenselektive Wirkung der Kohlenstoffhülle, welche die Verteilung der Zinkat-Spezies während des Entladevorgangs verhindert. Darüber hinaus schafft das entwickelte ZnO/C-Kompositmaterial die Grundlage für eine valide Bewertung der Reversibilität in Zink-Luft-Batterien, indem der bisher häufig eingesetzte Zinküberschuss konsequent vermieden wird. Jedoch führt die Nanostrukturierung der Zinkspezies dazu, dass die Selbstentladung dieser Batterie äußerst hoch ist, da die Zinkpartikel aufgrund ihrer geringen Größe durch den KOH-Elektrolyten schnell oxidiert werden. Dies hat zur Folge, dass trotz ausreichender Ladedauer und guter elektrischer als auch ionischer Zugänglichkeit nicht die gesamte Zink-Reserve zur Verfügung steht.

Deshalb erfolgte eine genauere Betrachtung der Grenzfläche zwischen Zinkelektrode und Elektrolyt, so dass einerseits Korrosions- und Passivierungseffekte, andererseits aber auch eine adäquate Elektrodenbalanzierung im Hinblick auf die Wiederaufladbarkeit neu bewertet werden. Dazu wurde der weit verbreitete Batteriebetrieb bei geringer Entladetiefe mit einer technologisch relevanten Entladetiefe verglichen und Schwachstellen sowie mögliche Zukunftsperspektiven aufgezeigt. Insgesamt wurde festgestellt, dass der alkalische Elektrolyt die Entwicklung von wiederaufladbaren Batterien maßgeblich behindert. Denn trotz Fixierung der Zinkat-Spezies in der unmittelbaren Umgebung der Elektrodenoberfläche durch ionenselektiv wirkende Beschichtungen kann die Migration in das Elektrolytvolumen nur verzögert werden. Da die elektrolytische Zinkabscheidung aus alkalischer Lösung einen geringen Wirkungsgrad aufweist, wird dem Batteriesystem zwangsläufig Zink irreversibel entzogen und damit die Energiedichte reduziert. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, dass Zinkelektrolyte unter gleichen Bedingungen einen deutlich höheren Wirkungsgrad aufweisen, obwohl die Zinkspezies über das gesamte Elektrolytvolumen verteilt ist.

Die Überlegung, die Zinkspezies im Elektrolyten nicht einzuschränken, sondern frei beweglich zu lassen, führte schließlich zur Entwicklung der ersten anodenfreien Zink-Luft-Batterie. Dieses innovative Konzept nutzt den Elektrolyten nicht nur für den Ionentransport, sondern speichert darin auch das Zinkreservoir, wodurch auf eine metallische Zinkanode verzichtet werden kann, sodass eine hohe Energiedichte und eine große Gewichtsersparnis erreicht wird. Mit dieser anodenfreien Zink-Luft-Batterie wird absolutes Neuland betreten. Denn bisher war der Verzicht auf eine Zinkanode undenkbar, da aufgrund der unerschöpflichen Sauerstoffzufuhr versucht wurde, möglichst viel Zink als Anodenmaterial in der Batterie unterzubringen. Die anodenfreie Zink-Luft-Batterie überzeugt nicht nur durch ihre hervorragende Batterieleistung, sondern auch durch ihre Nachhaltigkeit, da für die Elektroden ausschließlich Kohlenstoff verwendet wird und somit keine kritischen Rohstoffe benötigt werden.

---

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekts „PERSEUS: Aufbau einer skalierbaren Prozesstechnologie zur Herstellung von binderfreien Elektroden für den Einsatz in Energiespeicheranwendungen basierend auf funktionalisierten Carbon Nanohorns“ werden Lithium-Ionen-Batterien mit einer neuartigen binderfreien Elektrode entwickelt. Hierbei erwiesen sich CNH-Elektroden als besonders geeignet für die technologisch hochinteressante Schnellladefähigkeit. Denn Kohlenstoffnanohörner (CNH) binden Lithium nicht wie herkömmliche Graphitelektroden durch Interkalation, sondern mittels Adsorption, was die Einlagerung von Lithium-Ionen erleichtert. Es zeigte sich jedoch, dass Kohlenstoff-Nanohörner aufgrund einer Oberflächenfunktionalisierung herkommend aus dem Syntheseprozess große Mengen des Lithiumreservoirs irreversibel verbrauchen und daher bisher nicht in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden konnten. Durch ein Vorlithierungsverfahren, bei der durch thermisches Aufdampfen von metallischem Lithium auf die Oberfläche der CNH-Elektrode ein zusätzliches Lithiumreservoir geschaffen wird, das diesen irreversiblen Verlust kompensiert, konnten Kohlenstoffnanohörner als schnellladefähiges Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien eingesetzt werden.

---

#### 4. Literaturverzeichnis:

---

- [1] Z. Shao, *Zinc-Air Batteries. Introduction, Design Principles and Emerging Technologies*, John Wiley & Sons Incorporated, Newark, **2022**.
- [2] J.-N. Liu, C.-X. Zhao, J. Wang, D. Ren, B.-Q. Li, Q. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2022**, *15*, 4542.
- [3] J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, Y. Li, *Chemical science* **2019**, *10*, 8924.
- [4] S. Peng, *Zinc-air batteries. Fundamentals, key materials and applications*, Springer Nature Singapore Pte Ltd, Singapore, **2023**.
- [5] *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, **2021**.
- [6] Z. Shao, X. Xu (Hrsg.) *Zinc-air batteries. Introduction, design principles, and emerging technologies*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2023**.
- [7] G. W. Heise, E. A. Schumacher, C. R. Fisher, *Trans. Electrochem. Soc.* **1947**, *92*, 173.
- [8] M. C. Cheiky, L. G. Danczyk, M. C. Wehrey in *SAE Technical Paper Series*, SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States, **1990**.
- [9] S. S. Shinde, N. K. Wagh, C. H. Lee, D.-H. Kim, S.-H. Kim, H.-D. Um, S. U. Lee, J.-H. Lee, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2023**, *35*, e2303509.
- [10] Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J.-E. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai, *Nature communications* **2013**, *4*, 1805.
- [11] Z. Zhao, X. Fan, J. Ding, W. Hu, C. Zhong, J. Lu, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2259.
- [12] N. Kadam, A. Sarkar, *Journal of Energy Storage* **2022**, *54*, 105265.
- [13] W. Sun, F. Wang, B. Zhang, M. Zhang, V. Küpers, X. Ji, C. Theile, P. Bieker, K. Xu, C. Wang et al., *Science (New York, N.Y.)* **2021**, *371*, 46.
- [14] X. Liu, Y. Yuan, J. Liu, B. Liu, X. Chen, J. Ding, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, W. Hu, *Nature communications* **2019**, *10*, 4767.
- [15] A. Kundu, S. Mallick, S. Ghora, C. R. Raj, *ACS applied materials & interfaces* **2021**, *13*, 40172.
- [16] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nature chemistry* **2011**, *3*, 546.
- [17] X. Xie, L. Du, L. Yan, S. Park, Y. Qiu, J. Sokolowski, W. Wang, Y. Shao, *Adv Funct Materials* **2022**, *32*.
- [18] A. R. Mainar, O. Leonet, M. Bengoechea, I. Boyano, I. de Meatza, A. Kvasha, A. Guerfi, J. Alberto Blázquez, *Int. J. Energy Res.* **2016**, *40*, 1032.
- [19] A. M. Ramos Mainar.
- [20] C. Cachet, U. Ströder, R. Wiart, *Electrochimica Acta* **1982**, *27*, 903.
- [21] J. O. Bockris, Z. Nagy, D. Drazic, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 30.
- [22] T. P. Dirkse, N. A. Hampson, *Electrochimica Acta* **1972**, *17*, 383.
- [23] S. K. Sharma, M. D. Reed, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1976**, *38*, 1971.
- [24] C.-T. Dinh, T. Burdyny, M. G. Kibria, A. Seifitokaldani, C. M. Gabardo, F. P. García de Arquer, A. Kiani, J. P. Edwards, P. de Luna, O. S. Bushuyev et al., *Science (New York, N.Y.)* **2018**, *360*, 783.

- 
- [25] P. Kritzer, J. A. Cook, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A481.
- [26] D. Jiao, Z. Ma, J. Li, Y. Han, J. Mao, T. Ling, S. Qiao, *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *44*, 1.
- [27] S. Hosseini, S. J. Han, A. Arponwichanop, T. Yonezawa, S. Kheawhom, *Sci Rep* **2018**, *8*, 11273.
- [28] T. Wang, M. Kunimoto, T. Mori, M. Yanagisawa, J. Niikura, I. Takahashi, M. Morita, T. Abe, T. Homma, *Journal of Power Sources* **2022**, *533*, 231237.
- [29] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, A. Kvasha, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang, J. A. Blázquez, *Journal of Energy Storage* **2018**, *15*, 304.
- [30] Z. Song, J. Ding, B. Liu, Y. Shen, J. Liu, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, W. Hu, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *429*, 132331.
- [31] J.-F. Drillet, F. Holzer, T. Kallis, S. Müller, V. M. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 368.
- [32] R. Boddula, Inamuddin, A. M. Asiri (Hrsg.) *Zinc Batteries*, Wiley, **2020**.
- [33] Y. Li, H. Dai, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 5257.
- [34] C. Yang, Z. Zhang, Z. Tian, Y. Lai, K. Zhang, J. Li, *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 284.
- [35] T. Subramaniam, M. B. Idris, S. K.S., R. K.S., D. S., *Journal of Energy Storage* **2024**, *81*, 110457.
- [36] V. Neburchilov, J. Zhang (Hrsg.) *Electrochemical energy storage and conversion*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2017**.
- [37] H. Luo, B. Liu, Z. Yang, Y. Wan, C. Zhong, *Electrochem. Energy Rev.* **2022**, *5*, 187.
- [38] H.-I. Kim, E.-J. Kim, S.-J. Kim, H.-C. Shin, *J Appl Electrochem* **2015**, *45*, 335.
- [39] H. Pourzolfaghar, S. Hosseini, F. M. Zuki, M. Alinejad, Y.-Y. Li, *Materials Today Communications* **2021**, *29*, 102954.
- [40] T. Schmitt, T. Arlt, I. Manke, A. Latz, B. Horstmann, *Journal of Power Sources* **2019**, *432*, 119.
- [41] S. Thomas, I. S. Cole, M. Sridhar, N. Birbilis, *Electrochimica Acta* **2013**, *97*, 192.
- [42] R. W. Powers, M. W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 719.
- [43] K. Wang, Y. Xiao, P. Pei, X. Liu, Y. Wang, *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, D389-D394.
- [44] C. He, Q. Gou, Y. Chen, J. Wang, X. You, N. Yang, L. Tian, G. Xie, Y. Hou, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2023**.
- [45] C. Mou, Y. Bai, C. Zhao, G. Wang, Y. Ren, Y. Liu, X. Wu, H. Wang, Y. Sun, *Inorg. Chem. Front.* **2023**, *10*, 3082.
- [46] H. Ge, X. Feng, D. Liu, Y. Zhang, *Nano Research Energy* **2023**, *2*, e9120039.
- [47] W. Lu, C. Zhang, H. Zhang, X. Li, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 2765.
- [48] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, J. A. Blázquez, H.-J. Grande, *Energy Science & Engineering* **2018**, *6*, 174.
- [49] A. Mainar, L. Colmenares, H.-J. Grande, J. Blázquez, *Batteries* **2018**, *4*, 46.
- [50] Q. Wang, S. Kaushik, X. Xiao, Q. Xu, *Chemical Society reviews* **2023**, *52*, 6139.
- [51] S. Hosseini, S. Masoudi Soltani, Y.-Y. Li, *Chemical Engineering Journal* **2021**, *408*, 127241.
- [52] H. Yang, Z. Zhang, J. Cai, D. Fan, F. Zhao, *J Mater Sci: Mater Electron* **2023**, *34*, 1.
- [53] X. Fan, J. Liu, Z. Song, X. Han, Y. Deng, C. Zhong, W. Hu, *Nano Energy* **2019**, *56*, 454.



- 
- [54] a) D. Jiang, H. Wang, S. Wu, X. Sun, J. Li, *Small Methods* **2022**, *6*, e2101043; b) S. Hosseini, A. Abbasi, L.-O. Uginet, N. Haustraete, S. Praserthdam, T. Yonezawa, S. Kheawhom, *Scientific reports* **2019**, *9*, 14958; c) W. Kao-ian, M. T. Nguyen, T. Yonezawa, R. Pornprasertsuk, J. Qin, S. Siwamogsatham, S. Kheawhom, *2468-6069* **2021**, *21*, 100738.
- [55] S. Hosseini, W. Lao-atiman, S. J. Han, A. Arpornwichanop, T. Yonezawa, S. Kheawhom, *Sci Rep* **2018**, *8*, 14909.
- [56] M.-H. Lin, C.-J. Huang, P.-H. Cheng, J.-H. Cheng, C.-C. Wang, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20637.
- [57] A. K. Thakur, M. Majumder, A. S. Patole, S. P. Patole in *Engineering Materials* (Hrsg.: R. K. Gupta), Springer International Publishing, Cham, **2022**, S. 227–243.
- [58] H. Cen, Y. Gao, S. He, Z. Peng, C. Wu, Z. Chen, *Journal of colloid and interface science* **2024**, *659*, 160.
- [59] W. Li, Y. Wang, R. Liu, W. Chen, H. Zhang, Z. Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2023**, *11*, 3732.
- [60] A. Abbasi, Y. Xu, R. Khezri, M. Etesami, C. Lin, S. Kheawhom, Y. Lu, *Materials Today Sustainability* **2022**, *18*, 100126.
- [61] P. Zhang, K. Wang, P. Pei, Y. Zuo, M. Wei, X. Liu, Y. Xiao, J. Xiong, *Materials Today Chemistry* **2021**, *21*, 100538.
- [62] E. S. Karaman, Z. Wang, K. Chen, Z. Siddiqui, Y. Cheng, S. Basuray, V. Kumar, S. Mitra, *Materials Chemistry and Physics* **2021**, *264*, 124448.
- [63] G. Zhang, X. Cai, C. Li, J. Yao, W. Liu, C. Qiao, G. Li, Q. Wang, J. Han, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 3622.
- [64] Q. Liu, H. Shi, T. Han, L. Wang, H. Fu, *Energy Storage Materials* **2024**, *67*, 103255.
- [65] E. Strauss, S. Menkin, D. Golodnitsky in *Printed Batteries* (Hrsg.: S. Lanceros-Méndez, C. M. Costa), Wiley, **2018**, S. 80–111.
- [66] C. Lin, S. S. Shinde, X. Li, D.-H. Kim, N. Li, Y. Sun, X. Song, H. Zhang, C. H. Lee, S. U. Lee et al., *ChemSusChem* **2018**, *11*, 3215.
- [67] Z. Chen, K. Wang, Y. Fu, Y. Zuo, M. Wei, J. Xiong, H. Wang, P. Zhang, N. Shang, D. Zhong et al., *Adv Funct Materials* **2023**, *33*.
- [68] P. Zhang, Z. Chen, N. Shang, K. Wang, Y. Zuo, M. Wei, H. Wang, D. Zhong, P. Pei, *Mater. Chem. Front.* **2023**, *7*, 3994.
- [69] H. Chen, L. Li, L. Wang, F. Li, J. Wang, Y. Jiao, Y. Zhang, *Adv Materials Technologies* **2023**, *8*.
- [70] Q. Zhang, Z. Tong, S. Tong, *Int. J. Energy Res.* **2022**, *46*, 10169.
- [71] S. Clark, A. Latz, B. Horstmann, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4735.
- [72] Y. Dai, J. Li, C. Zhang, R. Lu, X. Tao, K. A. Owusu, G. He, Y. Zhou, J. Lu, *ACS Energy Lett.* **2023**, *8*, 4762.
- [73] Y. Dong, M. Jia, Y. Wang, J. Xu, Y. Liu, L. Jiao, N. Zhang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 11183.
- [74] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science (New York, N.Y.)* **2015**, *350*, 938.

- 
- [75] K. W. Leong, Y. Wang, M. Ni, W. Pan, S. Luo, D. Y. Leung, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2022**, *154*, 111771.
- [76] Y.-J. Kim, K.-S. Ryu, *Applied Surface Science* **2019**, *480*, 912.
- [77] S. Qu, B. Liu, X. Fan, X. Liu, J. Liu, J. Ding, X. Han, Y. Deng, W. Hu, C. Zhong, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 8305.
- [78] Y. Yan, Y. Zhang, Y. Wu, Z. Wang, A. Mathur, H. Yang, P. Chen, S. Nair, N. Liu, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 6345.
- [79] D. Stock, S. Dongmo, F. Walther, J. Sann, J. Janek, D. Schröder, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 8640.
- [80] D. Stock, S. Dongmo, K. Miyazaki, T. Abe, J. Janek, D. Schröder, *Journal of Power Sources* **2018**, *395*, 195.
- [81] D.-J. Park, E. O. Aremu, K.-S. Ryu, *Applied Surface Science* **2018**, *456*, 507.
- [82] O. Haas, F. Holzer, K. Müller, S. Müller in *Handbook of Fuel Cells* (Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, H. Yokokawa), Wiley, **2010**.
- [83] C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, M. S. Yun, *Journal of Power Sources* **2006**, *160*, 1436.
- [84] R. Khezri, S. Rezaei Motlagh, M. Etesami, A. A. Mohamad, F. Mahlendorf, A. Somwangthanaroj, S. Kheawhom, *Chemical Engineering Journal* **2022**, *449*, 137796.
- [85] A. D. Martin, J. H. Zhu, *ECS Electrochemistry Letters* **2012**, *1*, A13-A16.
- [86] J. F. Parker, J. S. Ko, D. R. Rolison, J. W. Long, *Joule* **2018**, *2*, 2519.
- [87] Q. Lu, J. Yu, X. Zou, K. Liao, P. Tan, W. Zhou, M. Ni, Z. Shao, *Adv Funct Materials* **2019**, *29*.
- [88] J.-S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 34.
- [89] F. Larsson, A. Rytinki, I. Ahmed, I. Albinsson, B.-E. Mellander, *Batteries* **2017**, *3*, 1.
- [90] D. Ahuja, V. Kalpna, P. K. Varshney, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2021**, *1913*, 12065.
- [91] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J. S. Xue, *Science (New York, N.Y.)* **1995**, *270*, 590.
- [92] D. Jang, S. Suh, H. Yoon, J. Kim, H. Kim, J. Baek, H.-J. Kim, *Applied Surface Science Advances* **2021**, *6*, 100168.

---

---

# 5. Anhang

---

---

## Supporting information

### **A 3D Hierarchically Porous Nanoscale ZnO Anode for High-Energy Rechargeable Zinc-Air Batteries**

Daniel Deckenbach and Jörg J. Schneider \*

Fachbereich Chemie, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,  
Alarich-Weiss-Strasse 12, Technische Universität Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

\*E-Mail of the Corresponding Author: [joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de](mailto:joerg.schneider@ac.chemie.tu-darmstadt.de)

Figure S1

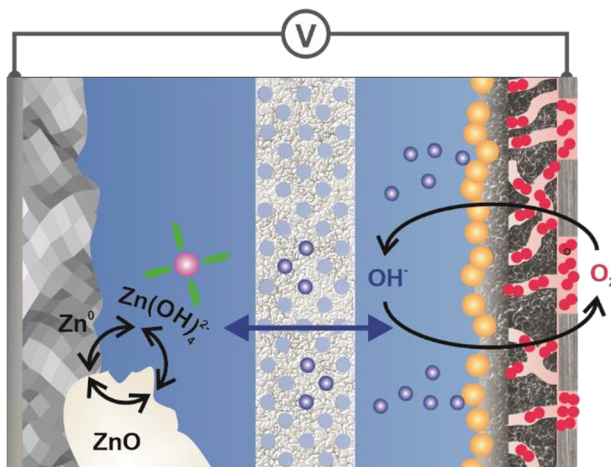


Figure S1: Principle of an electrically rechargeable ZAB. On the anode side metallic zinc is converted to  $ZnO$  or vice versa  $ZnO$  to  $Zn$  via formation of soluble zincate species. On the porous cathode side  $O_2$  is reduced to  $OH^-$  at the triple phase interface catalyst/electrolyte/air.

Figure S2

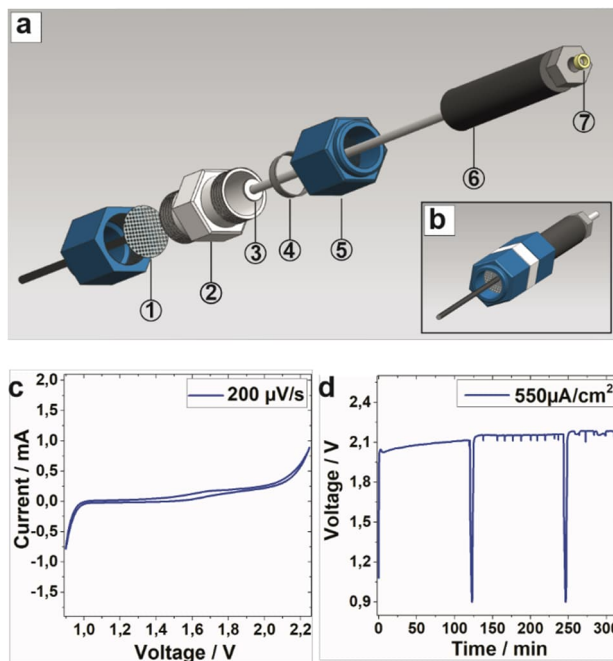


Figure S2: Development of the prototypical test cell of a rechargeable zinc-air battery. (a) Exploded diagram depicting the installed components (1-7): SS current collector (1), Swagelok tube fitting (PFA) (2), Sn current collector (3), ferrule (PFA) (4), screwcap (5), guide holder (PA 6.6 GFR 30) (6), rubber gasket (7). (b) Lateral view of assembled test cell. (c) CV of test cell assembled in the potential range between 0.9 V and 2.25 V at  $200 \mu V/s$  indicating electrochemical stability of all installed components. (d) GCPL cycling at  $550 \mu A/cm^2$  of the assembled full cell except anode active material showing lack of discharge plateau.



Figure S3

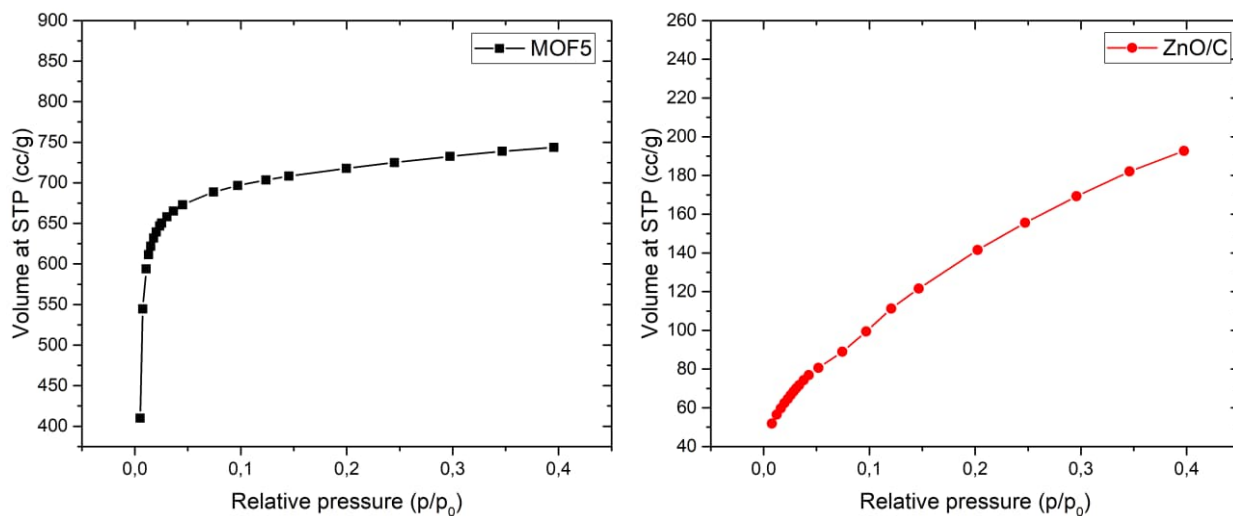


Figure S3: N<sub>2</sub> adsorption isotherms for BET surface area determination of as-prepared MOF-5 and MOF-5 derived ZnO/C.

Figure S4

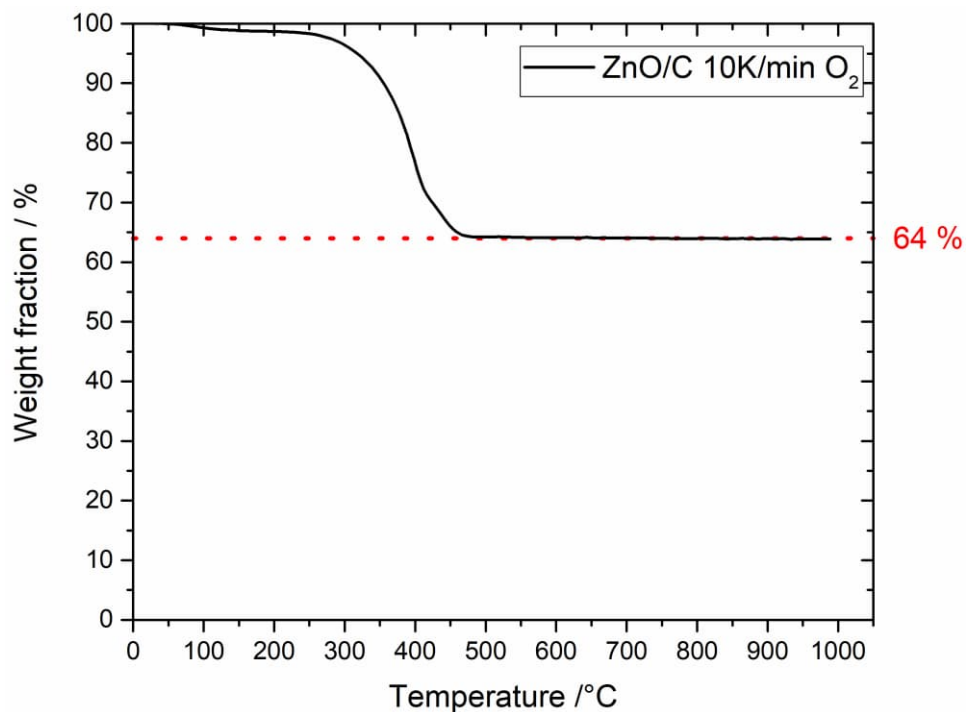


Figure S4: TGA thermogram of MOF-5 derived ZnO/C in oxygen atmosphere recorded at a heating rate of 10 K/min. The ZnO/C composite contains 64 % (g/g) ZnO.

**Figure S5**

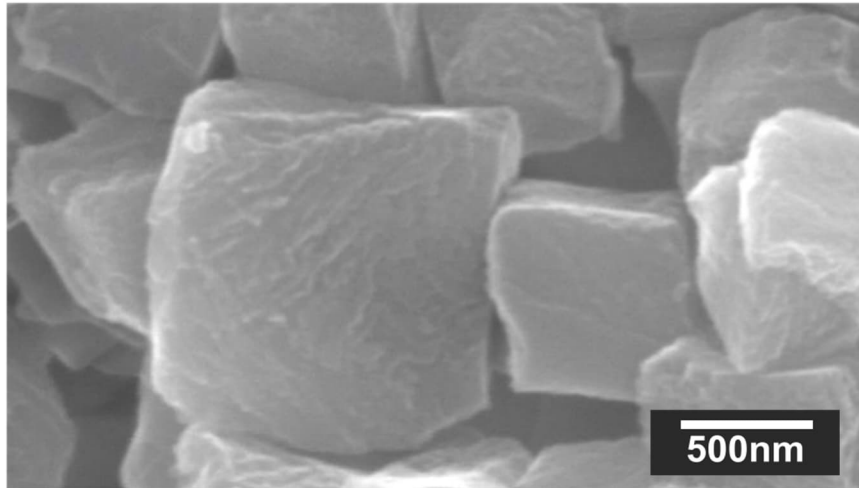


Figure S5: SEM image of as-synthesized MOF 5.

**Figure S6**

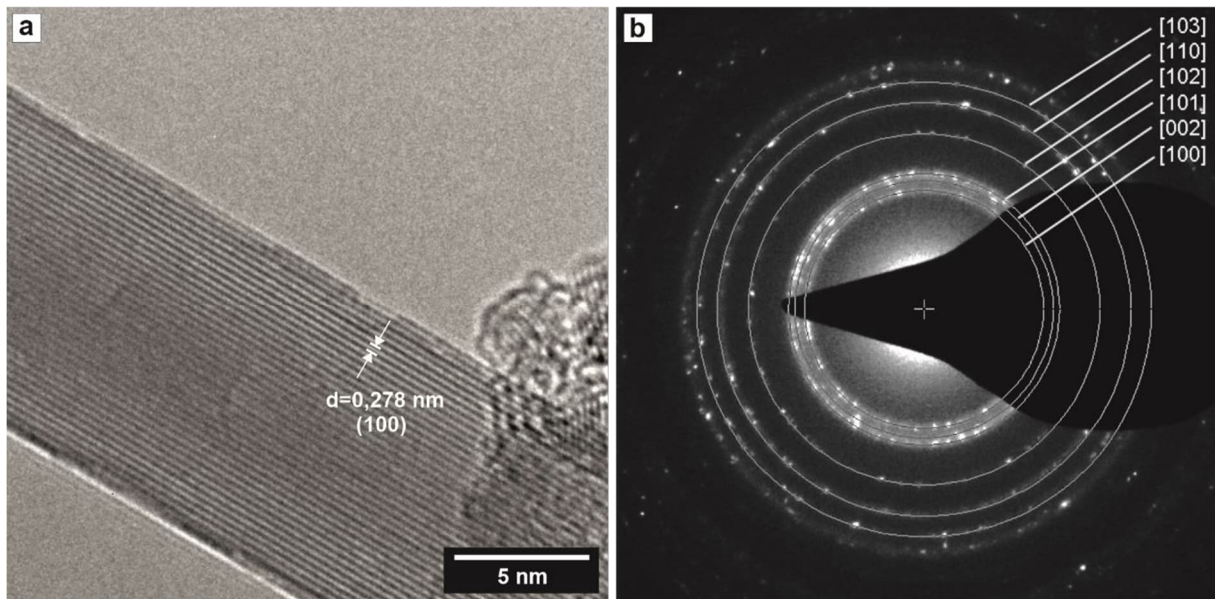


Figure S6: TEM image of the nanorods showing the (100) lattice fringe of monocrystalline ZnO (a). The SAED pattern of the ZnO/C composite matches with the zincite phase (JCPDS 36-1451) (b).

Figure S7:

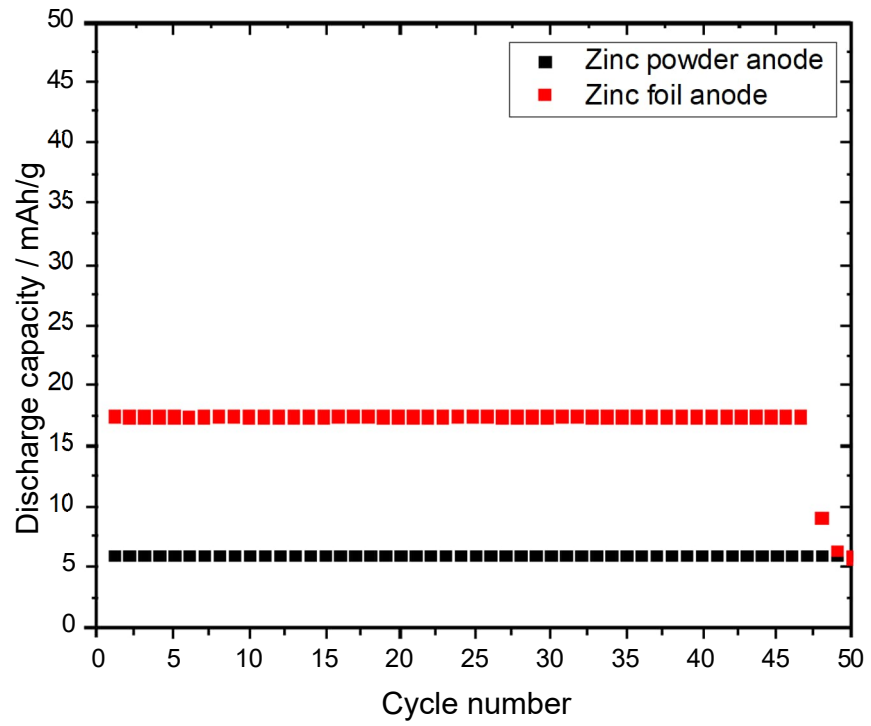


Figure S7: GCPL cyclization of metallic zinc foil and metallic zinc powder anode in ZAB at  $550 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  within the potential range of 0.9 V and 2.25 V.

Figure S8:

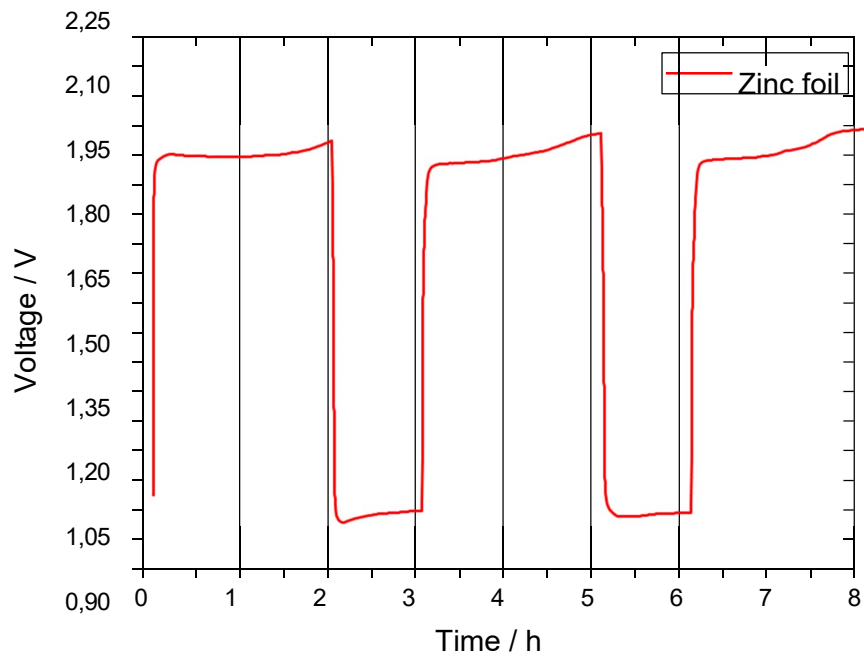


Figure S8: Charge/discharge profiles of metallic zinc foil anode in ZAB.

## Supporting Information

for *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.202202494

A Long-Overlooked Pitfall in Rechargeable Zinc–Air  
Batteries: Proper Electrode Balancing

*Daniel Deckenbach and Jörg J. Schneider\**

# Supporting Information

## **A long-overlooked pitfall in rechargeable zinc-air batteries: Proper electrode balancing**

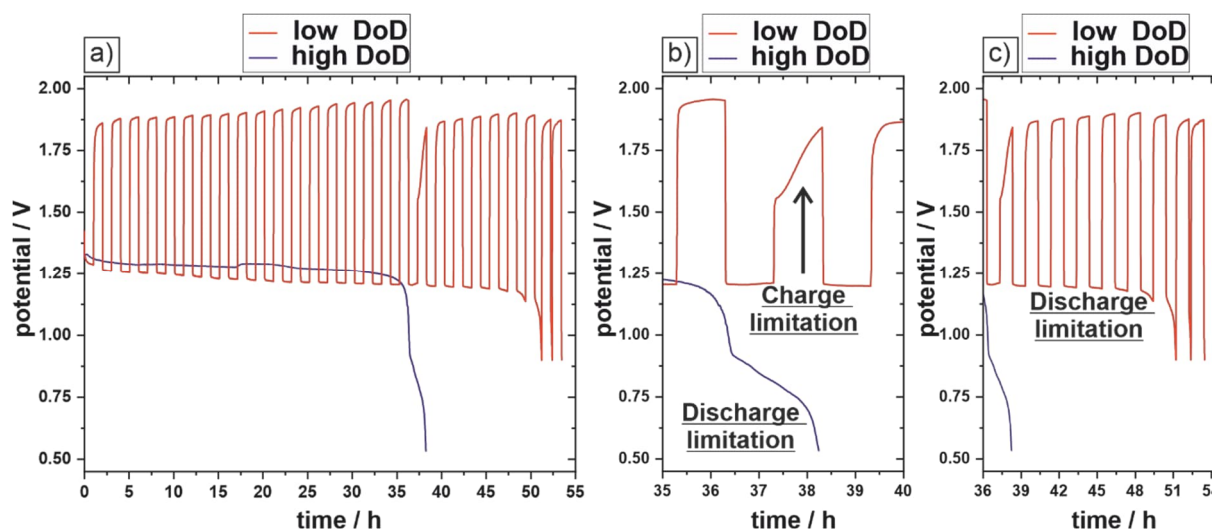
*Daniel Deckenbach, and Jörg J. Schneider\**

### Additional information on the depth of discharge

The depth of discharge is one of the most sensitive parameters to increase the specific energy of zinc-air batteries. However, a simple increase in DoD is difficult due to the well-known correlation of a shortened cycle life with increased depth of discharge.<sup>[1]</sup> A decisive hurdle is posed by the self-limitation of classical zinc metal anodes, usually caused by passivation, which autonomously interrupts the discharge process even though the zinc reservoir has not yet been completely utilized. Therefore, the DoD can be used as a measure to evaluate the self-limitation of classical zinc metal anodes in order to draw a conclusion about the reversibility and thus also the rechargeability. The classification of the depth of discharge within this investigation focuses on the two borderline cases of a low and high DoD, with the upper limit of the low DoD and the lower limit of the high DoD defined on the basis of the self-limitation of the zinc metal anode. In the case of the high DoD anode, self-limitation is achieved by a simple discharge until no further oxidation is possible. This procedure formally corresponds to the operation of a primary cell, which represents a benchmark for the development of deep-dischargeable zinc anodes. Since it should be worthwhile for a rechargeable zinc-air battery to provide at least the same specific energy as the non-rechargeable counterpart, it represents the lower limit for high DoD anodes. The determination of the upper limit of the low DoD of classical zinc metal anodes is carried out analogously considering the self-limitation of the zinc anode but by means of cyclisation instead of a single discharge. To ensure a valid level of comparability, an assumption is made according to which the time until self-limitation of the zinc anode is reached should be the same for operation under low and high DoD, so that further external influences i.e. catalyst failure that endanger a comparison in the context of the full-cell investigation are minimized. The experimental determination of the low and high DoD limits was carried out performing full cell testing with a classical zinc metal anode (100 µm thickness) against a benchmark

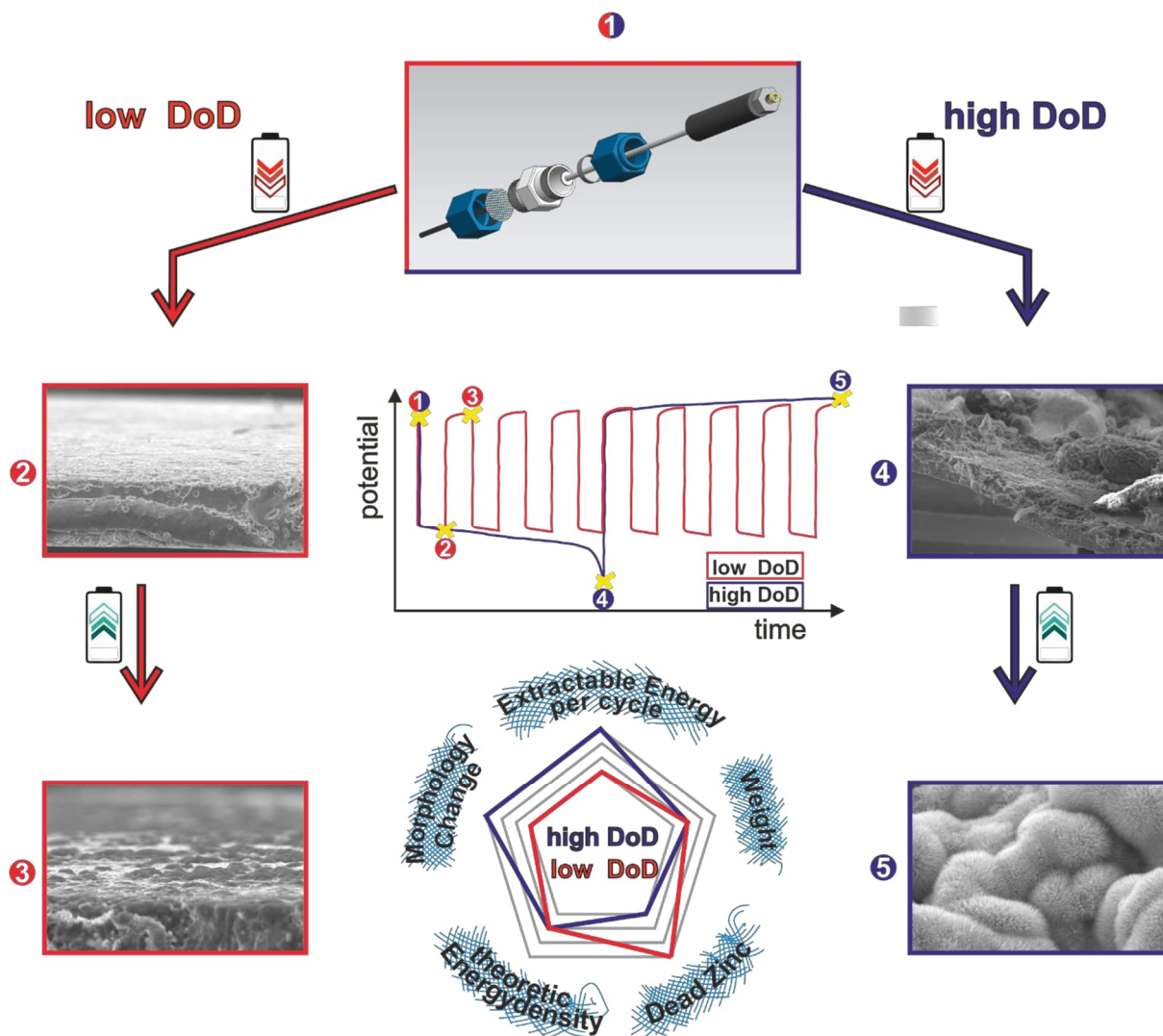


Pt/C-Ir/C-catalyst in standardized 6M KOH electrolyte until the self-limitation of the zinc anode has been attained (Figure S 1).

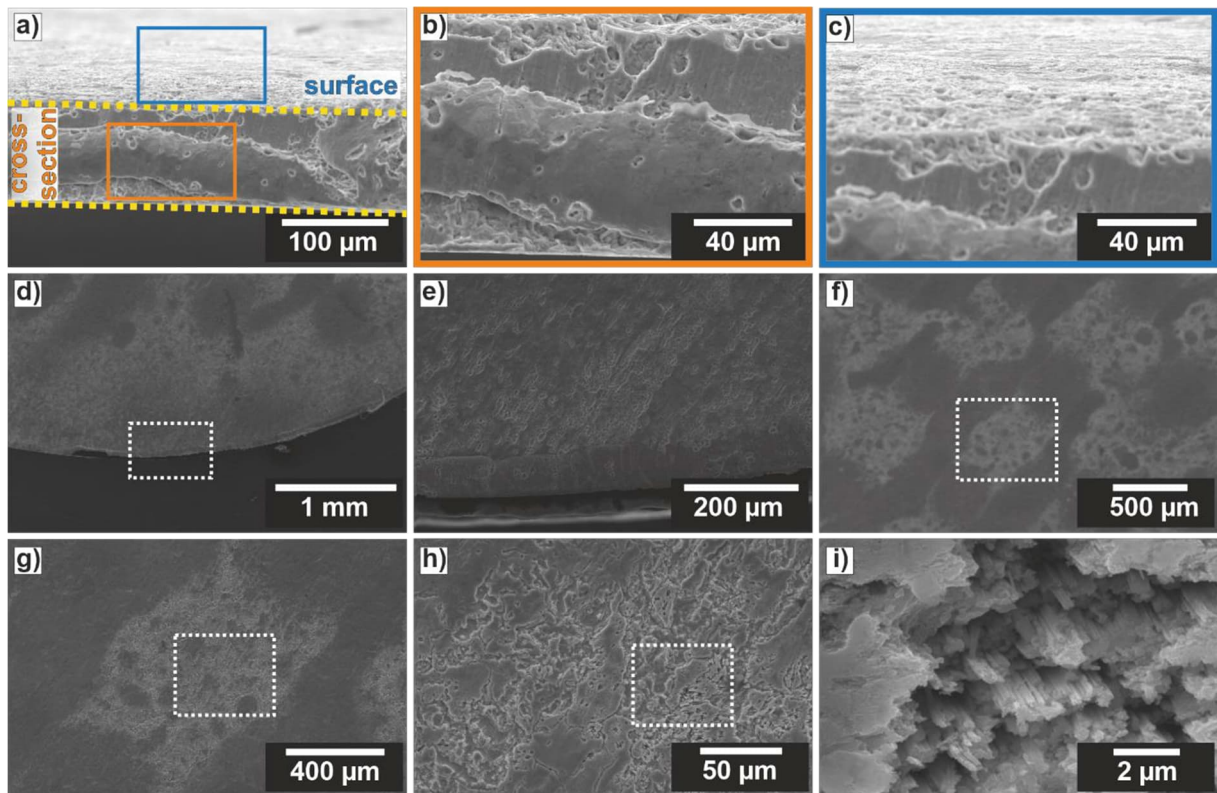


**Figure S 1:** Full-cell investigation on classical zinc metal anodes for the classification of suitable regimes for low and high DoD. The lower limit of the high DoD is defined by the maximum specific energy that can be extracted from a single discharge, in which a threshold value of 42 % could be determined. Based on the assumption that self-limitation of the low DoD zinc anode should occur in the same time interval for better comparability, the upper limit of the low DoD anode was set to a threshold value of one percent. Both the low and high DoD anodes reached self-limitation within about 38 hours in this evaluation (a). The high DoD anode exhibits a discharge limitation, whereas the low DoD anode initially develops a charge limitation (b) until after subsequent seven discharge-charge cycles the discharge limitation also appears (c). (b) is an enlarged section of (a) in the time interval of 25 – 40 hours while (c) highlights the time interval of 36 – 55 hours.

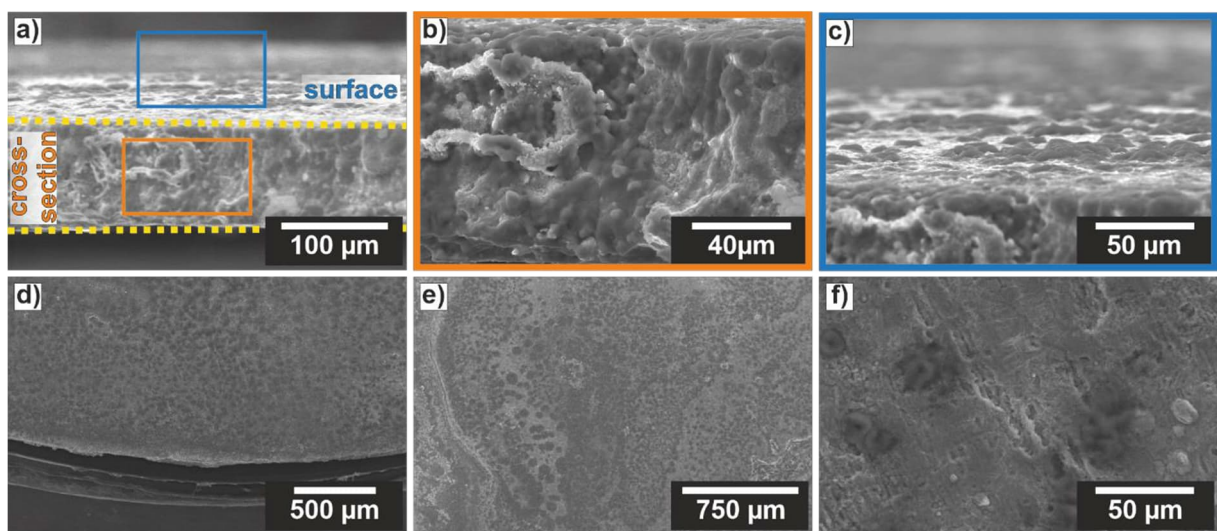
In high DoD mode, the zinc anode is discharged over a period of about 38 hours, reaching a depth of discharge of 42 % until the self-limitation of the anode stops the discharge. The obtained DoD at single discharge is in good agreement with ready-to-buy Zn-air cells with typical DoD values below 50 % marking the lower end of high DoD.<sup>[2,3]</sup> At a depth of discharge of one percent, the self-limitation in the low DoD mode is reached in a comparable time as with single discharge in the high DoD mode, so that any effects on the part of the cathode i.e. the catalyst can be neglected. In contrast to the high DoD mode, the low DoD anode initially exhibits a limitation of the charging process, which is evident from a voltage drop in the charging plateau of 100 mV for the subsequent seven cycles (Figure S 1 b). Following this voltage decline, the low DoD anode also runs into the self-limitation of the discharge process. Since the self-limitation was reached in the low DoD mode, this represents the upper limit of the low DoD and below this, the influence of the anode degradation on the cycle life is steadily reduced as the depth of discharge decreases.



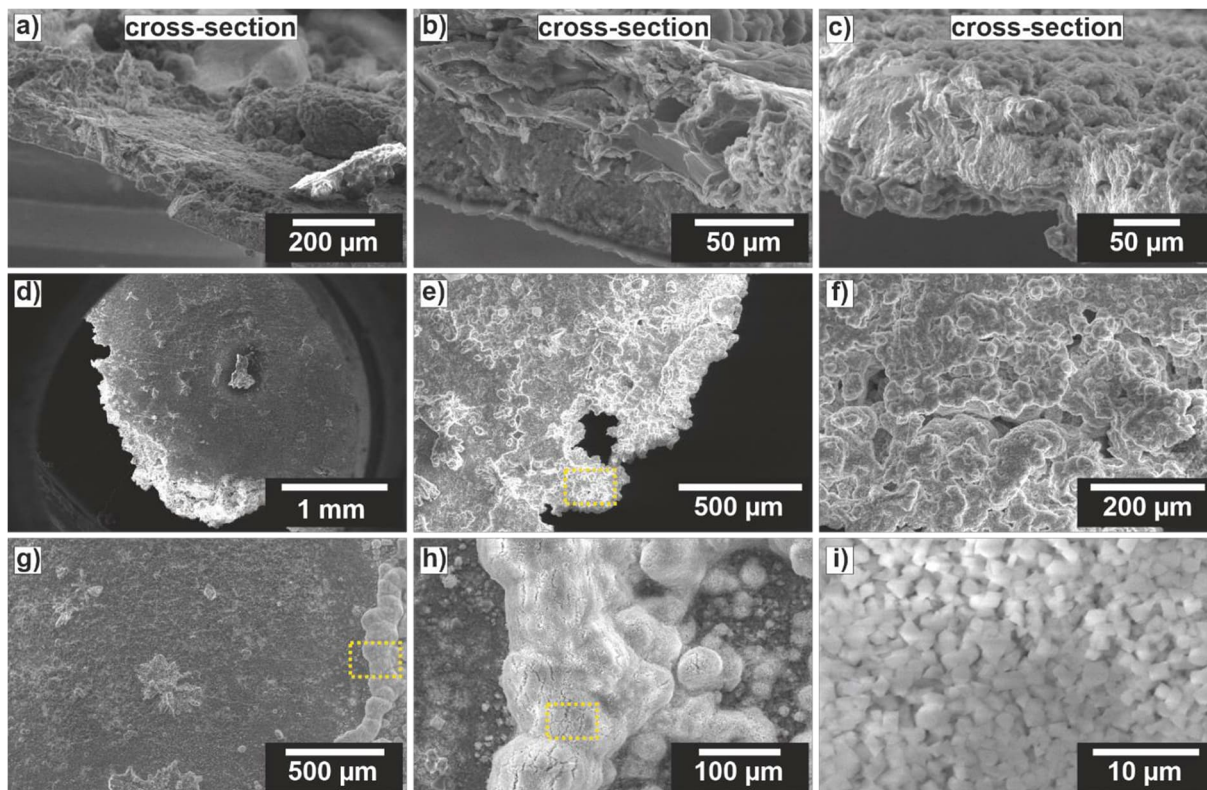
**Figure S 2:** Experimental counterparts of the situation of zinc anodes under shallow and deep discharge (see Figure 2 for the schematic presentation) under real conditions in a zinc-air battery. SEM image size is  $\sim 100 \mu\text{m}$  per cm.



**Figure S 3:** Post-mortem SEM-analysis of a zinc anode with 100  $\mu\text{m}$  thickness after a single discharge in a real zinc-air battery at a low DoD of one percent. After a single discharge at low DoD, the zinc anode is only slightly affected. The cross-section shows no significant change in thickness (a). Due to the discharge, the zinc anode shows holes caused by the attack of the KOH electrolyte (b, c). The edge of the zinc anode is unchanged and shows a round shape as cut out (d, e). (e) is a higher magnification image of (d). The surface of the zinc anode is roughened and appears etched, but overall only minor surface changes are visible (f-i) The patterned surface is caused by the contact with the separator during discharge (f). Within the image sequence (f) to (i) the magnification increases continuously.

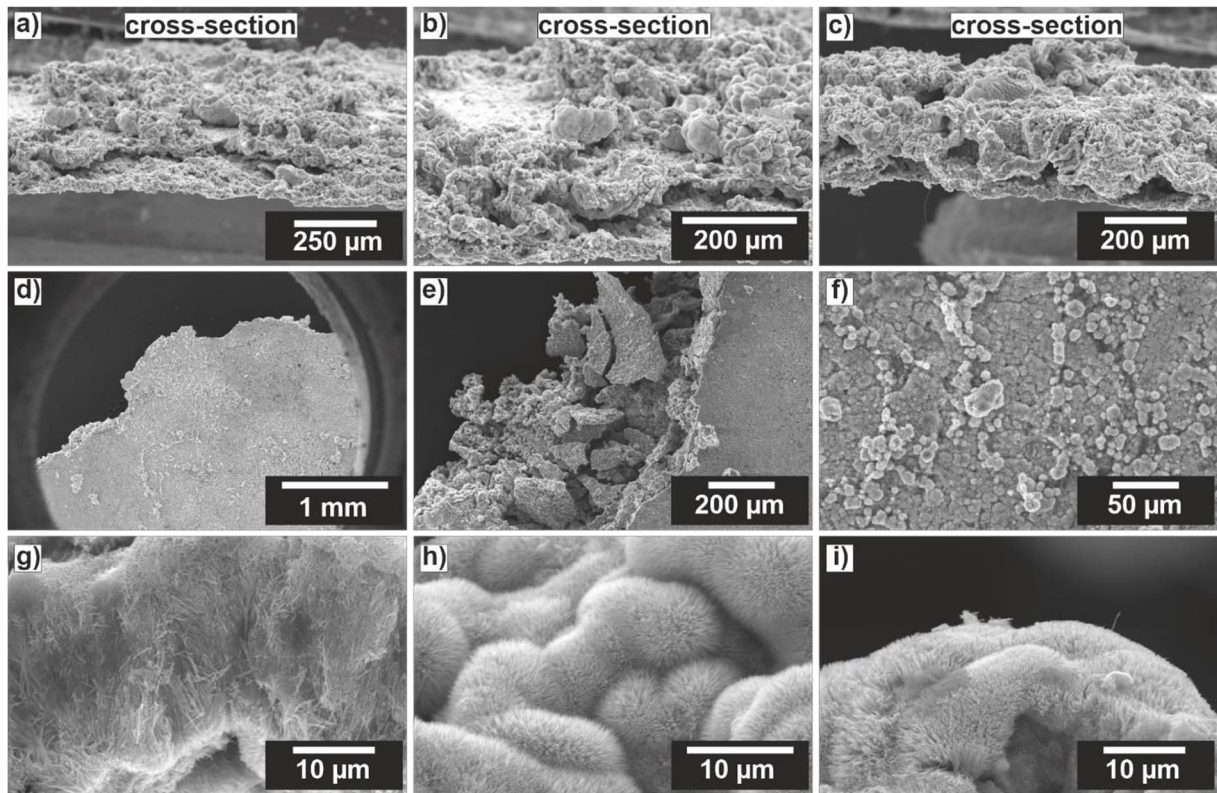


**Figure S 4:** Post-mortem SEM-analysis of a zinc anode with 100  $\mu\text{m}$  thickness after a single discharge-charge sequence in a real zinc-air battery at a low DoD of one percent. After charging and discharging the zinc anode once, the cross-section still shows a homogeneous zinc metal electrode (a-c). Due to the charging of the cell, the previously generated holes during discharge are filled up by the zinc deposition process taking place. The anode surface is smoothed and only minor deposits on the electrode surface are visible (d-f).


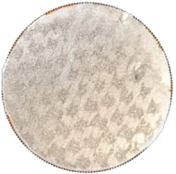


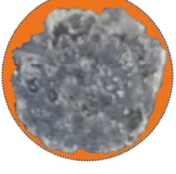



**Figure S 5:** Post-mortem SEM-analysis of a zinc anode with 100  $\mu\text{m}$  thickness after a single discharge in a real zinc-air battery at a high DoD of 42 %. The cross-section of the zinc anode at high DoD reveals the massive morphological change (a). Due to the high DoD an intertwined interface (b) and a passivation (c) is observed. During discharge a lot of the zinc is dissolved within the electrolyte reducing the active zinc mass, which leads to a reduction of the electrode geometry. The electrode edges appear fringed (d) and holey (e). (f) is a higher magnification of (e) showing the generated void space during deep discharge. At high DoD the surface of the zinc anode is no more homogeneous, and a white deposit is visible, which is primarily composed of oxidized zinc species showing a cuboid morphology. Within the image-sequence (g) to (i) the magnification increases steadily.





**Figure S 6:** Post-mortem SEM-analysis of a zinc anode with 100  $\mu\text{m}$  thickness after a discharge-charge sequence in a real zinc-air battery at a high DoD of 42 %. After charging the deeply discharged zinc anode, the cross-section still shows a very inhomogeneous distribution of the zinc species (a, b). Compared to the low DoD anode, the charge step does not smoothen the surface (c). The charging step also does not compensate for the zinc loss during discharge, so the electrode edge is still fringed (d) and brittle (e). The fragility of the electrode shows the development of an intertwined Zn/ZnO-interface. The surface of the zinc anode is irregular showing well developed dendrite formation (g-i).

a)		zinc anode 100 $\mu\text{m}$ ; 12mm	pristine	<ul style="list-style-type: none"> <li>• non-polished, metallic surface</li> <li>• circular shape</li> <li>• sharp edges</li> </ul>
b)		zinc anode 100 $\mu\text{m}$ ; 12mm	low DoD Discharge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• patterned, metallic surface</li> <li>• negative replica of separator</li> <li>• circular shape</li> <li>• sharp edges</li> <li>• no shape change</li> </ul>
c)		zinc anode 100 $\mu\text{m}$ ; 12mm	low DoD Discharge-Charge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• patterned, discoloured surface</li> <li>• minor deformation of circular shape</li> <li>• marginal loss of zinc</li> </ul>
d)		zinc anode 100 $\mu\text{m}$ ; 12mm	high DoD Discharge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• white, oxidised surface</li> <li>• passivation layer</li> <li>• obvious deformation of circular shape</li> <li>• significant loss of zinc</li> </ul>
e)		zinc anode 100 $\mu\text{m}$ ; 12mm	high DoD Discharge-Charge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• zinc-coloured, inhomogeneous surface</li> <li>• manifold grain boundaries</li> <li>• intertwined interface</li> <li>• deformation of circular shape</li> </ul>
f)		zinc anode 100 $\mu\text{m}$ ; 12mm	high DoD Discharge	<p><b>backside -coin cell-</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• white, oxidised surface</li> <li>• passivation layer</li> <li>• loss of electrical contact</li> </ul>

**Figure S 7:** Corresponding optical images of the zinc anodes operated under high and low DoD in discharge and discharge-charge experiments. A single shallow discharge does not change the electrode geometry compared to a pristine zinc anode (a), only a pattern caused by the separator is visible on the electrode surface (b). Charging the low DoD anode leads to a discoloration of the metallic electrode (c). The electrode geometry is preserved, only a marginal loss of zinc is visible. A deeply discharged zinc anode shows massive ZnO formation on the surface, representing a passivation layer. A deformation of the circular electrode shape is discernible, accompanied with a significant loss of zinc (d). When a deeply discharged zinc anode is charged again, the electrode surface appears zinc-colored due to the deposition process taking place. An inhomogeneous discoloration of the electrode surface indicates grain boundaries and a further intertwined interface. A still present deformation of the circular electrode shape depicts that the charging step is insufficient to cope with the zinc loss (e). When a zinc anode is operated in a cell, where the electrolyte can access the backside of the electrode, as in coin cells, a formation of a passivation is obvious, prohibiting further electron conduction (f).



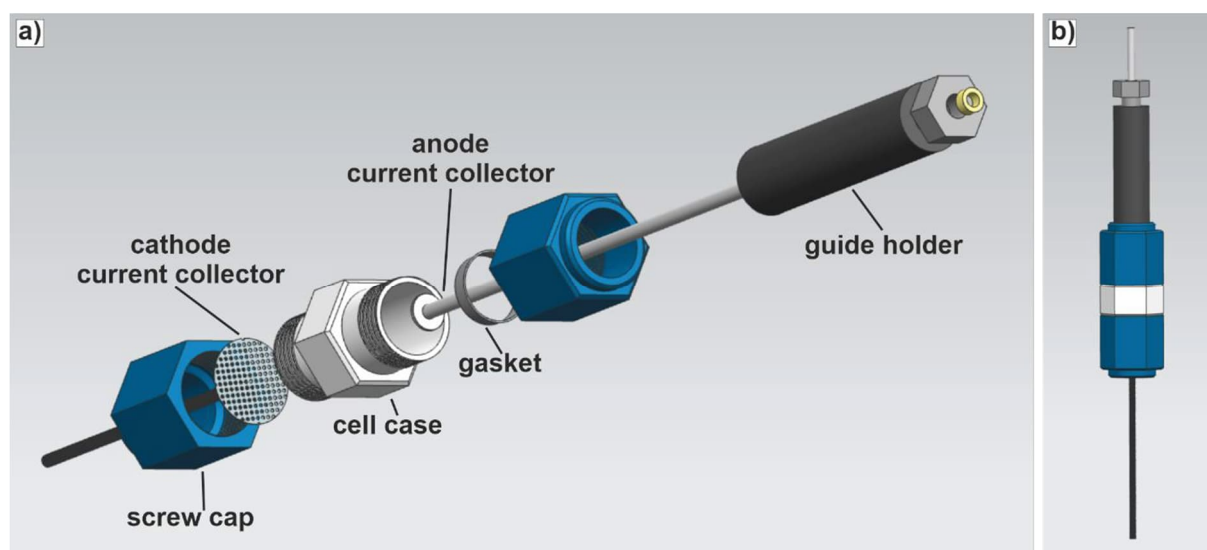
**Table S 1: Basic principles for the design of zinc electrodes and electrolytes based on ZHANG [4] et al.[5–27]**

categorie		principle	type	description	material	Source	
z i n c  e l e c t r o d e	I n t e r f a c e	concentration field	size exclusion	buffer layer	channels to mechanically change concentration field	Nafion-Zn-X	[5]
			electronic interaction	organic	donate electron pairs to guide coordination adsorbtion	polyamide	[6]
				inorganic	directional polarization field induces ordered Zn <sup>2+</sup> migration	BaTiO <sub>3</sub>	[7]
	Electric field	Homogenizing of Electric field	modify conductive layer		Carbon	[8]	
		Enlarging local electric field	constructing protrusions	strengthen the 2D diffusion	Mxene	[9]	
	surface energy	zincophilic sites	zinc affinity	N-containing sites change the Zn affinity of graphene	N-doped graphene	[11]	
		Exposing single facet		lower Zn affinity of crystal facet repels Zn adsorption	(001),(101) TiO <sub>2</sub>	[12]	
	Structural anode	3D	metals	3D design increases Zn nucelation sites	Cu-foam	[13]	
			carbonaceous		Carbon nanotubes	[14]	
		2D	carbonaceous	atomic arrangement locks the crystal orientation relationship	Graphene	[15]	
	Alloying anode	solid alloy	solid-solution reaction	improve corrosion resistance	Cu-Zn	[16]	
		liquid alloy	self-healing	accumulation of excess zinc under alloy layer	Ag-Zn	[17]	
		more active zinc alloys	passivation	uniform Zn deposition by constructing an insulating frame	Ga-In-Zn	[18]	
	Electrolyte	Weakening of solvation effect	species	reduces number of water molecules in solvent sheath	Zn(OTf) <sub>2</sub>	[20]	
			concentration	high concentration reduces water activity	ZnCl <sub>2</sub>	[21]	
additives			enter the primary solvation shell	Glucose	[22]		
suppression of 2D diffusion		physical barrier	antisolvent attract free water molecules from solvation of Zn	Methanol	[23]		
		adsorbtion of Zn <sup>2+</sup>	organic addittivs on a surface of Zn anode inhibit Zn <sup>2+</sup> -2D diffusion	Glycerol	[24]		
electrostatic shielding layer		electrostatic	counteracting tip effect	Arginin	[25]		
in-situ SEI		electrolyte decomposition	ZnF <sub>2</sub> - rich inner layer enhances desolvation	TBA <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[26]		
			Me <sub>6</sub> EtNOTF	[27]			

**Materials:** Two different zinc anodes were used to perform zinc-air battery measurements. A zinc metal anode with a thickness of 100 μm (Chempur, 99,99 %+) was commercially purchased, whereas a zinc anode with a thickness of 1 μm was prepared in-house by thermal deposition of zinc (Alfa Aesar, 99 % metals basis) on a current collector (tin, Sn, EppsteinFoil, 99 %). Thermal deposition was performed at a HHV Auto 306, equipped with a FL400 chamber and an Infineon SQM 160 microbalance. During the deposition process the pressure was kept at 5·10<sup>5</sup> mbar with a deposition rate of 5 Å/s while the sample was mounted on a rotary work holder to ensure a homogeneous film thickness. The catalysts used were commercially sourced to provide comparability: Pt/C-catalyst (HiSpec® 3000, Alfa Aesar, 20 % platinum on carbon black) and Ir/C-catalyst (FC Catalyst, FuelCell Store, 20 % iridium on Vulcan XC-72), activated carbon catalyst (CNH, carbon nanohorns TIE GmbH, Griesheim). Catalysts were coated on gas diffusion electrodes (Sigracet®, SGL, 39BB) with a catalyst mass loading of 1.5 mg/cm<sup>2</sup> employing Nafion (5 % in water/isopropanol, D520, Alfa Aesar) as binder. Two different electrolytes were investigated: the alkaline, aqueous KOH electrolyte (6M, Bernd Kraft) and the aqueous zinc triflate electrolyte (1M, 98 %, ABCR in H<sub>2</sub>O, HPLC gradient grade, Carl Roth).

**Electrochemical Characterization:** An in-house manufactured two electrode test cell<sup>[28]</sup> was employed for subsequent electrochemical characterization. Details are reproduced here: A Swagelok® connector (PFA/ASTM D3307 Type I) as cell casing, a cylindrical, perforated metal plate equipped with a pin electrode (20 mm plate diameter, 50 mm pin length, stainless steel, AISI316) as

cathode current collector and a fully tin stamp electrode (13 mm diameter, 100 mm shaft length, Sn, 99,9 %) mounted in a guide holder (13 mm diameter, 55 mm length, 5 mm bore, fiber-glass-reinforced polyamide 6.6) as current collector on anode side. The cell assembly requires an adhesive connection (3M VHB tape 4905) to mount the gas diffusion electrode directly onto the Swagelok® connector with the catalyst layer facing the internal part of the cell case. The stainless-steel current collector on cathode side is seized by a screw cap. The catalyst layer is separated by two cylindrical laminated separator discs (14 mm diameter, 110  $\mu\text{m}$  thickness, surfactant coated, Celgard® 5550) from the zinc anode on the anode side. The zinc anode is completely immersed in the electrolyte volume (1 mL), whereby the zinc anode is fixed on the tin stamp electrode by means of silver conductive paint. The electrochemical evaluation was performed using a VMP3 multichannel potentiostat (Bio-Logic). Galvanostatic discharge profiles of zinc-air cells were recorded referring to current literature at  $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .<sup>[29]</sup> All the electrochemical tests were conducted at 25 °C. The depth of discharge is calculated according to PARKER et. al. on the basis of the theoretic capacity of zinc (819 mAh/g) and the total mass of the zinc anode.<sup>[30]</sup>



**Figure S 8:** Two electrode zinc-air test cell for investigation of rechargeability in exploded view (a) and assembled view (b).

#### References:

- [1] B. J. Hopkins, C. N. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, J. F. Parker, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3405.
- [2] H. Luo, B. Liu, Z. Yang, Y. Wan, C. Zhong, *Electrochem. Energ. Rev.* **2022**, *5*, 187.
- [3] Y. Li, J. Lu, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1370.
- [4] J. Yang, B. Yin, Y. Sun, H. Pan, W. Sun, B. Jia, S. Zhang, T. Ma, *Nano-micro letters* **2022**, *14*, 42.

- [5] S.-B. Wang, Q. Ran, R.-Q. Yao, H. Shi, Z. Wen, M. Zhao, X.-Y. Lang, Q. Jiang, *Nature communications* **2020**, *11*, 1634.
- [6] C. Zhang, J. Holoubek, X. Wu, A. Daniyar, L. Zhu, C. Chen, D. P. Leonard, I. A. Rodríguez-Pérez, J.-X. Jiang, C. Fang, X. Ji, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2018**, *54*, 14097.
- [7] C. Liu, Z. Luo, W. Deng, W. Wei, L. Chen, A. Pan, J. Ma, C. Wang, L. Zhu, L. Xie, X.-Y. Cao, J. Hu, G. Zou, H. Hou, X. Ji, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 675.
- [8] Z. Cai, Y. Ou, J. Wang, R. Xiao, L. Fu, Z. Yuan, R. Zhan, Y. Sun, *Energy Storage Materials* **2020**, *27*, 205.
- [9] Y. Wang, Y. Chen, W. Liu, X. Ni, P. Qing, Q. Zhao, W. Wei, X. Ji, J. Ma, L. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 8452.
- [10] H. Lu, X. Zhang, M. Luo, K. Cao, Y. Lu, B. B. Xu, H. Pan, K. Tao, Y. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2103514.
- [11] A. Bayaguud, X. Luo, Y. Fu, C. Zhu, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3012.
- [12] Y. Zhang, M. Zhu, K. Wu, F. Yu, G. Wang, G. Xu, M. Wu, H.-K. Liu, S.-X. Dou, C. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 4253.
- [13] P. Sun, L. Ma, W. Zhou, M. Qiu, Z. Wang, D. Chao, W. Mai, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2021**, *60*, 18247.
- [14] J. Hao, L. Yuan, C. Ye, D. Chao, K. Davey, Z. Guo, S.-Z. Qiao, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2021**, *60*, 7366.
- [15] J. Zheng, Q. Zhao, T. Tang, J. Yin, C. D. Quilty, G. D. Renderos, X. Liu, Y. Deng, L. Wang, D. C. Bock, C. Jaye, D. Zhang, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, L. A. Archer, *Science (New York, N.Y.)* **2019**, *366*, 645.
- [16] L. Dong, W. Yang, W. Yang, H. Tian, Y. Huang, X. Wang, C. Xu, C. Wang, F. Kang, G. Wang, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *384*, 123355.
- [17] N. Zhang, S. Huang, Z. Yuan, J. Zhu, Z. Zhao, Z. Niu, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2021**, *60*, 2861.
- [18] K. Wu, J. Yi, X. Liu, Y. Sun, J. Cui, Y. Xie, Y. Liu, Y. Xia, J. Zhang, *Nano-micro letters* **2021**, *13*, 79.
- [19] Y. Cui, Q. Zhao, X. Wu, X. Chen, J. Yang, Y. Wang, R. Qin, S. Ding, Y. Song, J. Wu, K. Yang, Z. Wang, Z. Mei, Z. Song, H. Wu, Z. Jiang, G. Qian, L. Yang, F. Pan, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2020**, *59*, 16594.
- [20] Z. Zhao, J. Zhao, Z. Hu, J. Li, J. Li, Y. Zhang, C. Wang, G. Cui, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 1938.
- [21] M. Cui, Y. Xiao, L. Kang, W. Du, Y. Gao, X. Sun, Y. Zhou, X. Li, H. Li, F. Jiang, C. Zhi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 6490.

- [22] Y. Zeng, X. Zhang, R. Qin, X. Liu, P. Fang, D. Zheng, Y. Tong, X. Lu, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2019**, *31*, e1903675.
- [23] X. Shi, G. Xu, S. Liang, C. Li, S. Guo, X. Xie, X. Ma, J. Zhou, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17737.
- [24] Q. Zhang, J. Luan, X. Huang, Q. Wang, D. Sun, Y. Tang, X. Ji, H. Wang, *Nature communications* **2020**, *11*, 3961.
- [25] F. Xie, H. Li, X. Wang, X. Zhi, D. Chao, K. Davey, S.-Z. Qiao, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003419.
- [26] L. Cao, D. Li, T. Pollard, T. Deng, B. Zhang, C. Yang, L. Chen, J. Vatamanu, E. Hu, M. J. Hourwitz, L. Ma, M. Ding, Q. Li, S. Hou, K. Gaskell, J. T. Fourkas, X.-Q. Yang, K. Xu, O. Borodin, C. Wang, *Nature nanotechnology* **2021**, *16*, 902.
- [27] N. Zhang, F. Cheng, Y. Liu, Q. Zhao, K. Lei, C. Chen, X. Liu, J. Chen, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12894.
- [28] D. Deckenbach, J. J. Schneider, *Journal of Power Sources* **2021**, *488*, 229393.
- [29] W. Sun, F. Wang, B. Zhang, M. Zhang, V. Küpers, X. Ji, C. Theile, P. Bieker, K. Xu, C. Wang, M. Winter, *Science (New York, N.Y.)* **2021**, *371*, 46.
- [30] J. F. Parker, J. S. Ko, D. R. Rolison, J. W. Long, *Joule* **2018**, *2*, 2519.

NANO · MICRO  
**small**

Supporting Information

for *Small*, DOI 10.1002/smll.202311065

Toward a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery for Next-Generation Energy Storage

*Daniel Deckenbach and Jörg J. Schneider\**



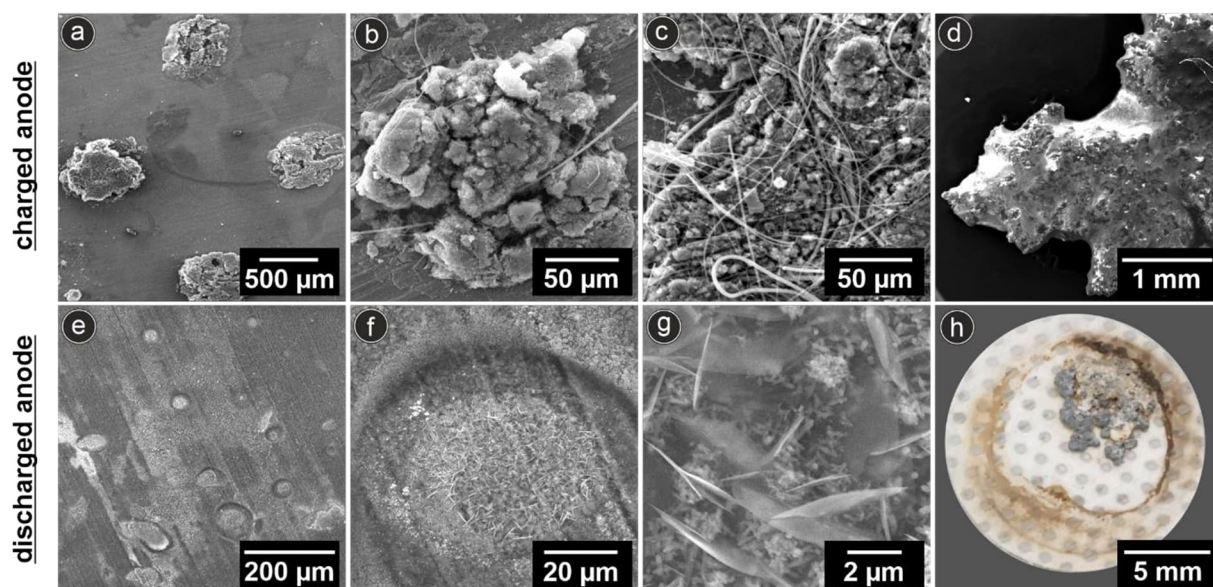
## Supporting Information

### **Towards a Metal Anode-Free Zinc-Air Battery for Next-Generation Energy Storage**

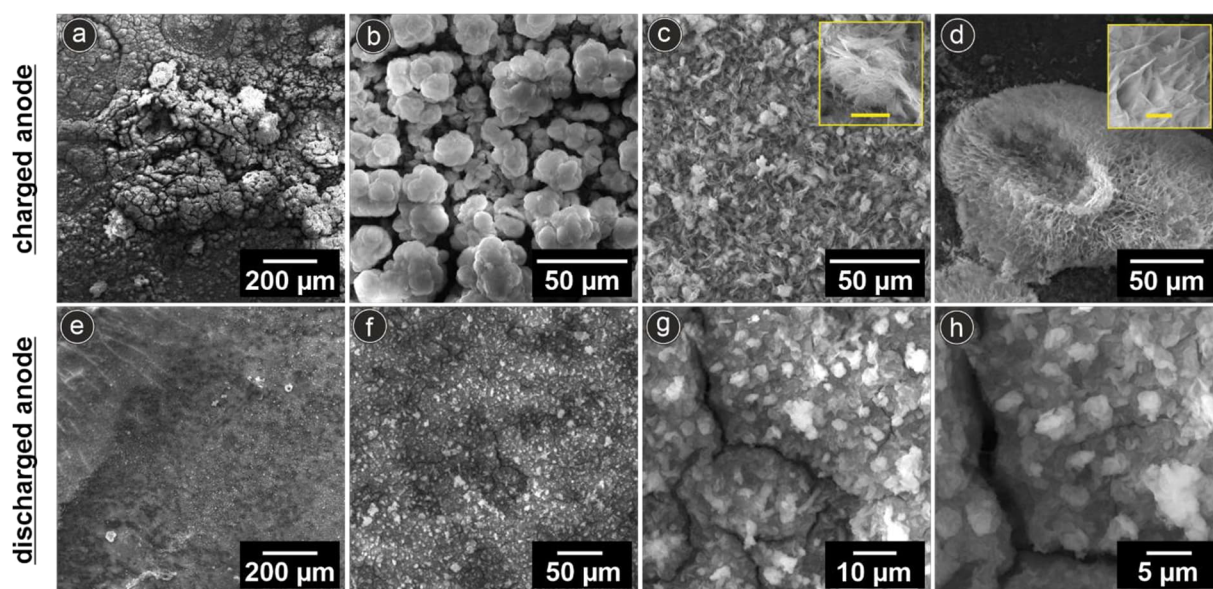
*Daniel Deckenbach, and Jörg J. Schneider\**

#### **Translating the anode-free concept into battery-relevant metrics**

Assuming a typical zinc-air coin cell with a volumetric energy density of 240 mAh/mL<sub>electrolyte</sub> and an electrolyte volume of 1 mL, the stored capacity therein is 240 mAh, which corresponds to the mass of a zinc anode of 292 mg. Thus, with an average discharge capacity of 144 mAh/g<sup>[8]</sup> per cycle, 51.1 mg of the zinc is reversibly used for the energy conversion of 42.2 mAh. As a result, 82.5% of the installed zinc anode has no function or use and drives up the cell weight without contributing to the available capacity extracted. Following the concept of an anode-free ZAB, where excess zinc is avoided, 22% (w/w) of the total electrolyte mass (based on zinc triflate, Zn(OTf)<sub>2</sub> as conductive salt) is required to store this 51.1 mg of zinc. In direct comparison to this, in a traditional ZAB with an alkaline electrolyte (6 M aqueous KOH), already the conductive salt content makes up a mass fraction of 25% (w/w) for the same volume. Thus, our concept will lead on the one hand to a complete saving of the zinc anode and on the other hand the possibility of a dual use of the electrolyte even results in a reduction of the electrolyte mass by 3% (w/w). The need for a separate current collector, consisting of a thin metal foil (copper, Cu, 5 µm), in the case of the anode-free concept takes up a very small proportion of the total mass (< 1%, w/w). However, conventional zinc anodes do have an intrinsic current collector in that part of the zinc anode performs this function. As the zinc is an active material in the electrochemical conversion reaction, a significantly higher proportion of the current collector must be declared than when using the electrochemically inactive copper foil, as its integrity must be guaranteed throughout the battery's life.<sup>[23]</sup>

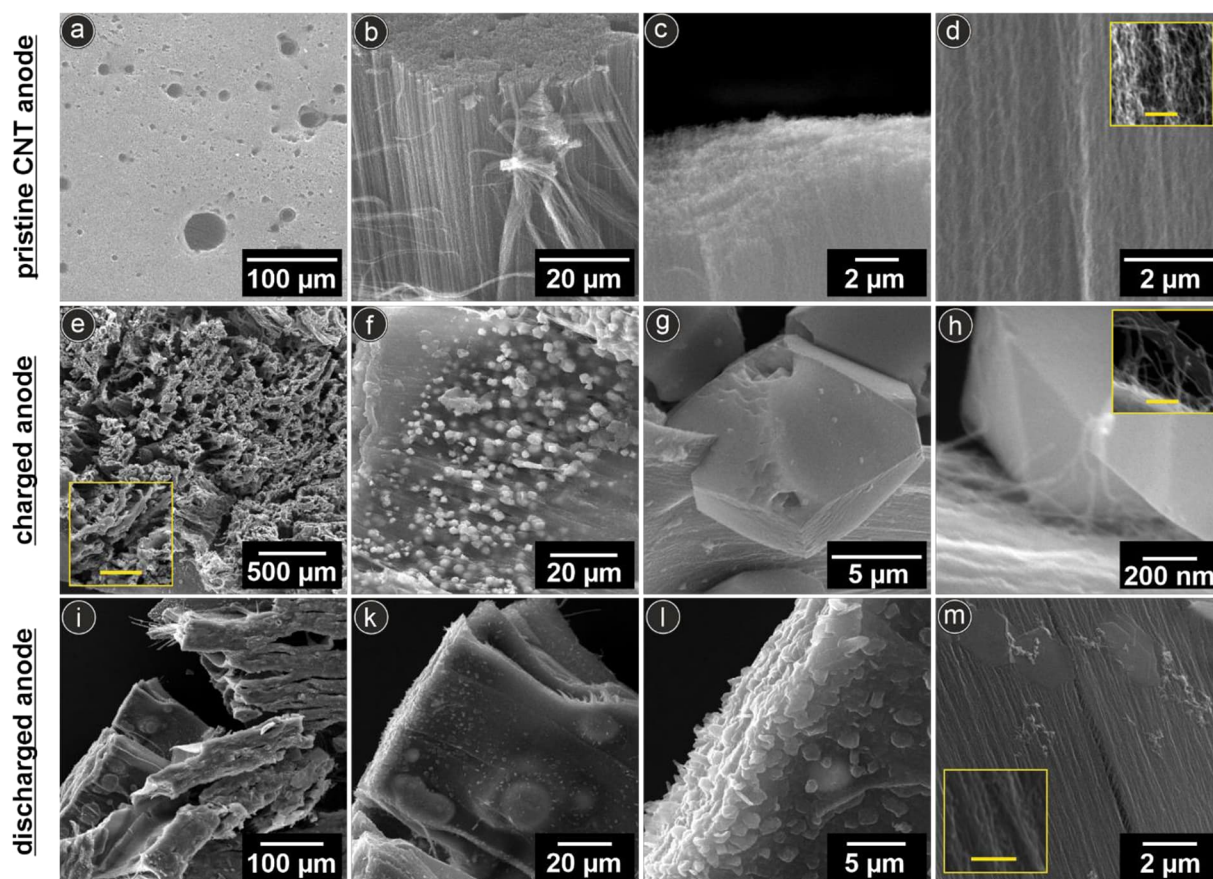


**Figure S 1:** Post-mortem SEM investigation of an anode-free zinc-air battery employing copper foil as electrode. In the charged state, the zinc deposition replicates the patterning of the separator (a), showing an accumulation of the active material in the bulges of the separator (b), which grows together with the separator (c). The zinc, electrolytically deposited on the copper foil, shows a random morphology with an extension in the range of several millimetres (d). In the discharged state (e-h), the zinc species is largely removed from the surface of the copper foil indicating high reversibility (e,f). Discharge products are only occasionally visible (g). However, the intergrowth of the zinc to the separator causes a detachment of the active material from the copper surface, so that a large proportion is no longer able to participate in the cell reaction (h).

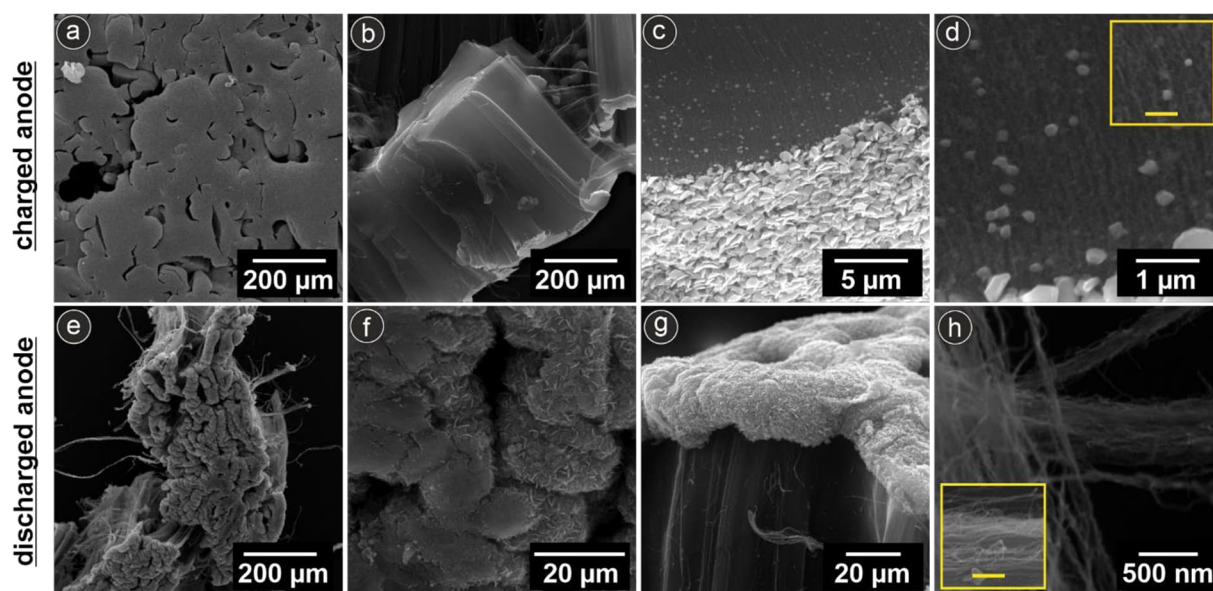


**Figure S 2:** Post-mortem SEM investigation of an anode-free zinc-air battery employing classical zinc foil anode. In the charged state, a massive accumulation of deposited zinc species with particle sizes larger than 200  $\mu\text{m}$  can be seen (a). The morphologies of the electrodeposited zinc species are as follows: particulate (b), mossy (c, inset: 5  $\mu\text{m}$  scalebar), dendritic (d, inset: 5  $\mu\text{m}$  scalebar). In the discharged state, the zinc foil has a homogeneous surface (e), with only slight discharge products being detected (f,g). In contrast to the charged state, this zinc species is significantly smaller with particle sizes in the order of 5  $\mu\text{m}$  (h).



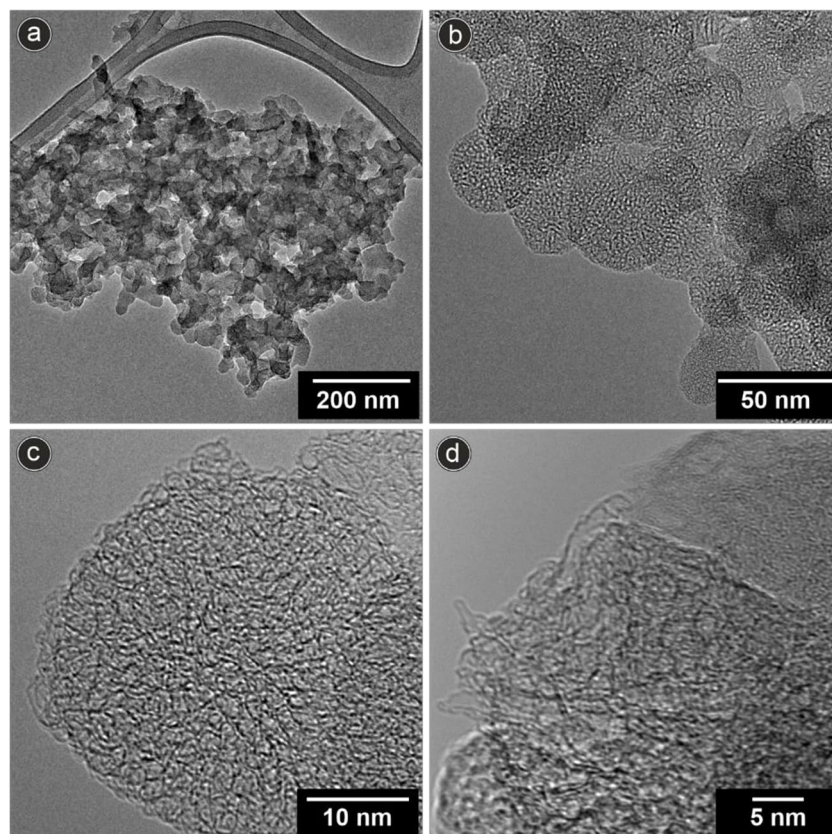


**Figure S 3:** Post-mortem SEM investigation of an anode-free zinc-air battery with VACNT-electrode. The as-grown CNT exhibit a smooth surface (a, top view). The tips of the CNTs are not covered with a top layer (b,c) and the vertical alignment is clearly visible (d, inset:500 nm scale bar). In the charged state the vertical alignment is maintained (e, inset: 100  $\mu\text{m}$  scale bar) and the zinc particles arrange along the growth direction of the nanotubes (f). The CNTs encapsulate the zinc particles and control the electrodeposition process (g, h, inset: 200 nm scale bar). After the discharge, the CNT array no longer shows zinc deposition along the growth direction (i,k), nor is there any cover along the tip of the CNT (l). The discharged CNT bundles appear as-synthesized (m, inset: 200 nm).

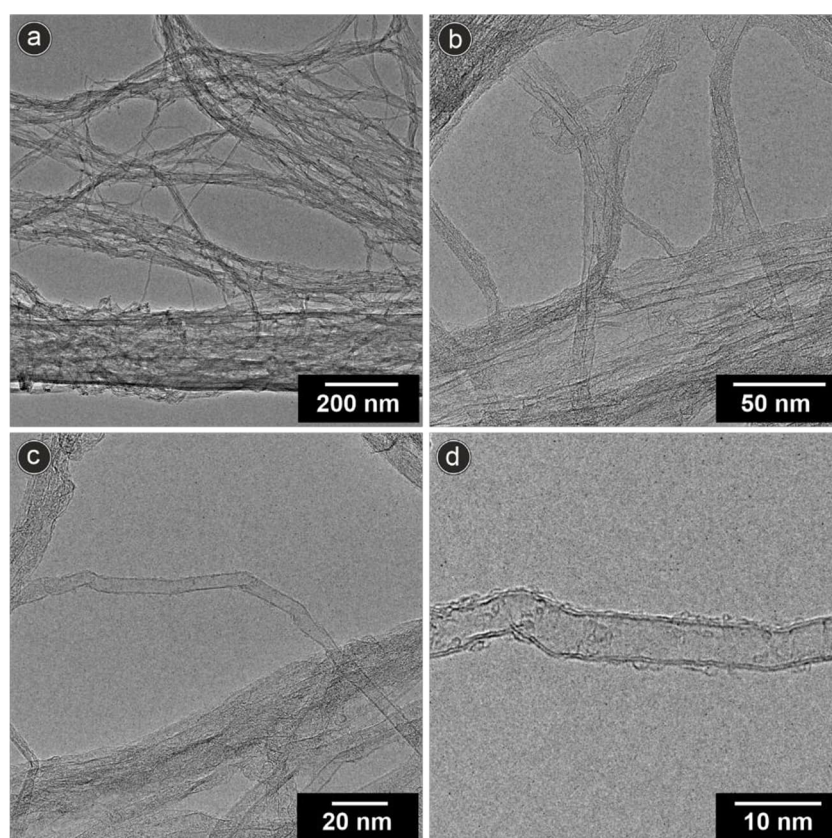


**Figure S 4:** Post-mortem SEM investigation of an anode-free zinc-air battery with Zn/CNT-electrode. The deposited 1  $\mu\text{m}$  zinc layer is smooth (a, top view) and the process of thermal evaporation does not lead to a destruction of the vertical alignment of the CNT array (b). The zinc particles are deposited only on the CNT tips and penetrate the structure to a depth of approximately 10  $\mu\text{m}$  (c). The thermally evaporated zinc exhibits a particle size of less than 1  $\mu\text{m}$  (d, inset: 500 nm scale bar). After the completed discharge process, the VACNT array is maintained (e), but a massive top layer covering the tips of the CNTs has formed (f, top view). By discharging this artificial Zn layer a large volume expansion is obvious (g), but the CNTs are unaffected (h, inset: 500 nm scale bar).

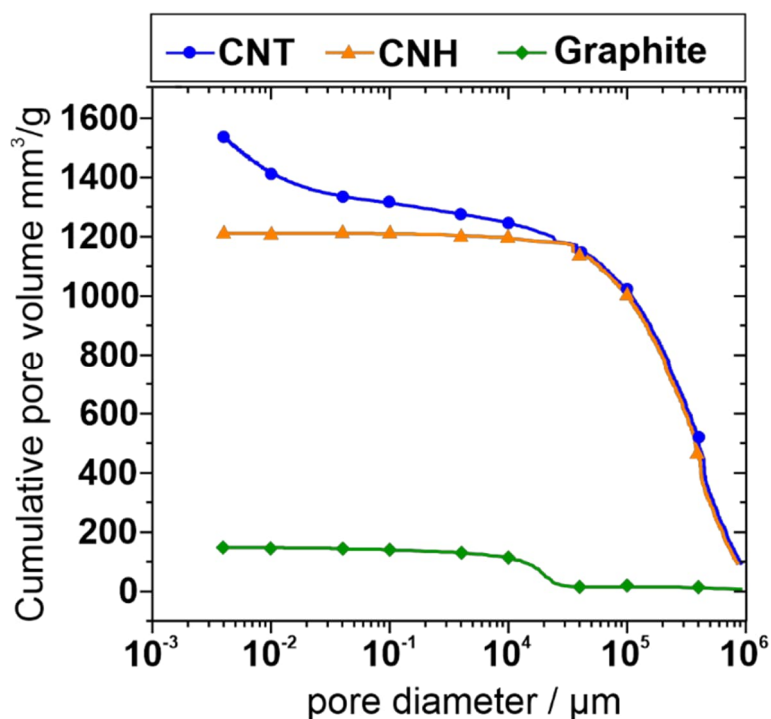




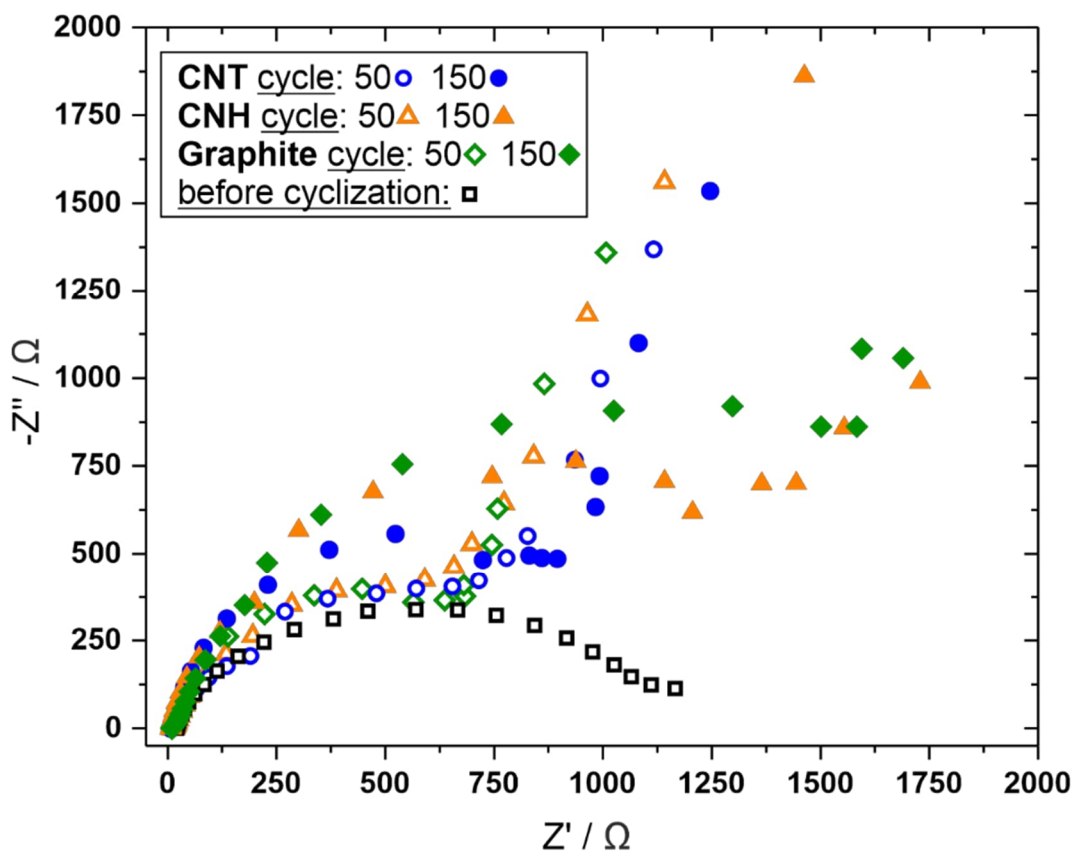
**Figure S 5:** TEM images of the CNH material at different magnifications showing stochastically distributed carbon nanohorns (a). The carbon nanohorns aggregate into a spherical shape with a diameter below 50 nm (b,c). A single cone of a CNH has a length of less than 5 nm and a width of 2 nm (d, see middle left).



**Figure S 6:** TEM images of the isolated CNTs unHINGED from a VACNT array by prolonged ultra sonification.

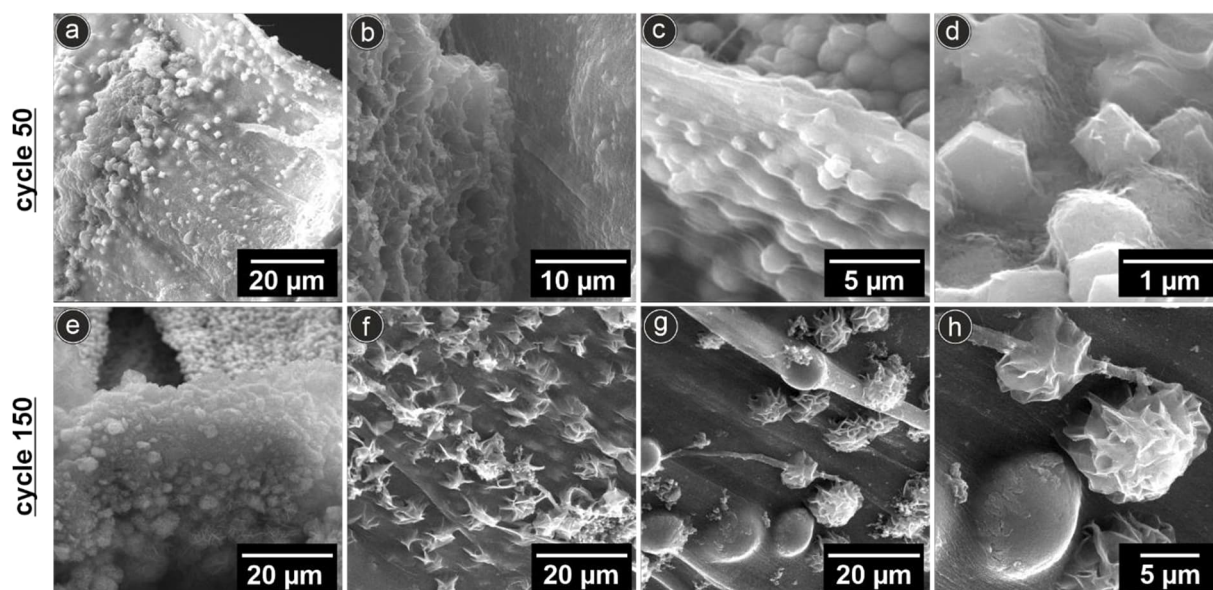


**Figure S 7.** Mercury intrusion porosimetry performed on various carbon electrodes to simulate the penetration of the electrolyte into the carbon host structure. The carbon nanomaterials display similar behaviour, with the CNT array showing a higher cumulative pore volume than the CNH material. The graphite electrode indicates a comparatively low cumulative pore volume due to the lack of porosity.



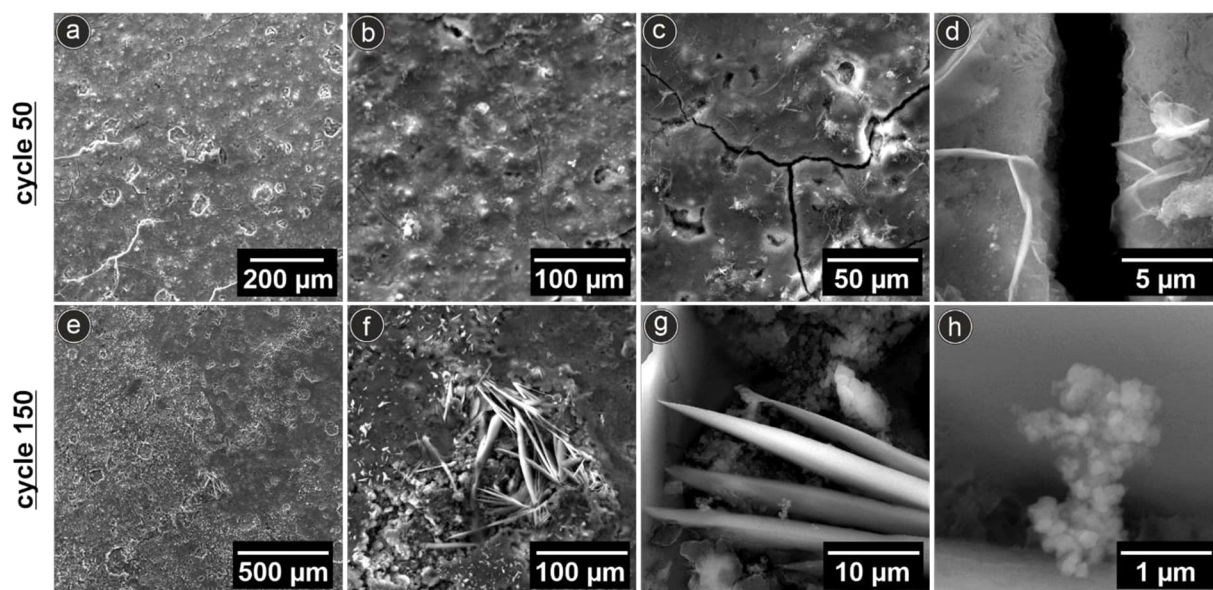
**Figure S 8:** Impedance spectroscopy to determine charge-transfer resistance in an anode-free battery. Decreased rechargeability is represented by a higher charge-transfer resistance due to the irreversible removal of active zinc species from the electrolyte. Within the first 50 cycles the charge-transfer resistance is independent of the electrode morphology. At higher cycle rates, electrode ageing affects the rechargeability, depending on the carbon electrode used. The CNT electrode exhibits less electrode ageing, whereas the electrode ageing of graphite as well as CNH electrode is prominent.





**Figure S 9:** Post-mortem SEM examination of CNH electrodes in the longitudinal direction of the CNHs and air finally and completely (a-d) battery. In the 50

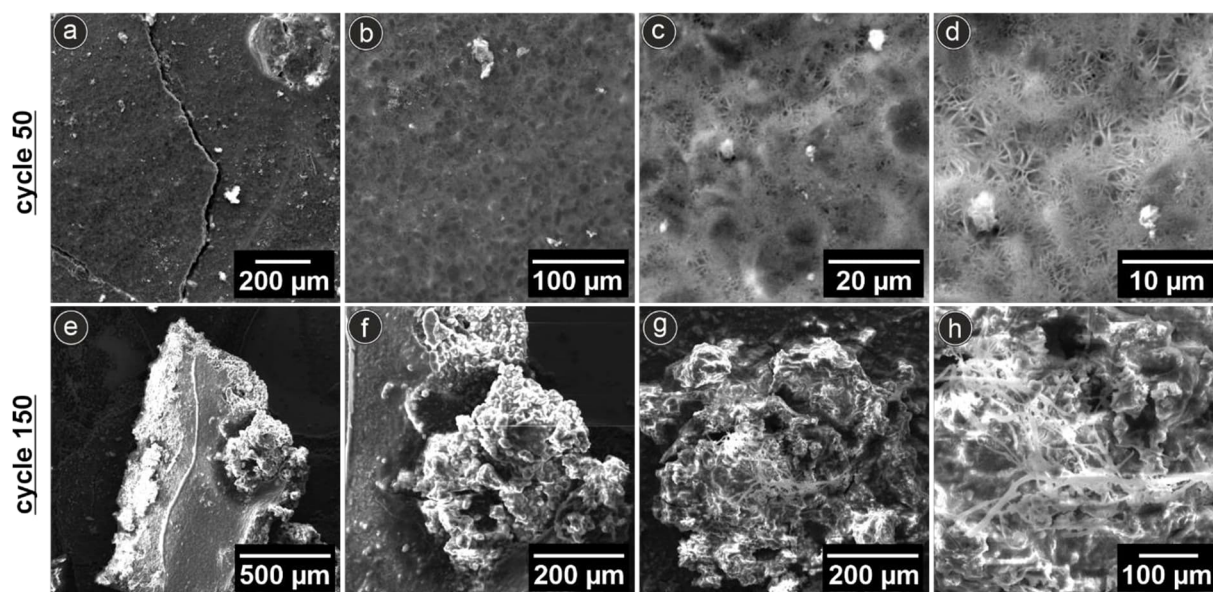
150<sup>th</sup> cycle minor change in the zinc encapsulation by the CNT array is obvious. The zinc particles grow in size but are still confined within the carbon host structure (e-h).



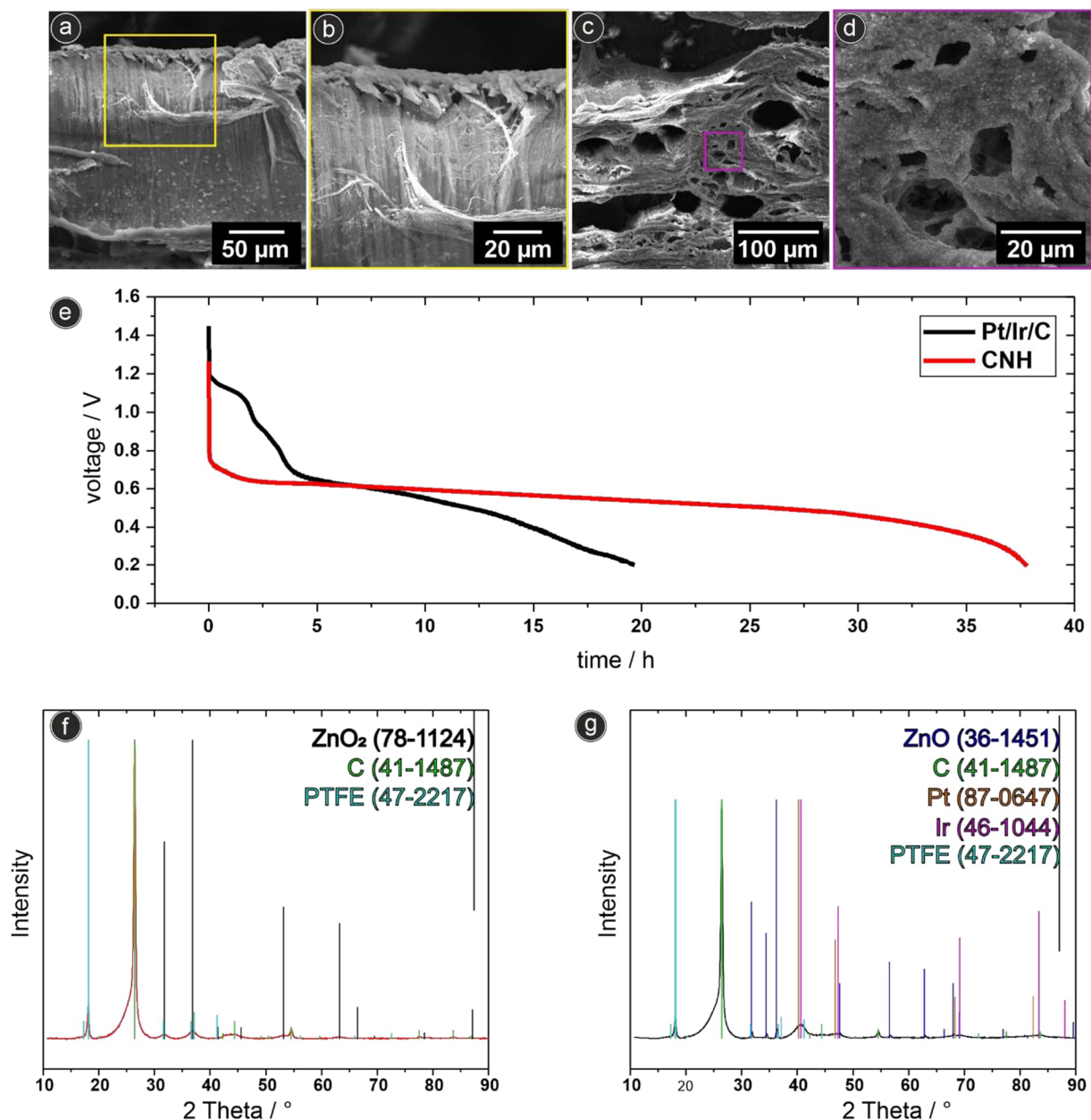
**Figure S 10:** Post-mortem SEM examination of CNH electrodes to elucidate electrode ageing in an anode-free zinc-air battery. Zinc deposition into the CNH host structure within the first 50 cycles is homogeneous without the formation of zinc aggregates (a,b). The zinc species crystallise inside the host structure as platelets, which are completely embedded by carbon (c,d). At the 150<sup>th</sup> cycle the zinc deposition is still largely homogeneous (e), but hot spots develop, where a zinc accumulation is visible (f).

The fan-shaped zinc species is not encapsulated by the carbon host structure (g) and a detachment of the carbon is visible (h).





**Figure S 11:** Post-mortem SEM examination of graphite electrodes to elucidate electrode ageing in an anode-free zinc-air battery. Within the first 50 cycles the zinc deposition results in a film-like coverage of the graphite electrode surface representing a homogeneous electrodeposition process (a-d). By the 150<sup>th</sup> cycle a massive zinc accumulation is evident (e) with a deposit particle size in the order of magnitude of 200 μm (f,g) and penetrating the separator (h).



**Figure S 12:** Electroplating of zinc at higher deposition rate is carried out to identify the limitation of the CNT electrode. By increasing the charging capacity within a five our charging interval the CNT array still exhibits an encapsulation of the zinc within its framework structure (a). The zinc species is not particulate on the CNT array, but forms a composite structure while maintaining the vertical orientation (b). At the top of the CNTs, a covering layer is formed (c), but still follows the original shape of the array by exhibiting porosity (d). The voltage-time plot of conventional zinc anodes discharged over different catalysts, displays the overpotential of the CNH catalyst compared to the Pt/Ir/C-catalyst. Despite this overpotential the discharge time of the CNH catalysts is much higher than the Pt/Ir/C catalyst (e). Post-mortem XRD examination is performed to identify the discharge products on the gas diffusion electrode. By employing the CNH catalyst a zinc peroxide species is detected (f), whereas for the Pt/Ir/C catalyst the formation of zinc oxide is evident (g).

## **FZK: 03XP0199 E**

Laufzeit des Vorhabens 01.04.2020 - 31.03.2022

### **Vorhaben**

PERSEUS – Aufbau einer skalierbaren Prozesstechnologie zur Herstellung von binderfreien Elektroden für den Einsatz in Energiespeicheranwendungen basierend auf funktionalisierten Carbon Nanohorns (CNH)

### **Erfolgskontrollbericht**

#### **Wissenschaftlich-technisches Ergebnis des Vorhabens:**

Das zentrale Ergebnis des Vorhabens *CNH-Speicher* ist die erfolgreiche Integration von CNH-Materialien in binderfreie Kohlenstoffanoden, sodass auf ein Bindermaterial zur Haftverbesserung gänzlich verzichtet werden kann. Die Oberflächenfunktionalisierung hat dabei einen deutlichen Einfluss auf die Hafteigenschaften des CNH-Materials. Die Kontrolle der Oberflächenfunktionalisierung ermöglicht weitergehend eine Optimierung der elektrochemischen Charakteristika, wobei eine mehr als 10 %ige Steigerung der gravimetrischen Energiedichte auf Elektrodenoberfläche nachgewiesen werden konnte. Eine umfangreiche materialseitige Charakterisierung des CNH-Materials ermöglicht eine direkte Korrelation zwischen Oberflächenchemie, dem Haftverhalten und den elektrochemischen Leistungseigenschaften.

#### **Fortschreibung des Verwertungsplans:**

- **Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen und erteilte Schutzrechte:**

Derzeit noch keine.

- **Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende:**

Kohlenstoffelektroden auf Basis von CNH-Materialien besitzen nicht nur eine hohe Energiedichte aufgrund der Minimierung von elektrochemisch inaktiven Batteriematerialien, sondern übersteigt bei CNH-Materialien die Energiedichte die theoretische Energiedichte von Graphit, da ein unterschiedlicher Bindungsmechanismus für Lithiumionen im CNH-Material vorliegt. Dies fördert auch eine mögliche Schnellladefähigkeit, die für die künftige Entwicklung von Lithium-Ionen-Batterien von besonderem Interesse ist. Darüber hinaus sind binderfreie Kohlenstoffanoden nicht nur für Lithium-Ionen-Batterie von Interesse, sondern können für eine Vielzahl energierelevanter Technologien, die auf Kohlenstoffmaterialien beruhen, von Nutzen sein. Hierfür muss auch eine gewisse Technologieaufgeschlossenheit der jeweiligen Industrie gegeben sein, um diese Materialien in bestehende Prozesse einzugliedern. Damit dies gelingen kann sind sicher weitere, gemeinsame Forschungsaktivitäten zwischen Industrie und Hochschule sinnvoll.

- **Wissenschaftliche und oder technische Erfolgsaussichten nach Projektende:**

CNH-Materialien unterscheiden sich von klassischen Graphit-basierten Kohlenstoffanoden, da die Bindung von Lithium primär über Adsorption und nicht über Interkalation abläuft. Die Interkalation von Lithium in Graphit ist hierbei einer starken Diffusionslimitierung unterlegen,

wohingegen die Adsorption eine bessere Zugänglichkeit des Aktivmaterials für Lithiumionen zulässt. Außerdem kann mittels Lithiumadsorption deutlich mehr Lithium gebunden werden als in klassischen Graphitanoden. Das CNH-Material vereint für die Realisierung derartiger Prozesse zwei entscheidende Vorteile. Zum einen, einen makroskopisch vorliegenden sphärischen Habitus der CNH-Aggregate, die eine einfache Verarbeitung, beispielsweise gegenüber eindimensionalen Kohlenstoffmaterialien wie z.B. CNH, ermöglichen. Zum anderen, das Vorliegen einzelner Graphenschichten auf mikroskopischer Ebene, die einen effektiven Lithiumadsorptionsprozess aufgrund der frei zugänglichen CNH-Oberfläche erlauben.

- **Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit:**

CNH-Materialien haben eine deutliche Verbesserung ihrer elektrochemischen Aktivität im Vergleich zu CNT Materialien als Anodenmaterialien gezeigt. Dies beruht in einem großen Maße auch auf dem Vorliegen einer großen Porosität bedingt durch ihre hoch agglomerierte Struktur, die mit einer kontrollierten Meso- und Mikroporosität einhergeht. Eine weitere, kontrollierte Steuerung der Porosität kann die Bindung von Lithium-Ionen und damit die Energiespeicherkapazität weiter steigern. Damit können Lithium-Diffusionsprozesse optimiert werden und eine mögliche, aus wissenschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse, begehrte Schnelladefähigkeit solcher Anoden auf CNH-Materialbasis kann eingehend untersucht werden.

**Angaben zu Arbeiten, die zu keiner Lösung geführt haben:**

CNH-Materialien zeigen exzellente Eigenschaften zur binderfreien Haftung auf metallischen Substraten, dennoch eignen sie sich nur sehr bedingt als Binderersatz herkömmlich verwendeter Polymermaterialien in Graphit/CNH-Kompositelektroden, bei denen die bis zu 10 % (g/g) eines meist polymeren Bindemittels durch CNH im exakten Verhältnis ersetzt werden.

**Angaben über die Einhaltung der Ausgaben- und der Zeitplanung:**

Die Ausgaben- und Zeitplanung wurde gemäß der Antragsstellung eingehalten.