

# Dendritenfreie elektrochemische Abscheidung von nanokristallinem Zink aus einer Nickeltriflat-haltigen ionischen Flüssigkeit für wieder-aufladbare Zn-Batterien

Zhen Liu, Tong Cui, Giridhar Pulletikurthi, Abhishek Lahiri, Timo Carstens, Mark Olschewski und Frank Endres\*

**Abstract:** Metallisches Zink ist ein vielversprechendes Anodenmaterial für wiederaufladbare Zn-Batterien, allerdings verhindert das Dendritenwachstum von Zink bisher eine praktische Verwendung. Hier wird gezeigt, dass man nanokristallines Zink durch Versetzen mit Nickeltriflat als Additiv aus einer Zinktriflat enthaltenden ionischen Flüssigkeit dendritenfrei abscheiden kann. Die Bildung einer dünnen Schicht aus einer Zn-Ni-Legierung ( $\eta$ -Phase und  $\gamma$ -Phase) auf der Elektrodenoberfläche während der ersten Stadien der Abscheidung und die Entstehung von Grenzflächenschichten beeinflussen stark die Keimbildung und das Wachstum des Zinks. Eine einheitliche und nanokristalline Zinkabscheidung mit Partikelgrößen von ca. 25 nm wird in Gegenwart von  $Ni^{II}$  erzielt. Außerdem wird deutlich, dass dieses nanokristalline Zink eine hohe Zyklustabilität (50 Abscheide-/Auflösezyklen) aufweist. Das Konzept, den Elektrolyten, also die ionische Flüssigkeit, mit einem anorganischen Salz zu versetzen, erweist sich für das dendritenfreie Wachstum von Zink als zielführend.

Wiederaufladbare Zn-Batterien, besonders Zn/Luft-Batterien, könnten wegen ihrer geringen Kosten, Nichtbrennbarkeit, geringen Giftigkeit und der zu erwartenden Energiedichte die nächste Generation von Energiespeichern sein.<sup>[1]</sup> Der Entwicklung einer wiederaufladbaren Zn-Batterie steht allerdings hauptsächlich die Dendritenbildung des Zinks beim Aufladen im Weg. Diese Dendriten führen zur Abnahme der Kapazität oder sogar zum Kurzschluss innerhalb der Zelle.<sup>[2]</sup> Es gibt bereits zahlreiche Konzepte zur Umgehung dieses Problems durch Zugabe von Additiven zum Elektrolyten,<sup>[3]</sup> durch Legierungsbildung von Zn mit anderen Metallen<sup>[4]</sup> oder durch Modifikation der Zn-Anode mit organischen oder anorganischen Materialien.<sup>[5]</sup> Obwohl diese Strategien vielversprechend sind, bestehen weiterhin Probleme durch reduzierte Anodenkapazität, geringe Coulomb-Effizienz, geringe Zyklenzahl und Risiken mit wässrigen und/oder organischen Elektrolyten.<sup>[6]</sup> Ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) weisen eine gute elektrische Leitfähigkeit, eine

große Temperaturbeständigkeit und weite elektrochemische Fenster auf, sodass sie eine gute Alternative für Elektrolyte in Batterien darstellen.<sup>[7]</sup> Die elektrochemische Abscheidung von Zn aus ionischen Flüssigkeiten konnte bereits gezeigt werden,<sup>[8]</sup> wobei die Morphologie der Zinkabscheidung stark von der Struktur der verwendeten IL abhängt, was wahrscheinlich auf Unterschieden in der Bildung von Grenzflächenschichten in den ILs beruht.<sup>[9]</sup>

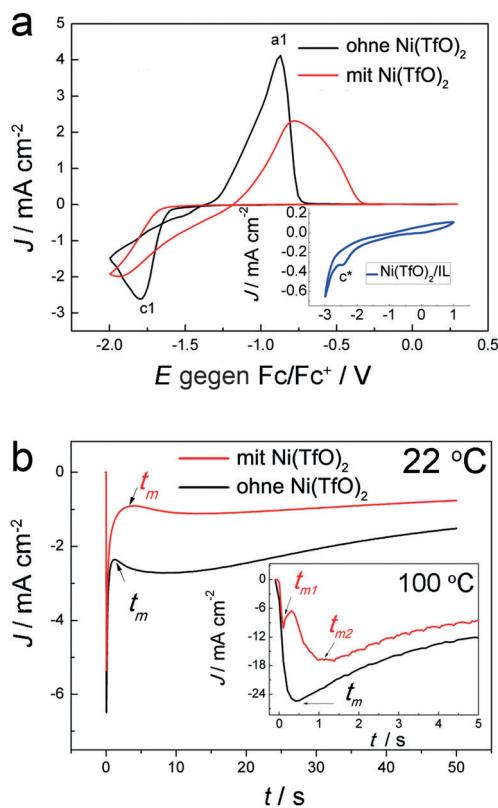
Die Abscheidung von Zn aus  $Zn(TfO)_2$  in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-trifluormethylsulfonat ( $[Py_{1,4}]TfO$ ) erfolgt nanokristallin, während man aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethylsulfonat ( $[EM-Im]TfO$ ) mikrokristallines Zink erhält.<sup>[8a]</sup> Dendritisches Wachstum in ionischen Flüssigkeiten lässt sich, besonders bei erhöhten Temperaturen,<sup>[8a]</sup> dennoch nicht vermeiden.<sup>[10]</sup> Die Zugabe von Additiven zu ionischen Flüssigkeiten erfreut sich seit kurzem steigender Beliebtheit, und inzwischen gibt es einige Untersuchungen zum dendritenfreien Wachstum von Zink in ILs, die mit organischen Stoffen versetzt wurden.<sup>[11]</sup> Alkali- und Erdalkalimetallsalze können Lithiumdendriten verhindern,<sup>[12]</sup> und mit  $SiCl_4$  in  $MCl_n/IL$  ( $M = Sn, Zn$  und Te;  $n = 2, 4$ ) lassen sich Nanodrähte herstellen.<sup>[13]</sup> Außerdem wurde berichtet, dass die Bildung der so genannten „Solid Electrolyte Interface“ (SEI) auf der Elektrodenoberfläche das Dendritenwachstum von Metallen, besonders von Lithium, unterdrücken kann.<sup>[14]</sup>

Hier stellen wir zum ersten Mal die Zugabe von  $Ni(TfO)_2$  zu  $Zn(TfO)_2$  in  $[EMIm]TfO$  vor, um dendritenfreies nanokristallines Zinkwachstum zu erzielen. Des Weiteren wird das Zyklenverhalten untersucht. In Abbildung 1a ist das Zyklovoltammogramm (CV) von 0.1M  $Zn(TfO)_2$  in  $[EMIm]TfO$  auf Gold in An- und Abwesenheit von 0.015 M  $Ni(TfO)_2$  zu sehen. In Abwesenheit von  $Ni^{II}$  beginnt die Zinkabscheidung bei einem Potential von ca. -1.55 V innerhalb des kathodischen Bereichs. Im anodischen Bereich tritt eine maximale Stromdichte von  $4\text{ mA cm}^{-2}$  bei -0.87 V auf, gefolgt von einem starken Stromabfall auf  $0\text{ mA cm}^{-2}$ . In Gegenwart von  $Ni^{II}$  wird ein Potential von -1.65 V für die Keimbildung von Zink benötigt. Im anodischen Bereich ist der Auflöse-Peak zu einem positiveren Potential verschoben. Der Peak wird breiter, was möglicherweise auf die Oxidation von Zn und Zn-Ni-Legierungsbildung zurückzuführen ist. Die CVs weisen selbst nach zehn Zyklen den gleichen Verlauf auf, was für einen reversiblen Zn-Abscheide-/Auflösevorgang spricht (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen).

In Abbildung 1a (blaue Kurve) ist ein CV von 0.015 M  $Ni(TfO)_2$  in  $[EMIm]TfO$  zu sehen, das einen Reduktions-

[\*] Dr. Z. Liu, T. Cui, Dr. G. Pulletikurthi, Dr. A. Lahiri, Dr. T. Carstens, M. Olschewski, Prof. Dr. F. Endres  
Institut für Elektrochemie, Technische Universität Clausthal  
Arnold-Sommerfeld-Straße 6  
38678 Clausthal-Zellerfeld (Deutschland)  
E-Mail: frank.endres@tu-clausthal.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509364> zu finden.



**Abbildung 1.** a) CVs von  $0.1 \text{ M}$   $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  ohne (schwarze Kurve) und mit  $0.015 \text{ M}$   $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  (rote Kurve) auf Gold bei  $22^\circ\text{C}$ . Die blaue Kurve zeigt ein CV mit  $0.015 \text{ M}$   $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  auf Gold. Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Chronoamperogramme von  $0.1 \text{ M}$   $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  ohne (schwarze Kurve) und mit  $0.015 \text{ M}$   $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  (rote Kurve) auf Gold bei  $22$  bzw.  $100^\circ\text{C}$  (im Einschub).

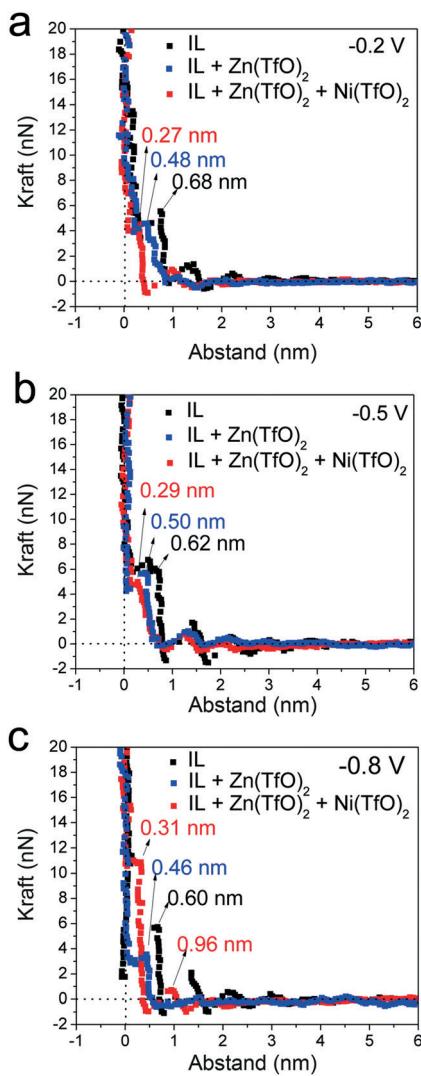
Peak (c\*) bei  $-2.2 \text{ V}$  aufweist, der noch vor der Reduktion des  $[\text{EMIm}]^+$ -Kations liegt. Nach zweistündiger Elektrolyse bei  $-2.2 \text{ V}$  ließ sich mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kein auf der Oberfläche abgeschiedenes Nickel nachweisen. Ein ähnliches elektrochemisches Verhalten wurde bereits für Nickelchlorid/Zinkchlorid in 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid von Gou und Sun berichtet.<sup>[15]</sup> Weitere Analysen wie In-situ-Rastertunnelmikroskopie (In-situ-STM) werden notwendig sein, um die Vorgänge besser verstehen zu können.

Nach einer zweistündigen potentiostatischen Abscheidung aus  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  mit  $0.015 \text{ M}$   $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  bei  $100^\circ\text{C}$  und  $-1.2 \text{ V}$  erhält man eine schwarze Schicht. Die Abscheidung besteht aus sphärischen Nanokristallen. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) lässt sich eine große Menge Schwefel mit einem molaren Ni/S-Verhältnis von  $2:1$  finden (Abbildung S2 a,b). Die Röntgenbeugungs(XRD)-Ergebnisse (Abbildung S2 c) sprechen dafür, dass die Abscheidung metallisches Nickel und  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  enthält. Mithilfe von XPS wurde die chemische Zusammensetzung ermittelt. In Abbildung S2 d-f sind die Übersichtskurven  $\text{Ni}2\text{p}$  und  $\text{S}2\text{p}$ , einschließlich der Peak-Aufspaltungen und der Zuordnungen, zu sehen. Die Daten sprechen dafür, dass sich  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_3$ ,  $\text{Ni}_x\text{S}_y$  und metallisches Ni auf der Elektrode abgeschieden

haben. Es wurde bereits beobachtet, dass die reduktive Zersetzung von Bis(trifluormethylsulfonyl)amid(TFSA)-Anionen während der kathodischen Polarisierung<sup>[16]</sup> auftritt. TfO-Anionen sind weniger elektrostabil als TFSA-Anionen.<sup>[17]</sup> Daher kann man annehmen, dass sich auch das TfO-Anion unter kathodischer Polarisierung zersetzt. Die Zersetzungsprodukte können mit  $\text{Ni}^{2+}$  wechselwirken, was zu einer so genannten „Solid Electrolyte Interface“(SEI)-Schicht auf der Oberfläche führt. Solch eine SEI-Schicht tritt nicht bei  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  in  $0.1 \text{ M}$   $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  auf. Die Löslichkeit von  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  ( $> 0.6 \text{ M}$ ) bei  $22^\circ\text{C}$  ist 20-mal höher als die von  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  (ca.  $0.03 \text{ M}$ ). Daher fallen Nickelsalze leichter aus.

Die chronoamperometrischen Kurven (Abbildung 1b) zeigen nach Anlegen eines Potentials von  $-1.7 \text{ V}$ , dass der Strom-Transient durch einen ansteigenden Strom aufgrund der Keimbildung und des Wachstums auf dem Substrat charakterisiert ist, bis zu einem Strommaximum ( $i_m$ ) nach einem Zeitmaximum ( $t_m$ ), gefolgt von einem Cottrell-Verhalten. In Gegenwart von  $\text{Ni}^{II}$  zeigt das Chronoamperogramm eine relative Stromabnahme,  $i_m$  wird zu einem späteren Zeitpunkt  $t_m$  erreicht. Dies lässt darauf schließen, dass die Keimbildung und das Wachstum bei Vorhandensein von Nickel(II) deutlich verändert sind. Der Übergang weist einen viel komplizierteren Verlauf mit zwei Wachstumsprozessen in Gegenwart von  $\text{Ni}^{II}$  bei  $100^\circ\text{C}$  und  $-1.2 \text{ V}$  auf (Einschub in Abbildung 1b). Der erste Wachstumsprozess, der bereits nach kürzerer Zeit bei Vorhandensein von  $\text{Ni}^{II}$  stattfindet ( $t_{m1}$ ), könnte mit der Ko-Abscheidung/Legierungsbildung Zn-Ni und/oder der Bildung einer SEI-Schicht auf der Goldschicht zusammenhängen. Der zweite Prozess ( $t_{m2}$ ), der später und bei einem geringeren Strom auftritt als in Abwesenheit von  $\text{Ni}^{II}$  ( $t_m$ ), ist möglicherweise auf die Abscheidung von Zink in Gegenwart der SEI-Schicht zurückzuführen.

Um den elektrochemischen Vorgang besser verstehen zu können, wurden rasterkraftmikroskopische (AFM-)Versuche durchgeführt. Kraft-Abstands-Kurven zeigen, dass die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt in ionischen Flüssigkeiten mehrlagig aufgebaut ist.<sup>[18]</sup> Es können drei Regionen unterschieden werden: die innere Schicht, die Übergangszone und die Volumenphase der Flüssigkeit.<sup>[19]</sup> Die innere Schicht ionischer Spezies steht in direktem Kontakt mit der Elektrodenoberfläche und ist am stärksten geordnet. In-situ-AFM-Experimente wurden in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$ , in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  mit  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  und in  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  mit  $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  und  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  in Abhängigkeit vom Potential auf Au(111) durchgeführt. Vier verschiedene Stufen sind in der Kraft-Abstands-Kurve in der reinen Flüssigkeit  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  bei  $-0.2 \text{ V}$  zu erkennen (Abbildung 2 a). Die notwendige Kraft, um die innere Schicht zu durchdringen, beträgt  $5 \text{ nN}$  bei einer Dicke der Schicht von  $0.68 \text{ nm}$ , was für das Vorhandensein von Ionenpaaren spricht. Das  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$ -Ionenpaar hat unter Annahme einer kubischen Packung einen geschätzten Durchmesser von  $0.68 \text{ nm}$ .<sup>[20]</sup> Die Zugabe eines Metallsalzes verändert die Grenzschicht wesentlich.<sup>[21]</sup> Nach Zugabe von  $0.1 \text{ M}$   $\text{Zn}(\text{TfO})_2$  verkleinert sich die innere Schicht auf  $0.48 \text{ nm}$ , vermutlich infolge des Austausches von  $[\text{EMIm}]^+$  gegen  $\text{Zn}^{2+}$ -Komplexe. In Gegenwart von  $0.015 \text{ M}$   $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  schrumpft die innere Schicht auf  $0.27 \text{ nm}$ . Anscheinend ändert das Vorhandensein

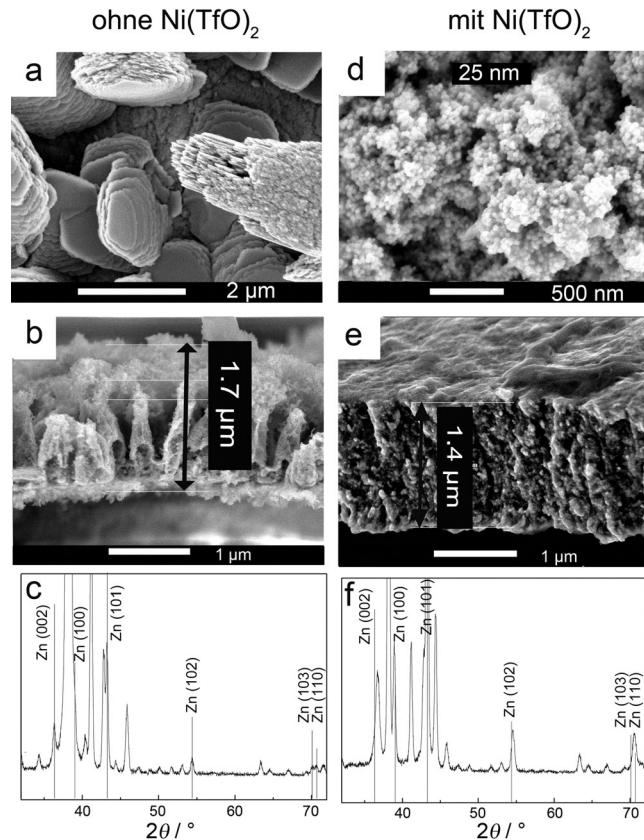


**Abbildung 2.** Kraft-Abstands-Kurven für einen Silicium-Cantilever, der sich der Au(111)-Oberfläche in [EMIm]TfO (schwarze Kurve), in [EMIm]TfO mit 0.1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> (blaue Kurve) bzw. [EMIm]TfO mit 0.1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> und 0.015 M Ni(TfO)<sub>2</sub> (rote Kurve) bei a) -0.2 V, b) -0.5 V bzw. c) -0.8 V nähert.

von zwei Kationen, Ni<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>, die Grenzflächenstruktur grundlegend. Ändert man das Potential zu -0.5 V (Abbildung 2b), ist die innere Schicht in [EMIm]TfO nur 0.62 nm dick; möglicherweise ordnet sich das Ionenpaar in dieser IL eher parallel zur Oberfläche an.<sup>[22]</sup> Das Versetzen mit Metallsalzen hingegen ändert nichts an der Dicke der Schicht. Ändert man das Potential noch weiter zu -0.8 V, benötigt man bei Vorhandensein von Ni<sup>II</sup> eine Kraft von 11 nN, um die innere Schicht zu durchdringen – dreimal so viel wie ohne Ni<sup>II</sup> (Abbildung 2c). Die Grenzflächenkräfte sind anscheinend auf Gold stärker. Die Dicke nimmt leicht zu (0.31 nm). Ist Ni<sup>II</sup> zugegen, haben die zweite und die dritte Schicht jeweils eine Dicke von 0.65 nm, was auf das Vorhandensein von Ionenpaaren schließen lässt. Insgesamt sprechen die AFM-Daten dafür, dass die Zugabe von Metallsalzen deutlich die Grenzflächenstruktur an der Elektrode/Elektrolyt-Oberfläche ändert, was die elektrochemischen Prozesse während der Zyklovoltammetrie (Abbildung 1) beeinflusst.

Rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Aufnahmen des abgeschiedenen Zinks sind in Abbildung 3 zu sehen. Ohne Ni<sup>II</sup> bilden sich Stapel von hexagonal-ähnlichen Zinkplättchen (Abbildungen 3a und S3a). Der Querschnitt hiervon zeigt einen faserartigen Aufbau (Abbildung 3b). Erhöht man die Konzentration an Zn(TfO)<sub>2</sub> auf 0.2 M, beobachtet man ein dendritisches Wachstum von Zn.<sup>[10]</sup> Mit Ni<sup>II</sup> erhält man allerdings ein einheitliches, klar abgegrenztes, nanokristallines Zn mit Partikelgrößen von ca. 25 nm (Abbildungen 3d und S3b). Am Querschnitt (Abbildung 3e) erkennt man, dass das Zn dicht und kompakt aufgebaut ist. Mit dem bloßen Auge sieht das in Gegenwart von Ni<sup>II</sup> abgeschiedene Zink schwarz aus, das ohne Ni<sup>II</sup> abgeschiedene Zink hingegen silbergrau (Abbildung S4). Die EDX-Analyse (Abbildung S3b) zeigt, dass das abgeschiedene Zink ein molares Zn/Ni-Verhältnis von 48:2 aufweist. Bei niedrigem Ni-Gehalt (< 15 Atom-%) bilden Zn-Ni-Legierungen hauptsächlich  $\eta$ - und  $\gamma$ -Phasen. Die  $\eta$ -Phase hat eine hexagonale Kristallstruktur mit einem Ni-Gehalt von < 1 %. Die  $\gamma$ -Phase hat ein kubisch-raumzentriertes Gitter der Zusammensetzung Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (8–15 % Ni).<sup>[23]</sup>

Das Röntgendiffraktogramm des aus [EMIm]TfO mit 0.1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> erhaltenen Zinks (Abbildung 3c) weist Peaks bei (002), (100), (101), (102), (103) und (110) auf, was gut mit der Referenz für Zn (JCPDS-Nr.: 04-0831) übereinstimmt. In Gegenwart von Ni<sup>II</sup> sind die Haupt-Peaks des Zinks bei (100) und (101) nicht aus ihrer Gleichgewichtslage verschoben. Die

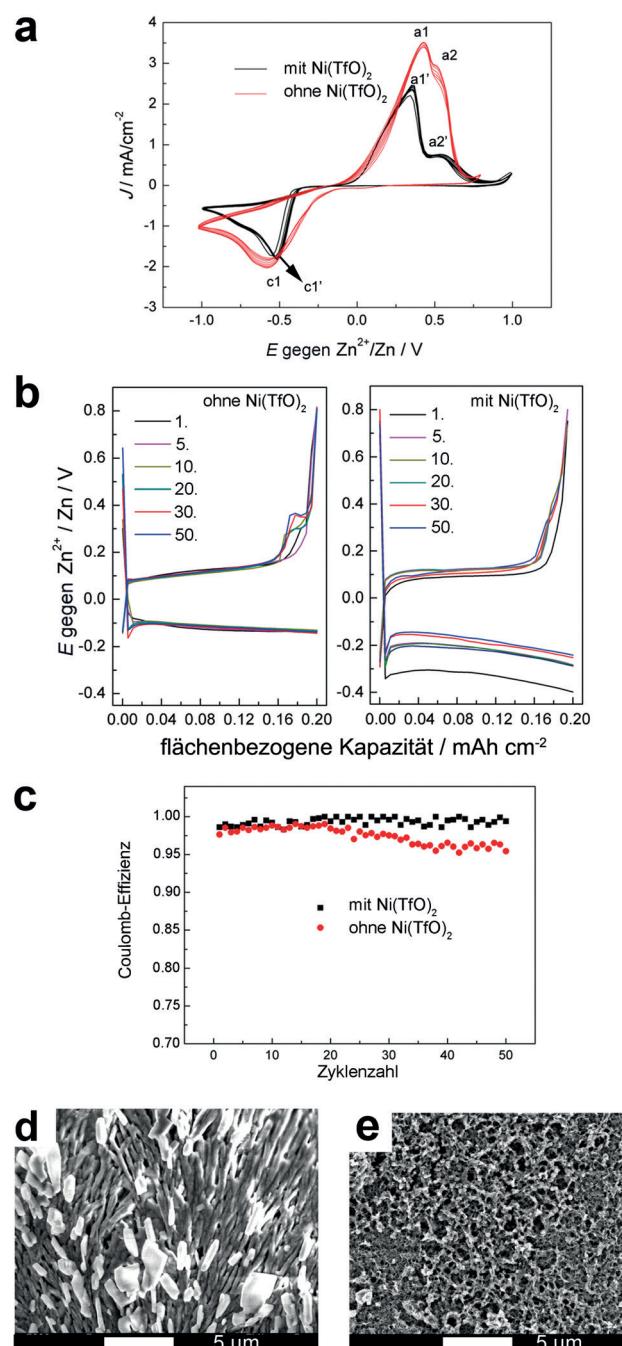


**Abbildung 3.** Morphologie (a,b,d,e) und XRD (c,f) der Zn-Abscheidungen bei -1.7 V für 2 h, a)–c) wie sie aus [EMIm]TfO mit 0.1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> auf Gold und d)–f) wie sie aus [EMIm]TfO mit 0.1 M Zn(TfO)<sub>2</sub> und 0.015 M Ni(TfO)<sub>2</sub> auf Gold erhalten werden.

Peaks der (002)-, (102)-, (103)- und (110)-Ebenen sind zu höheren Winkeln verschoben, was auf einen reduzierten Netzebenenabstand schließen lässt (Abbildung 3f). Diese Verschiebung kann auf einer veränderten chemischen Zusammensetzung beruhen. Der Einbau von Ni in das Zn-Gitter führt zu einer Verzerrung der auch danach noch hexagonalen Elementarzelle und damit zu einer Verschiebung der Beugungslinien;<sup>[24]</sup> daher stammen diese Peaks vielleicht von der  $\eta$ -Phase der Zn-Ni-Legierung. Ein zusätzlicher Peak tritt bei 42.8° auf (Abbildung S5), was zur (411)-Ebene von  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{21}$  ( $\gamma$ -Phase; JCPDS-Nr.: 06-0653) passt. Außerdem wurde die Probe mittels XPS untersucht (Abbildung S6), wobei kein Ni auf der Oberfläche gefunden werden konnte, auch nicht nach 20-minütigem Ätzen mit Argon-Ionen. Dies spricht für eine Zn-Ni-Legierungsbildung nur zu Beginn der Abscheidung, gefolgt von reinem Zn-Wachstum.

Um diesen Prozess in der Gegenwart von  $\text{Ni}^{II}$  besser beleuchten zu können, wurden Abscheidungsversuche im Hinblick auf Potential-, Temperatur und Morphologieänderungen auf unterschiedlichen Substraten durchgeführt. Die Morphologien des bei 22 °C auf Gold abgeschiedenen Zn bei Potentialen von -1.6, -1.8 und -2.0 V sind in Abbildung S7 zu finden. Bei allen untersuchten Potentialen wurde Zink einheitlich dendritenfrei mit einer Partikelgröße von 20 bis 30 nm abgeschieden. Führt man die Versuche bei 100 °C durch, erhält man eine relativ rauhe Oberfläche mit einer Zn-Partikelgröße von einigen hundert Nanometern. Ohne  $\text{Ni}^{II}$  wurde mikrokristallines Zn mit Partikelgrößen von ca. 5  $\mu\text{m}$  erhalten (Abbildungen S8 und S9). Die EDX-Analyse (Abbildung S8) weist ein molares Zn/Ni-Verhältnis von 40:1 auf, und einer XPS-Untersuchung zufolge (Abbildung S10) ist immer noch kein Ni auf der Oberfläche zu finden. Außer der Abscheidung auf Gold wurde auch diejenige auf Kupfer untersucht: Hier wird nanokristallines Zn ähnlich wie auf Gold erhalten, was für eine Substratunabhängigkeit spricht (Abbildung S11).

In wiederaufladbaren Zn-Batterien spielt die Zyklenstabilität der Zn-Anode eine entscheidende Rolle für die Lebensdauer. Im CV sieht man eine vergrößerte Überspannung für die Zn-Abscheidung in Gegenwart von  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  (Abbildung 4a). Im anodischen Bereich treten in beiden Fällen zwei Oxidationsprozesse auf: Der erste Peak a1 oder a1' gehört zur Oxidation von Zn, und der zweite Peak a2 oder a2' tritt aufgrund der Oxidation der Cu-Zn-Legierung auf. Die Spannungsdifferenzen zwischen den Peaks betragen ohne  $\text{Ni}^{II}$  etwa 0.1 V und mit  $\text{Ni}^{II}$  etwa 0.2 V. Dies lässt darauf schließen, dass ohne  $\text{Ni}^{II}$  die Zn-Auflösung eher von Zn-Cu-Legierungsauflösung begleitet wird. Abbildung 4b zeigt Spannungsprofile des Zn-Abscheide/Auflösevorgangs bei einer Stromdichte von 0.2  $\text{mA cm}^{-2}$ . Eine stabile Überspannung von ca. 0.1 V tritt ohne  $\text{Ni}^{II}$  während des Ladens auf, wohingegen mit  $\text{Ni}^{II}$  eine Überspannung von -0.35 V für die ersten Zyklen notwendig ist. Für die folgenden Zyklen (5. bis 50.) werden ca. -0.20 V notwendig, was für die Bildung einer SEI-Schicht spricht. Während der Entladung ohne  $\text{Ni}^{II}$  zeigt die Elektrode zwei unterscheidbare Spannungsplateaus (0.1 und 0.3 V), wohingegen nur ein Plateau in der Gegenwart von  $\text{Ni}^{II}$  erkennbar ist. Bei einer Entladekapazität von 0.2  $\text{mAh cm}^{-2}$  beträgt die Coulomb-Effizienz mehr als 99% nach 50 Zyklen in Gegenwart von



**Abbildung 4.** a) CVs von  $[\text{EMIm}] \text{TfO}$  mit  $0.1 \text{ M Zn}(\text{TfO})_2$  ohne (schwarze Kurven) und mit  $0.015 \text{ M Ni}(\text{TfO})_2$  (rote Kurven), aufgenommen auf Cu, Spannungsvorschubgeschwindigkeit  $10 \text{ mVs}^{-1}$ . b) Spannungsprofile des Zn-Abscheide/Auflösevorgangs bei einer Stromdichte von  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$ . c) Gegen die Zyklenzahl aufgetragene Coulomb-Effizienz und d, e) Morphologie der Zn-Abscheidung am Rande der Elektrode nach 50 Zyklen d) ohne  $\text{Ni}^{II}$  und e) mit  $0.015 \text{ M Ni}(\text{TfO})_2$ .

$\text{Ni}^{II}$ , während ohne  $\text{Ni}^{II}$  die Effizienz auf 95% nach nur 25 Zyklen absinkt (Abbildung 4c). Diese Befunde zeigen deutlich, dass die Gegenwart von  $\text{Ni}(\text{TfO})_2$  im Elektrolyten die Stabilität der Zn-Anode erhöht. Die Morphologie der Zn-Abscheidung nach 50 Zyklen weist in Abwesenheit von  $\text{Ni}^{II}$  ein für dendritisches Wachstum charakteristisches Verhalten

(Abbildung 4d) auf, während mit Ni<sup>II</sup> eine dendritenfreie, hochporöse Zn-Struktur beobachtet wird (Abbildung 4e).

Zusammenfassend erhält man dendritenfrei und nano-kristallin wachsendes Zink aus [EMIM]TfO mit Zn(TfO)<sub>2</sub> und Ni(TfO)<sub>2</sub>. Die Zugabe des Metallsalzes zur ionischen Flüssigkeit scheint die Grenzflächenschicht zu verändern. Eine dünne Schicht einer Zn-Ni-Legierung auf der Oberfläche zusammen mit der SEI-Schicht beeinflusst die Keimbildung und das Wachstum von Zn. Außerdem zeichnet sich die nanostrukturierte Zn-Elektrode durch eine bemerkenswerte elektrochemische Leistungsfähigkeit und Strukturstabilität aus, was für eine Batterie-geeignete Zyklustabilität notwendig ist. Hier wurde ein einfacher und wirkungsvoller Weg zur Vermeidung von Dendritenwachstum von Zn aufgezeigt, der neue Möglichkeiten für die Anwendung in neuartigen Energiespeichersystemen eröffnet.

## Danksagung

Wir danken für die finanzielle Unterstützung durch das BMBF (Projekt LuZi, Förderkennzeichen 03SF0499A).

**Stichwörter:** Dendritenfreie Abscheidung · Elektrochemie · Ionische Flüssigkeiten · Nickel · Zink

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2889–2893  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 2939–2943

- [1] a) Y. Li, H. Dai, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5257–5275; b) J. F. Parker, C. N. Chervin, E. S. Nelson, D. R. Rolison, J. W. Long, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1117–1124.
- [2] a) Y. Shen, K. Kordes, *J. Power Sources* **2000**, *87*, 162–166; b) Y. Ito, M. Nyce, R. Plivelich, M. Klein, D. Steingart, S. Banerjee, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2340–2345.
- [3] a) S. J. Banik, R. Akolkar, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, D519–D523; b) M. Xu, D. G. Ivey, W. Qu, Z. Xie, *J. Power Sources* **2015**, *274*, 1249–1253; c) O. Aaboubi, J. Douglade, X. Abenaqui, R. Boumedmed, J. VonHoff, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 7885–7889; d) S. J. Banik, R. Akolkar, *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 475–481.
- [4] C. W. Lee, K. Sathiyanarayanan, S. W. Eom, M. S. Yun, *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1436–1441.
- [5] a) J. F. Parker, E. S. Nelson, M. D. Wattendorf, C. N. Chervin, J. W. Long, D. R. Rolison, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 19471–19476; b) S.-M. Lee, Y.-J. Kim, S.-W. Eom, N.-S. Choi, K.-W. Kim, S.-B. Cho, *J. Power Sources* **2013**, *227*, 177–184; c) H. Li, C. Xu, C. Han, Y. Chen, C. Wei, B. Li, F. Kang, *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162*, A1439–A1444.
- [6] P. Pei, K. Wang, Z. Ma, *Appl. Energy* **2014**, *128*, 315–324.
- [7] a) F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101–2116; b) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; c) A. P. Abbott, K. J. McKenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4265–4279.
- [8] a) Z. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 635–643; b) T. J. Simons, A. A. J. Torriero, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Commun.* **2012**, *18*, 119–122; c) A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, *Trans. Inst. Met. Finish.* **2009**, *87*, 201–207.
- [9] F. Endres, O. Hofft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1724–1732.
- [10] Z. Liu, S. Zein El Abedin, M. S. Ghazvini, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11362–11367.
- [11] a) A. P. Abbott, J. C. Barron, G. Frisch, K. S. Ryder, A. F. Silva, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5272–5279; b) Z. Liu, S. Zein El Abedin, N. Borisenko, F. Endres, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1159–1163; c) N. M. Pereira, P. M. V. Fernandes, C. M. Pereira, A. F. Silva, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, D501–D506.
- [12] a) J. K. S. Goodman, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, D418–D424; b) J. K. Stark, Y. Ding, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, D337–D342; c) J. K. Stark, Y. Ding, P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A1100–A1105.
- [13] a) R. Al-Salman, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3830–3837; b) A. M. Elbasiony, M. Olschewski, S. Zein El Abedin, F. Endres, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 1361–1365.
- [14] a) W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7436; b) W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 513–537; c) S. S. Zhang, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379–1394; d) E. Peled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126*, 2047–2051.
- [15] S.-P. Gou, I. W. Sun, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2538–2544.
- [16] a) E. Markevich, R. Sharabi, V. Borgel, H. Gottlieb, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2687–2696; b) P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **2006**, *220*, 1483–1498.
- [17] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, T. X. Mei, *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 106–112.
- [18] a) R. Atkin, M. Drüscher, S. Zein El Abedin, F. Endres, B. Huber, B. Roling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6849–6857; b) R. Atkin, G. G. Warr, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5162–5168; c) R. Hayes, S. Zein El Abedin, R. Atkin, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7049–7052; d) R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1709–1723; e) R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres, R. Atkin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6855–6863.
- [19] „Interfaces of Ionic Liquids (2)“: R. Hayes, D. Wakeham, R. Atkin, in *Ionic Liquids UnCOILED*, Wiley, New York, **2012**, S. 51–85.
- [20] H. Li, F. Endres, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14624–14633.
- [21] a) A. Lahiri, T. Carstens, R. Atkin, N. Borisenko, F. Endres, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 16734–16742; b) F. Endres, S. Zein El Abedin, N. Borissenko, *Z. Phys. Chem. (Muenchen Ger.)* **2006**, *220*, 1377–1394; c) R. Hayes, N. Borisenko, B. Corr, G. B. Webber, F. Endres, R. Atkin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10246–10248.
- [22] S. Baldelli, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 421–431.
- [23] S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 671–680.
- [24] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2. Aufl., Addison-Wesley, Reading, MA, **1978**, S. 314–316.

Eingegangen am 7. Oktober 2015  
Online veröffentlicht am 28. Januar 2016