

# Schlussbericht

## zum BMBF-Vorhaben

**Verbundvorhaben: ALIBATT – Aluminium-Ionen-Batterie mit hoher volumetrischer Energiedichte für die Elektromobilität**

**Teilvorhaben: Herstellung und Charakterisierung neuartiger Elektrodenmaterialien für die Al-Ionen Batterie**

der Forschungsstelle  
**DECHEMA-Forschungsinstitut**  
**(BMBF-Vorhaben Nr. 03XP0128D)**

**Laufzeit des Vorhabens:**  
01.01.2018 – 30.06.2021

Projektträger Jülich (PtJ) – Geschäftsbereich Energie Grundlagenforschung  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich  
Ansprechpartner: Frau Heide Kappelt, Frau Dr. Ulrike Mohr  
& Herr Dr. Peter Weirich

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) innerhalb der BMBF-Ausschreibung: "Batterie 2020 – Batteriematerialien für zukünftige elektromobile und stationäre Anwendungen“. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.



## Inhaltsverzeichnis

1. Kurze Darstellung .....	5
1.1. Aufgabenstellung.....	5
1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	6
1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens .....	7
1.4. Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand .....	7
1.5. Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden .....	8
1.6. Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste .....	8
1.7. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	8
2. Eingehende Darstellung .....	9
2.1. Verwendung der Zuwendung und der erzielten Ergebnisse mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele .....	9
2.2. AP1 Synthese von Kohlenstoff-Xerogelen und Untersuchung von Naturgraphiten .....	9
2.2.1. Herstellung von Elektroden & Zellaufbau für die AIB .....	19
2.2.2. Charakterisierung von Kohlenstoff-Xerogele in Halbzellen Experimenten mittels Zyklovoltammetrie und Zyklisierung bei variabler Stromdichte .....	20
2.2.3. Meilenstein M1 nach 18 Monaten .....	21
2.2.4. Zusammenfassung AP1 .....	22
2.3. AP2.1 Analyse der Oxidschichtbildung .....	22
2.3.1. Zusammenfassung AP 2.1.....	23
2.4. AP2.2 Auflösungsverhalten der Oxidschicht .....	23
2.4.1. Zusammenfassung AP 2.2.....	24
2.5. AP2.3 Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung .....	25
2.5.1. Versuchsaufbau & Durchführung .....	25
2.5.2. Darstellung der verwendeten Messmethode und Auswertung.....	25
2.5.3. Ergebnisse mit dem Referenz-Elektrolyten $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$ .....	26
2.5.4. Ergebnisse mit $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.6$ und $1:1.8$ .....	28
2.5.5. Zusammenfassung AP 2.3.....	31
2.5.6. Meilenstein M3 nach 24 Monaten .....	31
2.5.7. Zusammenfassung AP2 .....	31
2.6. AP 4.1 Elektrochemische Charakterisierung des Gesamtsystems mit Gen-1 Material.....	32
2.6.1. Ergebnisse mit dem Referenzsystem Graphit  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$   $\text{Al}_{99.999}\%$ ...	32
2.6.2. Zusammenfassung AP 4.1.....	34
2.7. AP 4.2 Elektrochemische Charakterisierung des Gesamtsystems mit Gen-2 Material.....	34
2.7.1. Ergebnisse mit Graphit  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$   $\text{Al}_{5083}$ Legierung.....	34

2.7.2.	Ergebnisse mit Graphit   n(EmimCl) : n(AlCl <sub>3</sub> ) = 1:1.5   Al <sub>6082</sub> Legierung.....	35
2.7.3.	Zusammenfassung AP 4.2.....	36
2.8.	Zusammenfassung AP4 .....	36
2.9.	Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises.....	38
2.10.	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit .....	38
2.11.	Voraussichtliche Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans.....	38
2.12.	Während der Durchführung dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens von anderen Stellen.....	39
2.13.	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse .....	40
2.13.1.	Tagungsbeiträge .....	40
2.13.2.	Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften .....	40
3.	Literatur .....	41

# 1. Kurze Darstellung

## 1.1. Aufgabenstellung

Der Bedarf an wiederaufladbaren Energiespeichersystemen hat in den letzten Jahren massiv zugenommen. Gründe sind neben dem stark gestiegenen Bedarf an Speichersystemen für die Elektromobilität auch der Bedarf an stationären Speichersystemen wie z.B. für Hausspeicher. Die meistgenutzte Technologie in diesen Systemen basiert auf der Lithium-Ionen-Technologie (LIT). Da die globale Verfügbarkeit von Rohstoffen, die für die Fertigung von Lithium-Ionen Batterien (LIB) von Notwendigkeit sind, zumeist in Regionen liegen die politisch instabil (bspw. Afrika) oder geografisch schwer zu erreichen sind, wie die Salzseen in Südamerika, ergibt sich die große Herausforderung für eine stabile Lieferkette zu sorgen. Dies ist, insbesondere im Hinblick auf die nahe Zukunft, ein überaus herausforderndes Unterfangen. Allein für Deutschland ergibt sich aus den letzten Jahren eine nahezu exponentiell steigende Nachfrage an LIB-Speichern. So wurden zwischen den Jahren 2013 und 2020 bereits über 300.000 Hausspeicher installiert<sup>1</sup>, 88.000 davon allein im Jahr 2020. Die Anzahl an zugelassenen Elektroautos lag im Jahr 2011 bei etwa 2154 Autos, 10 Jahre später bereits bei 267.255 Autos<sup>1</sup>. Dies verdeutlicht, dass allein durch die LIB der künftige Bedarf nicht gedeckt werden kann. Aus diesem Grunde werden bereits andere vielversprechende Energiespeichersysteme erforscht und entwickelt. Hierbei sei vor allem auf die Zink-Ionen-Batterie<sup>2,3</sup>, Natrium-Ionen-Batterie<sup>4-6</sup> und weitere Technologien wie Magnesium-basierte Systeme<sup>7</sup> hinzuweisen.

Ein weiteres vielversprechendes System ist die Aluminium-Ionen-Batterie (AIB)<sup>8</sup>. Diese Technologie hat in den letzten Jahren an Aufmerksamkeit erfahren, was allein durch die Anzahl an mittlerweile über 357 Veröffentlichungen auf diesem Gebiet seit 2015 belegt werden kann. Aluminium besitzt aufgrund seiner geringen Dichte und der Möglichkeit drei Elektronen auszutauschen die größte volumetrische Kapazität aller Metalle (8,04 Ah cm<sup>-3</sup>). Zudem ist Aluminium mit einem Anteil von bis zu 8 % das häufigste Metall in der Erdkruste<sup>9</sup> und mit einer Jahresproduktion von 65 MT im Jahr 2020<sup>2</sup> eines der meistproduzierten und verwendeten Metalle.

Im Rahmen von ALIBATT Projekt standen am DFI folgende Forschungsarbeiten zur Al-Ionen Batterie (AIB) im Vordergrund. Im Arbeitspaket (AP 1) stand die Entwicklung von neuartigen Kohlenstoffen für die Kathode im Vordergrund. Ziel war es eine dreidimensionale Kohlenstoffstruktur zu synthetisieren, die während des Ladevorganges (der Interkalation) eine möglichst geringe Expansion im geladenen Zustand aufweist. Erste Arbeiten zeigten, dass sich durch Gasphasenabscheidung von Methan auf Nickel und anschließende Graphitisierung eine Schaumstruktur bildet<sup>10</sup>. Am DFI wurden s.g. Kohlenstoff-Xerogele auf Basis von Resorcinol & Formaldehyd mittels Sol-gel Synthese hergestellt, die eine hohe Oberfläche und Porosität vergleichbar mit einer Schaumstruktur besitzen.

Das AP 2 hatte zum Ziel die Kinetik der elektrochemischen Abscheidung von Aluminium aus ionischen Flüssigkeiten auf unterschiedlichen Al-Substraten (reinst-Al und Al-Legierungen) zu bestimmen. Als ionische Flüssigkeit werden in der AIB eutektische Mischungen von Aluminiumchlorid (AlCl<sub>3</sub>) und einem Heteroatom (i.d.R. Aminochloride wie bspw. 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid) eingesetzt. Aus diesen Mischungen ist es möglich reversibel Aluminium abzuscheiden & wieder auf zu lösen. Zusätzlich wurden die Korrosionseigenschaften von zwei kommerziellen Legierungen und hochreinem Aluminium (Al<sub>5083</sub> & Al<sub>6082</sub> und Al<sub>99,999%</sub>) in o.g. ionischen Flüssigkeiten untersucht.

Im ersten Teil des AP 4 wurde zunächst das beste Generation-1 Material bestehend aus Al-Folie, Elektrolyt & Graphit Kathode bzw. Kohlenstoff-Xerogel Kathode in der AIB Vollzelle untersucht. Hierbei sollte insbesondere die Zyklenstabilität und die Eigenschaften der Batterie bei variabler Lade- und Entladestromdichte untersucht werden. Durch Substitution von geeigneten Materialien wie bspw. hochreines Al durch o.g. kostengünstige Al-Legierungen (Generation-2 Materialien) in der AIB Vollzelle charakterisiert und mit dem Generation-1 Material verglichen werden.

---

<sup>1</sup> <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/244000/umfrage/neuzulassungen-von-elektroautos-in-deutschland/>

<sup>2</sup> <https://de-statista-com.ezproxy.uni-giessen.de/statistik/daten/studie/37015/umfrage/produktion-von-aluminium-weltweit-nach-laendern/>

Der in der Literatur allgemein akzeptierte Reaktionsmechanismus einer AIB mit einer graphitischen Kathode ( $C_N$ ,  $N$  = Anzahl an Kohlenstoffen pro interkaliertem  $AlCl_4^-$ ) und einer metallischen Anode lässt sich wie folgt beschreiben:

Ladeschritt der AIB	Elektrode	Reaktion
Laden	Kathode	$C_N + AlCl_4^- \xrightarrow{\text{Interkalation}} C_N[AlCl_4] + e^-$
	Anode	$4 Al_2Cl_7 + 3e^- \rightarrow Al^0 + 7AlCl_4^-$
Entladen	Kathode	$C_N[AlCl_4] + e^- \xrightarrow{\text{Deinterkalation}} C_N + AlCl_4^-$
	Anode	$Al^0 + 7AlCl_4^- \rightarrow 4Al_2Cl_7 + 3e^-$

Aus diesen Reaktionsgleichungen lässt sich bereits der größte Unterschied im Vergleich zu anderen Metall-Ionen Batterien erkennen: In der AIB wird während des Ladeschrittes ein Anion in die Kathode interkaliert während auf der Anodenseite metallisches Aluminium abgeschieden wird. In Lithium-Metall Systemen interkaliert ein Li-Ion während des Entladeschrittes in eine Metalloxid Matrix. Aufgrund der Tatsache, dass im Vergleich zu Kationen große Anionen interkalieren, ist dieser Prozess mit der Überwindung einer großen Energiebarriere verbunden.

Die Aufgaben des DFI während des Projektes waren in drei große Arbeitspakete unterteilt. Im ersten Arbeitspaket (AP) sollte ein neuartiger Kohlenstoff mit dreidimensionaler Struktur entwickelt, werden der die Inter- und Deinterkalation von Chloroaluminaten ermöglicht und aufgrund seiner Struktur die Delaminierung, wie sie in Graphiten auftritt, minimieren sollte. Die Charakterisierung erfolgte mit einem ganzen Spektrum an Methoden, um den Kohlenstoff detailliert beschreiben zu können.

Im AP2 wurden gezielt Untersuchungen zur Anode in der AIB durchgeführt. Ziel war es hier andere Kandidaten aus dem Umfeld der Al-Legierungen zu finden und elektrochemisch und mittels bildgebender Verfahren zu charakterisieren.

Im AP4 wurde zunächst in Absprache mit den Projektpartnern ein Referenzsystem (Generation-1) definiert anhand dessen sich künftige Änderungen und mögliche Verbesserungen quantitativ messen lassen sollten. Dieses Referenzsystem bestand aus einer Graphitkathode, dem Referenzelektrolyten  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1,5$  und einem hochreinen Al-Stab als Anode. In Generation-2 wurde die Anode aus hochreinem Aluminium gegen Al-Legierungen ( $Al_{5083}$  und  $Al_{6082}$ ) ausgetauscht und das Gesamtsystem in der Vollzelle quantitativ mit dem Referenzsystem verglichen.

## 1.2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Dieses Verbundvorhaben bestand aus der Fa. IoLiTec GmbH als Koordinator und vier weiteren Forschungseinrichtungen: das Fraunhofer Institut IZM sowie das Fraunhofer Institut THM, die Technische Universität Clausthal - Institut für Elektrochemie, und das Production Engineering of E-Mobility Components PEM der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. Am Fraunhofer IZM in Berlin wurden grundlegende Arbeiten zur Kathode in AIBs und insbesondere zu graphitbasierte Materialien (Naturgraphit, Pyrolytisches Graphit) gelegt sowie zum Beginn des Projektes auf Schwefel-basierte Systeme. Das Fraunhofer THM in Freiberg fokussierte sich zu Beginn des Projektes auf Metalloxid-basierte Kathodenmaterialien auf Basis von Vanadumpentoxid  $V_2O_5$ . Im Laufe des Projektes wurden auch hier verstärkt Untersuchungen zu Naturgraphiten durchgeführt. Am DFI wurden neben der Kathodenseite hauptsächlich die Anodenseite untersucht. Kathodenseitlich wurden neuartige Kohlenstoffe synthetisiert und auf ihre Eignung in AIBs getestet. Auf der Anodenseite wurden grundlegende Arbeiten zur Kinetik der Al Abscheidung/Auflösung durchgeführt. Das Institut für Elektrochemie der TU Clausthal war für die Entwicklung von Elektrolyten zuständig. Hierbei sollten neben den bisher bekannten Vertretern der ionischen Flüssigkeiten auf Imidazol-Basis auch neuartige Elektrolyte synthetisiert und charakterisiert werden.

Schlussendlich sollten alle Erkenntnisse von der Kathodenseite (IZM, THM, DFI), der Anodenseite (DFI) sowie des Elektrolyten (TU Clausthal) beim PEM zusammenfließen, um eine Demonstrator-Zelle im Pouchzellen-Format zu designen und vor Ort in der bereits bestehenden Produktionslinie zu fertigen. Das Konsortium wurde durch die Firma IoLiTec geführt, die für die Herstellung der wasserfreien IL-Elektrolyte zuständig war.

Begleitet wurde das Projekt durch einen Industriebeirat bestehend aus der Evonik Industries AG, BASF, ThyssenKrupp System Engineering GmbH, Hoppecke Advanced Battery Technology GmbH, Litarion GmbH sowie StreetScooter der das Anwendungs- und Verwertungsbezogene Interesse deutscher Unternehmen an alternativen Batteriesystemen belegte.

### 1.3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt startete zum 1. Januar 2018 und endete nach einer 6-monatigen kostenneutralen Verlängerung am 30. Juni 2021. Die Planung sowie Durchführung der Arbeiten richteten sich an die im Projektantrag definierten Arbeitspakete. Bedingt durch die Corona-Pandemie seit Frühjahr 2020 ergaben sich einige Änderungen in der Projektplanung. Aufgrund von Lockdown, Laborschließungen sowie reduzierte Präsenzzeiten konnten einzelne Arbeitspakete nur bedingt wie im Projektplan vorgesehen bearbeitet werden. Entgegen dieser Umstände konnten alle im Projektantrag festgelegten Meilensteine innerhalb der festgelegten Zeit erreicht und teilweise sogar übertroffen werden.

Zu Beginn des Projektes wurden Polymere auf Resorcinol-Formaldehyd Basis bei unterschiedlichen Natriumkarbonat Katalysator-Konzentrationen synthetisiert und im Anschluss im Rohrofen unter Stickstoff-Atmosphäre bei 800 °C karbonisiert. Diese Kohlenstoff-Xerogele wurden in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver zermahlen und auf ihre physikalischen & strukturellen Eigenschaften hin untersucht. Hierbei wurden detaillierte Analysen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Raman Spektroskopie, Leitfähigkeitsmessungen sowie Oberflächenuntersuchungen mittels Argon-Physisorption durchgeführt. Die aus diesen Ergebnissen erhaltenen Erkenntnisse halfen bei der Auswahl von möglichen Kandidaten für die AIB. Neben den selbst hergestellten Kohlenstoffen wurden auch kommerziell erhältliche Naturgraphite auf ihre Eignung hin untersucht. Für die Anodenseite wurden zwei Alternativen von Al-Legierungen im Vergleich zu hochreinem Aluminium (>99.999 %) auf ihre Eignung in der AIB untersucht. Hochreines Aluminium ist aufgrund seines hohen Preises nicht wirtschaftlich für eine Anwendung in der AIB. Al-Legierungen hingegen sind aufgrund der Vielzahl der Anwendungsfelder wie Fahrzeugbau, Flugzeugbau sowie allgemein im Leichtbauwesen hinreichend bekannt. Die wichtigsten Vertreter sind AlMg (Aluminium-Legierungen mit Anteilen an Mg), AlMgSi (Legierungen mit Anteilen an Si & Mg) sowie AlZnMgCu (besitzt Anteile von Zn und Kupfer). Am DFI wurde ein Vertreter der AlMg Legierung (Al<sub>5083</sub>) mit Anteilen von bis zu 4,9 % Magnesium sowie ein Vertreter der AlMgSi Legierung (Al<sub>6082</sub>) mit Anteilen von bis zu 1,3 % Silizium. Legierungen mit Zink Kupfer wurden ausgeschlossen, da bei Betriebsspannungen zwischen 0-2.5 V vs. Al der AIB mit einer Auflösung von Zn bei 0,9 V und Cu bei 1,8-2,0 V gerechnet wurde. Magnesium wurde aufgrund seines noch unedleren Charakters als unbedenklich eingestuft (<-0,7 V vs. Al). Es zeigte sich, dass beide Legierungen für den Einsatz in der AIB geeignet sind.

Die sehr hohen Korrosionseigenschaften gestalteten sich im Laufe des Projektes als zunehmend herausfordernd. Insbesondere bei der Wahl des Gehäusematerials für die Testzellen für elektrochemische Experimente erwies sich schlussendlich nur PTFE als inert gegenüber dem Elektrolyten. Korrosionsbeständige legierte Edelmessing wie 316L oder 1.4505 wurden bei Spannungen >1.2 V aufgelöst. Versuche die Flächen mit Molybdän oder Wolfram, beide Elemente die ebenfalls inert gegenüber dem Elektrolyten waren, scheiterten aufgrund ungenügender Haftung an das Stahlsubstrat oder durch mechanische Abplatzungen während des Betriebs. Eine Lösung hierfür konnte zum Projektende nicht gefunden werden.

Die Wahl fiel schlussendlich auf PTFE-Rohrverbinder der Firma Swagelok™ sowie EM-Technik™. Aufgrund der Bauart dieser Rohrverbinder war die geometrische Größe der Elektroden auf  $\varnothing = 10$  mm beschränkt. Die Kohlenstoffkathoden wurden durch Sprühbeschichtung einer 90 Gew. % Kohlenstoff:PTFE Tinte auf einer Glasfaser-Membran Typ GF/A der Firma Whatman (Dicke = 0,25 mm) aufgesprüht und anschließend mit einem konstanten Druck von 157 N cm<sup>-2</sup> verpresst. Zwei Glasfaser-Membranen vom Typ GF/D (Dicke=0,67 mm) dienen als Separator. Ein Mo- oder W-Stab mit  $\varnothing = 10$  mm fungierte als kathodischer Stromkollektor. Anodenseitig wurde ein Al<sub>99,999</sub> % oder ein Al-Legierung-Stab mit  $\varnothing = 10$  mm eingesetzt. Mit diesem Aufbau konnten zu Projektende bis zu 1000 Lade-Entlade Zyklen bei Stromdichten von 2,0 A g<sup>-1</sup><sub>Graphit</sub> und coulombischen Effizienzen von annähernd 100 % erreicht werden. Die Performance der AIB mit Kohlenstoff-Xerogele (C<sub>XG500</sub>) lag bei 28 mAh g<sup>-1</sup> im Vergleich zu 69 mAh g<sup>-1</sup> für die mit einem Naturgraphit-Material.

### 1.4. Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Die Aluminium-Ionen Batterie (AIB) ist ein Vertreter von neuen zukunftssträchtigen sekundären Metall-Ionen Energiespeichersystemen. Die erste Erwähnung einer wiederaufladbaren Zelle bestehend aus einer Graphit-Kathode, Al-Anode und einem Elektrolyten aus der Klasse der ionischen Flüssigkeiten (ILs) bestehend aus AlCl<sub>3</sub> und 1,2-Dimethyl-3-propylimidazoliumchlorid im molaren Verhältnis von (1.5:1) wurde bereits durch P. R. Gifford im Jahr 1988 beschrieben<sup>11</sup>. Aufgrund der Publikation durch Lin et al.<sup>10</sup> im Jahr 2015, die eine AIB mit einer Zyklenstabilität höher als 7.000 Zyklen bei Ladeströmen von bis zu 5,0 A g<sup>-1</sup> und eine Entladekapazität von 60 mAh g<sup>-1</sup> zeigten, erfährt die AIB weitreichende Beachtung in der Fachwelt. Lin benutzte einen ähnlichen Aufbau wie Gifford: Die Graphit-Kathode wurde dabei durch einen Graphit-Schaum ersetzt und der Elektrolyt war eine IL auf Basis von AlCl<sub>3</sub> und 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid (EMimCl) im molaren Verhältnis von 1,3:1. Diese AlCl<sub>3</sub>/EMimCl-Mischung gilt seitdem als Referenzelektrolyt in zahlreichen Veröffentlichungen. Durch Variation und gezielte Selektion von Graphit-Materialien konnte die Kapazität von AIBs auf bis zu 100-150 mAh g<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> gesteigert werden<sup>8,12-14</sup>. Dies gelang zum einen durch den Einsatz von natürlichem Graphit und AlCl<sub>3</sub>/EMimCl-basierte ILs mit molaren Verhältnissen von (1,3:1) bis (2:1)<sup>12</sup>. Zum anderen konnte mit Kish-Graphit, welches eine Art Krater-Struktur aufweist, die Benetzbarkeit und somit die Gesamtkapazität der AIB auf 130 mAh g<sup>-1</sup> bei 10 A g<sup>-1</sup> erhöht werden<sup>13</sup>. Elia et al.<sup>8</sup> zeigten den Einfluss der Graphitstruktur auf die reversible Kapazität der AIB. So scheint pyrolytisches Graphit (HOPG) aufgrund seiner vernetzten Ebenen auf Werte um 60-80 mAh g<sup>-1</sup> limitiert zu sein, während AIB mit Naturgraphit Werte bis zu 140 mAh g<sup>-1</sup> erreichen kann. Neben Naturgraphiten wurden auch synthetische Kohlenstoffe wie Kohlenstoff-Nanoröhrchen in AIBs eingesetzt. Die hierbei ermittelte Kapazität (100 mAh g<sup>-1</sup> bei 50 A g<sup>-1</sup>) liegt im oberen Bereich was natürliche Graphite erreichen können<sup>15</sup>. Graphen bzw. graphenartige Systeme (Graphenoxid, reduziertes Graphenoxid) wurden ebenfalls in AIBs bereits mehrfach getestet<sup>16-21</sup>. Die hierbei ermittelten Kapazitäten entsprechen in etwa denen von natürlichem Graphit bei Ladeströmen von einigen hundert mA g<sup>-1</sup> bis zu mehreren A g<sup>-1</sup>. Kohlenstoff-Xerogele auf Basis von Resorcinol und Formaldehyd wurden bisher (Stand November 2021) noch nicht in AIBs eingesetzt. Da Xerogele ein dreidimensional vernetztes Kohlenstoffnetzwerk besitzen und eine relativ große Oberflächen von mehreren hundert bis zu einigen tausend<sup>22-25</sup> m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> aufweisen, können Kathoden auf Basis solcher Kohlenstoffe von großem Interesse sein. Die bisherigen Untersuchungen zu Kohlenstoff-Xerogelen beschränkten sich bisher auf den Einsatz in Kondensatoren<sup>26-28</sup> bzw. als Anodenmaterial in Lithium-Ionen Systemen<sup>23,29-32</sup>. Über die Parameter zur Kinetik der elektrochemischen Al-Abscheidung und Auflösung aus/in ILs wurde bisher wenig publiziert. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von Badawy et al.<sup>33-35</sup> in AlCl<sub>3</sub>/LiAlH<sub>4</sub> Elektrolyten geleistet. Neuere Arbeiten zur Al-Auflösung in ILs wurden in<sup>36</sup> veröffentlicht. Die Abscheidung von Al aus ILs wurde im Allgemeinen intensiv untersucht, jedoch lag der Hauptschwerpunkt eher auf der prinzipiellen Machbarkeit der Abscheidung & Auflösung und der Reversibilität<sup>37-47</sup>. Einige dieser Arbeiten lieferten grundlegende Vorschläge über den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus<sup>40,43</sup>, andere bestimmten wichtige Parameter<sup>43,44</sup> wie Diffusionskoeffizienten von AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> und Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>. Eine erste Arbeit, die sich systematisch mit kinetischen Parametern wie Tafel-Neigung und die Interpretation dieser auseinander setzte, wurde von Böttcher et al. im Jahr 2020 veröffentlicht<sup>48</sup>. Diese Arbeit knüpft deshalb sehr gut an den bereits publizierten Beiträgen an.

### 1.5. *Angabe bekannter Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte, die für die Durchführung des Vorhabens benutzt wurden*

Im Verlauf des Projektes wurden für die Durchführung, soweit bekannt, keine bekannten Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte benutzt.

### 1.6. *Angabe der verwendeten Fachliteratur sowie der benutzten Informations- und Dokumentationsdienste*

Zur fachgerechten Bearbeitung wurden wissenschaftliche Publikationen zum Thema der Kohlenstoff-Synthese, Batterietechnik, Aluminium-Ionen Batterie sowie zur Elektrochemie in einschlägigen Fachjournals gezielt gesucht. Verwendete Suchdienste waren neben „google scholar“ (<https://scholar.google.de/>) hauptsächlich das Suchportal „Just<sup>find</sup>“ (<https://hds.hebis.de/ubgi/index.php>) der Justus-Liebig-Universität in Gießen.

### 1.7. *Zusammenarbeit mit anderen Stellen*

Während der Projekttreffen, die in halbjährlichem Rhythmus stattfanden, fand stets ein reger, informativer und konstruktiver Wissensaustausch zwischen den Projektpartnern statt. Insbesondere in den ersten 2 Projektjahren konnten durch Besuche beim Fraunhofer Institut in IZM in Berlin und beim THM in Freiberg Laborbesichtigungen durchgeführt werden. Diese brachten einen Mehrwert für alle Seiten, da bisherige Erfahrungen in puncto Messmethoden, Analysenmethoden- und -fertigkeiten schnell ausgetauscht werden konnten.



## 2. Eingehende Darstellung

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

Die Zuwendungen wurden entsprechend der im Projektantrag definierten Ziele eingesetzt. Über die Projektmittel wurden ein wissenschaftlicher Mitarbeiter für 37,52 MM, ein weiterer für 12 MM und weiterer für insgesamt 4 MM beschäftigt. Zusätzlich wurden 2 Masteranden à 6 Monate und 1 Masteranden à 10 Monate beschäftigt. Zur Erfüllung von technischen Arbeiten wurde zudem ein technischer Mitarbeiter für insgesamt 1 MM beschäftigt.

Anstelle der im Antrag ursprünglich geplanten Anschaffung eines Filmzieh Beschichtungs Set-up der Firma Erichsen wurde ein kostengünstigeres Produkt der Firma MTI angeschafft. Von den dadurch eingesparten Mitteln wurden spezielle Messzellen für elektrochemische Untersuchungen der Firma EL-Cell angeschafft. Eine Übersicht der wichtigsten getätigten Ausgaben ist in Kapitel 2.9 zusammengefasst. Diese Geräte werden für nachfolgende BMBF-Projekte zur Verfügung stehen.

### 2.2. AP1 Synthese von Kohlenstoff-Xerogelen und Untersuchung von Naturgraphiten

Die Arbeiten zum Arbeitspaket AP1 fanden gleich zu Beginn des Projektes statt. Ziel des AP1 war die Synthese und Charakterisierung von Kohlenstoff-Xerogelen sowie von Naturgraphiten mittels gängiger Analysemethoden wie XRD, SEM, Physisorption etc. Aus der Literatur war bekannt, dass Graphite, insbesondere Naturgraphit, zu einer Volumenexpansion während der Chloroaluminat-Interkalation ( $\text{AlCl}_4^-$ ) neigt. Dreidimensionale Kohlenstoffstrukturen wie z.B. Schäume können diesen Effekt minimieren. Aus diesem Grund wurden Kohlenstoff-Xerogele auf Basis von Formaldehyd und Resorcinol synthetisiert. Die Wahl fiel auf diese beiden Edukte, da im Hinblick auf großtechnische Synthesen, beide weltweit im Megatonnen-Maßstab eingesetzt werden (Chemie, Pharma, Kunststoffe).

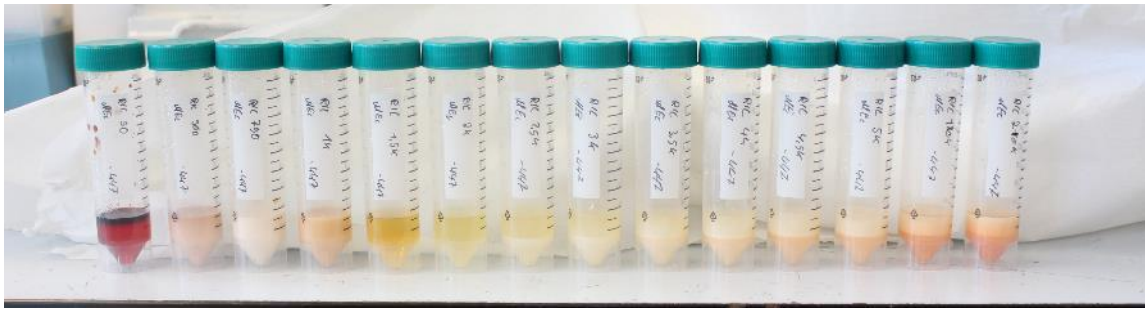
Die Synthese der Xerogel-Polymere erfolgte bei gleichbleibendem molarem Verhältnis von Resorcinol & Formaldehyd (1:2). Zudem wurde der Anteil an Wasser in allen Synthesen berücksichtigt und konstant gehalten. Der Einfluss des Natriumcarbonat zu Katalysator molaren Verhältnis auf die erhaltene Textur der Xerogel-Polymere wurde in der Literatur ansatzweise beschrieben, jedoch nicht über eine große Bandbreite. Die erhaltenen Xerogel-Polymere werden im Folgenden über ihr Resorcinol : Carbonat Verhältnis (R/C) benannt. Eine Übersicht der am DFI synthetisierten und untersuchten (R/C) Verhältnisse zwischen 50-20.000 ist in **Tabelle 1** gezeigt.

**Tabelle 1** Übersicht der am DFI synthetisierten (R / C) Xerogel – Polymere

n(Resorcinol) / mol	n(Formaldehyd) / mol	n( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) / mol	(R/C) Verhältnis
1	2	2,00E-02	50
		2,00E-03	500
		1,33E-03	750
		1,00E-03	1000
		6,67E-04	1500
		5,00E-04	2000
		4,00E-04	2500
		3,33E-04	3000
		2,86E-04	3500
		2,50E-04	4000
		2,22E-04	4500
		2,00E-04	5000
		1,00E-04	10000
		5,00E-05	20000

Zur Synthese wurde zunächst eine 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (>99,99 % Sigma Aldrich) Stammlösung in hochreinem Wasser (18.2 M $\Omega$ , ELGA Purelab®) angesetzt. Hierzu wurden 1,061 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aufgelöst. Diese wurde auf die in **Tabelle 1** aufgelisteten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  Konzentrationen in hochreinem Wasser verdünnt. Im Anschluss wurde 1.0 g Resorcinol (>99 %, Sigma Aldrich) in 1,955 mL präparierter Katalysator-Lösung (R/C) aufgelöst. Insbesondere in niedrigeren Katalysator-Konzentrationen (hohen R/C Verhältnissen >4000) wurde die vollständige Auflösung in einem Ultraschallbad durchgeführt. Sobald das Resorcinol komplett aufgelöst war, wurde die eigentliche

Polymerisation durch Zugabe von 1,355 mL 35 % Formaldehyd-Lösung (Sigma Aldrich) gestartet Die Polymerisierung wurde bei 65 °C im Wasserbad für 72 h durchgeführt (**Abbildung 1a**).



(a)



(b)

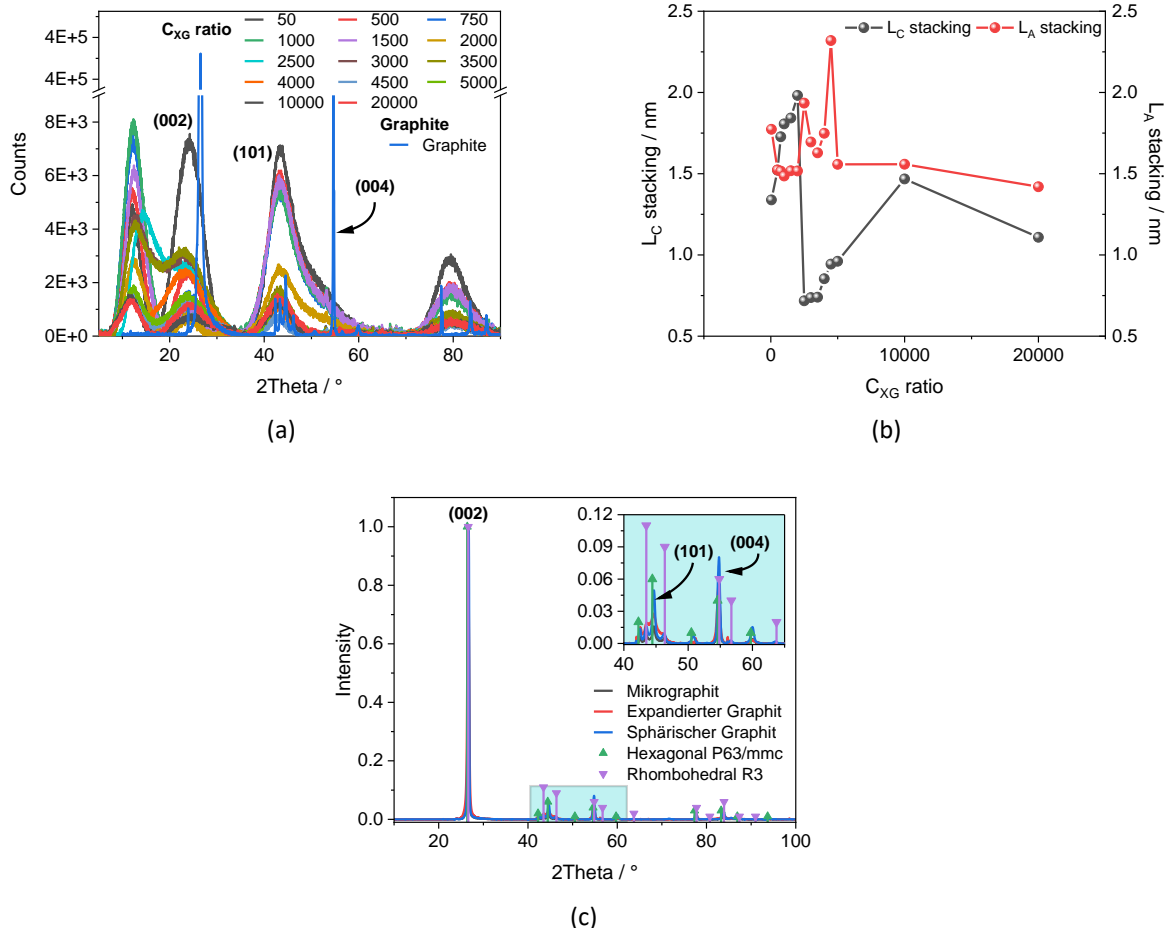
**Abbildung 1** Synthetisierte Xerogel Polymere vor der Trocknung nach 72 h im Wasserbad (a) und getrocknete Xerogel-Polymere (b)

Im Anschluss wurde das erhaltene Polymer bei 125 °C und unter Vakuum bei  $p \leq 0,1$  mbar in einer selbstgebauten Schlenklinie getrocknet (**Abbildung 1b**). Für die Temperaturkontrolle wurde ein Heizrührer der Firma IKA (C-MAG 7HS) eingesetzt. Die erhaltenen Xerogel Polymere wurden nach der Trocknung in einem Rohrofen (ROK 3/30, W.C. Heraeus) zu Kohlenstoff-Xerogelen ( $C_{XG}$ ) karbonisiert. Hierzu wurden zwei konsekutive Heizrampen mit  $5 \text{ K min}^{-1}$  angewandt. Mit der ersten Rampe wurde die Temperatur auf 400 °C angehoben und für 2 h gehalten. Im Anschluss wurde eine weitere Rampe gefahren, um die finale Temperatur von 800 °C zu erreichen. Auch hier wurde die Temperatur für 2 h gehalten. Die  $C_{XG}$  Kohlenstoffe wurden anschließend in einer Kugelmühle (PM-100, Retzsch) für 2 h bei 400 rpm zu Pulver gemahlen, welches direkt für die weitere Charakterisierung und zur Herstellung der Elektroden genutzt wurde. Neben den selbst synthetisierten  $C_{XG}$  Pulvern wurden auch kommerzielle Naturgraphite (Mikrographit, expandierter Graphit und sphärischer Graphit) der Firma ProGraphit auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Die erhaltenen  $C_{XG}$  Pulver und Naturgraphite wurden mittels Röntgendiffraktometrie (D8 Advance, Bruker), Ramanspektroskopie bei 532 nm (InVia, Renishaw), Argon - Physisorption (Autosorb iQ Station, Quantachrome), Rasterelektronenmikroskopie (SU5000, Hitachi) sowie zur Leitfähigkeit (Zentrum für Brennstoffzellentechnik) untersucht.

Die Röntgendiffraktogramme der synthetisierten  $C_{XG}$  Pulver zeigen sehr breite Peaks was auf eine amorphe Struktur des Materials hindeutet im Vergleich zu den scharfen Peaks des kristallinen Naturgraphits (**Abbildung 2a**). Da es sich vorwiegend um amorphe Strukturen handelt, kann direkt aus der absoluten Intensität abgelesen werden ( $8 \times 10^3$  vs.  $4 \times 10^5$  Counts). Die gemessene Peakbreite (FWHM) deutet auf sehr kleine Kristallite hin. Mittels Scherrer-Gleichung konnte aus den Daten die Stapelhöhe  $L_c$  und die laterale Ausdehnung  $L_a$  bestimmt werden (**Abbildung 2b**). Der  $d_{002}$ -Abstand (*plane spacing*), der sich direkt aus der Position des (002) Reflex berechnen lässt, lag bei den untersuchten  $C_{XG}$ -Pulvern bei 3,6-3,8 Å. Dieser Wert liegt in sehr guter Näherung im oberen Drittel für andere Kohlenstoffe auf Basis von Resorcinol und Formaldehyd (3,4-4,1 Å)<sup>31,49-52</sup>. Hart-Kohlenstoffe auf Basis von Naturstoffen wie beispielsweise Eichenblättern, Cellulose bzw. Lignin weisen ähnliche  $d_{002}$ -Abstände von 3,6-4,2 Å<sup>53</sup> auf während Kohlenstoffe auf Phenolharz Basis Abstände von etwa 3,4 Å besitzen<sup>54</sup>.

Ein Vergleich der Naturgraphite zeigt, dass die Graphite neben einer hexagonalen Phase auch eine rhombohedrale Phase aufweisen (**Abbildung 2c**). Dies lässt sich insbesondere im  $2\theta$  Bereich zwischen 42-50 ° zeigen. Mikrographit hat im Vergleich die kleinsten Peaks für beide Phasen. Sphärischer & expandierter Graphit sind von der Intensität relativ ähnlich. Besonders ausgeprägt ist der (101) Reflex für sphärisches Graphit im Vergleich zu den anderen Graphiten. Dies lässt zunächst auf eine größere Ausdehnung der Kristallite in die

planare Ebene  $L_A$  schließen. Da der (101) Reflex aufgrund seiner eingebetteten Lage zwischen den rhombohedralen Reflexen  $(101)_{R3}$  und  $(012)_{R3}$  nur sehr schwer auszuwerten ist, wird stattdessen der isolierte (110) Reflex bei  $2\theta = 77,3-77,7^\circ$  genutzt. Die Kristallithöhe  $L_C$  lässt sich relativ einfach aus dem dominanten (002) Reflex bestimmen.



**Abbildung 2** Röntgendiffraktogramme von synthetisierten  $C_{xG}$  Pulvern und expandierter Naturgraphit (a), berechnete Kristallitdimensionen Stapelhöhe  $L_C$  und lateraler Ausdehnung  $L_A$  von  $C_{xG}$  Pulvern (b) und Röntgendiffraktogramm von untersuchten Naturgraphiten (c)

Die mittlere  $L_C$  &  $L_A$  Ausdehnung für die  $C_{xG}$  Pulver betrug etwa 1,5 nm. Im direkten Vergleich konnten für die untersuchten Naturgraphite  $L_C$  im Bereich von 26,4-60,8 nm und  $L_A$  von 55,5-109,4 nm bestimmt werden. Eine Übersicht ist in Tabelle 2 gegeben. Durch Auswertung des (002) Reflexes ist zudem eine direkte Bestimmung des Graphitisierungsgrad (DOG) nach Gleichung 1 für Graphitmaterialien möglich. Der DOG für die Graphite wurde aus der errechneten Peaklage aus Gleichung 2 und durch Einsetzen in Gleichung 1 ermittelt.

$$DOG = \frac{(3,440 - d_{hkl(002)})}{3,440 - 3,354} \cdot 100\% \quad \text{Gleichung 1}$$

$$d_{hkl(002)} = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} \quad \text{Gleichung 2}$$

Die Stapelhöhe  $L_C$  sowie die laterale Ausdehnung  $L_A$  ist für jedes der verwendeten Graphite unterschiedlich. Mikrographit hat mit 60,8 nm die größte Ausdehnung in  $L_C$  und 109,4 nm in  $L_A$ . Expandierter Graphit ist im Mittel um den Faktor 2 kleiner was  $L_C$  (26,4 nm) und  $L_A$  (55,5 nm) betrifft. Sphärischer Graphit ist expandiertem Graphit relativ ähnlich. Insbesondere konnte für beide ein vergleichbares  $L_A$  ermittelt werden (55,5 vs. 56,3 nm). Sphärischer Graphit hat im Unterschied zu expandiertem Graphit dafür eine um 10 nm größeres  $L_C$  (36,4 nm vs. 26,4 nm).

**Tabelle 2** Übersicht der Ergebnisse aus den XRD-Untersuchungen

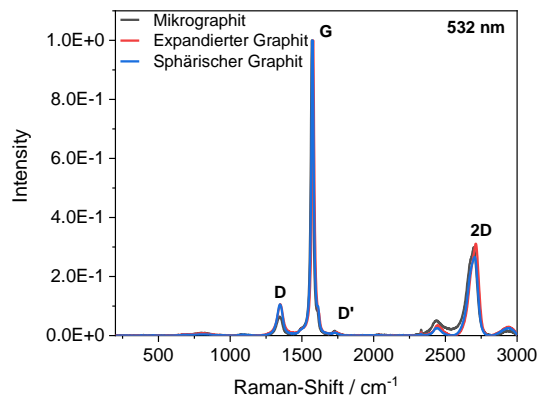
Graphit	L <sub>c</sub> Stapelhöhe / nm aus (002) Reflex	L <sub>A</sub> Ausdehnung / nm aus (110) Reflex	DOG / %
Mikrographit	60,8 ±8,2	109,4 ±14,8	89,5
Expandierter Graphit	26,4 ±3,6	55,5 ±7,5	93,1
Sphärischer Graphit	36,4 ±4,9	56,3 ±7,6	88,5

Die ermittelten Werte des DOG sind für alle Graphite relativ ähnlich. Mikrographit und sphärischer Graphit haben einen mittleren DOG von 89 %. Expandierter Graphit liegt knapp 3 Prozentpunkte darüber. Aus den Daten lässt sich entnehmen, dass der höchstgeordnete Graphit das Mikrographit ist, da es sowohl über das größte L<sub>c</sub> als auch L<sub>A</sub> verfügt. Der geringere DOG könnte durch den vergleichsweise höheren Anteil an der rhombohedralen Phase negativ beeinflusst sein. Gleiches gilt ebenfalls für das sphärische Graphit, das trotz des größeren L<sub>c</sub> im Vergleich zu expandiertem Graphit ein dem Mikrographit vergleichbaren DOG aufweist. Zum Vergleich sind in **Tabelle 3** eine Auswahl von experimentell bestimmten Strukturdaten von unterschiedlichen Graphiten und graphitierten Kohlenstoffen aufgelistet. Die ermittelten Strukturdaten aus **Tabelle 2** stimmen in sehr guter Näherung mit bereits publizierten Daten von Naturgraphit bzw. Kohlegraphit überein.

**Tabelle 3** Übersicht von experimentell bestimmten Strukturdaten von unterschiedlichen Graphiten und -derivaten

Kohlenstoff / Graphit	L <sub>A</sub> / L <sub>c</sub> / nm	d <sub>002</sub> -Abstand / Å	DOG / %	Referenz
Naturgraphit	-	3,363	89,5	Zhang et. al. <sup>55</sup>
Graphit	-	3,35	≥100	Zhang et. al. <sup>56</sup> Weibang et. al. <sup>57</sup>
Kish-Graphit, HOPG, Potato, Natural graphite	-	3,352-3,373	77,9-100	Wang et. al. <sup>13</sup>
Graphit (Pristine, Flake & Sphere)		3,354-3,371	80-100	Kravchyk et. al. <sup>12</sup>
Graphitschaum	-	3,35	≥100	Lin et. al. <sup>10</sup>
Graphit. Kohlenstoff	-	3,40-3,42	16-46	Tu et. al. <sup>58</sup>
Nanoscrolls	-	3,77	-	Liu et. al. <sup>15</sup>
Carbon-Composite	L <sub>c</sub> = 5,3-11,8	3,40-3,43	9-41	Zou et. al. <sup>59</sup>
Kohlegraphit	L <sub>A</sub> = 12-54 L <sub>c</sub> = 29-40	3,357-3,378	72-97	M. Seehra & A. Pavlovic <sup>60</sup>
Kohlegraphit	L <sub>A</sub> = 1,8-32 L <sub>c</sub> = 1,8-14	3,357-3,447	0-72	V. Babu & M. Seehra <sup>61</sup>

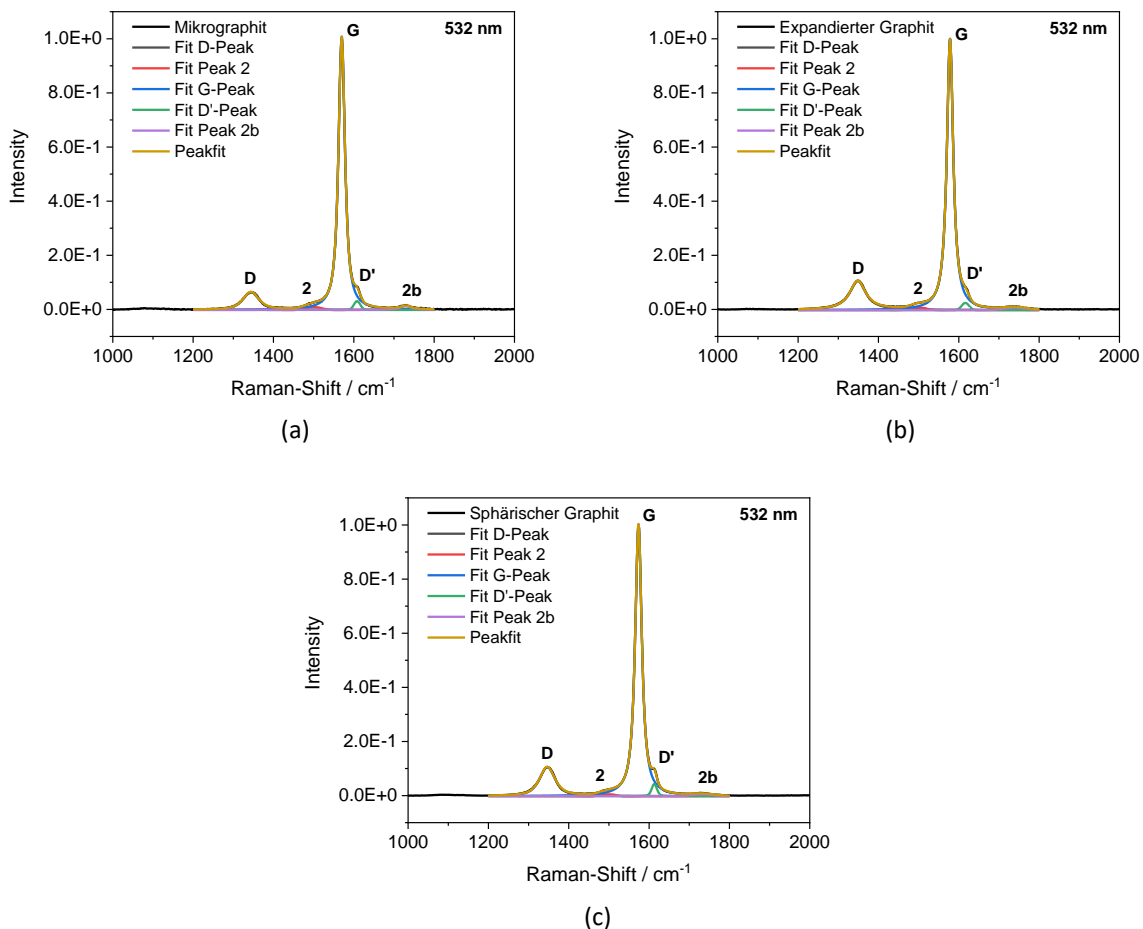
Zusätzlich zu den Diffraktogrammen wurden ergänzend Ramanspektren bei 532 nm Wellenlänge aufgenommen. Ziel war es hier detailliertere Informationen aus den C<sub>XG</sub> Pulvern und Naturgraphiten zu erhalten. Die Naturgraphite zeigten ein charakteristisches Spektrum für Graphite mit einer intensiven G-Bande (**Abbildung 3**), die der Schwingung in planarer Ebene entspricht. Die Position der G-Bande mit 1570-1578 cm<sup>-1</sup> ist ebenfalls typisch für Graphite. Neben der G-Bande ist auch die s.g. Defekt-Bande, im Spektrum mit „D“ gekennzeichnet, zu sehen. Diese entspringt der gängigen Theorie nach Störungen im geordneten, sp<sup>2</sup> hybridisierten Kristallgitter an der Kante der Kristallite und von Störungen innerhalb dieser. Die 2D-Bande entspricht wiederum der zweiten Ordnung dieses Peaks.



**Abbildung 3** Ramanspektren unterschiedlicher Naturgraphiten bei 532 nm

Aus **Abbildung 3** ist ersichtlich, dass es kleine Unterschiede der Spektren zueinander gibt. Die Intensität der D-Bande ist für Mikrographit am geringsten. Expandierter Graphit und sphärischer Graphit haben eine nahezu identische Intensität. Dies deutet auf einen vergleichbaren Anteil an Defekten hin. Die Lage der G-Bande ist nahezu identisch.

Eine Methode um Informationen über die Lage der Defekte am lateralen Ende ( $L_A$ -Defekt) oder innerhalb der Kristallite ( $L_D$ -Defekt) sowie eine Abschätzung der lateralen Ausdehnung zu erhalten besteht darin, die FWHM-Werte der D-Bande ( $\Gamma_D$ -Bande) und G-Bande ( $\Gamma_G$ -Bande) zu ermitteln.



**Abbildung 4** Durch Pseudo-Voigt-Fitting angepasste Ramanspektren von Mikrographit (a), expandiertem Graphit (b) und sphärischem Graphit (c)

Eine Auflistung der aus den Naturgraphit-Pulvern ermittelten Peaklagen, FWHM-Werte und das Flächenverhältnis der D-Bande ( $A_D$ ) zur G-Bande ( $A_G$ ) ist in **Tabelle 4** dargestellt.

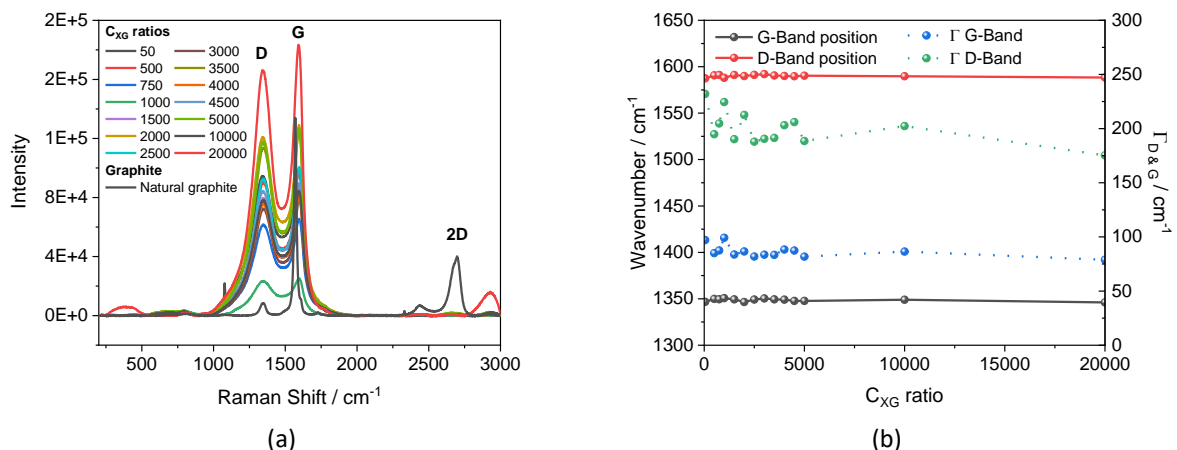
**Tabelle 4** Übersicht von aus Ramanspektren erhaltenen Peaklagen, FWHM-Werte und Flächenverhältnis von untersuchten Naturgraphiten

Graphit	D-Bande $\text{cm}^{-1}$	G-Bande $\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_{D\text{-Bande}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\Gamma_{G\text{-Bande}}$ $\text{cm}^{-1}$	$A_D / A_G$
Mikrographit	$1343,9 \pm 0,2$	$1570,0 \pm 0,0$	$47,0 \pm 0,8$	$19,4 \pm 0,0$	0,15
Expandierter Graphit	$1348,4 \pm 0,1$	$1578,3 \pm 0,0$	$48,3 \pm 0,4$	$19,2 \pm 0,0$	0,27
Sphärischer Graphit	$1346,5 \pm 0,1$	$1573,6 \pm 0,0$	$45,6 \pm 0,3$	$19,9 \pm 0,0$	0,23

Aus den in **Tabelle 4** gelisteten Daten lässt sich entnehmen, dass die mittlere  $\Gamma_{D\text{-Bande}}$  bei etwa  $47,0 \text{ cm}^{-1}$  und die mittlere  $\Gamma_{G\text{-Bande}}$  bei  $19,4 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Durch Vergleiche mit empirischen Daten lässt sich schließen, dass die Defekte vermehrt durch Defekte innerhalb der Kristallite verursacht werden, als durch Defekte an der Kante ( $L_D < L_A$ ). In unserem Fall lässt sich vermuten, dass der mittlere Abstand der  $L_D$  Defekte im Bereich von 5-10 nm liegt. Mikrographit scheint zudem den geringsten Anteil an Defekten zu haben, was sich am geringen  $A_D / A_G$  Verhältnis äußert (0,15). Expandierter und sphärischer Graphit sind vom  $A_D / A_G$  Verhältnis nahezu identisch (0,27 & 0,23).

Die  $C_{XG}$  Pulver wurden identisch wie o.g. Naturgraphite auf ihre Eigenschaften untersucht. Die Ramanspektren zeigten ein für nichtgraphitische Kohlenstoffe typisches Spektrum mit intensiven D- und G-Banden (**Abbildung 5a**). Die um eine vielfache höhere Intensität der  $C_{XG}$  Pulver ist durch die höhere Dichte der Partikel gegenüber dem von Graphit zu erklären. Die nicht-graphitische Struktur der  $C_{XG}$ -Pulver wird durch das Fehlen der charakteristischen 2D-Bande bestätigt. Die Peaks bei etwa  $2800 \text{ cm}^{-1}$  für  $C_{XG20000}$  sind nicht einem 2D-Peak wie bei Naturgraphit zuzuordnen (**Abbildung 5a**).

Die Deconvolution der Peakbanden durch Anfitzen der Spektren ergab zudem, dass die  $\Gamma_{D\text{-Bande}}$  im Mittel einen Wert von  $220\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$  aufwies (**Abbildung 5b**). Im Vergleich zu den Naturgraphiten aus **Tabelle 4** ist diese Bande  $\sim 5x$  so groß. Dies lässt auf Partikelgrößen im unteren Nanometer-Bereich schließen und entspricht in guter Näherung den aus der Scherrer-Gleichung abgeleiteten Werten (**Abbildung 2b**). Die Untersuchung ergab, dass die  $\Gamma_{D\text{-Bande}}$  mit steigendem  $C_{XG}$  Verhältnis sukzessive abnahm, während die  $\Gamma_{G\text{-Bande}}$  bei etwa  $86 \text{ cm}^{-1}$  nahezu unverändert konstant blieb (**Abbildung 5b**).

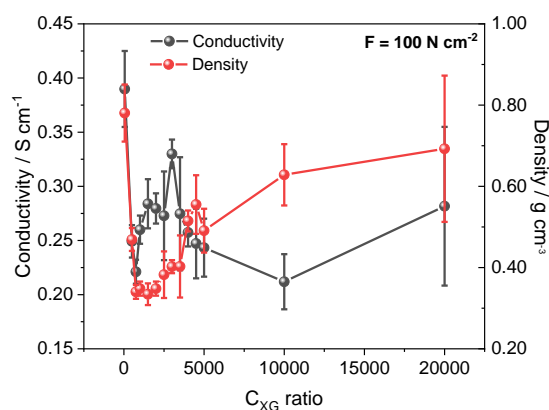


**Abbildung 5** Ramanspektren von  $C_{XG}$ -Pulvern und Naturgraphit im Vergleich (a) und Lage der Peakbanden sowie bestimmte  $\Gamma_{D\text{-Bande}}$  und  $\Gamma_{G\text{-Bande}}$  (b)

Weiterhin wurde die Leitfähigkeit der  $C_{XG}$ -Pulver und der Naturgraphite untersucht. Hierzu wurde eine gesonderte Apparatur des ZBT (Zentrum für Brennstoffzellentechnik) verwendet, die bei konstantem Potential, variablen Druck, gemessenem Strom und bekannter Schichtdicke die Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit von Pulvern ermöglicht. Die mittlere Leitfähigkeit der  $C_{XG}$ -Pulver wurde zu  $0,25 \text{ S cm}^{-1}$  bestimmt (**Abbildung 6**). Die Fluktuationen der Leitfähigkeit konnte mit Fluktuationen der  $\Gamma_{D\text{-Bande}}$  korreliert werden (**Abbildung 5b**). Je

nach Größe, aber auch nach Form und Geometrie der untersuchten Partikel, kann die Kontaktfläche mit benachbarten Partikeln erhöht und somit die Gesamtleitfähigkeit erhöht werden. Für die untersuchten  $C_{XG}$  Partikel aus **Abbildung 7d-f** werden die Strukturänderungen der  $C_{XG}$ -Partikel der höheren Leitfähigkeit zugeschrieben.  $C_{XG500}$  im Vergleich zu  $C_{XG2000}$  zeigt keine sichtbare Struktur der Oberfläche, während für  $C_{XG2000}$  zusammenhängende Partikel beobachtet wurden, die für die erhöhte Leitfähigkeit verantwortlich sein könnten. Da die  $\Gamma_G$ -Bande über den gesamten Bereich konstant war, wurde die G-Bande als förderlich für die Leitfähigkeit betrachtet. Dies ist insofern schlüssig, da der gängigen Theorie nach die G-Bande der Schwingung von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffen entstammt. Dieses  $\pi$ -Elektronensystem kann, ähnlich wie Benzen, Elektronen delokalisiert aufnehmen und weiterleiten. Hierdurch lässt sich auch die herausragende Leitfähigkeit von Graphen erklären, einem perfekten  $\pi$ -Elektronensystem (Leitfähigkeit  $>10^6 \text{ S cm}^{-1}$ ).

Für  $C_{XG}$ -Pulver wurden in der Literatur unterschiedliche Werte gefunden. Da es eine große Vielzahl an Kohlenstoff-Xerogelen gibt, ist die Anzahl an vergleichbaren Studien dennoch relativ gering. Graphite, die aus mehreren Lagen von Graphen bestehen, haben unterschiedliche Leitfähigkeiten je nach Form, Ursprungsort, DOG, Vorbehandlung oder Dotierung.



**Abbildung 6** Leitfähigkeiten und Dichte der  $C_{XG}$ -Pulvern bei unterschiedlichem  $C_{XG}$  Verhältnis

Eine detaillierte Übersicht der gemessenen Leitfähigkeiten aller  $C_{XG}$ -Pulver sowie der Naturgraphite ist in **Tabelle 5** gezeigt. Die berechneten Leitfähigkeiten der Naturgraphite sind um etwa 2 Größenordnungen größer als die der synthetisierten  $C_{XG}$ -Pulver. Unter den untersuchten Naturgraphiten zeigt sich, dass expandierter Graphit (EG) die höchste Leitfähigkeit hat, gefolgt vom sphärischen Graphit (SG) und Mikrographit (MG).

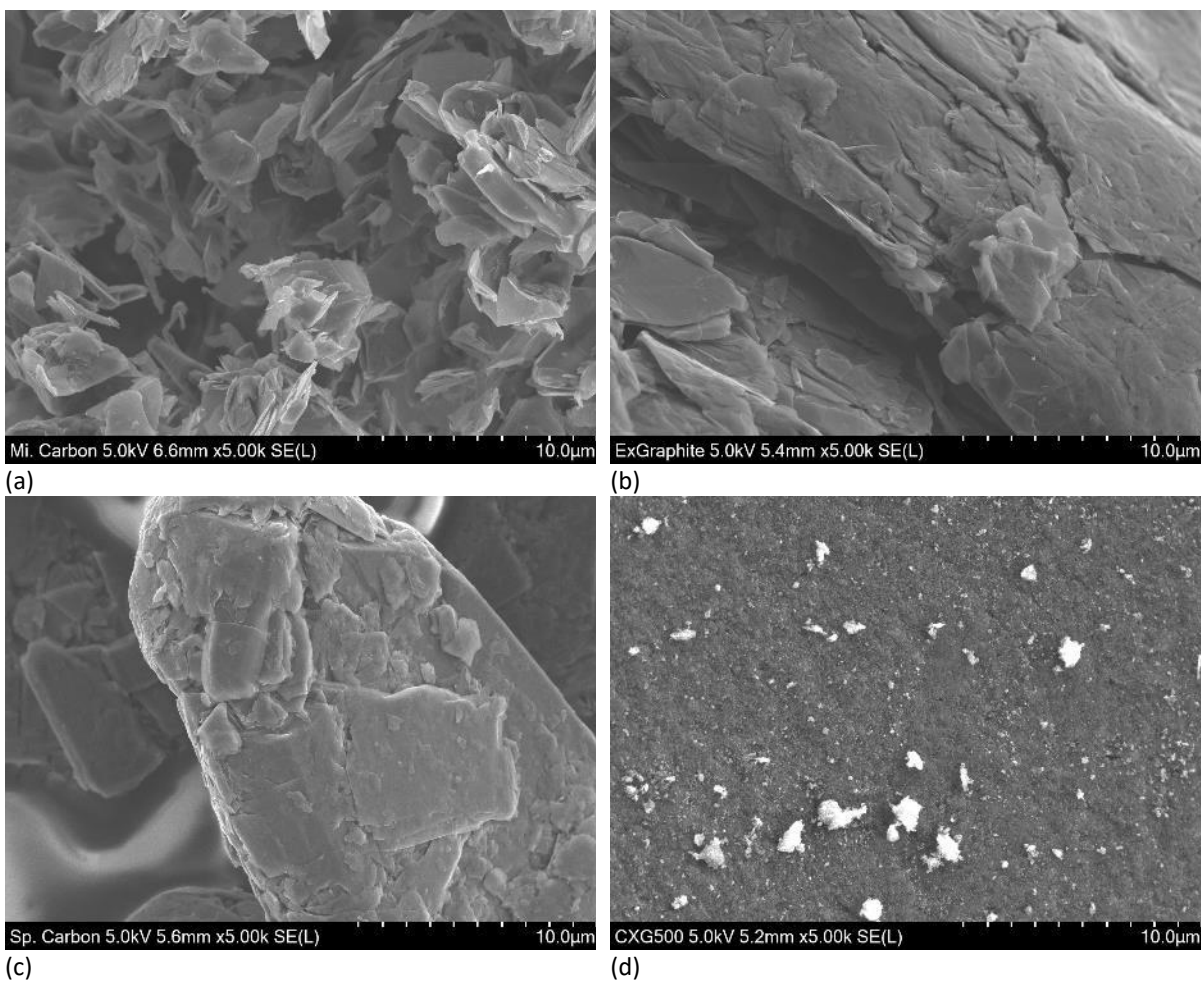
**Tabelle 5** Gemessene Widerstände und Leitfähigkeiten von  $C_{XG}$ -Pulvern und Naturgraphiten

$C_{XG}$ -Pulver	Widerstand / $\Omega$	Spez. Widerstand / $\Omega \text{ cm}$	Leitfähigkeit / $\text{S cm}^{-1}$	Dichte / $\text{g cm}^{-3}$
50	0,400	2,565	0,390	0,781
500	1,040	4,012	0,249	0,469
750	1,573	4,522	0,221	0,340
1000	1,385	3,846	0,260	0,348
1500	1,252	3,522	0,284	0,334
2000	1,221	3,577	0,280	0,348
2500	1,186	3,665	0,273	0,382
3000	0,900	3,031	0,330	0,402
3500	1,124	3,640	0,275	0,403
4000	0,958	3,885	0,257	0,515
4500	0,905	4,044	0,247	0,555
5000	1,045	4,109	0,243	0,491
10000	0,905	4,718	0,212	0,628
20000	0,623	3,551	0,282	0,693
MG	0,025	0,074	13,467	0,764
EG	0,017	0,052	19,322	0,782

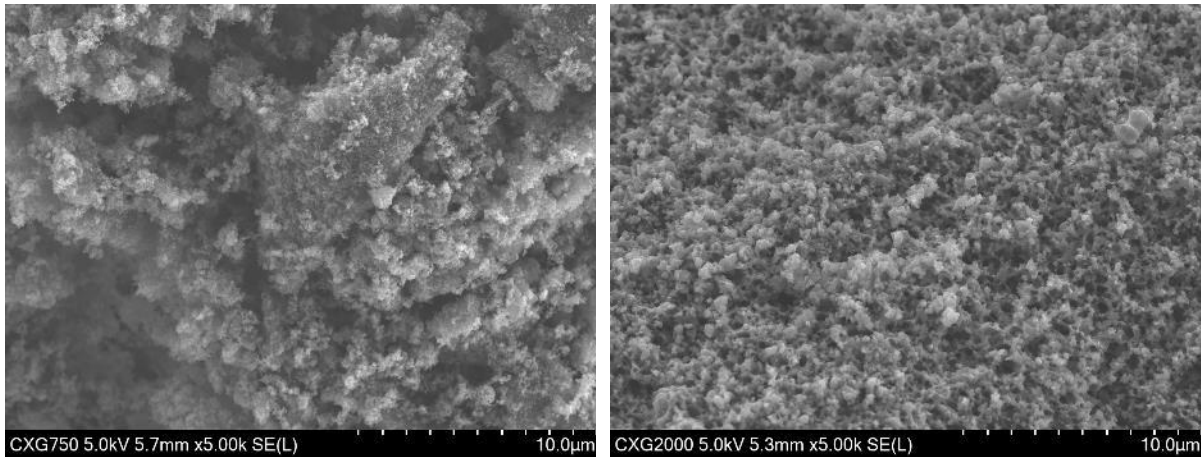
SG	0,018	0,065	15,417	1,206
----	-------	-------	--------	-------

Dies lässt sich anhand der Lage der D-Bande sowie der G-Bande erklären. Die geringste Leitfähigkeit der Graphite wurde für Mikrographit beobachtet. Für Mikrographit sind die Positionen der D-Bande und G-Bande im Ramanspektrum zu niedrigeren Ramanshifts verschoben ( $1343,9 \text{ cm}^{-1}$ -D-Bande bzw.  $1570,0 \text{ cm}^{-1}$ -G-Bande, siehe **Tabelle 4**). Je weiter die Ramanshifts zu höheren Werten verschoben waren, desto größer wurde die beobachtete Leitfähigkeit der Graphite. Für Naturgraphite wurden in der Literatur sehr unterschiedliche Werte genannt. Die Werte reichen von etwa  $20 \text{ S cm}^{-1}$  bis hin zu Werten  $>200 \text{ S cm}^{-1}$ . Die Unterschiede in der Leitfähigkeit können zum einen durch den Graphit selbst verursacht sein (Größe, Form, Herkunft) aber auch durch die verwendete Analysemethode. In der hier verwendeten Methode wurden bei einem konstanten Druck von  $100 \text{ N cm}^{-2}$  die Leitfähigkeit bestimmt. Marinho et al. haben mit einem vergleichbaren Aufbau bei  $500 \text{ N cm}^{-2}$  eine Leitfähigkeit für Graphit (nicht näher definiert) eine Leitfähigkeit von  $21.2 \text{ S cm}^{-1}$  publiziert, vergleichbar mit den unseren.

Hochaufgelöste rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (HR-SEM) von Mikrographit, expandiertem Graphit, sphärischem Graphit und einigen ausgewählten  $\text{C}_{\text{XG}}$ -Pulvern sind in **Abbildung 7** gezeigt.







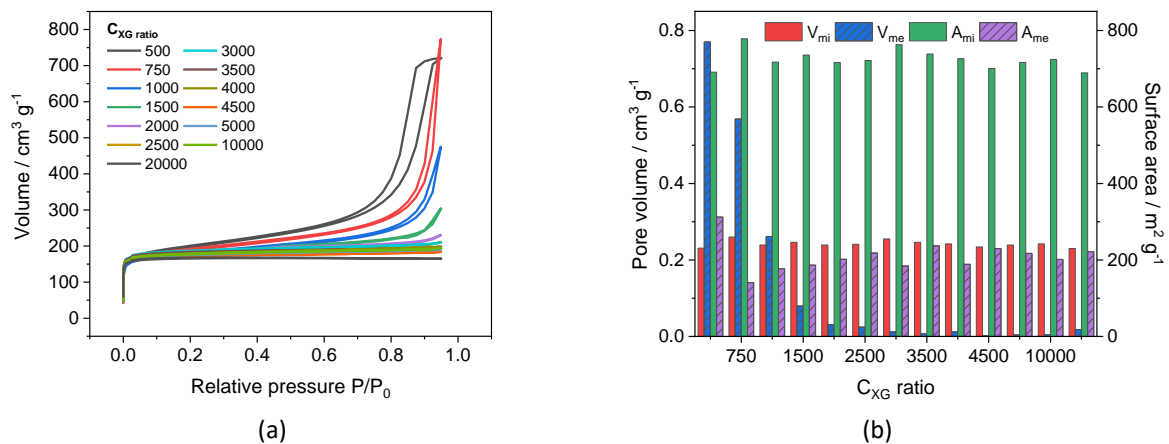
(e) **Abbildung 7** HR-SEM-Aufnahmen von MG (a), EG (b), SG (c), CXG500 (d), CXG750 (e) und CXG2000 (f)

Anhand der Aufnahmen wird die unterschiedliche Struktur der einzelnen Graphite ersichtlich. Mikrographit (**Abbildung 7a**) besteht aus sehr vielen kleinen Graphitplättchen (4-15  $\mu\text{m}$ ) mit großer Oberfläche. Expandierter Graphit (**Abbildung 7b**) und sphärischer Graphit (**Abbildung 7c**) scheinen von der äußeren Struktur zunächst ähnlich zu sein. Die Oberfläche von expandiertem Graphit ist aufgrund der Expandierung etwas poröser als der sphärische Graphit, ebenso die mittlere Partikelgröße (40-90  $\mu\text{m}_{\text{expandiert}}$  vs. 15-40  $\mu\text{m}_{\text{sphärisch}}$ ). Die äußere Form lässt darauf schließen, dass der expandierte Graphit zu den sphärischen Graphiten gezählt werden muss, da bei beiden Graphiten verpresste Graphen-Plättchen zu erkennen sind und die Textur der Oberfläche recht vergleichbar ist. Die Textur aller drei Naturgraphite kann auch in Korrelation mit der gemessenen Leitfähigkeit gebracht werden: Je kleiner die Partikel, desto geringer die Kontaktfläche der Partikel zueinander und dementsprechend eine geringe Leitfähigkeit. Die höhere Leitfähigkeit von sphärischem und expandiertem Graphit gegenüber der von Mikrographit kann durch die dreidimensionale Struktur der Partikel erklärt werden, da diese zum einen wegen ihrer Partikelgröße und dementsprechend auch aufgrund ihrer Partikeloberfläche eine größere Kontaktfläche bei angelegtem äußerem Druck aufbauen können.

Da expandierter Graphit neben dem höchsten DOG die beste Leitfähigkeit aller getesteten Naturgraphite aufweist, wurde das Naturgraphit-Material für alle elektrochemische Messungen verwendet

Die ausgewählten CXG-Pulver von CXG500-CXG2000 (**Abbildung 7d-f**) zeigen eine hochporöse Textur für CXG500, die mit zunehmendem CXG-Verhältnis zu immer kleineren Poren sich verändert. Insbesondere für CXG500 & CXG750 ist die Oberfläche eher schwammartig aufgebaut ohne erkennbare Texturen. Die Leitfähigkeit dieser Partikel ist auf kleinste Kristallite beschränkt. Da sich hierbei keine große Kontaktfläche aufbauen kann ist die zu erwartende Leitfähigkeit dieser Partikel von vornherein beschränkt. Wie bereits beschreiben wird dies zudem durch den nicht-graphitischen Aufbau dieser Kohlenstoffe verstärkt.

Um einen Einblick in die Porosität der CXG-Pulver zu gewinnen, wurden Physisorptionsmessungen mit Argon bei 87 K durchgeführt. Argon eignet sich aufgrund seines unpolaren Charakters und seines Van-der-Waals Radius von 188 pm, insbesondere für die Charakterisierung von Kohlenstoffen. Argon besitzt zudem im Gegensatz zu Stickstoff kein Quadrupol-Moment was sich durch verfälschte Oberflächen und Porosität von teilweise bis zu 20 % äußern kann. Aus diesem Grund empfiehlt die IUPAC Kohlenstoffe mit Ar bei 87 K zu untersuchen<sup>62</sup>. Die Messungen wurden dankenswerter Weise von Fr. Sanchez am DFI aufgenommen. Die Isothermen zeigen, dass bei zunehmenden CXG-Verhältnis die Isotherme von einem gemischt Meso-Mikroporen-System für CXG500-1000 bei CXG-Verhältnissen größer als 2500 zu einem rein mikroporösen System wechselt (**Abbildung 8a**).



**Abbildung 8** Ar-Isothermen von  $C_{XG}$ -Pulvern (a) und Aufteilung von Meso- & Mikroporenvolumen und Oberflächen (b)

Die gesamte Oberfläche ( $A_{ges}$ ) bestehend aus Mikro- und Mesoporen wurde mittels DFT-Fitting (QSDFT-Fit) für zylindrische und sphärische Poren bestimmt. Das Mikroporenvolumen- und Oberfläche wurde mittels der Dubinin-Radushkevich (DR) Methode bestimmt. Die größte Oberfläche wurde für  $C_{XG500}$  zu  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt. Für die restlichen  $C_{XG}$ -Pulver konnte die Oberfläche zu im Schnitt  $920 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  bestimmt werden. Die Untersuchung ergab, dass sowohl die Mikroporenvolumina ( $V_{Mi}$ ) als auch die Mikro ( $A_{Mi}$ )- und Mesoporenoberfläche ( $A_{Me}$ ) für sämtliche  $C_{XG}$ -Pulver mit kleineren Unterschieden nahezu konstant war (**Abbildung 8b**). Eine detaillierte Aufstellung der berechneten Parameter ist in **Tabelle 6** gegeben.

Im direkten Vergleich sind die Werte für Naturgraphit, aufgrund der erwarteten geringeren Oberfläche, erwartungsgemäß um einige Größenordnungen kleiner. Die Methode nach Dubinin-Radushkevich ist für Graphite nicht anwendbar, da aufgrund der geringen Oberfläche es zu einer Verfälschung der Ergebnisse kommt. Für diese Graphite wird nur das Porenvolumen, die DFT-Oberfläche und der gemittelte Porendurchmesser angegeben. Auch hier zeigt sich, dass das expandierte Graphit den anderen Graphiten etwas überlegen ist. Das Porenvolumen ( $0,066 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) und die Oberfläche ( $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) sind im Schnitt um den Faktor 3x so groß wie für Mikrographit bzw. sphärisches Graphit. Auch besitzt expandiertes Graphit den größten mittleren Porendurchmesser (13 nm) siehe in **Tabelle 6**.

Deutliche Unterschiede wurden jedoch für das Mesoporenvolumen ( $V_{Me}$ ) bei  $C_{XG500-1500}$  beobachtet Hier konnte für  $C_{XG500}$   $V_{Me}$  zu  $0,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  bestimmt werden bezogen auf einen Gesamtporenvolumen ( $V_{ges}$ ) von  $1,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .  $V_{Me}$  als auch  $V_{ges}$  nahm dann für  $C_{XG750}$  und  $C_{XG1000}$  sukzessive ab ( $0,57 / 0,88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für  $C_{XG750}$  bzw.  $0,26 / 0,50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  für  $C_{XG1000}$ ).

Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass nur für  $C_{XG500}-C_{XG1500}$  ein günstiges Porensystem vorhanden ist. Für Energiespeichersysteme wird eher eine Mesoporenstruktur bevorzugt, da diese den Stofftransport zu den aktiven bzw. Interkalationszentren begünstigt und dadurch die jeweiligen Reaktionskinetik und auch die Kapazität positiv beeinflussen kann. Aus diesem Grund wurden für nachfolgende elektrochemische Charakterisierungen nur die mesoporösen  $C_{XG500-1500}$ -Pulver und zum direkten Vergleich die bereits hauptsächlich mikroporösen  $C_{XG2000+2500}$  Pulver untersucht.

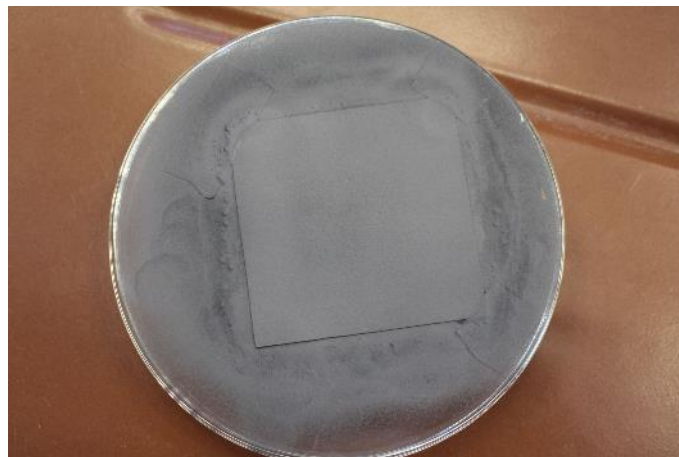
**Tabelle 6** Ermittelte Oberflächen und Porenvolumen sowie Porengrößen aus Physisorptionsdaten

$C_{XG}$ ratio	DFT <sub>area</sub> / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Fit error / %	$A_{mi}$ (DR) / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$A_{me}$ / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$V_{sum}$ / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{mi}$ (DR) / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V_{me}$ / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Pore size / nm
500	1004	0.418	691	312	1.00	0.23	0.77	6.0
750	919	0.570	778	141	0.83	0.26	0.57	5.6
1000	894	0.194	717	177	0.50	0.24	0.26	3.4
1500	922	0.039	736	187	0.33	0.25	0.08	2.1
2000	918	0.037	716	202	0.27	0.24	0.03	1.7
2500	940	0.019	722	218	0.27	0.24	0.02	1.7
3000	948	0.037	763	184	0.27	0.26	0.01	1.7
3500	975	0.022	739	237	0.25	0.25	0.01	1.6
4000	915	0.131	726	189	0.25	0.24	0.01	1.6
4500	931	0.073	701	230	0.24	0.23	0.00	1.6

5000	934	0.077	717	217	0.24	0.24	0.00	1.6
10000	926	0.217	724	201	0.25	0.24	0.01	1.6
20000	911	0.017	689	222	0.25	0.23	0.02	1.6
MG	11	1,079	/	/	0,026	/	/	8,8
EG	21	1,298	/	/	0,066	/	/	13,0
SG	6	1,121	/	/	0,016	/	/	12,1

### 2.2.1. Herstellung von Elektroden & Zellaufbau für die AIB

Um einen eventuellen Beitrag der C-Papier als Substrat zur Gesamtkapazität auszuschließen, wurden zuerst die Kohlenstoff- bzw. Graphitpasten direkt auf die inerte und beständige Glasfasermembran vom Typ GF/A der Firma Whatman gesprüht. Das im Projekt angeschafften Table-Coater der Firma MTI (MSK-AFA-L800BH) wurde zur Beschichtung von Kohlenvlies (Typ H14, Quintech) erfolgreich eingesetzt. Die jeweiligen Pasten bestanden aus 90 % Gewichtsprozent Kohlenstoff / Graphit und 10 % PTFE (Quintech). Diese Komponenten wurden im Anschluss in 70 Vol% Isopropanol in Reinstwasser (18.2 MΩ, ELGA-Purelab®) suspendiert und mittels eines Ultraturrax der Firma IKA für 5 min homogenisiert. Im Anschluss wurde die Tinte auf eine definierte Glasfaserfläche aufgesprüht. Zwischen den einzelnen Sprühschritten wurde die Schichten mit einer Heizpistole getrocknet. Die Elektroden wurden mit 2-3 mg cm<sup>-2</sup> Kohlenstoff beladen. Wie in Abbildung 9 zu sehen, ist die Qualität der Beschichtung sehr homogen.



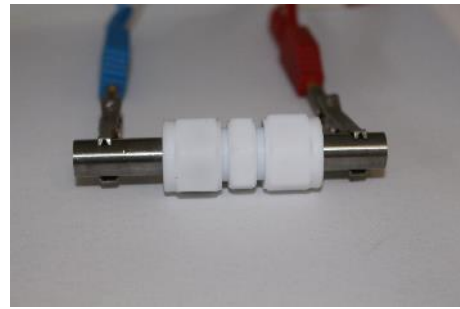
**Abbildung 9** Mittels Sprühtechnik auf Glasfaser aufgebracht Graphit

Da die aufgesprühten Partikel mechanisch leicht zu entfernen waren, und um eine bessere Leitfähigkeit der Elektrode zu gewährleisten, wurden die Elektroden bei einem konstanten Druck von 157 N cm<sup>-2</sup> verpresst. Die so erhaltene Beschichtung ist mechanisch sehr stabil. Nachdem die Elektrode in Durchmesser von  $\varnothing = 9$  mm gestanzt worden ist, wurde sie für 12 h bei 125 °C unter Vakuum getrocknet. Die Temperatur wurde durch eine Heizplatte der Firma IKA (C-Mag HS7) bereitgestellt. Das Vakuum wird durch eine selbstgebaute Schlenklinie erreicht. Als Vakuumpumpe dient eine Laborpumpe vom Typ RE 2.5 (Firma Vacuubrand).

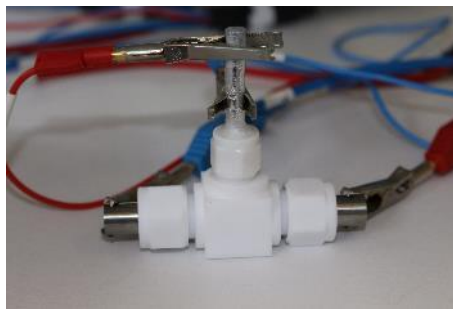
Da die zunächst eingesetzten metallischen Messzellen der Firma El-Cell gegenüber den Elektrolyten nicht chemisch stabil waren, wurden neue Messzellen auf Basis von PTFE angeschafft. Hierfür wurden zwei unterschiedliche Bauarten gewählt. Für Zyklisierungen der Aluminium-Ionen Batterien wurden PTFE Zellen in gerader Ausführung angeschafft (Abbildung 10b). Für Halbzellen-Experimente wie bspw. Zyklovoltammetrie wurden Ausführungen in T-Bauweise gekauft. Hierbei wurde eine Referenzelektrode im 90 ° Winkel zu der Arbeit- und Gegenelektrode eingesetzt (siehe Abbildung 10c).



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 10** Alte Messzelle aus Edelstahl der Firma El-Cell (a) und neue Messzellen aus PTFE der Fa. Swagelok in gerader G-Ausführung für Vollzellen- (b) und in T-Ausführung für Halbzellen-Experimente (c)

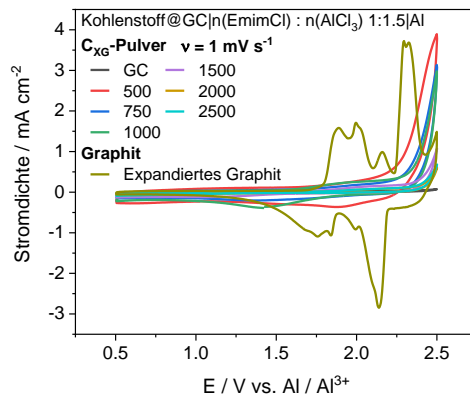
Der für die Halbzellen- bzw. Vollzellen-Experimente typische Zellaufbau ist in **Tabelle 7** gezeigt. Für Halbzellenexperimente in symmetrischen Zellen entfallen die kathodischen Stromkollektoren und Arbeitselektrode sowie Gegenelektrode entsprechen Al-Stäben mit  $\varnothing = 10$  mm.

**Tabelle 7** Verwendete Zellaufbau für die unterschiedlichen AIB-Experimente

	Kat. Stromkollektor	Arbeitselektrode / Kathode	Separator	Elektrolyt	Gegenelektrode / Anode	Referenz
<b>Halbzelle</b>	Mo / W-Stab Glassy-Carbon $\varnothing = 10$ mm	1,5-2,0 mg Kohlenstoff auf GF/A Whatman $\varnothing = 9$ mm	2x GF/D Whatman $\varnothing = 10$ mm d = 0,67 mm	350 $\mu$ L n(EMimCl) : n(AlCl <sub>3</sub> ) 1:1,5 - 1:1,8	Al / Al-Legierung Stab $\varnothing = 10$ mm	Al / Al- Legierung Stab $\varnothing = 6$ mm
<b>Vollzelle</b>	Mo / W-Stab Glassy-Carbon $\varnothing = 10$ mm	d = 0,25 mm				

### 2.2.2. Charakterisierung von Kohlenstoff-Xerogele in Halbzellen Experimenten mittels Zyklovoltammetrie und Zyklisierung bei variabler Stromdichte

Mit den aus Abschnitt 0 vorausgewählten C<sub>XG</sub>-Pulvern sowie dem expandierten Graphit wurden Zyklovoltammogramme aufgenommen, um die elektrochemische Aktivität, insbesondere die Interkalation & Deinterkalation von Chloroaluminat in die Kohlenstoffstruktur bzw. die Graphitschicht zu evaluieren.

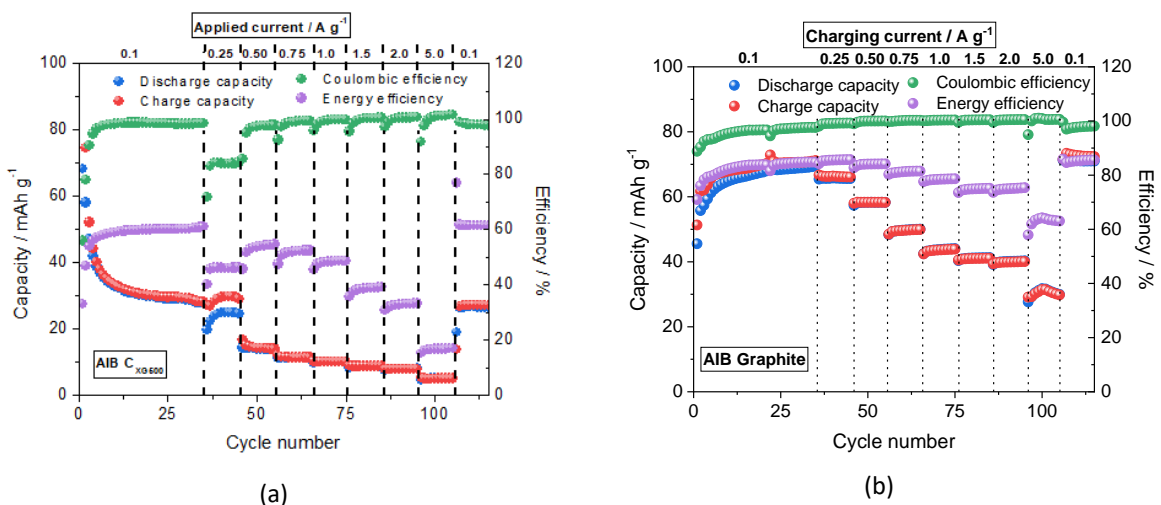


**Abbildung 11** CVs von ausgewählten  $C_{XG}$ , expandiertem Graphit und glassy carbon (GC) Elektroden

Im Gegensatz zu dem CV an Graphit kann bei den  $C_{XG}$  keine ausgeprägte Peak-Landschaft beobachtet werden, was auf unterschiedliche Interkalationsmechanismen hindeutet. Kleine bzw. breite Redoxpeaks sind nur für  $C_{XG500-1500}$  zu erkennen. Weitere Untersuchungen sind hierbei notwendig, um den Betrag der Pseudo-Kapazität der  $C_{XG500-1500}$  zu bestimmen. Die sehr niedrige elektrochemische Aktivität der anderen  $C_{XG}$  – Materialien ist höchstwahrscheinlich auf die vorwiegende Mikroporenstruktur zurückzuführen. Da die mittlere Kristallitgröße der jeweiligen Kohlenstoff-Xerogele (2-3 nm) um mindestens ein Faktor 10 kleiner ist als die des expandierten Graphits, gehen wir von einem anderen Interkalationsmechanismus aus. Hierfür sollen nach Projektende zusätzliche Röntgendiffraktogramme mit geladenen  $C_{XG500}$  Elektroden zur Verifizierung des Interkalationsmechanismus aufgenommen werden.

### 2.2.3. Meilenstein M1 nach 18 Monaten

Der erste Meilenstein nach 18 Monaten sieht den Betrieb einer AIB-Zelle über mindestens 50 Zyklen mit einer coulombischen Effizienz größer als 80 % vor. Dieser Meilenstein konnte mit dem  $C_{XG500}$  Material erreicht werden (siehe Abb. 12a). Zum Vergleich ist eine Versuchsreihe mit expandiertem Graphit gezeigt. Auch wenn bei der AIB mit  $C_{XG500}$  innerhalb der ersten 35 Zyklen ein signifikanter Abfall der Entladekapazität bei  $0.1 \text{ A g}^{-1}$  Kohlenstoff von ca. 60 auf  $28 \text{ mAh g}^{-1}$  zu sehen ist, der offensichtlich mit einer Aktivierungsphase gekoppelt ist, über 120 Zyklen konnten bei Stromdichten zwischen  $0.1$  und  $5 \text{ A g}^{-1}$  mit einer Restkapazität von  $28 \text{ mAh g}^{-1}$  und coulombischen Effizienz nahezu 100% absolviert werden. Im Vergleich dazu zeigte die AIB mit expandiertem Graphit ein besseres Zyklierverhalten (**Abbildung 12b**). Beim Versuchsende lag die Entladekapazität sogar etwas über dem Eingangswert bei etwa  $73 \text{ mAh g}^{-1}$ .



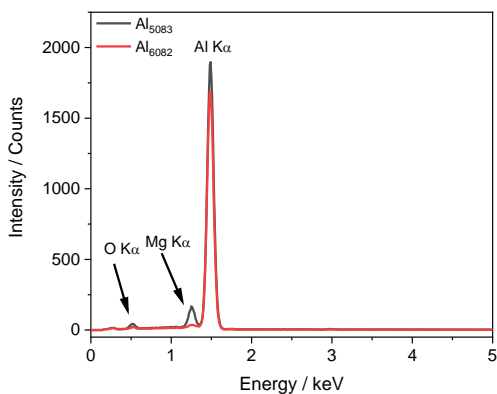
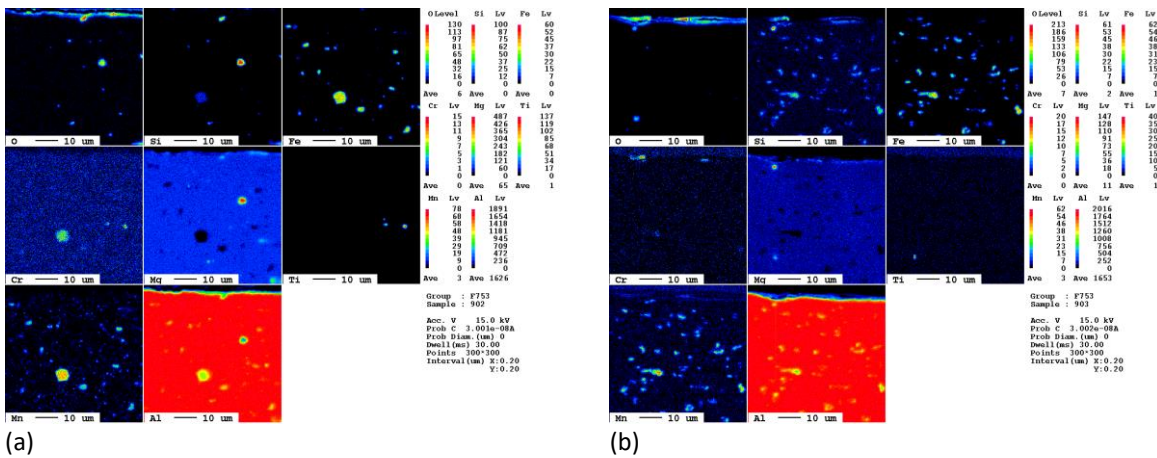
**Abbildung 12** Stromdichteveriation einer AIB mit  $C_{XG}$ -Pulver (a) und expandiertem Graphit (b)

### 2.2.4. Zusammenfassung AP1

- Unterschiedliche C<sub>XG</sub>-Pulver mit einem breiten Resorcinol zu Katalysator Verhältnis C<sub>XG500</sub>-C<sub>XG20000</sub> wurden erfolgreich synthetisiert und ausführlich charakterisiert
- Aus drei ausgewählten Naturgraphiten der Firma ProGraphit erscheint das expandierte Graphit aufgrund seiner strukturellen und physikalischen Eigenschaften als das vielversprechendste Material für den Einsatz in der Aluminium-Ionen Batterie
- Elektrochemische Messungen zeigten, dass Messzellen aus Edelstahl der Fa. El-Cell in EMimCl/AlCl<sub>3</sub> unbeständig sind. PTFE-Zellen wurden deshalb eingesetzt.
- Zyklovoltammogramme von C<sub>XG500-1500</sub> zeigen eine gewisse Redoxaktivität im Potentialbereich 1,0-2,5V, wiesen aber keine ausgeprägte scharfe Peaks wie in den CVs mit Graphit auf.

### 2.3. AP2.1 Analyse der Oxidschichtbildung

Diese Arbeiten sollen Auskünfte über die mögliche Bildung einer Oxid- bzw. Passivierungsschicht liefern. In diesem Arbeitspaket wurden einige weit verbreitete Aluminium-Legierungen auf ihre Eigenschaften untersucht wie eine magnesiumreiche Al-Legierung Al<sub>5083</sub> (EN-AW-5083; 4,5 % Mg, 0,4% Mn, Si & Fe) und eine siliziumreiche Al-Legierung Al<sub>6082</sub> (EN-AW-6082) mit 1 % Silizium mittels wellenlängendispersive Analyse (WDX) untersucht. Die untersuchten Proben zeigen an der Oberfläche eine ausgeprägte Oxidschicht mit einer Dicke von 2-3 µm für Al<sub>5083</sub> und 3-6 µm für Al<sub>6082</sub>. Anhand dieser Daten lässt sich schließen, dass der relativ hohen Magnesiumanteil in der Legierung Al<sub>5083</sub> zur Bildung einer dünneren Oxidschicht an der Luft führt im Vergleich zu anderen Proben. Möglicherweise sorgt das Magnesium mit seinem nochmals unedleren Charakter von -2,362 V vs. SHE gegenüber -1,667 V von Aluminium, dass sich eine homogenere und gleichmäßigere Oxidschicht ausbildet und dadurch das darunter liegende Aluminium geschützt wird. Das wird auch in der Literatur bestätigt<sup>63</sup>. Da der Anteil an Magnesium in Al<sub>6082</sub> vernachlässigbar klein ist und der Anteil von Al mit über 97 % etwas größer ist als bei Al<sub>5083</sub> (95 %) könnte dieser Anteil ausreichen, um eine bevorzugte Oxidation des oberflächennahen Aluminiums zu bewirken. Die in Al<sub>6082</sub> vorhandenen Bestandteile wie Si und Mn sind ausnahmslos edler als das umgebende Aluminium (+0,857 V bzw. -1,18 V vs. SHE) und könnten dadurch nicht schützend wirken.



(c) Abbildung 13 WDX-Aufnahmen am Querschnitt von Al<sub>5083</sub> (a) und Al<sub>6082</sub> (b) und EDX Aufnahmen von Al<sub>5083</sub> & Al<sub>6082</sub>

WDX Aufnahmen von Al<sub>5083</sub> zeigt kleinere Kristallite bestehend aus einer undefinierten Mischung aus Si-Fe-Cr-Mn-Al, wobei Fe, Cr, Mn und Al die in diesen Phasen dominierenden Spezies sind. Zusätzlich wurden kleinere Kristallite aus SiMgO gefunden. Interessanterweise zeigt Al<sub>5083</sub> homogen verteilt Cr & Mg während Si, Fe und Mn nur in Kristalliten eingeschlossen vorkommt. Über allem dominierend liegt mit über 90 % das Aluminium.

Al<sub>6082</sub> hat dem gegenüber eine andere Struktur. Auch hier wurden Kristallite bestehend aus Si-Fe-Mn gefunden, wobei die diese Kristallite nahezu frei von Al sind. Es scheint, dass die Si-Phasen immer an Fe & Mn reiche Kristallite gebunden oder eingeschlossen sind. Auch in Al<sub>6082</sub> liegt Cr homogen verteilt im Gitter vor, jedoch im direkten Vergleich zu Al<sub>5083</sub> in deutlich geringerer Konzentration, ebenso wie Mg.

EDX Aufnahmen gaben keinen Hinweis auf eine favorisierte Oxidschichtbildung beider Legierungen

### 2.3.1. Zusammenfassung AP 2.1

- Die magnesiumreiche Al<sub>5083</sub> Legierung weist eine dünnere Oxidschicht auf der Oberfläche auf im Vergleich zum Al<sub>6082</sub> Material.

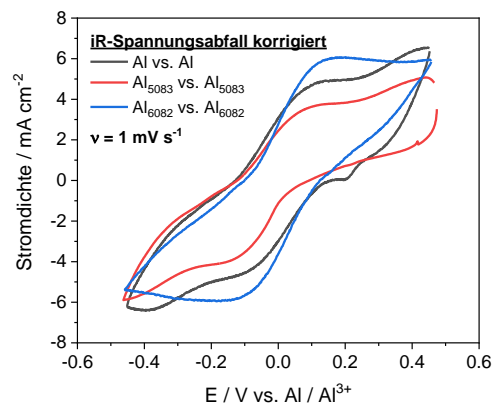
- WDX-Aufnahmen zeigten deutliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Gefüge:

- Al<sub>5083</sub> besitzt einen relativ geringen Anteil an intermetallischen Phasen bzw. die Legierung besteht hauptsächlich aus homogen im Gitter verteilten Anteilen von Cr, Mg und Al. Einzig Mn bildet in Kombination mit Fe kleinere Kristallit-Inseln

- Al<sub>6082</sub> hat den gegenteiligen Charakter. Die Legierung besteht im Grundaufbau aus Al in das viele kleine Kristallitphasen aus Si-Fe-Mn eingelagert sind. Der Anteil an im Gitter homogen verteilten Cr und Mg ist im Vergleich zu Al<sub>5083</sub> deutlich geringer.

### 2.4. AP2.2 Auflösungsverhalten der Oxidschicht

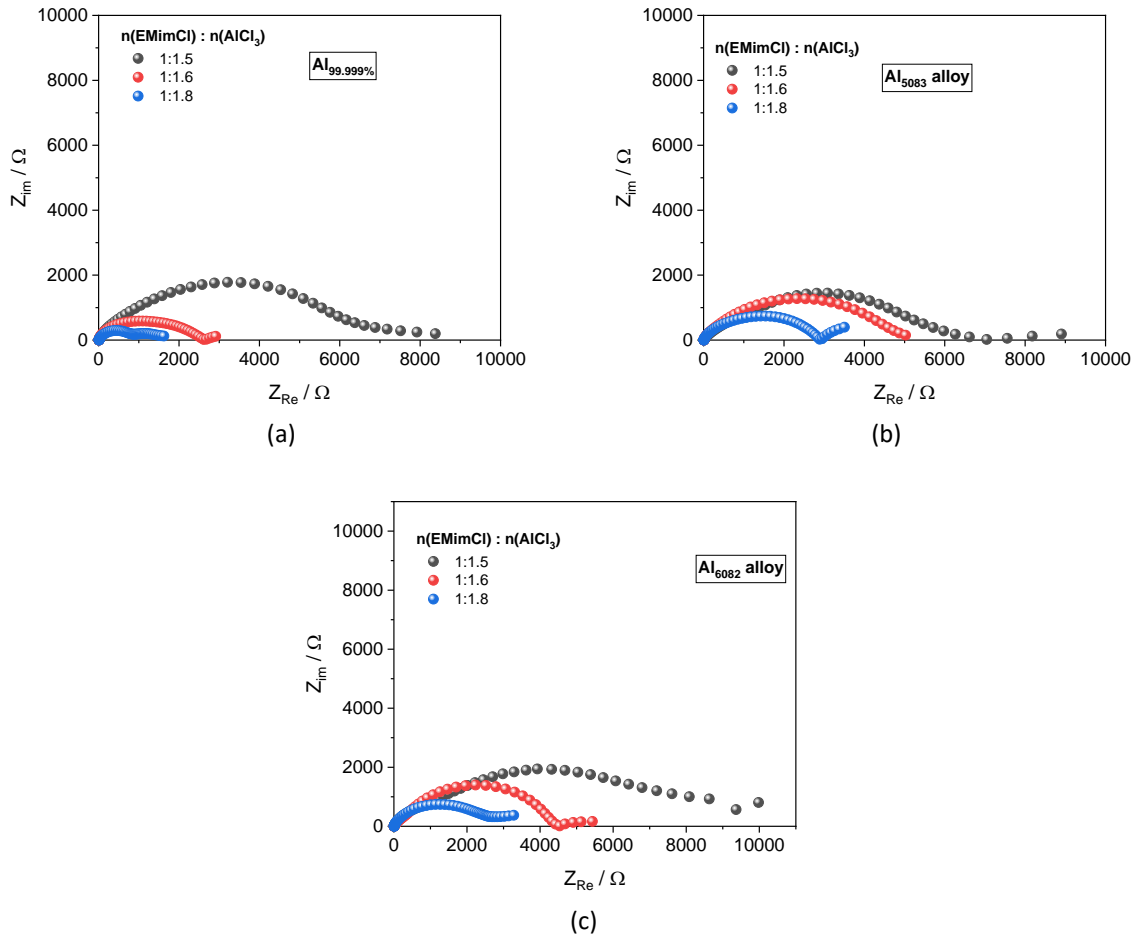
Da in der gängigen Literatur bisher nur reine Al-Folien oder reinst-Al Folien genutzt wurden, war zunächst nicht klar, ob überhaupt Al reversibel auf Al-Legierungen abgeschieden und wieder aufgelöst werden kann. Zu diesem Zweck wurden symmetrische Zellen aufgebaut mit einer Al-Referenzelektrode und im Bereich von  $\pm 0,5$  V die Abscheidung & Auflösung von Al untersucht.



**Abbildung 14** Zyklovoltammogramme von Al, Al<sub>5083</sub> und Al<sub>6082</sub> in n(EMimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1.1,5

Die erhaltenen Zyklovoltammogramme sind in **Abbildung 14** gezeigt. Die Al-Auflösung & -Abscheidung stellt für alle drei Substrate einen quasi-reversiblen Prozess dar. Die Peakmaxima für die Auflösung liegen für reines Al bei +0,14 V, für Al<sub>5083</sub> bei +0,15 V und für Al<sub>6082</sub> bei +0,18 V. Die elektrochemische Abscheidung von Al findet bei -0,11 V, für Al<sub>5083</sub> bei -0,15 V und für Al<sub>6082</sub> bei -0,14 V statt. In Anbetracht der jeweiligen maximalen Stromdichten, Peaklage (Überspannung) sowie der Symmetrie, erscheint die Al-Abscheidung bzw. -Auflösung auf Al<sub>6082</sub> am effizientesten zu sein. Dieses Verhalten könnte aber auf unterschiedliche Beschaffenheit bzw. Rauigkeit der jeweiligen Materialoberfläche zurückgeführt werden.

Zusätzlich zur Zyklovoltammetrie wurden Impedanzspektren aufgenommen, um eine qualitative Abschätzung über die Korrosivität des Elektrolyten zu erhalten. Dies ist insbesondere wichtig, da im Betrieb eine chemische Auflösung der Al-Oberfläche die Gesamtperformance negativ beeinflussen bzw. zur Selbstentladung der AIB führen würde.



**Abbildung 15** Impedanzspektren von reinst-Al (a), Al<sub>5083</sub> (b) und Al<sub>6082</sub> (c) bei „open-circuit voltage“ (OCV) in EMimCl : AlCl<sub>3</sub> Elektrolyten mit unterschiedlichen AlCl<sub>3</sub>-Konzentrationen

In **Abbildung 15a** sind die Impedanzspektren von reinst-Al in EMimCl Elektrolyten gezeigt. Als Maß für die Korrosionsbeständigkeit wird der „charge transfer resistance“ Wert ( $R_{CT}$ ) bei niedrigen Frequenzen bzw. einem imaginären Betrag von ca. 0  $\Omega$  herangezogen. Deutlich lässt sich der Einfluss der AlCl<sub>3</sub> Konzentration auf die Widerstandsfähigkeit der Al-Oberfläche zeigen. In einer äquimolaren Lösung von AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> und Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> wie sie in 1:1,5 vorherrscht liegt  $R_{CT}$  bei etwa 7 k $\Omega$ . Wird die AlCl<sub>3</sub> Konzentration sukzessive erhöht wie in Mischungen 1:1,6 oder 1:1,8 nimmt  $R_{CT}$  rapide ab (2,8 k $\Omega$  bzw. 1 k $\Omega$ ). Dies lässt sich mit der gestiegenen Lewis-Acidität durch die höhere Konzentration an Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> erklären.

Al-Legierungen werden hergestellt, um u.a. eine höhere Resistenz gegenüber Korrosion zu erzielen. Dieses Verhalten zeigt sich auch in EMimCl Elektrolyten. Für 1:1,5 Mischungen liegt  $R_{CT}$  von Al<sub>5083</sub> bei etwa 6,5-7 k $\Omega$ , vergleichbar mit reinst-Al. Jedoch ist der Einfluss von höher konzentrierten Lösungen weitaus weniger ausgeprägt. Für Mischungen von 1:1,6 bzw. 1:1,8 liegt  $R_{CT}$  immer noch bei 5 k $\Omega$  bzw. 3 k $\Omega$ . Dieser Effekt lässt sich durch die Legierungszusätze erklären, die anscheinend die notwendige Aktivierungsenergie für die chemische Auflösung erhöhen.

Im direkten Vergleich zu Al<sub>5083</sub> hat Al<sub>6082</sub> eine höhere Korrosionsresistenz. In 1:1,5 Mischungen liegt  $R_{CT}$  bei etwa 10 k $\Omega$ , und für 1:1,6 bzw. 1:1,8 Mischungen bei 4,8-5,4 k $\Omega$  bzw. 3-3,5 k $\Omega$ .

#### 2.4.1. Zusammenfassung AP 2.2

- Zyklovoltammogramme zeigen, dass die elektrochemische Abscheidung & Auflösung von Al sowohl auf Al<sub>5083</sub> und Al<sub>6082</sub> quasireversibel abläuft
- Die Al-Abscheidung ist der Auflösung energetisch favorisiert
- Impedanzspektren aller Proben zeigen, dass die 1:1,5 EMimCl:AlCl<sub>3</sub> Mischung am wenigsten korrosiv ist, im Vergleich zu den 1:1,6 & 1:1,8 Mischungen
- Die Al-Legierungen Al<sub>5083</sub> & Al<sub>6082</sub> zeigen einen erhöhten Korrosionswiderstand im Vergleich zur reinsten Al-Folie

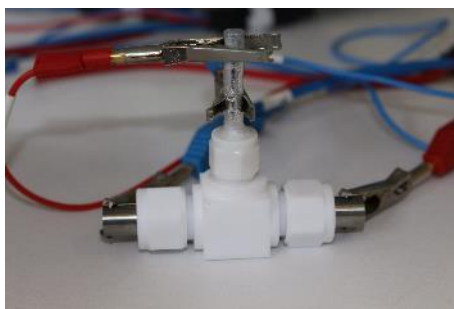


## 2.5. AP2.3 Kinetik der Al-Abscheidung & Auflösung

In diesem AP wurde der Einfluss des EMimCl:AlCl<sub>3</sub> Mischverhältnis (1:1,5-1,8) sowie des Substrats (reinst-Al, Al<sub>5083</sub> oder Al<sub>6082</sub>) auf die Kinetik der elektrochemischen Al-Abscheidung/Auflösung untersucht.

### 2.5.1. Versuchsaufbau & Durchführung

Für den Versuch wurden symmetrische T-Zellen wie in **Abbildung 16a** gezeigt verwendet. Hierbei dienen als Arbeits- und Gegenelektrode ein Stab aus reinst-Al, Al<sub>5083</sub> oder Al<sub>6082</sub> mit einem Durchmesser von 10 mm. Als Separator wurde 2 Lagen einer GF/D-Filtermembran (d = 0,67 mm) der Firma Whatman verwendet, um eventuelle Kurzschlüsse aufgrund des Dendritenwachstums auszuschließen. Um die Separatoren vollständig zu benetzen, wurden 350 µL Elektrolyt verwendet. Die potentiostatischen Einschaltmessungen, die in Abschnitt 2.5.2 detailliert beschreiben sind, wurden unter kontrollierter Atmosphäre im Klimaschrank (Firma WKL, **Abbildung 16b**) bei 20 % rel. Feuchte und T = 25–75 °C durchgeführt.



(a)



(b)

**Abbildung 16** T-Zelle aus PTFE für Kinetik-Versuche (a) und Temperaturschrank (b)

### 2.5.2. Darstellung der verwendeten Messmethode und Auswertung

Zur Bestimmung von Kinetik-kontrollierten elektrochemischen Reaktionen (als Durchtrittsreaktion bezeichnet) wird die Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 3) herangezogen, welche die Summe des kathodischen und des anodischen Teilstrombeitrags bzw. die Gesamtreaktionsrate ( $j_{\text{Durchtritt}}=j_D$ ) darstellt. Bei steigender Überspannung nimmt die anodische bzw. kathodische Teilstromdichte idealerweise exponentiell zu. Diese lassen sich für hinreichend große Überspannungen ( $\eta \gg 25,7/z$  mV) für den kathodischen Ast (Gleichung 4) bzw. anodischen Ast (Gleichung 5) ausdrücken. In diesen Gleichungen ist  $\alpha$  der Symmetriefaktor (auch Transferkoeffizient genannt),  $z$  = Anzahl an übertragenen Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante,  $R$  = allgemeine Gas-Konstante,  $T$  = Temperatur und  $j_0$  die s.g. Austauschstromdichte. Somit können durch halblogarithmisches Auftragen der Stromdichte gegen die angelegte Überspannung alle wichtigen Parameter aus der Steigung & Achsenabschnitt ermittelt werden. Die Austauschstromdichte beschreibt den faradayschen Stromfluss der allgemeinen Reaktion  $O_x + ne^- \leftrightarrow Red$ , wenn kein externer Strom ( $j_D=0$ ) fließt. Die Austauschstromdichte lässt sich mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  gleichsetzen, die das Gleichgewicht zwischen der oxidierten und der reduzierten Spezies in der Bulk-Lösung beschreibt. Eine hohe Austauschstromdichte bedeutet, dass die Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen der Elektrode und des Elektrolyten sehr schnell abläuft (großes  $k_0$ ).

$$j_D = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right\} \quad \text{Gleichung 3}$$

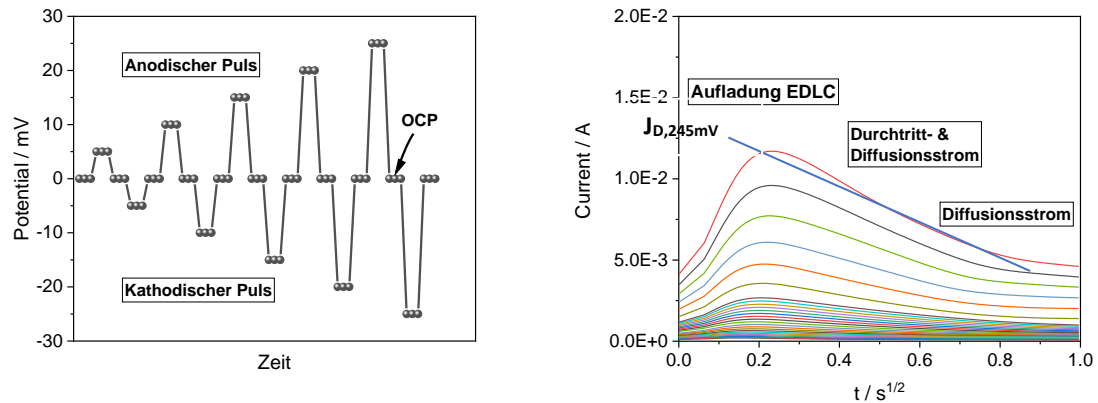
$$|lg j_D| = lg j_0 + \left(\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \quad \text{Gleichung 4}$$

$$lg j_D = lg j_0 + \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) \quad \text{Gleichung 5}$$

Der Symmetriefaktor bzw. Transferkoeffizient  $\alpha$  beschreibt wie symmetrisch die zu überwindenden Energiebarrieren für die hin- und Rückreaktion zueinander sind. Bei einer völlig reversiblen Redoxreaktion beträgt  $\alpha_{\text{Anode}} = \alpha_{\text{Kathode}} = 0,5$ . Wie es in **Abbildung 14** zu sehen ist, liegt das Peakmaximum für die Al-Auflösung bzw. Abscheidung bei ziemlich hohen Überspannungen (ca. +/- 100 mV) was auf einen erheblichen Einfluss des Massentransports hindeutet. Dies ist auf einen relativ geringen Diffusionskoeffizienten<sup>44</sup> ( $\sim 9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$ ),

eine geringe Viskosität<sup>64</sup> (~17 mPa s) sowie Leitfähigkeit<sup>65-67</sup> (9-20 mS cm<sup>-1</sup>) des EmimCl/AlCl<sub>3</sub>-Elektrolyten bzw. die relativ niedrige Beweglichkeit der großen AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> Anionen bzw. EMimCl<sup>+</sup> Kationen zurückzuführen.

Um die Kinetikparameter zu bestimmen bzw. den Beitrag der Diffusion zu eliminieren, wurde die potentiostatische Pulsmethode ausgewählt. Hierbei wird der Elektrode alternierend kathodisch und anodisch polarisiert und die daraus folgende Strom-Zeit Kurve ermittelt. Eine exemplarische Darstellung der Methode sowie eine experimentell erhaltene Strom-Zeit-Kurve ist in **Abbildung 17a** **Abbildung 17b** beispielhaft gezeigt.



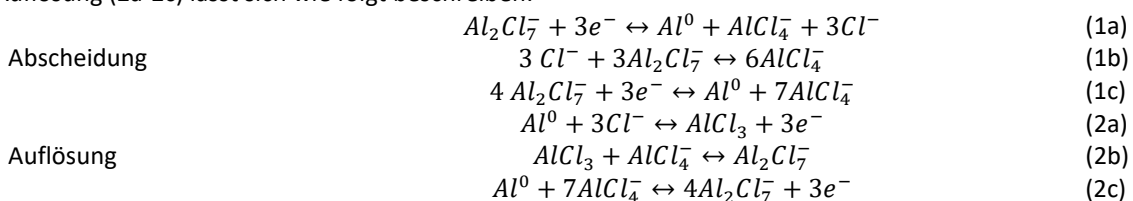
(a) (b)  
**Abbildung 17** Darstellung der potentiostatischen Pulsmethode (a) und experimentell bestimmte Strom-Zeit-Kurve für anodisch, angelegte Pulsen im Bereich 5-250 mV (b)

Das Pulsprogramm wurde wie folgt definiert: Pulsdauer  $t = 1000$  ms, Auflösung:  $\tau = 4$  ms. Die erhaltenen Stromsignale wurde gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen, da der Durchtrittsstrom sich linear zur Wurzel der Zeit verhält. Im linearen Bereich (0,4-0,6 s<sup>1/2</sup>) wurde eine Gerade bis zum Zeitpunkt  $t = 0$  s extrapoliert. Dieser Wert entspricht dem reinen Durchtrittsstrom  $J_D$  ohne Einfluss von Diffusion. In **Abbildung 17b** kann zudem die Aufladung der Doppelschichtkapazität (EDLC) und der einsetzende Diffusionsstrom betrachtet werden.

### 2.5.3. Ergebnisse mit dem Referenz-Elektrolyten $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$

In diesem Abschnitt wurden die Kinetikparameter der elektrochemischen Al-Abscheidung und -Auflösung von unterschiedlichen Substraten ermittelt. In **Abbildung 18** sind die berechneten Tafel-Auftragungen für die reversible Reaktion in  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$  gezeigt.

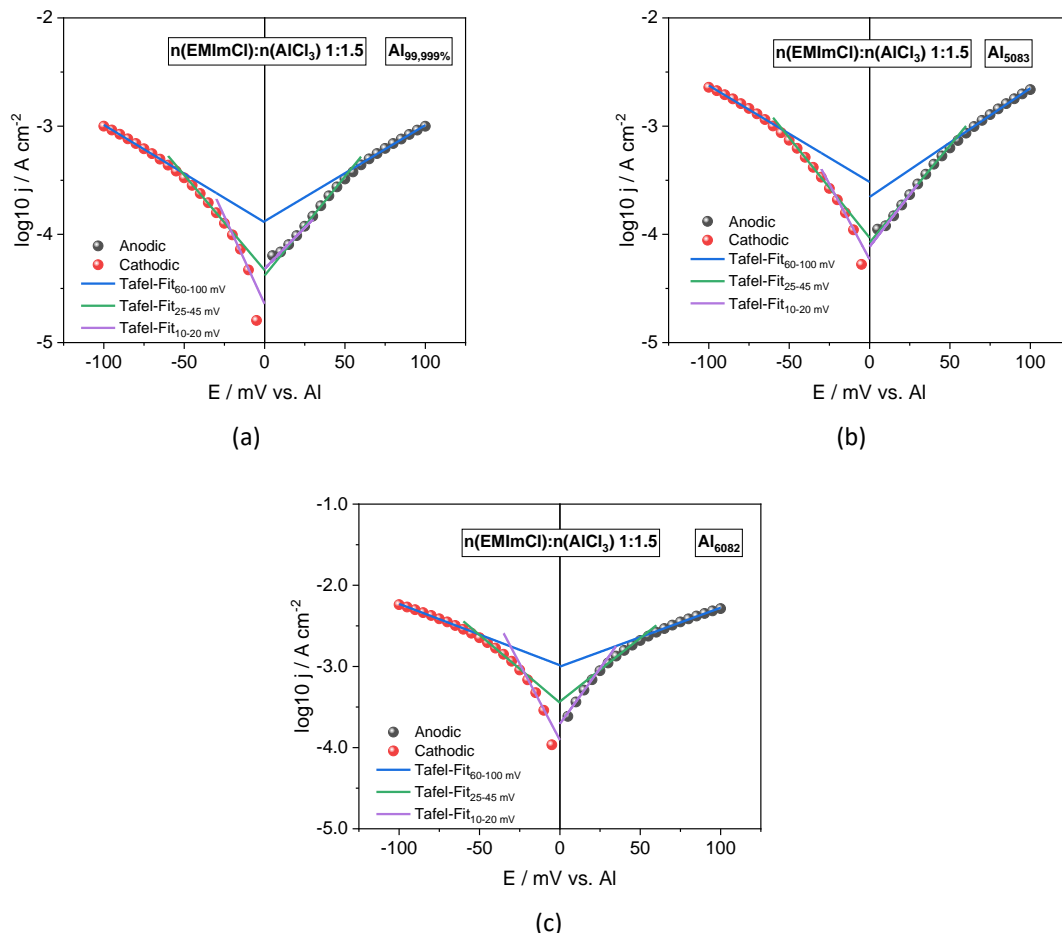
Die Auswertung dieser Tafel-Auftragungen gestaltet sich überaus herausfordernd, da für die elektrochemische Abscheidung als auch für die Auflösung neben einer elektrochemischen Reaktion auch diverse chemische Schritte notwendig sind. Der in der Literatur publizierte allgemeine Mechanismus für die Abscheidung (1a-1c) bzw. Auflösung (2a-2c) lässt sich wie folgt beschreiben:



Hierbei beschreibt Gleichung (1) den elektrochemischen Schritt in dem drei Elektronen übertragen werden um ein Aluminium aus der Lösung abzuscheiden. Die dabei frei werdenden Chlorid-Ionen stehen in einem chemischen Gleichgewicht (Puffer) mit Al-Heptachloroaluminat und bilden Al-Tetrachloroaluminate (1b). Die Gesamtgleichung für die Abscheidung lässt somit mit Gleichung (1c) beschreiben.

Die Auflösung ist stöchiometrisch die Rückreaktion von Gleichung (1c) jedoch involviert unterschiedliche Zwischenschritte. In diesem Fall reagiert das Aluminium (abgeschieden oder aus dem Substrat) unter Abgabe von 3 Elektronen mit den Chlorid-Ionen (Gleichung 2a) und bildet oberflächennah adsorbiertes AlCl<sub>3</sub>. Dieses steht in einem chemischen Gleichgewicht mit Al-Tetrachloroaluminat aus der Bulk-Lösung und bildet Al-Heptachloroaluminat. Die Gesamtgleichung lässt sich wie erwähnt mit Gleichung (2c) ausdrücken. Aus diesen Beispielen wird ersichtlich, dass neben einigen elektrochemischen auch diverse chemische Zwischenschritte involviert sind. Da die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Schritt drei Elektronen aufgrund der enorm hohen Aktivierungsenergie übertragen werden äußerst gering ist, wurde in der Literatur vorgeschlagen die einzelnen

Beiträge in konsekutiv ablaufende Ein-Elektron-Übergänge zu unterteilen. Der Vorteil hierbei ist, dass für diese jeweiligen Übergänge die allgemeine Butler-Volmer-Gleichung ihre Gültigkeit behält. Durch die Aufteilung in die einzelnen Elektronenübergänge lässt sich zudem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (*rate determining step*, RDS) für eine bestimmte Überspannung abschätzen und mit theoretischen Werten vergleichen. Aufgrund der Vielzahl an möglichen Reaktionen ist die finale Entscheidung, welche Tafel-Neigung zu welchem Schritt gehört, nur unter Berücksichtigung von weiteren Modellen (wie z.B. DFT-Berechnungen) und theoretischen Überlegungen berechenbar. Aus diesem Grund wurden für die experimentell bestimmten Tafel-Neigungen die am logischsten erscheinenden RDS zugeordnet



**Abbildung 18** Tafel-Auftragungen für die elektrochemische Abscheidung & Auflösung von Aluminium auf reinst-Aluminium (a), Al<sub>5083</sub>-Legierung (b) und Al<sub>6082</sub>-Legierung (c) in n(EMimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.5 bei T = 25°C

Da die Tafel-Neigung für Überspannungen <50 mV sehr schnell an Genauigkeit verliert, wurden zur Auswertung die Tafel-Neigungen zwischen 60-100 mV ausgewertet. Da in der Literatur auch im Bereich von 20-50 mV einige Überlegungen angestellt wurden, wurde dieser Bereich ebenfalls ausgewertet. Die ermittelten Tafel-Neigungen, Austauschstromdichten & Symmetrie bzw. Durchtrittsfaktoren sind in **Tabelle 8** gezeigt. Die Tafel-Neigungen legen nahe, dass der RDS für die anodische Reaktion die Oxidation von Al<sup>0</sup> zu monovalentem Al<sup>+</sup> bzw. für die kathodische Reaktion die Reduktion von trivalentem Al<sup>3+</sup> zu bivalentem Al<sup>2+</sup> ist (theoretische Tafel-Neigung (118,1 mV Dec<sup>-1</sup>,  $\beta_a = \beta_c = 0,5$ ).

Die Abweichungen können durch das Anlegen der Tafel-Gerade verursacht werden, liegen aber in guter Übereinstimmung mit bereits publizierten Werten (120 mV Dec<sup>-1</sup> für die Abscheidung<sup>48</sup>).

Im Gegensatz zu Böttcher et al, die eine experimentelle Tafel-Neigung für die Auflösung von 61 mV Dec<sup>-1</sup> ermittelten, was einem chemischen Zwischenschritt bei einem Oxidationslevel von +2 entsprechen könnte (AlCl<sub>3</sub><sup>-</sup> → AlCl<sub>2</sub> + Cl<sup>-</sup>, theoretischer Wert 59,1 mV Dec<sup>-1</sup>) entsprechen die hier ermittelten Werte der Oxidation von Al<sup>0</sup> zu Al<sup>+</sup>. Die Verschiebung insbesondere bei Al<sub>6082</sub> zu höheren Werten kann durch die Überlagerung von zwei unterschiedlichen RDS in diesem Überspannungsbereich verursacht werden, da sowohl für mögliche

Adsorptionsvorgänge von monovalenten  $\text{Al}^+$  bzw.  $\text{Al}^{3+}$  Tafel-Neigungen von theoretisch 177,2 mV Dec<sup>-1</sup> möglich sind.

Die im Vergleich geringere anodische Tafel-Neigung für das  $\text{Al}_{5083}$  könnte ebenfalls auf einen chemischen RDS im +2 oxidierten Status hin (theoretische Tafel-Neigung 88,6 mV Dec<sup>-1</sup>). Eine Unterscheidung ist anhand der Daten nicht möglich.

**Tabelle 8** Berechnete kinetische Parameter der elektrochemischen Abscheidung & Auflösung von Al auf unterschiedlichen Substraten in  $n(\text{EMimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$  bei 25°C

Substrat	Tafel-Neigung ( $\eta = 60-100$ mV) mV Dec <sup>-1</sup>		Austauschstromdichte $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$		Symmetriefaktor $\beta$		Transferkoeffizient $\alpha$	
	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	$\beta_c$	$\beta_a$	$\alpha_c$	$\alpha_a$
Reinst Al	-111,1	112,6	0,129	0,132	0,47	0,52	0.231	0.229
$\text{Al}_{5083}$	-112,2	99,5	0,305	0,221	0,47	0,41	0.229	0.258
$\text{Al}_{6082}$	-132,3	137,9	1,04	1,00	0,55	0,57	0,194	0,186

#### 2.5.4. Ergebnisse mit $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.6$ und $1:1.8$

Neben dem Standard-Elektrolyten wurden auch höher konzentrierte Lösungen von  $\text{AlCl}_3$  in EmimCl (1:1.6) bzw. (1:1.8) untersucht. In **Tabelle 9** sind die ermittelten Parameter aufgelistet. Hierbei konnte für reinst-Al der RDS im gewählten Überspannungsbereich einem chemischen Zwischenschritt zugeordnet werden. In diesem Fall liegt für den kathodischen Ast das Aluminium als zweiwertiges adsorbiertes Molekül in Form von  $\{\text{AlCl}_2\}_{\text{ads}}$ ,  $\{\text{AlCl}_2\}_{\text{ads}}$  oder  $\{\text{AlCl}_3\}_{\text{ads}}$  vor. Für die anodische Reaktion könnte das Aluminium als einwertige Spezies in Form von  $\{\text{Al}^+\}_{\text{ads}}$ ,  $\{\text{AlCl}\}_{\text{ads}}$  oder  $\{\text{AlCl}_2\}_{\text{ads}}$  vorliegen. Der theoretische Wert für diesen chemischen Zwischenschritt, dem jeweils die Adsorption bzw. Desorption von Chloridionen zu Grunde liegt, liegt bei 177,2 mV Dec<sup>-1</sup>.

**Tabelle 9** Berechnete kinetische Parameter der elektrochemischen Abscheidung & Auflösung von Al auf unterschiedlichen Substraten in  $n(\text{EMimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.6$  bei 25°

Substrat	Tafel-Neigung ( $\eta = 60-100$ mV) mV Dec <sup>-1</sup>		Austauschstromdichte $ j_0 / \text{mA cm}^{-2} $		Symmetriefaktor $\beta$		Transferkoeffizient $\alpha$	
	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	$\beta_c$	$\beta_a$	$\alpha_c$	$\alpha_a$
ReinstAl	-170,4	168,4	2,853	2,707	/	/	0,151	0,152
$\text{Al}_{5083}$	-128,0	115,2	1,10	0,90	0,54	0,51	0,200	0,223
$\text{Al}_{6082}$	-115,1	109,4	0,55	0,52	0,49	0,46	0,223	0,234

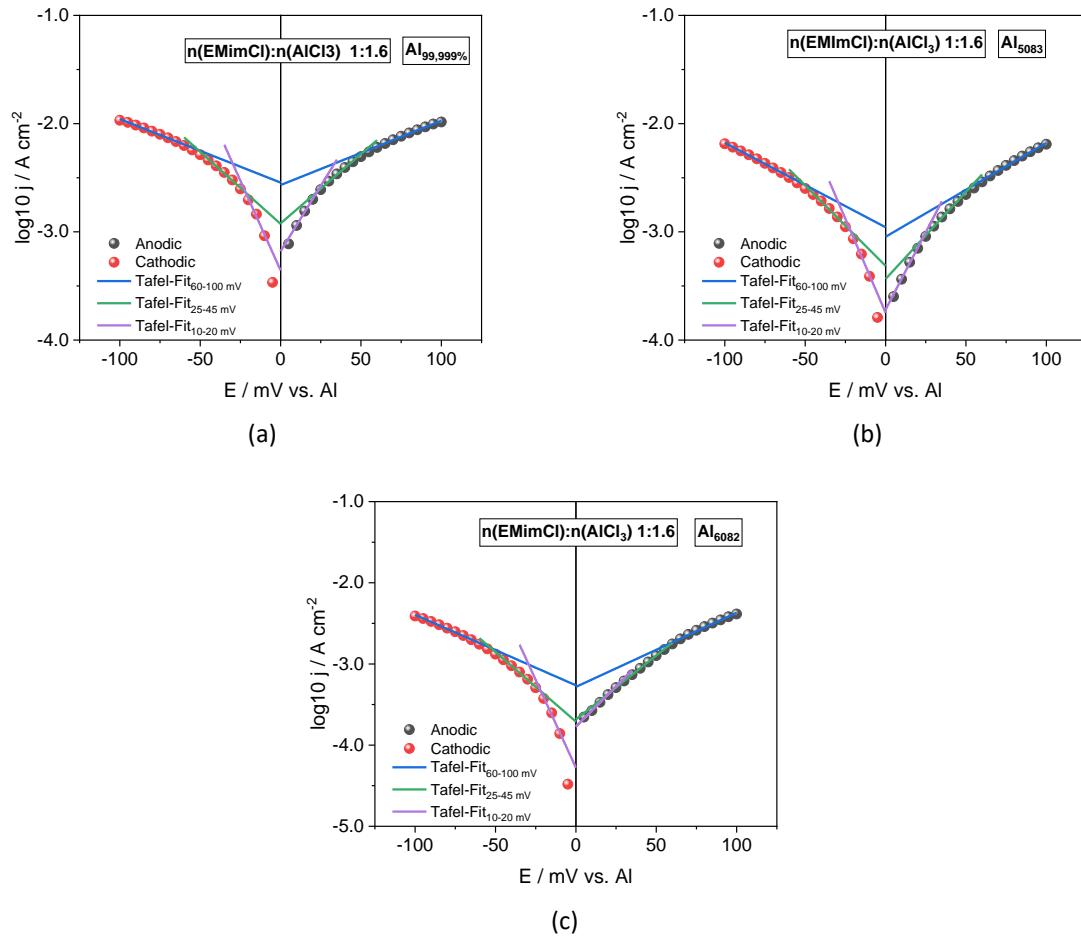
Für die Al-Legierungen  $\text{Al}_{5083}$  bzw.  $\text{Al}_{6082}$  kann der RDS ähnlich wie im Abschnitt 2.5.3 der Oxidation von  $\text{Al}^0$  zu monovalentem  $\text{Al}^+$  bzw. Reduktion von  $\text{Al}^{3+}$  zu  $\text{Al}^{2+}$  zugeordnet werden (theoretische Neigung 118,1 mV Dec<sup>-1</sup>). Auffallend ist hier die im direkten Vergleich zu in **Tabelle 8** gelisteten Werten die um bis zu Faktor 30 höhere Austauschstromdichte. Ursache können hier größere Unebenheiten der Oberfläche sein, die im Laufe der Lebenszeit bzw. während der Politur der Elektroden auftreten.

Eine elektrochemische Erklärung besteht darin, dass die heterogene Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  aus der Gleichung<sup>36</sup>

$$j_0 = 3 \cdot F \cdot k_0$$

einen deutlich höheren Wert aufweist als in der Standard-Mischung (1:1.5).

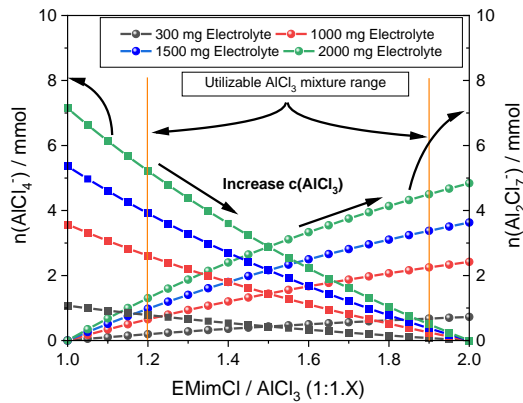
Die zu der Mischung (1:1.6) zugehörigen Tafel-Plots sind in **Abbildung 19** gezeigt.



**Abbildung 19** Tafel-Auftragungen für die elektrochemische Abscheidung & Auflösung von Aluminium auf reinst-Aluminium (a), Al<sub>5083</sub> Legierung (b) und Al<sub>6082</sub> Legierung (c) in n(EMimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.6 bei T =25°C

Neben der (1:1.6) Mischung wurden auch Untersuchungen in hoch-konzentrierten Lösungen (1:1.8) durchgeführt. Aufgrund der Tatsache, dass die Konzentration der elektroaktiven Spezies (AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>) und (Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup>) direkt von der Konzentration des gelösten AlCl<sub>3</sub> abhängt, ergibt sich eine obere Grenze, ab der rein rechnerisch keine Auflösung aufgrund von fehlendem AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> möglich ist.

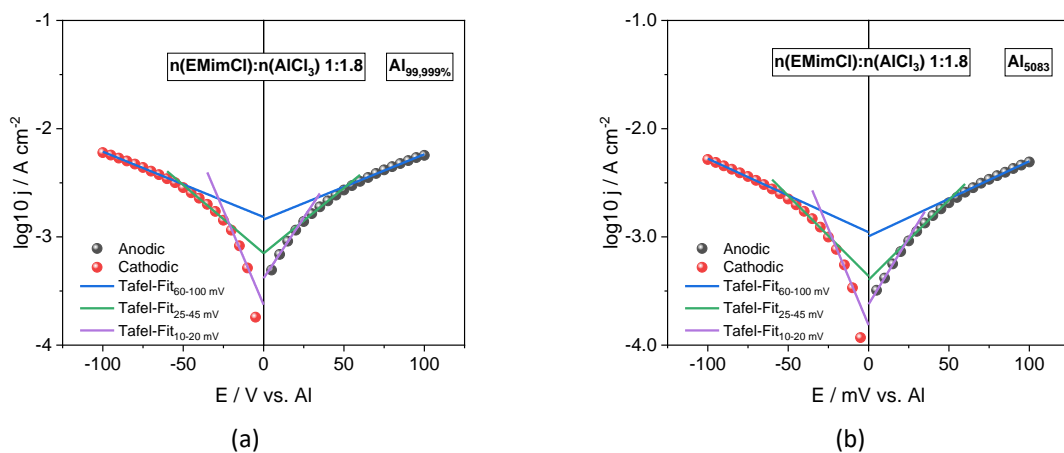
**Abbildung 20** verdeutlicht diesen Fakt recht eindeutig. Hier sind für verschiedene Elektrolytmengen (in mg) die Stoffmengenanteile in mmol in Abhängigkeit der Elektrolytzusammensetzung gezeigt. Die quadratischen Symbole stehen hierbei für die Stoffmengenanteile von AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> während die runden Symbole für die Stoffmengenanteile von Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> stehen. Deutlich ist zu erkennen, dass bei Zugabe von AlCl<sub>3</sub> die Stoffmengenanteile von AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> abnehmen während in gleichem Maße die Stoffmengenanteile von Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub><sup>-</sup> zunehmen.

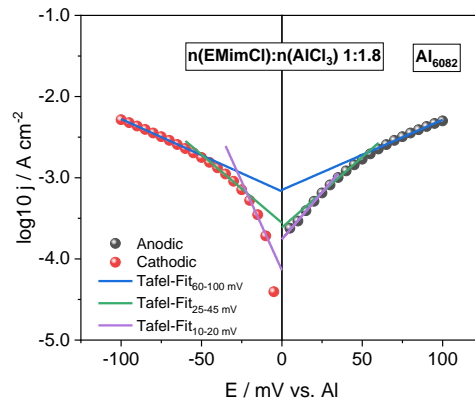


**Abbildung 20** Berechnete theoretische Elektrolytzusammensetzung für Mischungsverhältnisse von  $n(\text{EMimCl}) : n(\text{AlCl}_3)$  1:1 bis 1:2

Unter einem Mischungsverhältnis von (1:1.2) liegen bereits vernachlässigbar wenige Anteile von  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  vor und die dominierende Spezies ist das  $\text{AlCl}_4^-$ . Genau umgekehrt verhält es sich bei (1:1.9) Mischungsverhältnis. Die dominierende Spezies ist das  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  und der Anteil an  $\text{AlCl}_4^-$ , der für die Auflösung von Al notwendig ist, ist bereits auf nahezu Null abgesunken. Aus diesem Grunde haben wir den nutzbaren Bereich, der für die Al-Ionen Batterie in Frage kommt, auf den Bereich zwischen (1:1.2-1:1.9) festgelegt. In (1:1.5) Mischungsverhältnissen ist die Konzentration an  $\text{AlCl}_4^-$  und  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  gleich, was sich vorteilhaft sowohl für die Abscheidung als auch für die Auflösung auswirken sollte. Der Vorteil bei höher konzentrierten Lösungen ist, dass prinzipiell weniger Elektrolyt eingesetzt werden müsste was sich wiederum in einer höheren Energiedichte der Gesamtbatterie niederschlagen würde. Um ebenfalls einen Überblick über die Kinetik in noch höher konzentrierten Lösungen zu erhalten, wurden ebenfalls Mischungsverhältnisse von (1:1.8) untersucht. Die ermittelten Tafel-Auftragungen sind in **Abbildung 21** gezeigt.

Hierbei konnten große Ähnlichkeiten zur (1:1.6) Mischung festgestellt werden. Sowohl reinst-Al als auch die verwendete  $\text{Al}_{5083}$ -Legierung hat im gewählten Überspannungsbereich den gleichen chemischen RDS, was sich in einer Tafel-Neigung von  $144\text{-}165 \text{ mV Dec}^{-1}$  äußert. Es scheint, dass die höhere Konzentration von  $\text{AlCl}_3$  zu einer Belegung der Elektrodenoberfläche führt und diese, je nach chemischer Zusammensetzung des Substrats, die elektrochemischen Reaktionen hindert. Ursachen könnten Passivierungseffekte durch oberflächennah gebildetes  $\text{AlCl}_3$  sein. Für  $\text{Al}_{6082}$  ist der RDS wie in (1:1.5) und (1:1.6) die Oxidation von  $\text{Al}^0$  zu  $\text{Al}^+$  bzw. die Reduktion von  $\text{Al}^{3+}$  zu  $\text{Al}^{2+}$ . Die ermittelten kinetischen Parameter sind in **Tabelle 10** gelistet





(c)

**Abbildung 21** Tafel-Auftragungen für die elektrochemische Abscheidung & Auflösung von Aluminium auf reinst-Aluminium (a), Al<sub>5083</sub> Legierung (b) und Al<sub>6082</sub> Legierung (c) in n(EMimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.8 bei T =25°C

**Tabelle 10** Berechnete kinetische Parameter der elektrochemischen Abscheidung & Auflösung von Al auf unterschiedlichen Substraten in n(EMimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.8 bei 25

Substrat	Tafel-Neigung ( $\eta = 60-100$ mV) mV Dec <sup>-1</sup>		Austauschstromdichte $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$		Symmetriefaktor $\beta$		Transferkoeffizient $\alpha$	
	Kathodisch	Anodisch	Kathodisch	Anodisch	$\beta_c$	$\beta_a$	$\alpha_c$	$\alpha_a$
ReinstAl	-165,8	165,8	1,54	1,45	/	/	0,155	0,155
Al <sub>5083</sub>	-147,1	144,1	1,10	1,01	/	/	0,174	0,178
Al <sub>6082</sub>	-112,8	115,7	0,68	0,71	0,46	0,53	0,237	0,229

### 2.5.5. Zusammenfassung AP 2.3

Die potentiostatische Pulsmethode konnte erfolgreich zur Bestimmung der kinetischen Parameter in ionischen Flüssigkeiten mit n(EMimCl) : n (AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.5-1:1.8 eingesetzt werden. Die Auswertung der kinetischen Parameter ergab, dass im ausgewählten Überspannungsbereich unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte je nach Art des Substrats & der Elektrolytkonzentration vorlagen.

Reinst-Al und Al<sub>5083</sub> zeigen bei hoch-konzentrierten Lösungen (1:1.6) und (1:1.8) einen chemischen limitierenden Schritt an, der durch Passivierung der Oberfläche verursacht werden könnte.

Al<sub>6082</sub> zeigte dieses Verhalten nicht und erwies sich in der Auswertung als bestes System, da tendenziell auch hier die größten Austauschstromdichten ermittelt wurden und die Kinetik im direkten Vergleich zu reinst-Al und Al<sub>5083</sub> schneller verläuft.

### 2.5.6. Meilenstein M3 nach 24 Monaten

Im Projektantrag stand, dass nach 24 Monaten eine Elektrolytkombination gefunden werden soll, die eine Zyklisierung von min. 50 Zyklen erlaubt. Dieser Meilenstein konnte bereits mit dem ersten Meilenstein erreicht werden.

### 2.5.7. Zusammenfassung AP2

In diesem AP wurde neben hochreinem Aluminium zwei handelsübliche, kostengünstigere Al-Legierungen untersucht. Hierbei wurde die Materialbeständigkeit, die Al-Abscheidung & Auflösung sowie die Bildung einer Passivierungsschicht und zuletzt die Kinetik der elektrochemischen Reaktion evaluiert. Hierbei zeigte sich, dass die Legierungen eine höhere Materialbeständigkeit aufwiesen als reinst-Al. Insbesondere in sehr starke lewis-sauren Lösungen wie in (1:1.8) Mischungen. Durch Zyklovoltammetrie konnte eine gute Reversibilität der Al-Abscheidung & -Auflösung festgestellt werden, hierbei konnten nur geringe Unterschiede festgestellt werden. Tendenzuell schienen die Legierungen eine etwas höhere Überspannung zu benötigen, was sich durch die Legierungszusätze erklären lässt.

WDX Aufnahmen deuteten darauf hin, dass Magnesium, die Ausbildung einer dünnen Oxidschicht favorisiert. Die Ermittlung der kinetischen Parameter zeigte, dass insbesondere Al<sub>6082</sub> ein interessanter Kandidat für eine zukünftige Al-Ionen Batterie ist, da hier die Ergebnisse etwas besser gegenüber reinst-Al und Al<sub>5083</sub> aussehen.

## 2.6. AP 4.1 Elektrochemische Charakterisierung des Gesamtsystems mit Gen-1 Material

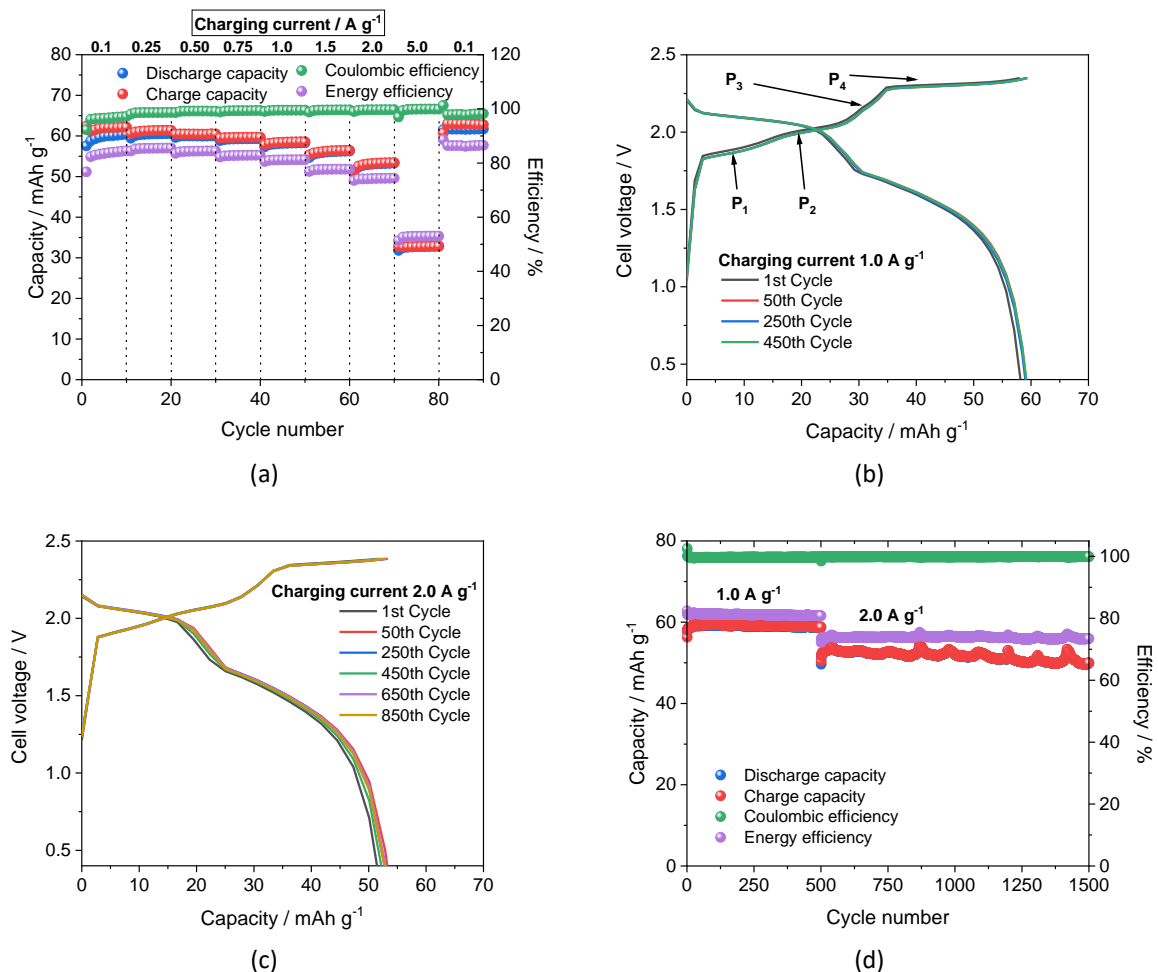
Als Generation-1 Material wurde der Standardaufbau mit einem reinst-Al Stab (99,999 %) als Anode, zwei mit 350  $\mu\text{L}$  EMimCl/AlCl<sub>3</sub> infiltrierten GF/D Separatoren und einer Graphit-Kathode auf GF/A gewählt, siehe **Tabelle 7** auf Seite 20. Als kathodischer Stromkollektor wurde ein Wolfram-Stab eingesetzt. Die Herstellung der Kathoden ist in Abschnitt 2.2.1 detailliert beschrieben. Die Beladung der Graphit-Elektrode lag im Bereich 3-4  $\text{mg cm}^{-2}$ .

### 2.6.1. Ergebnisse mit dem Referenzsystem Graphit|n(EmimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.5|Al<sub>99,999</sub> %

Die Untersuchung in der Vollzelle erfolgte immer nach dem gleichen Protokoll:

- Ladestromdichteveriation von 0.1-5.0-0.1  $\text{A g}^{-1}$  bei gleichbleibender Ladeschlussspannung (LSS) von 2,3 V (Entladeschlussspannung 0,4 V)
- 35 Initial-Zyklen bei 0.1  $\text{A g}^{-1}$ , alle anderen Stromdichten jeweils 10 Zyklen
- Parallel Messen der anodischen Überspannung gegen Al-Referenz
- Korrektur der LSS um den Betrag der anodischen Überspannung
- Erneute Ladestromdichteveriation mit 10 Zyklen je Ladestromdichte und korrigierter LSS (**Abbildung 22a**)
- Zyklenstabilität bei 1,0  $\text{A g}^{-1}$  für 500 Zyklen
- Stresstest bei 2,0  $\text{A g}^{-1}$  für 1.000 Zyklen

In **Abbildung 22a** ist eine typische Stromdichteveriation nach Optimierung der Lade-/Entladeparameter gezeigt. Die mittlere Entladekapazität bei 0.1  $\text{A g}^{-1}$  liegt bei etwa 60-65  $\text{mAh g}^{-1}$ . Auffallend ist, dass die Kapazität mit steigendem Ladestrom nur sehr gering abfällt (58-60  $\text{mAh g}^{-1}$  bei 1,0  $\text{A g}^{-1}$ ). Die coulombische Effizienz beträgt über den gesamten Zeitraum 95-100 %. Bei sehr hohen Lade-/Entladeströmen von 5,0  $\text{A g}^{-1}$  sinkt die Entladekapazität auf etwa 50 % des Eingangswertes ab. Am Versuchsende bei 0,1  $\text{A g}^{-1}$  lag die AIB-Kapazität sogar um 2-5  $\text{mAh g}^{-1}$  über dem Wert zum Versuchsbeginn, was auf einen kontinuierlichen Aktivierungsprozess hindeutet



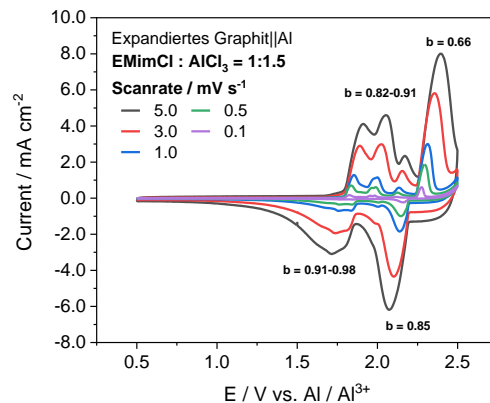
**Abbildung 22** Stromdichten-Variation von Gen-1 Al-Ionen Batterie (a), Lade- und Entladekurven während der Zyklierung bei 1.0  $\text{A g}^{-1}$  (b), Lade- und Entladekurven während des Stresstests bei 2.0  $\text{A g}^{-1}$  (c) und Übersicht der Zyklenstabilität (d)



Die aufgezeichneten Lade- und Entladekurven bei  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  (**Abbildung 22b**) zeigen deutlich 4 Plateaus ( $P_1$ - $P_4$ ) wobei  $P_3$  ein steiles Profil besitzt, die man 4 unterschiedlichen Interkalationstadien von Chloroaluminat-Spezies in die Graphit-Matrix zuordnen kann. Die Lage der Plateaus entspricht in etwa der Lage der Peaks aus dem in Abschnitt 2.2.2 gezeigten Zyklovoltammogramm des Graphits. Während des Stresstests bei  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  (**Abbildung 22c**) verschwimmen die einzelnen Plateaus was durch eine diffusionslimitierte Reaktion im letzten Interkalationsschritt bei  $2,35 \text{ V}$  erklärt werden kann. Allgemein lässt sich die Stromantwort aus Zyklovoltammogrammen (siehe **Abbildung 23**) wie folgt ausdrücken<sup>68-71</sup>:

$$i = \alpha \cdot v^b$$

Die Variablen  $\alpha$  und  $b$  sind Parameter die in der logarithmischen Auftragung von  $\log(i)$  vs.  $\log(v)$  einen Achsenabschnitt für  $\alpha$  und eine Steigung für  $b$  ergeben.



**Abbildung 23** CV von expandiertem Graphit bei variabler Vorschubgeschwindigkeit in Standardelektrolyt mit  $v = 5-0.1 \text{ mV s}^{-1}$

Es lassen sich zwei Grenzfälle definieren: Für  $b = 0.5$  handelt es sich um eine diffusionskontrollierte faradaysche Reaktion in der sich der Strom proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit verhält. Diese Reaktionen werden häufig für faradaysche Interkalationsprozesse wie  $\text{Li}^+$  in  $\text{TiO}_2$  beobachtet<sup>69,70</sup>:

$$i = nFAC^* \cdot D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\alpha n F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \pi^{\frac{1}{2}} \chi(bt)$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der involvierten Elektronen,  $F$  die Faraday Konstante,  $A$  die Elektrodenoberfläche,  $C^*$  die Oberflächenkonzentration an der Elektrodenoberfläche,  $D$  der chemische Diffusionskoeffizient,  $v$  ist die Vorschubgeschwindigkeit,  $\alpha$  der Transferkoeffizient,  $R$  ist die Gas Konstante,  $T$  die Temperatur und  $\chi(bt)$  der normalisierte Strom für ein komplett irreversibles System.

Kapazitive bzw. Pseudokapazitive Ströme verhalten sich linear zur Vorschubgeschwindigkeit und besitzen  $b$  – Werte von 1.0:

$$i = A \cdot C_D \cdot v$$

Hierbei ist  $A$  die Elektrodenoberfläche,  $C_D$  die elektrochemische Doppelschicht Kapazität und  $v$  die Vorschubgeschwindigkeit. In **Abbildung 23** ist ein CV von expandiertem Graphit bei Vorschubgeschwindigkeiten von  $0,1-5 \text{ mV s}^{-1}$  gezeigt.

Der experimentell bestimmte Wert von  $b = 0.66$  für den anodischen Scan spricht für eine gemischte Diffusionslimitierung in Kombination mit (pseudo)kapazitiven Strömen im Interkalationsschritt Nr.4 (äquivalent zu  $P_4$ ) bei  $2.25-2.5 \text{ V}$ . Für die ersten drei Peaks, entsprechend den Plateaus  $P_1$ - $P_3$  aus **Abbildung 22b**, werden ebenfalls gemischt diffusionslimitierte faradaysche und (pseudo)kapazitive Ströme beobachtet ( $b = 0.82-0.91$ ). Hierbei scheint der Anteil an (pseudo)kapazitiven Strömen höher zu sein.

Auffallend ist, dass die Peaks im kathodischen Scan ebenfalls gemischter Natur sind ( $b = 0.85-0.98$ ). Dies lässt darauf schließen, dass der Insertionsprozess von  $\text{AlCl}_4^-$  bei  $2,35 \text{ V}$ , entsprechend einem voll-geladenen Graphit mit einem Chloroaluminat in jeder dritten Graphenschicht<sup>72</sup>, der limitierende Schritt ist und eine sehr hohe Aktivierungsenergie erfordert, während der Deinterkalationsprozess, da es sich anteilmäßig um größtenteils (pseudo)kapazitive Ströme handelt, deutlich geringere Energien erfordert. Erste Studien mit AIBs zeigen einen ähnlichen Sachverhalt: hierbei wurden für den anodischen Interkalationsprozess  $b$ -Werte von  $0.66-0.93$  beobachtet, wobei der letzte Interkalationsschritt vergleichbar war mit den Daten aus dieser Arbeit ist ( $0.66-0.69$ )<sup>71</sup>. Die kathodischen  $b$ -Werte waren ebenfalls sehr vergleichbar ( $0.85-0.93$ )<sup>71</sup>.

Zusammengefasst zeigte sich, dass die AIB mit dem Generation-1-Material in der gewählten Zusammenstellung eine ausgezeichnete Zyklenstabilität über 1500 Zyklen (**Abbildung 22d**) aufweist. Die Fluktuationen insbesondere bei Strömen von  $2,0 \text{ A g}^{-1}$  lassen sich auf Temperaturschwankungen (Tag / Nacht) während der Zyklierung zurückführen. Die coulombische Effizienz lag dabei bei 100 %. Die Energie-Effizienz von etwa 80 % bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  entspricht bereits publizierten Werten<sup>14</sup> (80-90 %).

### 2.6.2. Zusammenfassung AP 4.1

Im AP 4.1 wurde ein Referenzsystem nach Stand der Technik definiert. Die verwendeten Materialien sind reinst-Al auf der Anodenseite,  $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) 1:1.5$  infiltrierte GF/D Separatoren (2x), expandierter Graphit auf GF/A und Wolfram-Stab als kathodischer Stromkollektor. Dieses Referenzsystem lieferte eine mittlere Entladekapazität von  $60\text{-}65 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$ . Die Reversibilität des Systems während der Stromdichtevariation war ausgezeichnet. Eine um den Faktor 10x höhere Ladestromdichte schlug sich nur um eine etwa 10 % niedrigere Entladekapazität nieder ( $58$  vs.  $65 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Die Zyklenstabilität von  $>1500$  Zyklen ist als sehr gut einzuordnen.

### 2.7. AP 4.2 Elektrochemische Charakterisierung des Gesamtsystems mit Gen-2 Material

Im AP 4.2 wurde weitestgehend der Zellaufbau von AP 4.1 übernommen, jedoch wurden hier das reinst-Al auf der Anodenseite durch kommerzielle Legierungen  $\text{Al}_{5083}$  &  $\text{Al}_{6082}$  ersetzt. Zur besseren Unterscheidung werden die Ergebnisse mit  $\text{Al}_{5083}$  und  $\text{Al}_{6082}$  separat behandelt. Ein Fazit wird am Schluss des AP4 erläutert.

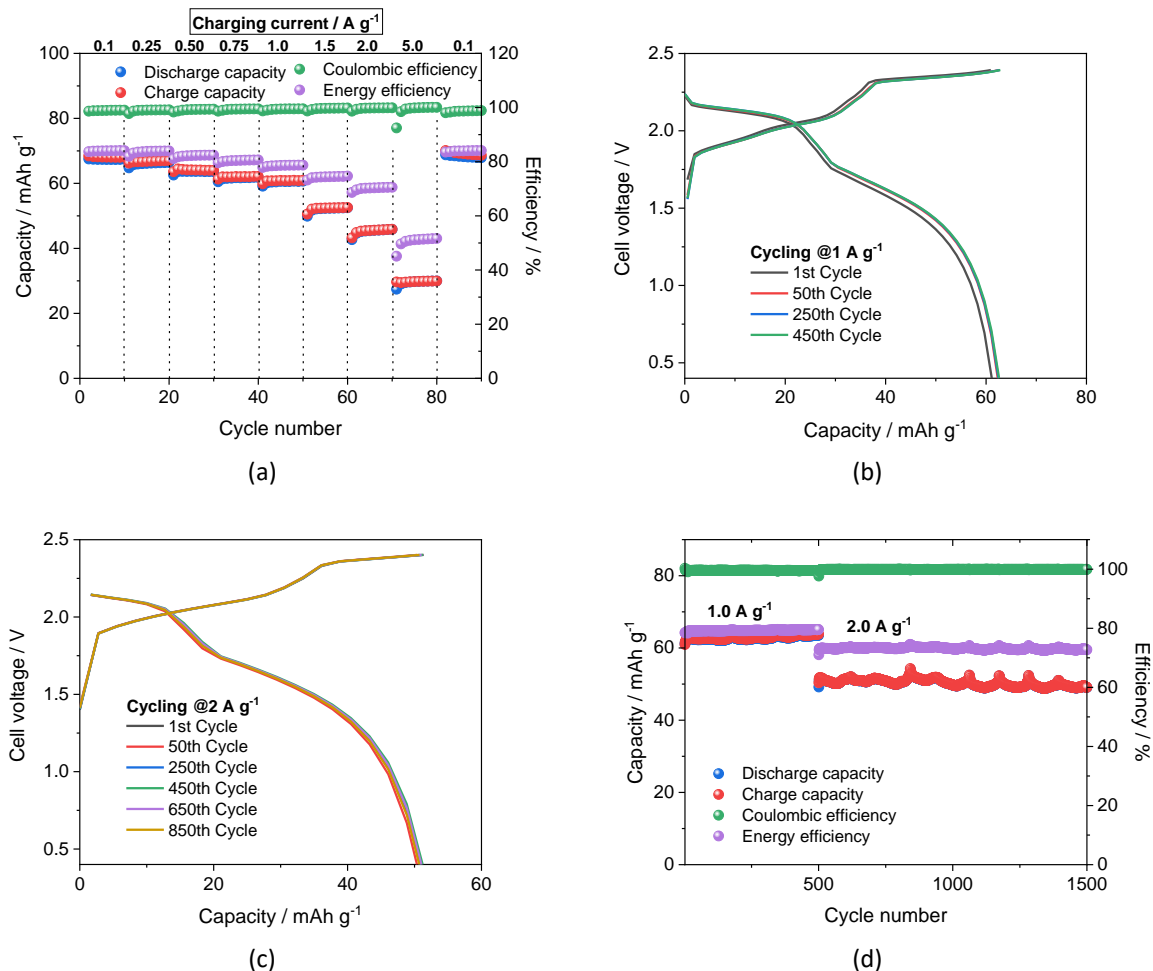
#### 2.7.1. Ergebnisse mit Graphit | $n(\text{EmimCl}) : n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$ | $\text{Al}_{5083}$ Legierung

Als erstes Generation-2-Material wurde auf der Anodenseite  $\text{Al}_{5083}$  eingesetzt. Dieses zeigte während der Stromdichtevariation im Vergleich zu reinst-Al deutlich höhere Überspannungen bei hohen Ladeströmen, die sich zudem mit der Zeit änderten.

Aus diesem Grunde war es im Vergleich zu reinst-Al aus Abschnitt 2.6.1 nicht einfach, die optimale LSS experimentell zu bestimmen. Die Ursache der höheren Überspannungen lassen sich zum einen mit der Kinetik der Al-Abscheidung & -Auflösung erklären, als auch durch die Oberflächenmorphologie der eingesetzten Legierung. Da  $\text{Al}_{5083}$ , wie spektroskopische Aufnahmen am Querschnitt aus Abschnitt 2.4 ergeben haben, einen homogen verteilten Anteil an Mg im Kristallgitter aufweist, besteht die Möglichkeit, dass diese Al-Mg Verbindung während des Ladens & Entladens die Reaktion hemmt und negativ beeinflussen könnte. Nach erfolgter Optimierung der LSS konnte der Versuch zur Stromdichtevariation wie in **Abbildung 24a** gezeigt aufgenommen werden. Im Vergleich zum Referenzsystem aus **Abbildung 22a** zeigt sich, dass, insbesondere bei höheren Ladeströmen, die Entladekapazität im Vergleich zur Eingangsentladekapazität deutlich abnimmt. Interessanterweise konnte bei niedrigen Ladeströmen eine im direkten Vergleich leicht gesteigerte Entladekapazität ( $68 \text{ mAh g}^{-1}$  vs.  $60\text{-}65 \text{ mAh g}^{-1}$ ), entsprechend einer Zunahme von bis zu 13 %, aufgezeichnet werden. Da die verwendeten Kathoden aus demselben Batch stammten und die Beladung vergleichbar ist, deutet dies auf einen positiven Effekt der Anode bei geringen Strömen hin. Wurde die Stromdichte um den Faktor 10 auf  $1,0 \text{ A g}^{-1}$  erhöht so wurde auch hier ein Abfall der Entladekapazität auf  $60\text{-}61 \text{ mAh g}^{-1}$  (**Abbildung 24b**) beobachtet. Die gemessene Entladekapazität lag in diesem Fall etwa 5 % über der von reinst-Al. Bei noch höheren Strömen zeigt sich, da bereits bei  $1,5 \text{ A g}^{-1}$  ein Absinken der Kapazität auf  $50\text{-}55 \text{ mAh g}^{-1}$  zu verzeichnen ist, der sich bei noch höheren Ladeströmen nahezu weiter fortsetzt ( $50 \text{ mAh g}^{-1}$  bei  $2,0 \text{ A g}^{-1}$ , **Abbildung 24c**). Diese Kapazität liegt bereits 10 % unter dem Referenzsystem was auf eine Limitation durch die Anode hindeutet.

Bei sehr hohen Ladeströmen von  $5,0 \text{ A g}^{-1}$  zeigt sich ähnlich wie bei reinst-Al ein reaktionsgehemmtes Verhalten (siehe Abschnitt 2.6.1) und die Kapazität nimmt auf etwa 50 % der Eingangskapazität ab ( $28\text{-}32 \text{ mAh g}^{-1}$ ).

Ähnlich wie für reinst-Al konnte auch für  $\text{Al}_{5083}$  eine Zyklenstabilität  $>1.500$  Zyklen realisiert werden (**Abbildung 24d**). Auch hier zeigt sich ähnlich wie für reinst-Al der Einfluss der Umgebungstemperatur bei hohen Ladeströmen. Die coulombische Effizienz lag bei annähernd 100 % während die Energie-Effizienz mit Werten von 80-83 % bei  $0,1 \text{ A g}^{-1}$  leicht über der von reinst-Al lag. Somit wurde bereits die erste Machbarkeit der Substitution von teurem, hochreinem Aluminium durch eine kostengünstige Aluminium-Legierung gezeigt.

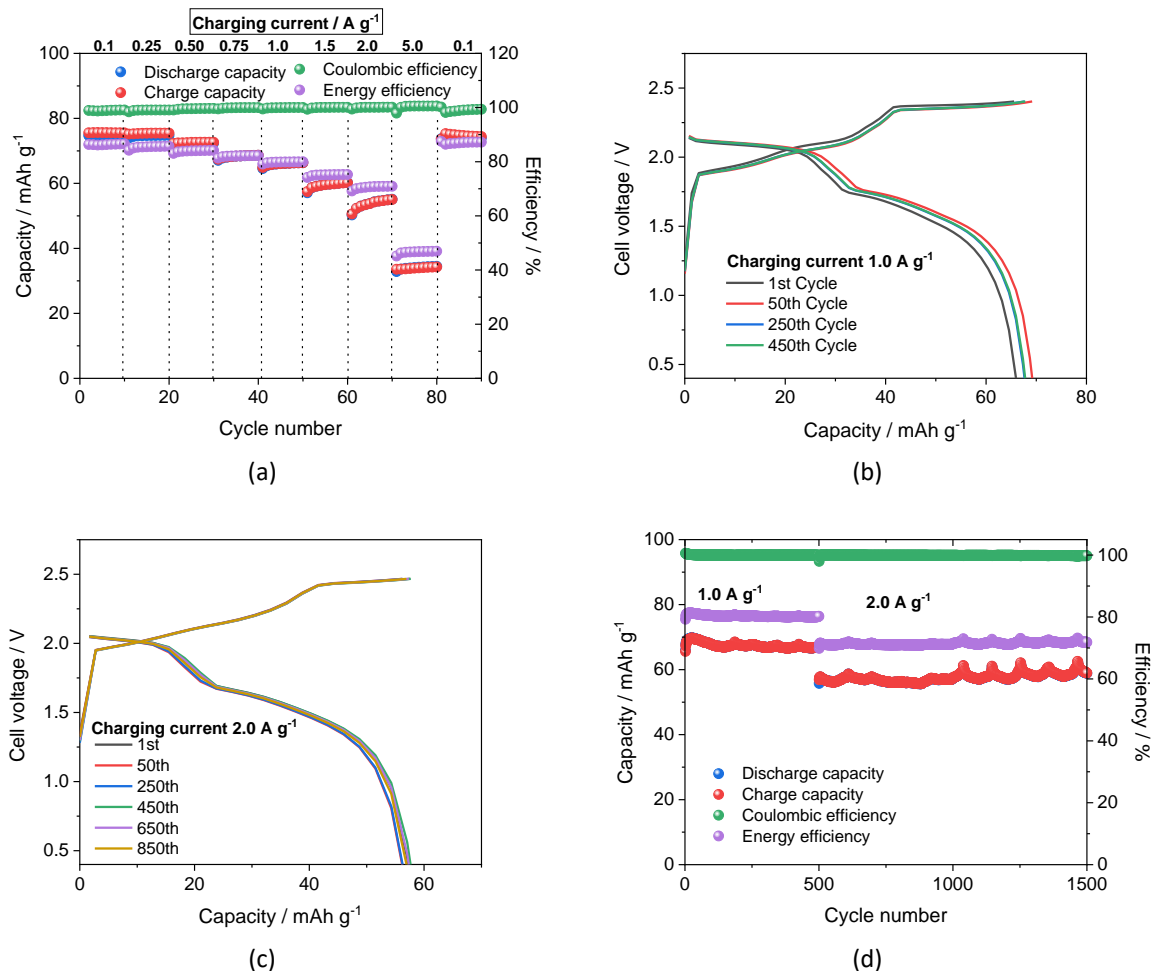


**Abbildung 24** Stromdichten Variation von Gen-2 AIB mit Al<sub>5083</sub>-Anode (a), Lade und Entladekurven während der Zyklierung bei 1.0 A g<sup>-1</sup> (b), Lade und Entladekurven während des Stresstests bei 2.0 A g<sup>-1</sup> (c) und Übersicht der Zyklenstabilität (d)

### 2.7.2. Ergebnisse mit Graphit | n(EmimCl) : n(AlCl<sub>3</sub>) = 1:1.5 | Al<sub>6082</sub> Legierung

Als zweites Gen-2- System wurde eine Al-Ionen Batterie mit dem vielversprechenden Kandidaten Al<sub>6082</sub> als Anodenmaterial getestet. Aus vorangegangenen Untersuchungen (Abschnitt 2.3+2.4+2.5) zeigte sich, dass diese Legierung sowohl kinetisch als auch strukturell interessant sein könnte.

Al<sub>6082</sub> zeigte eine nochmals gesteigerte Entladekapazität auf 75 mAh g<sup>-1</sup> bei Strömen von 0,1-0,25 A g<sup>-1</sup>. Dies entspricht einer Steigerung von etwa 15 % gegenüber dem Referenzsystem. Auch konnte bei Verwendung von Al<sub>6082</sub> ein im Vergleich zu Al<sub>5083</sub> niedriger Kapazitätsverlust bei höheren Ladeströmen festgestellt werden (**Abbildung 25a**). Wurde die Ladestromdichte von 0,1 A g<sup>-1</sup> um den Faktor 10 erhöht (**Abbildung 25b**) so sank die Kapazität von 75 mAh g<sup>-1</sup> auf 66-70 mAh g<sup>-1</sup> ab. Dieser Wert entspricht im Vergleich zum Referenzsystem einer Steigerung von bis zu 21 % und im Vergleich zu Al<sub>5083</sub> um 17 %. Die Energieeffizienz lag zudem mit 84-89 % bis zu 9 % über dem Referenzsystem und 5 % über dem Gen-2 System mit Al<sub>5083</sub>. Während des Stresstests (**Abbildung 25c**) lag die Kapazität über 1000 Zyklen bei etwa 56-58 mAh g<sup>-1</sup>. Dieser Wert entspricht einer Steigerung von 11 % gegenüber dem Referenzsystem und 16 % gegenüber Al<sub>5083</sub>. Somit lässt sich zeigen, dass Al<sub>6082</sub> im direkten Vergleich zu Al<sub>5083</sub> auch bei höheren Ladeströmen eine bessere Performance aufweist. Die Zyklenstabilität ist in Summe vergleichbar mit dem Referenzsystem und dem Gen-2 System mit Al<sub>5083</sub>. Auch hier konnte über 1500 Zyklen hinweg kein Versagen der Batterie beobachtet werden (**Abbildung 25d**). Die Energieeffizienz lag während dieser Langzeitstudie nahezu unverändert bei 80-83 % bei 1,0 A g<sup>-1</sup> bzw. 70-74 % bei 2,0 A g<sup>-1</sup>. Die Fluktuationen der Kapazität können, ähnlich wie beim Referenzsystem und Al<sub>5083</sub>, durch Schwankungen der Umgebungstemperatur erklärt werden.



**Abbildung 25** Stromdichten Variation von Gen-2 AIB mit Al<sub>6082</sub> Anode (a), Lade und Entladekurven während der Zyklisierung bei 1,0 A g<sup>-1</sup> (b), Lade und Entladekurven während des Stresstests bei 2,0 A g<sup>-1</sup> (c) und Übersicht der Zyklenstabilität (d)

### 2.7.3. Zusammenfassung AP 4.2

Im AP 4.2 wurden erstmalig die Al-Legierungen Al<sub>5083</sub> und Al<sub>6082</sub> erfolgreich als Anodenmaterial eingesetzt. Insbesondere bei geringen Ladeströmen zeigt sich eine gesteigerte Entladekapazität in Systemen mit Al<sub>5083</sub> und Al<sub>6082</sub> was auf einen positiven Effekt der Anode hindeutet. Die Performance liegt bis zu +21 % gegenüber dem Referenzsystem beim Einsatz von Al<sub>6082</sub> als Anodenmaterial. Die Energieeffizienz kann beim Einsatz von Al<sub>5083</sub> bzw. Al<sub>6082</sub> um 4 % respektive 9 % gesteigert werden Al<sub>6082</sub> scheint ein äußerst guter Kandidat für eine kommerzielle Al-Ionen Batterie zu sein.

### 2.8. Zusammenfassung AP4

Im AP4 wurden zunächst ein Referenzsystem definiert auf Basis von reinst-Al als Anodenmaterial, GF/D Separation infiltriert mit Elektrolyten sowie expandiertem Graphit auf GF/A als Kathodenmaterial. Ein Wolfram-Stab wurde als kathodischer Stromkollektor verwendet. Dieses Referenzsystem wurde, wie in Abschnitt 2.6.2 beschrieben, einer Stromdichtevariation zwischen 0,1 A g<sup>-1</sup> → 5,0 A g<sup>-1</sup> → 0,1 A g<sup>-1</sup> unterworfen. Hierbei wurde bei 0,1 A g<sup>-1</sup> eine Entladekapazität von 60-65 mAh g<sup>-1</sup> erzielt. Durch Erhöhen der Stromdichte auf 1,0 A g<sup>-1</sup> bzw. 2,0 A g<sup>-1</sup> wurde eine reduzierte Kapazität von 60 mAh g<sup>-1</sup> bzw. 55 mAh g<sup>-1</sup> erzielt. Die coulombische Effizienz dieses Referenz-Systems lag durchgehend bei 100 % und die Energie-Effizienz bei bis zu 80 %. Bei Verwendung von Al<sub>5083</sub> zeigte sich ein positiver Effekt bei geringen Ladeströmen (0,1 A g<sup>-1</sup>) auf die Gesamtkapazität, die um bis zu 13 %, entsprechend 68 mAh g<sup>-1</sup>, gesteigert werden konnte. Dies lässt sich u.a. auf eine verbesserte Kinetik bei geringen Strömen zurückführen. Bei hohen Strömen von 1,0 A g<sup>-1</sup> lag die Kapazität immer noch 5 % über der des Referenzsystems. Während des Stresstests bei 2,0 A g<sup>-1</sup> wurde eine Entladekapazität von 50 mAh g<sup>-1</sup> ermittelt. Dieser Wert liegt 10 % unter dem Referenz-System, was offensichtlich auf die niedrigere Kinetik der Al-Abscheidung bzw. Auflösung auf dem Al-Legierungssubstrat zurückzuführen ist (siehe Abschnitt 2.5).

Al<sub>6082</sub> zeigte die beste Performance im Einsatz in der Al-Ionen Batterie. Während der Ladestromdichteveriation zeigte sich bei Strömen von 0,1 A g<sup>-1</sup> eine Entladekapazität von bis zu 75 mAh g<sup>-1</sup> was einer Steigerung im Vergleich zum Referenzsystem von +15 % entspricht. Dieser Trend setzte sich bei höheren Stromdichten fort, so konnten bei 1,0 A g<sup>-1</sup> Ladestrom eine maximale Entladekapazität von 70 mAh g<sup>-1</sup> erreicht werden, entsprechend einer Steigerung von +21 % gegenüber dem Referenzsystem. Während des Stresstests lag die gemessene Entladekapazität mit 56-58 mAh g<sup>-1</sup> immer noch +11 % über dem Referenz-Wert und +17 % über dem System mit Al<sub>5083</sub>. Neben einer gesteigerten Kinetik scheint der Aufbau der Al<sub>6082</sub> Legierung von großem Vorteil zu sein. Zusammenfassend lässt sich anhand der ermittelten Daten zeigen, dass der Einsatz von kommerziellem Al<sub>6082</sub> neben dem wirtschaftlichen Aspekt auch positive Effekte auf die Zellchemie aufweist. Al<sub>6082</sub> zeigte in allen Belangen eine gesteigerte Performance der AIB und sollte dementsprechend als Anodenmaterial für eine zukünftige Al-Ionen Batterie in Betracht gezogen werden.

### 2.9. Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Eine Übersicht über die wichtigsten Positionen aus dem zahlenmäßigen Nachweis ist in Tabelle 11 gezeigt.

Tabelle 11 Übersicht des zahlenmäßigen Nachweises für einzelne Positionen

Position	Ausgaben / Gegenstände
0843	<ul style="list-style-type: none"><li>• Chemikalien für die Synthese, Laborgase, Labor- und Verbrauchsmittel</li><li>• Reinstchemikalien für die Xerogel-Synthese</li><li>• Verschraubungen &amp; Verbindungen</li><li>• Verbindungskabel</li></ul>
0831	<ul style="list-style-type: none"><li>• XRD Probenhalter luftdicht</li></ul>
0846	Die Mittel wurden für die Teilnahme an den halbjährlich Projekttreffen sowie für die Teilnahme und Präsentation an folgenden Tagungen verwendet: <ul style="list-style-type: none"><li>• GDCH Electrochemistry Tagung, 24.-26. September 2018, Ulm (DE)</li><li>• Advanced Battery Power Tagung, 03.-04. April 2019, Aachen (DE)</li></ul>
0850	<ul style="list-style-type: none"><li>• Batterie-Zyklisierer der Fa. Gamec</li><li>• Table-Coater der Fa. Pi-Kem</li><li>• Knopfzellen-Crimper der Fa. Pi-Kem</li><li>• Elektrodenstanzeinheit der Fa. Pi-Kem</li></ul>

### 2.10. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Im ALIBATT Projekt wurden am DFI grundlegende Fragestellungen zur Entwicklung einer neuartigen AIB mit alternativen bzw. günstigen Elektrodenmaterialien wie Carbon-Xerogelen und Al-Legierungen für die AIB abgehandelt. Wie unter Abschnitt 2.2 bis 2.8 detailliert dargestellt und beschrieben wurden die verwendeten Mittel entsprechend der Arbeitspakete und der vorgeschriebenen Projektziele verwendet. Somit ist die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit gegeben.

### 2.11. Voraussichtliche Nutzen, insbesondere Verwertbarkeit der Ergebnisse im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das DECHEMA-Forschungsinstitut profitierte in hohem Maße von dem ALIBATT Projekt. Insbesondere auf dem Gebiet der Elektrodenherstellung und der Charakterisierung mittels physikalischer Methoden wurden weitreichende Erkenntnisse gewonnen die dem Institut in nachfolgenden Projekten zur Verfügung stehen werden. Die erzielten Erkenntnisse tragen erheblich zur Expertise des Forschungsinstituts auf dem Gebiet der elektrochemischen Energiespeicher bei. Dieser Zugewinn an Expertise stärkt zudem die Wettbewerbsfähigkeit des DFI gegenüber anderen vergleichbaren Instituten. Die Suche nach technisch relevanten Zellkomponenten führte zu wichtigen Industrie- und Herstellerkontakten als unmittelbare Voraussetzung für zukünftige anwendungsnahe Verbundvorhaben. Zudem ist geplant die erzielten Ergebnisse in mindestens zwei Publikationen in Fachjournalen zu veröffentlichen.

## 2.12. Während der Durchführung dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens von anderen Stellen

Während des Vorhabens wurde kontinuierlich in Fachzeitschriften unter Zuhilfenahme von unter Abschnitt 1.6 verwendeten Suchdiensten nach relevanter Literatur gesucht. Ein großer Überblick zu relevanter Literatur wurde bereits im Punkt 1.4 beschrieben. Einen guten Überblick über den aktuellen Stand der Technik bieten Review-Paper. So haben Kravchyk et al.<sup>73</sup> vor kurzem einen Überblick über häufig gemachte Fehlinterpretationen in Publikationen zu AIBs gegeben. Eine große Uneinigkeit zur experimentellen Ermittlung des Lademechanismus wird erwähnt. So ist bei der ex-Situ Analyse von geladenen Elektroden die Wahl des geeigneten Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung, da einige gängige Lösungsmittel wie Acetonitril, Methanol oder Tetrahydrofuran zwar in der Lage sind überschüssigen Elektrolyten zu entfernen, aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften aber die Elektrode chemisch entladen. Einige wenige Lösungsmittel wie Tetrachlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  oder Dimethylcarbonat DMC hingegen zeigen dieses Verhalten nicht. Li et al.<sup>74</sup> beschäftigte sich u.a. mit der Frage, ob und mit welchen Materialien AIBs mit hoher Energiedichte durch gezielte Wahl von Kathodenmaterialien auf Basis von Metalloxiden ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MoO}_2$ ) realisierbar sind. Es wurden bereits einige Arbeiten zu Metalloxid-Kathoden publiziert<sup>75-81</sup>, jedoch haben alle ein gemeinsames Problem: Die Zyklenstabilität und verfügbare Entladekapazität sinkt innerhalb der ersten dutzend bis hundert Zyklen drastisch ab. Die applizierte Stromdichte bzw. Entladekapazität ist zudem meist sehr gering. Nacimiento et al.<sup>80</sup> berichteten, dass für Molybdit ( $\alpha\text{-MoO}_3$ ) die Entladekapazität bei  $10 \text{ mA g}^{-1}$  innerhalb von 25 Zyklen von eingangs  $30 \text{ mAh g}^{-1}$  auf unter  $15 \text{ mAh g}^{-1}$  absank. Titanoxid basierende Systeme wurden ebenfalls bereits häufig in der Literatur beschrieben. Diese Systeme verwenden allerdings zumeist wässrige Elektrolyte, was die Zellspannung und Zellstabilität einschränken. He et al.<sup>79</sup> berichten über eine auf nanopartikuläre Anatas- $\text{TiO}_2$  basierte wässrige AIB mit  $1 \text{ M Al}(\text{NO}_3)_3$ , die über 300 Zyklen bei  $50 \text{ mA g}^{-1}$  eine Entladekapazität von  $275\text{-}250 \text{ mAh g}^{-1}$  aufwies.

Eine häufig publizierte Variante von AIBs besteht aus Vanadiumoxid als Kathodenmaterial. Hierzu konnten Chiku et al.<sup>76</sup> eine Zelle betreiben, die eine Eingangskapazität von  $150 \text{ mAh g}^{-1}$  bei C/20 Lade bzw. Entladestrom besaß. Die Kapazität nahm allerdings innerhalb von 25 Zyklen auf unter  $50 \text{ mAh g}^{-1}$  ab. Andere Kathoden-Systeme wie Metallsulfid ( $\text{WS}_2$ <sup>82</sup>,  $\text{CoS}_2$ <sup>83</sup>,  $\text{SnS}_2$ <sup>84</sup>,  $\text{MoS}_2$ <sup>85</sup> etc.) wurden ebenfalls in der Literatur beschrieben sind aber zumeist aufgrund ihrer Edukte und / oder der publizierten Performance als zum jetzigen Zeitpunkt nicht stabil genug.

Die Graphit-basierte AIB ist bei weitem das am häufigsten untersuchte System, wobei, wie bereits unter Punkt 1.4 beschrieben, existieren viele unterschiedliche Variante davon. Hierbei sei nochmal insbesondere auf die Arbeiten von Elia et al.<sup>8,9,14,67,86-88</sup> hinzuweisen. Insbesondere seine Arbeiten zu neuartigen Elektrolyten<sup>67</sup>, Separatoren<sup>87</sup> und Langzeitstudien<sup>14</sup> sind für die zukünftige Entwicklung von AIBs von großer Bedeutung. Der Interkalations-mechanismus von Chloroaluminat in Graphit während des Ladevorganges wurde ebenfalls in einigen Studien beschrieben<sup>71,72,89-93</sup>. Hierbei sei insbesondere auf die Arbeit von Pan et al.<sup>72</sup> hinzuweisen, der den einzelnen Interkalationsschritten jeweilige Positionen in der Ladekurve zuordnen konnte. Zudem konnte mit Hilfe von DFT-Berechnungen durch Li et al.<sup>90</sup> erste Modelle der interkalierten Chloroaluminat-Graphit-Spezies modelliert werden. Ein umfassendes Modell der Interkalation von Chloroaluminat in AIBs, wie es bereits für Lithium in Graphit in LIBs gibt, ist uns bisher nicht bekannt. Mit Ausnahme der Arbeiten von Wang et al.<sup>36</sup> und Böttcher et al.<sup>48,94</sup> sind uns ebenfalls keine weitere umfassenden Arbeiten zur Bestimmung kinetischen Parametern der Al-Abscheidung & Auflösung aus EMimCl/ $\text{AlCl}_3$  Elektrolyten bekannt.

## 2.13. Erfolgte und geplante Veröffentlichungen der Ergebnisse

### 2.13.1. Tagungsbeiträge

Tabelle 12 Erfolgte Veröffentlichungen der erzielten Ergebnisse auf Tagungen

Konferenz / Tagung	Ort	Art	Datum	Titel
GDCH Electrochemistry Tagung	Ulm	Vortrag	24.-26. September 2018	New graphite-based cathode materials for the Aluminum-ion battery
1. DFI-Tag Lab <sub>2</sub> industry	Frankfurt	Poster	05. Dezember 2018	Xerogel as intercalation material for the Al-ion battery
1. DFI-Tag Lab <sub>2</sub> industry	Frankfurt	Vortrag	05. Dezember 2018	Elektroden und Elektrolyte für die Interkalation von multivalenten Ionen
Batterietagung NRW 2019	Aachen	Poster	02.-04. April 2019	Kinetics of Al stripping/deposition on pure Al and Al alloy & test of carbon-xerogel as intercalation material in Al-ion cell
2. DFI-Tag Lab <sub>2</sub> industry	Frankfurt	Poster	05. Dezember.2019	Kinetics of plating /stripping in Al-Ion Batteries
71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Belgrad (online)	Poster	30. August-04. September 2020	Determination of plating / stripping kinetics parameters in EMimCl / AlCl <sub>3</sub> by pulsed voltammetry for Al-Ion battery

### 2.13.2. Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften

Folgende Beiträge sind geplant:

- 1) Influence of resorcinol to sodium carbonate ratio during soft-template synthesis on carbon xerogel properties for Aluminum ion battery (Feb. 2022)
- 2) A study on kinetics of Al deposition / stripping in EMimCl-AlCl<sub>3</sub> electrolytes on pure Aluminum and Al alloy substrates (July 2022)
- 3) Feasibility of commercially available Al-alloys as inexpensive anode materials in Aluminum-Ion Batteries (Dez. 2022)



### 3. Literatur

1. Schon 300.000 Heimspeicher in Deutschland installiert. Available at: <https://www.photovoltaikeu/node/162784/print>. (Accessed: 28th May 2021)
2. Fang, G., Zhou, J., Pan, A. & Liang, S. Recent Advances in Aqueous Zinc-Ion Batteries. *ACS Energy Lett.* **3**, 2480–2501 (2018).
3. Zhao, X., Liang, X., Li, Y., Chen, Q. & Chen, M. Challenges and design strategies for high performance aqueous zinc ion batteries. *Energy Storage Mater.* **42**, 533–569 (2021).
4. Chayambuka, K., Mulder, G., Danilov, D. L. & Notten, P. H. L. Sodium-Ion Battery Materials and Electrochemical Properties Reviewed. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800079 (2018).
5. Chen, L. *et al.* Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review. *Adv. Sustain. Syst.* **2**, 1700153 (2018).
6. Slater, M. D., Kim, D., Lee, E. & Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 947–958 (2013).
7. Park, M.-S., Kim, J.-G., Kim, Y.-J., Choi, N.-S. & Kim, J.-S. Recent Advances in Rechargeable Magnesium Battery Technology: A Review of the Field's Current Status and Prospects. *Isr. J. Chem.* **55**, 570–585 (2015).
8. Elia, G. A. *et al.* An overview and prospective on Al and Al-ion battery technologies. *J. Power Sources* **481**, 228870 (2021).
9. Elia, G. A. *et al.* An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Adv. Mater.* **28**, 7564–7579 (2016).
10. Lin, M.-C. *et al.* An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature* **520**, 324 (2015).
11. Gifford, P. R. An Aluminum/Chlorine Rechargeable Cell Employing a Room Temperature Molten Salt Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 650 (1988).
12. Kravchyk, K. V., Wang, S., Piveteau, L. & Kovalenko, M. V. Efficient Aluminum Chloride–Natural Graphite Battery. *Chem. Mater.* **29**, 4484–4492 (2017).
13. Wang, S., Kravchyk, K. V., Krumeich, F. & Kovalenko, M. V. Kish Graphite Flakes as a Cathode Material for an Aluminum Chloride–Graphite Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 28478–28485 (2017).
14. Elia, G. A., Kyeremateng, N. A., Marquardt, K. & Hahn, R. An Aluminum/Graphite Battery with Ultra-High Rate Capability. *Batter. Supercaps* **0**, batt.201800114 (2018).
15. Liu, Z. *et al.* Carbon Nanoscrolls for Aluminum Battery. *ACS Nano* **12**, 8456–8466 (2018).
16. Chen, H. *et al.* A Defect-Free Principle for Advanced Graphene Cathode of Aluminum-Ion Battery. *Adv. Mater.* **29**, 1605958 (2017).
17. Das, S. K. Graphene: A Cathode Material of Choice for Aluminum-Ion Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **57**, 16606–16617 (2018).
18. Uemura, Y. *et al.* Graphene Nanoplatelet Composite Cathode for a Chloroaluminate Ionic Liquid-Based Aluminum Secondary Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 2269–2274 (2018).
19. Zhang, L., Chen, L., Luo, H., Zhou, X. & Liu, Z. Large-Sized Few-Layer Graphene Enables an Ultrafast and Long-Life Aluminum-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700034 (2017).
20. Chen, H. *et al.* Ultrafast all-climate aluminum-graphene battery with quarter-million cycle life. *Sci. Adv.* **3**, eaao7233 (2017).
21. Yu, X., Wang, B., Gong, D., Xu, Z. & Lu, B. Graphene Nanoribbons on Highly Porous 3D Graphene for High-Capacity and Ultrastable Al-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **29**, 1604118 (2017).
22. Job, N. *et al.* Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon N. Y.* **43**, 2481–2494 (2005).
23. Piedboeuf, M.-L. C., Léonard, A. F., Deschamps, F. L. & Job, N. Carbon xerogels as model materials: toward a relationship between pore texture and electrochemical behavior as anodes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Sci.* **51**, 4358–4370 (2016).
24. Moreno, A. H., Arenillas, A., Calvo, E. G., Bermúdez, J. M. & Menéndez, J. A. Carbonisation of resorcinol–formaldehyde organic xerogels: Effect of temperature, particle size and heating rate on the porosity of carbon xerogels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **100**, 111–116 (2013).
25. Rey-Raap, N., Calvo, E. G., Menéndez, J. A. & Arenillas, A. Exploring the potential of resorcinol-

- formaldehyde xerogels as thermal insulators. *Microporous Mesoporous Mater.* **244**, 50–54 (2017).
26. Calvo, E. G., Ania, C. O., Zubizarreta, L., Menéndez, J. A. & Arenillas, A. Exploring New Routes in the Synthesis of Carbon Xerogels for Their Application in Electric Double-Layer Capacitors. *Energy & Fuels* **24**, 3334–3339 (2010).
  27. Yoo, J. *et al.* Low-Cost Carbon Xerogels Derived from Phenol–Formaldehyde Resin for Organic Electric Double-Layer Capacitors. *Energy Technol.* **9**, 2000918 (2021).
  28. Chang, Y.-M., Wu, C.-Y. & Wu, P.-W. Synthesis of large surface area carbon xerogels for electrochemical double layer capacitors. *J. Power Sources* **223**, 147–154 (2013).
  29. Rey-Raap, N. *et al.* Aqueous and organic inks of carbon xerogels as models for studying the role of porosity in lithium-ion battery electrodes. *Mater. Des.* **109**, 282–288 (2016).
  30. Kakunuri, M. & Sharma, C. S. Resorcinol-formaldehyde derived carbon xerogels: A promising anode material for lithium-ion battery. *J. Mater. Res.* **33**, 1074–1087 (2018).
  31. Canal-Rodríguez, M., Arenillas, A., Villanueva, S. F., Montes-Morán, M. A. & Menéndez, J. A. Graphitized Carbon Xerogels for Lithium-Ion Batteries. *Materials* **13**, (2020).
  32. Liu, X. *et al.* From melamine–resorcinol–formaldehyde to nitrogen-doped carbon xerogels with micro- and meso-pores for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 14429–14438 (2014).
  33. Badawy, W. A., Sabrah, B. A. & Hilal, N. H. Y. A new bath for the electrodeposition of aluminium. I. conductivity measurements. *J. Appl. Electrochem.* **16**, 707–711 (1986).
  34. Badawy, W. A. & Sabrah, B. A. A new bath for the electrodeposition of aluminium. III. The electrochemical behaviour of the rotating aluminium disc electrode in pure AlCl<sub>3</sub>/THF-toluene solutions. *J. Appl. Electrochem.* **18**, 220–224 (1988).
  35. Badawy, W. A., Sabrah, B. A. & Hilal, N. H. Y. A new bath for the electrodeposition of aluminium. II. Kinetics and mechanism of the deposition and dissolution processes. *J. Appl. Electrochem.* **17**, 357–369 (1987).
  36. Wang, C., Creuziger, A., Stafford, G. & Hussey, C. L. Anodic Dissolution of Aluminum in the Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* **163**, H1186–H1194 (2016).
  37. Jiang, T., Chollier Brym, M. J., Dubé, G., Lasia, A. & Brisard, G. M. Electrodeposition of aluminium from ionic liquids: Part I—electrodeposition and surface morphology of aluminium from aluminium chloride (AlCl<sub>3</sub>)–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ([EMIm]Cl) ionic liquids. *Surf. Coatings Technol.* **201**, 1–9 (2006).
  38. Sheng, P.-F. *et al.* Electrodeposition and corrosion behavior of nanocrystalline aluminum from a chloroaluminate ionic liquid. *Mater. Corros.* **66**, 1338–1343 (2015).
  39. Maniam, K. K. & Paul, S. A Review on the Electrodeposition of Aluminum and Aluminum Alloys in Ionic Liquids. *Coatings* **11**, (2021).
  40. Zhao, Y. & VanderNoot, T. J. Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts. *Electrochim. Acta* **42**, 3–13 (1997).
  41. ZHENG, Y. *et al.* Low-temperature Electrodeposition of Aluminium from Lewis Acidic 1-Allyl-3-methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids. *Chinese J. Chem. Eng.* **20**, 130–139 (2012).
  42. Hurley, F. H. & Wler, T. P. The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.* **98**, 207–212 (1951).
  43. Lai, P. K. & Skyllas-Kazacos, M. Electrodeposition of aluminium in aluminium chloride/1-methyl-3-ethylimidazolium chloride. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **248**, 431–440 (1988).
  44. Elterman, V. A., Shevelin, P. Y., Yolshina, L. A. & Borozdin, A. V. Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. *Electrochim. Acta* **389**, 138715 (2021).
  45. Pitner, W. R. Electrodeposition of Nickel-Aluminum Alloys from the Aluminum Chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium Chloride Room Temperature Molten Salt. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 130 (1996).
  46. Pradhan, D. & Reddy, R. G. Dendrite-Free Aluminum Electrodeposition from AlCl<sub>3</sub>-1-Ethyl-3-

- Methyl-Imidazolium Chloride Ionic Liquid Electrolytes. *Metall. Mater. Trans. B* **43**, 519–531 (2012).
47. Abbott, A. P., Harris, R. C., Hsieh, Y.-T., Ryder, K. S. & Sun, I.-W. Aluminium electrodeposition under ambient conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14675–14681 (2014).
  48. Böttcher, R., Mai, S., Ispas, A. & Bund, A. Aluminum Deposition and Dissolution in [EMIm]Cl-Based Ionic Liquids—Kinetics of Charge—Transfer and the Rate—Determining Step. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 102516 (2020).
  49. Moon, C.-W., Kim, Y., Im, S.-S. & 박수진 TA - Park, S.-J. Effect of Activation Temperature on CO<sub>2</sub> Capture Behaviors of Resorcinol-based Carbon Aerogels. *Bull. Korean Chem. Soc.* **35**, 57–61 (2014).
  50. Aghabarpour, M., Motahari, S., Sanaee, Z. & Ghahreman, A. Fabrication of binder-free electrode using reinforced resorcinol formaldehyde-based carbon aerogels. *J. Nanoparticle Res.* **21**, 178 (2019).
  51. Fuentes-Quezada, E. *et al.* Bimodal mesoporous hard carbons from stabilized resorcinol-formaldehyde resin and silica template with enhanced adsorption capacity. *Chem. Eng. J.* **360**, 631–644 (2019).
  52. Maldonado-Hódar, F. J., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Hanzawa, Y. & Yamada, Y. Catalytic Graphitization of Carbon Aerogels by Transition Metals. *Langmuir* **16**, 4367–4373 (2000).
  53. Górká, J., Vix-Guterl, C. & Matei Ghimbeu, C. Recent Progress in Design of Biomass-Derived Hard Carbons for Sodium Ion Batteries. *C* **2**, (2016).
  54. Sevilla, M. & Fuertes, A. B. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons. *Carbon N. Y.* **44**, 468–474 (2006).
  55. Zhang, X., Tang, Y., Zhang, F. & Lee, C.-S. A Novel Aluminum–Graphite Dual-Ion Battery. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1502588 (2016).
  56. Zhang, M., Song, X., Ou, X. & Tang, Y. Rechargeable batteries based on anion intercalation graphite cathodes. *Energy Storage Mater.* **16**, 65–84 (2019).
  57. Weibang, L., Tsai, M.-H., Lin, S.-Y., Lin, K.-I. & Lin, M.-F. *Essential properties of AlCl<sub>4</sub>-related graphite intercalation compounds of aluminum-ion-based battery cathodes.* (2021).
  58. Tu, J. *et al.* High-efficiency transformation of amorphous carbon into graphite nanoflakes for stable aluminum-ion battery cathodes. *Nanoscale* **11**, 12537–12546 (2019).
  59. Zou, L., Huang, B., Huang, Y., Huang, Q. & Wang, C. An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon–carbon composites. *Mater. Chem. Phys.* **82**, 654–662 (2003).
  60. Seehra, M. S. & Pavlovic, A. S. X-Ray diffraction, thermal expansion, electrical conductivity, and optical microscopy studies of coal-based graphites. *Carbon N. Y.* **31**, 557–564 (1993).
  61. Babu, V. S. & Seehra, M. S. Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal-based graphitic carbons. *Carbon N. Y.* **34**, 1259–1265 (1996).
  62. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
  63. Nylund, A., Mizuno, K. & Olefjord, I. Influence of Mg and Si on the Oxidation of Aluminum. *Oxid. Met.* **50**, 309–325 (1998).
  64. Zheng, Y., Zheng, Y., Wang, Q., Wang, Z. & Tian, D. Density and Viscosity of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Heptachlorodialuminate and Tetrachloroaluminate Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data* **62**, 4006–4014 (2017).
  65. Ferrara, C., Dall’Asta, V., Berbenni, V., Quartarone, E. & Mustarelli, P. Physicochemical Characterization of AlCl<sub>3</sub>–1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Ionic Liquid Electrolytes for Aluminum Rechargeable Batteries. *J. Phys. Chem. C* **121**, 26607–26614 (2017).
  66. Vila, J. *et al.* Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior. *Fluid Phase Equilib.* **242**, 141–146 (2006).

67. Elia, G. A., Hoepfner, K. & Hahn, R. Comparison of Chloroaluminate Melts for Aluminum Graphite Dual-Ion Battery Application. *Batter. Supercaps* **4**, 368–373 (2021).
68. Xu, J. H. *et al.* Tunable Pseudocapacitive Intercalation of Chloroaluminate Anions into Graphite Electrodes for Rechargeable Aluminum Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **168**, 60514 (2021).
69. Wang, J., Polleux, J., Lim, J. & Dunn, B. Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO<sub>2</sub> (Anatase) Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **111**, 14925–14931 (2007).
70. Lindström, H. *et al.* Li<sup>+</sup> Ion Insertion in TiO<sub>2</sub> (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. *J. Phys. Chem. B* **101**, 7717–7722 (1997).
71. Xu, J. H., Turney, D. E., Jadhav, A. L. & Messinger, R. J. Effects of Graphite Structure and Ion Transport on the Electrochemical Properties of Rechargeable Aluminum–Graphite Batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **2**, 7799–7810 (2019).
72. Pan, C.-J. *et al.* An operando X-ray diffraction study of chloroaluminate anion-graphite intercalation in aluminum batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, 5670 LP – 5675 (2018).
73. Kravchyk, K. V & Kovalenko, M. V. The Pitfalls in Nonaqueous Electrochemistry of Al-Ion and Al Dual-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **10**, 2002151 (2020).
74. Li, C., Zhang, X. & He, W. Design and modification of cathode materials for high energy density aluminum-ion batteries: a review. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **29**, 14353–14370 (2018).
75. Liu, S. *et al.* Aluminum storage behavior of anatase TiO<sub>2</sub> nanotube arrays in aqueous solution for aluminum ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9743–9746 (2012).
76. Chiku, M., Takeda, H., Matsumura, S., Higuchi, E. & Inoue, H. Amorphous Vanadium Oxide/Carbon Composite Positive Electrode for Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 24385–24389 (2015).
77. Lahan, H. & Das, S. K. An approach to improve the Al<sup>3+</sup> ion intercalation in anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticle for aqueous aluminum-ion battery. *Ionics (Kiel)*. **24**, 1855–1860 (2018).
78. Wang, H. *et al.* Binder-Free V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Cathode for Greener Rechargeable Aluminum Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 80–84 (2015).
79. He, Y. J., Peng, J. F., Chu, W., Li, Y. Z. & Tong, D. G. Black mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 1721–1731 (2014).
80. Nacimiento, F. *et al.* Exploring an Aluminum Ion Battery Based on Molybdenite as Working Electrode and Ionic Liquid as Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A2994–A2999 (2018).
81. Wei, J., Chen, W., Chen, D. & Yang, K. Molybdenum Oxide as Cathode for High Voltage Rechargeable Aluminum Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2304–A2309 (2017).
82. Latha, M. & Vatsala Rani, J. WS<sub>2</sub>/Graphene Composite as Cathode for Rechargeable Aluminum-Dual Ion Battery. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 70501 (2019).
83. Hu, Y. *et al.* A Binder-Free and Free-Standing Cobalt Sulfide@Carbon Nanotube Cathode Material for Aluminum-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **30**, 1703824 (2018).
84. Hu, Y. *et al.* An Innovative Freeze-Dried Reduced Graphene Oxide Supported SnS<sub>2</sub> Cathode Active Material for Aluminum-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **29**, 1606132 (2017).
85. Li, Z., Niu, B., Liu, J., Li, J. & Kang, F. Rechargeable Aluminum-Ion Battery Based on MoS<sub>2</sub> Microsphere Cathode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 9451–9459 (2018).
86. Elia, G. A. *et al.* Insights into the reversibility of aluminum graphite batteries. *J. Mater. Chem. A* **5**, 9682–9690 (2017).
87. Elia, G. A. *et al.* Polyacrylonitrile Separator for High-Performance Aluminum Batteries with Improved Interface Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 38381–38389 (2017).
88. Elia, G. A. *et al.* Simultaneous X-Ray Diffraction and Tomography Operando Investigation of Aluminum/Graphite Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 2003913 (2020).
89. Wang, Q., Zheng, D., He, L. & Ren, X. Cooperative Effect in a Graphite Intercalation Compound: Enhanced Mobility of  $\text{AlCl}_4^-$  in the Graphite Cathode of Aluminum-Ion Batteries. *Phys. Rev. Appl.* **12**, 44060 (2019).
90. Li, J., Liu, Q., Flores, R. A., Lemmon, J. & Bligaard, T. DFT simulation of the X-ray diffraction

- pattern of aluminum-ion-intercalated graphite used as the cathode material of the aluminum-ion battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 5969–5975 (2020).
91. Yamagata, S., Takahara, I., Wang, M., Mizoguchi, T. & Yagi, S. EQCM analysis of intercalation species into graphite positive electrodes for Al batteries. *J. Alloys Compd.* **846**, 156469 (2020).
  92. Wu, M. S., Xu, B., Chen, L. Q. & Ouyang, C. Y. Geometry and fast diffusion of  $\text{AlCl}_4$  cluster intercalated in graphite. *Electrochim. Acta* **195**, 158–165 (2016).
  93. Bhauriyal, P., Mahata, A. & Pathak, B. The staging mechanism of  $\text{AlCl}_4$  intercalation in a graphite electrode for an aluminium-ion battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 7980–7989 (2017).
  94. Böttcher, R., Ispas, A. & Bund, A. Anodic dissolution of aluminum and anodic passivation in [EMIm]Cl-based ionic liquids. *Electrochem. commun.* **115**, 106720 (2020).