# Schlussbericht
zum BMBF-Vorhaben

**Verbundvorhaben: ALISS – Aluminium-Ionen-Batterie für Stationäre Speichersysteme**

**Teilvorhaben: Bau & Test einer Aluminium-Ionen-Batterie für stationäre Anwendungen**

der Forschungsstelle
**DECHEMA-Forschungsinstitut**
**(BMBF-Vorhaben Nr. 03SF0602A)**

**Laufzeit des Vorhabens:**
01.06.2020 – 31.05.2021

Projektträger Jülich (PtJ) – Geschäftsbereich Energie Grundlagenforschung
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich
Ansprechpartner: Dr. Martin Wiesenmayer
Kerstin Annassi

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: " Kopernikus-Projekte, P2X: Erneuerbare Energie umwandeln und speichern“ gefördert und vom Projektträger Jülich betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

# Inhaltsverzeichnis


1. Kurzbericht ..... 4
1.1 Aufgabenstellung ..... 4
1.2 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand ..... 4
1.3 Ablauf des Vorhabens ..... 5
1.4 Wissenschaftliche Ergebnisse ..... 5
1.5 Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen ..... 6
2. Eingehende Darstellung ..... 7
2.1 Alternative Elektrolyte ..... 7
2.2 Optimierung der Stromableiter ..... 8
2.3 Kommerzielle Graphitpulver als Kathodenmaterial ..... 10
2.3.1 Strukturelle Charakterisierung von Graphit ..... 10
2.3.2 Elektrochemische Charakterisierung ..... 11
2.3.2.1 Micro-Graphitpulver ..... 11
2.3.3 Formierung von Graphit in $AlCl_3$/EMImCl ..... 15
2.4 Wassernachweis im Elektrolyten mittels $^1$H-NMR ..... 17
2.5 Einfache Elektrolytreinigung ..... 19
2.6 Elektrochemische Tests der zylindrischen Zelle ..... 20
2.8 Herstellungskosten einer 10-kWh AIB ..... 26
2.9 Lastgangrechnungen und Wirtschaftlichkeit ..... 26
2.7 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises ..... 28
2.8 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten ..... 28
2.9 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans ..... 28
2.10 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen ..... 29
2.11 Die erfolgten oder geplanten Veröffentlichungen des Ergebnisses nach Nr.5 der NABF ..... 29

# 1. Kurzbericht

## 1.1 Aufgabenstellung

Die Konzeptphase des ALISS-Projektes umfasst ein Jahr. Im Rahmen dieses Projektes waren es die Ziele des DFI (i) ein besseres Verständnis für die Lade-/Entlademechanismen verschiedener kohlenstoffbasierter Kathodenmaterialien in (ii) verschiedenen Elektrolyten zu gewinnen, um (iii) die Materialien zu optimieren und dann (iv) für die Herstellung einer zylindrischen 26650 Zelle zu nutzen.

Die Aufgaben des DFI waren in vier Arbeitspakete unterteilt. Im AP2 wurde der Mechanismus der Al-Interkalation unter Verwendung von ex-operando XRD und der Raman Spektroskopie bei verschieden Ladezuständen untersucht. Im AP4 lag der Fokus auf Materialien zum Korrosionsschutz des zylindrischen Zellgehäuses vor EMImCl/$AlCl_3$ sowie einem alternativen $AlCl_3$/DES-Elektrolyten (deep eutectic solvents). Hierbei wurde sowohl die elektrochemische Stabilität (Potentialfenster) als auch die Al-Abscheidung und -auflösung analysiert. Im AP5 wurden dann die besten Materialien der vorhergehenden AP´s ausgewählt um eine zylindrische 26650 AIB-Zelle herzustellen und mittels Lade-/Entladeversuchen in der Glove-Box zu charakterisieren. Im AP6 wurden die technischen und ökonomischen Eigenschaften der zylindrischen AIB, basierend auf eigenen Labordaten und Herstellerangaben, zusammengefasst und in Bezug auf einen 10 kWh Hausspeicher analysiert.

## 1.2 Anknüpfung an den wissenschaftlichen und technischen Stand

Ein wesentlicher Durchbruch für die AIB, basierend auf metallischer Aluminiumanode und graphitischer Kathode, gelang durch die Kombination einer Kathodenfolie aus pyrolytischem Graphit (20-30 mg) mit dem IL-Elektrolyten $AlCl_3$/EMImCl (Molverhältnis 1,3:1) und einer Al-Folie.[1] Hierbei wurde bei einer Graphitkapazität von 60-66 mAh $g^{-1}$ ein hohe Zyklenfestigkeit bei hoher coulombischer Effizienz (95-98 %) erreicht. Dieser Erfolg war der Anstoß für Forschungsbemühungen auf der ganzen Welt die Eigenschaften dieser AIB im Detail zu untersuchen. Hierzu zählt die teilweise irreversible Interkalation des $AlCl_4^-$ in das Graphit während der ersten Zyklen der AIB, welche zu einer geringen coulombischen Effizienz von 70 % führt, die dann schrittweise auf 98% ansteigt.[2] Der Einschluss der $AlCl_4^-$ Anionen zwischen den Graphitschichten bewirkt eine strukturelle Neuorientierung der Schichtstruktur, welche eine verbesserte Zellaktivität zur Folge hat. Dieser Zusammenhang wurde bereits mittels XRD, SAXS und XPS nachgewiesen. Die Neuorientierung und Weitung der Graphitstruktur innerhalb der ersten Zyklen äußert sich auch in einer signifikanten Volumenerhöhung, welche im Umkehrschluss die Porosität der Elektrode absenkt und die Porenradien verkleinert. [3] Die Art und Weise der strukturellen Neuorientierung hängt dabei unmittelbar von der Partikelmorphologie ab. [3]

Aufgrund des hohen Preises des EMImCl/$AlCl_3$ Elektrolyten sind einige Arbeiten und Studien auf alternative Elektrolyte ausgerichtet. Bspw. wurde Urea/$AlCl_3$ und andere Harnstoffderivate wie Ethylurea und Methylurea im Detail untersucht. [4][5][6] Als weitere Alternative gilt die IL aus Triethylamin (TEA) und $AlCl_3$ ($Et_3NHCl/AlCl_3$), deren Einsatz in der Al/Graphit-AIB eine mit EMImCl/$AlCl_3$ vergleichbare Aktivität aufweist. [7][8] Zudem ist TEA 20-fach günstiger als EMImCl.[9]

## 1.3 Ablauf des Vorhabens

Die Konzeptphase des Projektes begann am 1. Juni 2020 und endete am 31. Mai 2021. Planung und Umsetzung des Projektes verliefen entsprechend der im Projektantrag beschriebenen Arbeitspakete und dem vereinbarten Zeitplan. Hierbei konnten die meisten Projektziele erreicht werden. Das Projekt begann daher mit der (i) Suche und Untersuchung von korrosionsstabilen Materialien für die AIB, (ii) der Charakterisierung von Elektrolyten gefolgt von (iii) elektrochemischen Versuchen zum Lade-/Entladeverhalten verschiedener Graphitmaterialien. Danach wurde (iv) der Interkalation-/ Deinterkalationsmechanismus des $AlCl_4^-$ in das Graphit und dessen irreversible Veränderung des Graphits mittels XRD und Raman-Spektroskopie untersucht. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde (v) eine einfache Reinigung des Elektrolyten zur Entfernung von Wasserspuren vorgenommen und mittels NMR analysiert. Abschließend wurden (vi) 26650 Zellen auf Basis kommerzieller Materialien gefertigt und elektrochemisch getestet.

## 1.4 Wissenschaftliche Ergebnisse

Mit der Synthese von $Et_3NHCl/AlCl_3$ in verschiedenen Verhältnissen gelang zu Beginn des Projektes die Herstellung eines alternativen Elektrolyten zu $AlCl_3$/EMImCl. Die Konzentration von $AlCl_4^-$ and $Al_2Cl_7^-$ Ionen in beiden Elektrolyten wurde mittels FT-IR ermittelt. Bei der Aluminiumabscheidung und -auflösung in dem neuen $AlCl_3/Et_3NHCl$ Elektrolyt bei einem Verhältnis von 1.5:1 wurde im Voltammogramm zweifach höhere Ströme als im (1.5:1) $AlCl_3$/EMImCl aufgenommen. Da sowohl für die elektrochemische Untersuchung als auch für den 26650 Zellbau stabile Stromableiter benötigt werden, wurde die Korrosionsstabilität von Molybdän und Wolfram in (1.5:1) $AlCl_3$/EMImCl und (1.5:1) $AlCl_3/Et_3NHCl$ durch Auslagerungstest und elektrochemisches Zyklisieren analysiert. Beide Metalle zeigten eine hohe Korrosionsstabilität und wurden daher in darauffolgenden Tests als Stromableiter eingesetzt.

Weiterhin wurden zwei kommerzielle Graphitpulver, Mikrographit (MG) und sphärisches Graphit (SG), als Kathodenmaterialien ausgewählt und ihre elektrochemischen Eigenschaften in (1.5:1) $AlCl_3$/EMImCl und (1.5:1) $AlCl_3/Et_3NHCl$ untersucht. Die spezifische Kapazität von MG in (1.5:1) $AlCl_3$/EMImCl und (1.5:1) $AlCl_3/Et_3NHCl$ bei einer Stromstärke von 100 mA $g^{-1}$ betrug 59 mAh $g^{-1}$ bzw. 96 mAh $g^{-1}$. Bei gleichen Bedingungen erreichte SG eine spezifische Kapazität von 60 mAh $g^{-1}$ bzw. 70 mAh $g^{-1}$. Um die Verunreinigung (HCl, Wasser) der kommerziellen und eigens hergestellten Elektrolyte zu beseitigen, wurde ein einfacher Reinigungsprozess untersucht und erfolgreich umgesetzt. Die Entfernung von Wasser wurde mittels NMR nachgewiesen. Abschließend wurde eine zylindrische 26650 Zellen auf Basis kommerzieller Produkte hergestellt und getestet. Bei Stromdichten von 50 bzw. 230 mA wurde dabei eine Kapazität von 260 bzw. 130 mAh erreicht. Alle Zellkomponenten waren unter Testbedingungen stabil.

Abschließend wurden die Rohstoffpreise aller Zellkomponenten für die ökonomische Bewertung der AIB in Form eines 10 kWh-Batteriemoduls, bestehend aus 26650-Zellen, herangezogen. Den hohen Gesamtkosten von 458,8 €/kWh stehen die äußerst geringe Alterung (00063 %/Zyklus) und hohe Leistungsdichte (6C) der AIB gegenüber, welche einen 20-jährigen Betrieb der Batterie ermöglichen. Anhand der Lastgangrechnung der vier Einsatzszenarien verringerten diese AIB-Eigenschaften die Kosten pro Speichergang (LCOS) und die Energiekosten (LCOE) um je ca. 1 Cent/kWh.

## 1.5 Zusammenarbeit mit anderen Forschungseinrichtungen

Das ALISS-Vorhaben wurde in enger Zusammenarbeit mit der AG Prof. J. Janek und AG. Prof. B. Smarsly der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Im Fokus der Untersuchungen dort standen die Schwerpunkte Zink-Dendritenwachstum und Kohlenstoff als Interkalationsmaterial für die $AlCl_4$-Ionen. Von Prof. Dr. Smarsly erhielten wir zwecks Tests verschiedene, synthetische Kohlenstoffe. Die Ergebnisse der jeweiligen elektrochemischen Tests wurden im Rahmen von Projekttreffen evaluiert. Für die Tests als auch für die Kostenschätzung der Elektrolyte erhielten wir zudem wertvolle Informationen von Herrn Czarnecki (IoLiTec). Den Kollegen Peter Eckerle (Storegio) und Michael Peither (Voltstorage) danken wir für Ihren Einsatz beim Erstellen der Dateien zum Weltspeicher-Technologievergleich.

# 2. Eingehende Darstellung

## 2.1 Alternative Elektrolyte

Ionische Flüssigkeiten aus $AlCl_3/Et_3NHCl$ wurden in den Molverhältnissen 1.1:1 bis 2:1 durch das Mischen von $Et_3NHCl$ mit wasserfreiem $AlCl_3$ hergestellt. In Abbildung 1a sind die FTIR-Spektren dieser Ils aus $AlCl_3/Et_3NHCl$ gezeigt. Die Schwingungsintensität der Al-Cl Bindung des $AlCl_4^-$ (485 $cm^{-1}$) nimmt hier mit steigendem Molverhältnis ab, während sich bei 530 $cm^{-1}$ ein neuer Peak entwickelt, welcher der Al-Cl-Al Bindung des größeren Heptachloroaluminats $Al_2Cl_7^-$ zugeordnet wird.

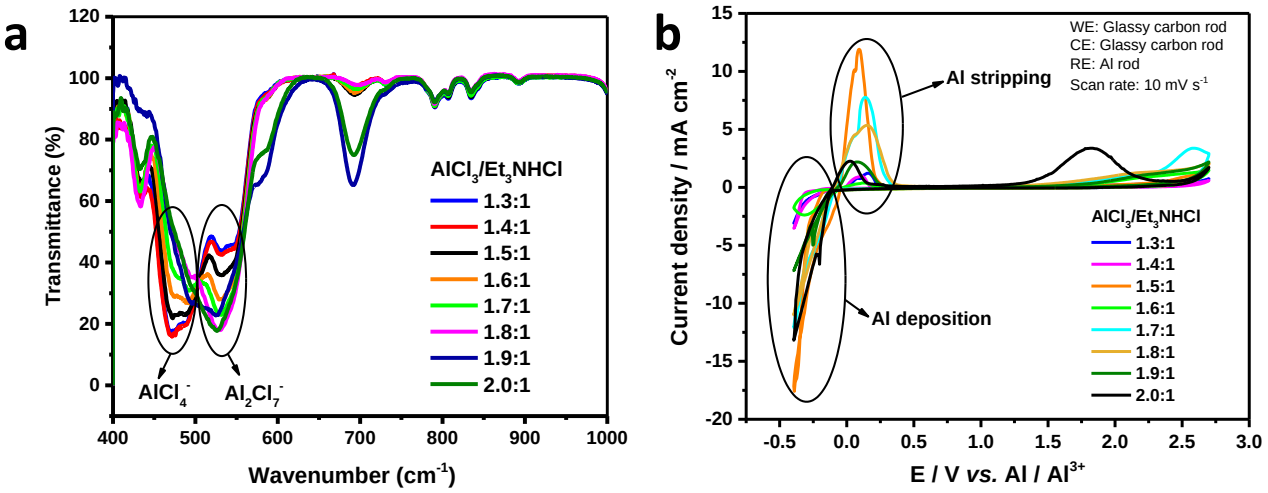



***Abbildung 1: a) FTIR-Spektrum der $AlCl_3/Et_3NHCl$ Elektrolyte verschiedener Molverhältnisse und b) Cyclovoltammogramm zur Ermittlung der jeweiligen Elektrolytstabilität mit GC Elektroden bei 10 $mVs^{-1}$***

Das Potentialfenster der Elektrolytstabilität von $AlCl_3/Et_3NHCl$ wurde in Swagelok-Zellen in 3-Elektroden-Konfiguration ermittelt. Zwei Stäbe aus Glaskohlenstoff kamen als Arbeits- und Gegenelektrode zum Einsatz, ein Aluminiumstab als Pseudo-Referenzelektrode. In Abb. 1b ist ein solcher Test im Potentialfenster von -0.4 bis 2.7 V des Elektrolyten $AlCl_3/Et_3NHCl$ bei verschiedenen Molverhältnissen gezeigt. Der Reduktionspeak zwischen -0.24 und -0.4 V am negativen Ast und der Oxidationspeak zwischen -0,2 und 0,3 V am positiven Ast des Voltammogramms werden durch die Aluminiumabscheidung bzw. –auflösung erzeugt.[10] Der Einfluss der $AlCl_3$-Konzentration ist hierbei für Auflösung und Abscheidung deutlich ersichtlich. Mit steigendem $AlCl_3$-Gehalt steigen die Ströme an und erreichen bei 1.5:1 für $AlCl_3/Et_3NHCl$ ihr Maximum, was in guter Übereinstimmung zu bereits publizierter Literatur ist.[9] Die in Abbildung 2 gezeigten CVs vergleichen die Ströme im (1,5:1) $AlCl_3$/ $Et_3NHCl$ und (1,5:1) $AlCl_3$/EMImCl Elektrolyt. Letzterer wird um den Faktor 2,5 übertroffen, was durch eine höhere Mobilität der Aktivspezies in $Et_3NHCl$ und womöglich auch durch eine geringere Affinität der inaktiven Spezies zum Al-Substrat. Die höhere Ionenmobilität in $AlCl_3/Et_3NHCl$ (1,5:1) wurde durch Messungen zur Ionenleitfähigkeit beider Elektrolyte (25°C) bestätigt und liegt mit 16,1 mS $cm^{-1}$ deutlich über der in $AlCl_3$/EMImCl (1,5:1), nämlich 9,6 mS $cm^{-1}$.[11] Die Kinetik der Abscheidung (größere Steigung des Abscheidepeaks) ist hingegen in EMImCl höher als in $Et_3$/NHCl, wobei in Letzterem eine schnellere Auflösung stattfindet.

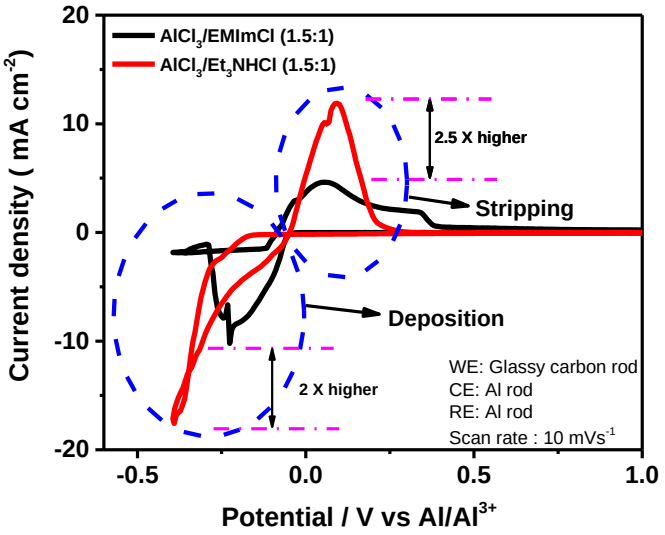



***Abbildung 2: Cyclovoltammogramme der Elektrolyte (1,5:1) $AlCl_3$/ $Et_3NHCl$ und (1,5:1) $AlCl_3$/EMImCl bei Raumtemperatur***

## 2.2 Optimierung der Stromableiter

Nach der Auswahl geeigneter Elektrolyte stand die Suche und Auswahl geeigneter Stromableiter im Vordergrund der Arbeiten am DFI, da der bisher als Arbeits- und Gegenelektrode verwendete Glaskohlenstoff für eine zylindrische Zelle ungeeignet ist. Abbildung 3, zeigt die REM-Aufnahmen von Mo, W und des Glasfaserseparators GF/A vor und nach einer 14-tägigen Auslagerung in (1,5:1) $AlCl_3$/EMImCl. Es konnten keine signifikanten, korrosiven Änderungen der Mo und W Oberfläche festgestellt werden. Auch der Glasfaserseparator zeigt keine erkennbare Zersetzung auf.

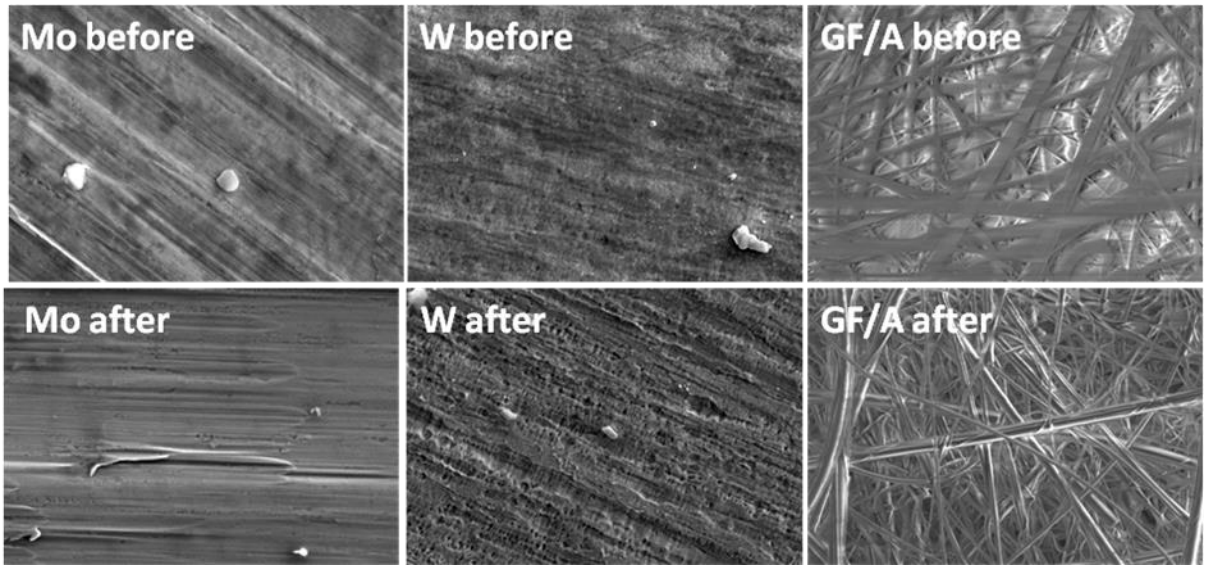



***Abbildung 3: SEM-Aufnahmen von Probenplättchen aus Mo, W und GF/A vor und nach der 14-tägigen Auslagerung in der ionischen Flüssigkeit (1,5:1) $AlCl_3$/EMImCl***

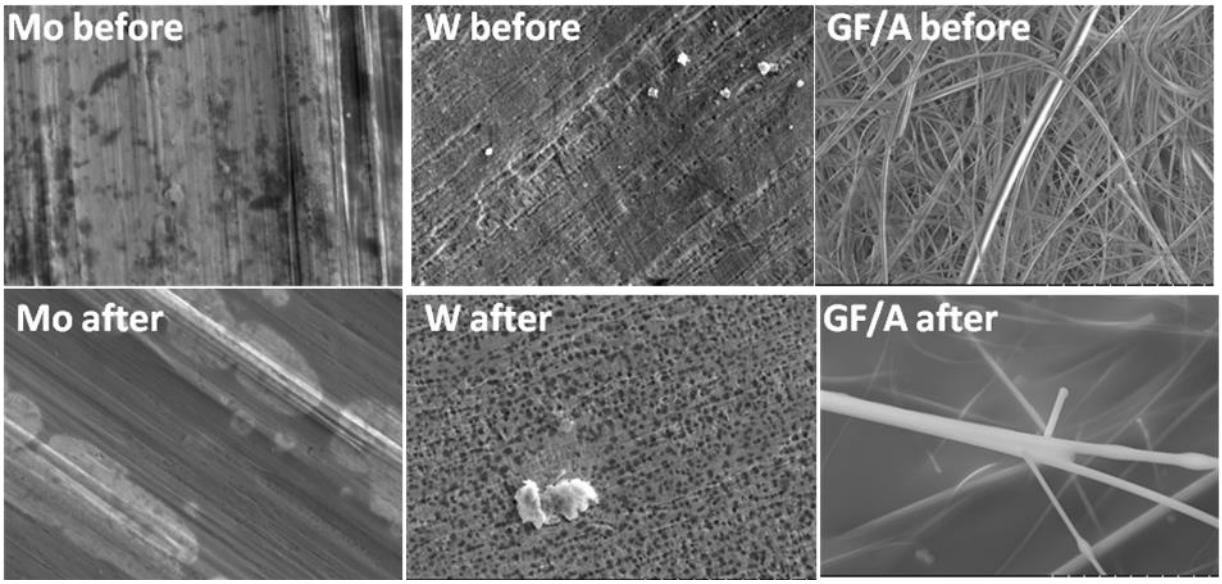



***Abbildung 4: SEM-Aufnahmen von Probenplättchen aus Mo, W und GF/A vor und nach der 14-tägigen Auslagerung in der ionischen Flüssigkeit (1,5:1) $AlCl_3$/ $Et_3NHCl$***

In gleicher Weise wurde in (1,5:1) $AlCl_3/Et_3NHCl$ die Oberflächenmorphologie der Molybdänfolie und des Glasfaserseparators nicht durch die Auslagerung verändert (Abbildung 4). Ein korrosiver Angriff (Lochfraß) ist jedoch auf der Wo-Folie erkennbar.

Um die elektrochemische Stabilität und Eignung von Mo und Wo als Stromkollektoren für die Kathode zu untersuchen wurde ihre Reaktivität mit der des Glaskohlenstoffs (GC) verglichen. Abbildung 5 zeigt die CVs der drei Stromableiter im Potentialfenster von 0,5 – 2,5 V. Sowohl Mo als auch W weisen eine geringfügige, reversible Oxidation und Reduktion in$AlCl_3$/EMImCl (*Abbildung 5a*) und $AlCl_3/Et_3NHCl$ (*Abbildung 5b*) auf. Die resultierende Stromdichte von Oxidation und Reduktion von W und Mo ist dabei mit der an Glaskohlenstoff (GC) vergleichbar.

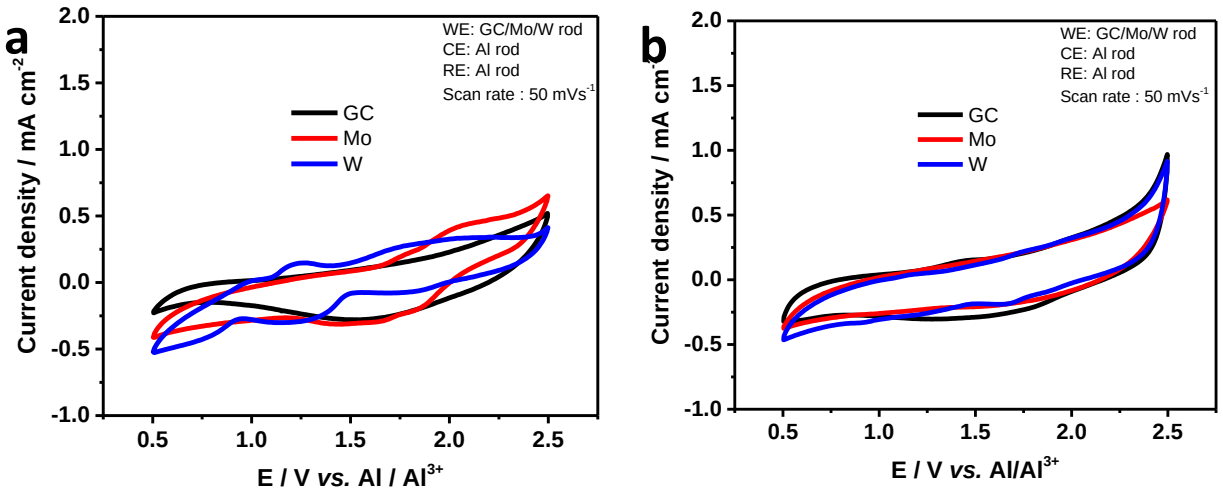



***Abbildung 5: Cyclovoltammogramme von Mo und W im Vergleich zu Glaskohlenstoff (GC) in (a) $AlCl_3$/EMImCl und (b) $AlCl_3$/ $Et_3NHCl$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 $mVs^{-1}$im Potentialfenster von 0,5 bis 2,5 V***

## 2.3 Kommerzielle Graphitpulver als Kathodenmaterial

### 2.3.1 Strukturelle Charakterisierung von Graphit

Als Kathodenaktivmaterial wurden zwei kommerziell erhältliche Graphitpulver gewählt, Mikrographit (MG) und sphärisches Graphit (SG) geliefert von der ProGraphite GmbH. Um die Morphologie der Pulver zu bestimmen wurde die Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FESEM) verwendet. Das in Abbildung 6a gezeigte MG besteht aus sehr geordneten, graphitischen Flocken mit einer durchschnittlichen Länge von 10-15 µm und einer Dicke von 1 µm. Das SG hingegen (Abbildung 6b) weist eine sehr sphärische Partikelform auf, mit einem Durchmesser von 17 bis 19 µm. Hierbei ist, gemäß Literaturangaben, eine flockige Form des Graphits, wie sie das MG aufweist, für einen verbesserten Ionentransport des $AlCl_4^-$ Ions bei der Interkalation & Deinterkalation von Vorteil.[11]

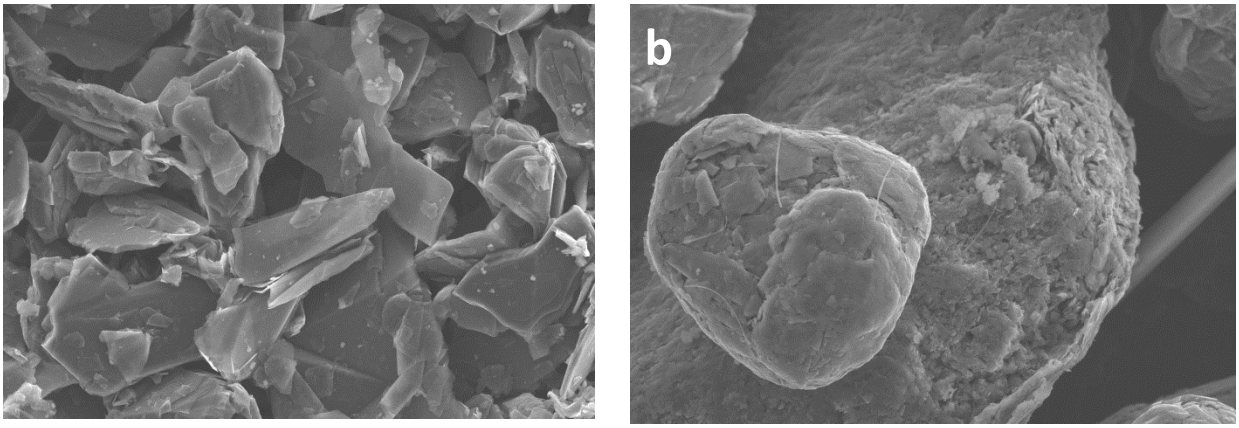



***Abbildung 6: FESEM Aufnahmen des (a) Mikrographits (MG) und (b) des sphärischen Graphits (SG)***

Die Kristallinität des MG und des SG wurden mittels XRD und Raman-Spektroskopie untersucht. Wie in Abbildung 7a gezeigt, weisen sowohl MG als auch SG eine hohe Kristallinität und Ordnung auf, was an den sehr scharfen Peaks bei 26,55° (002) und 56° (004) erkennbar ist.[12] Auch das Raman-Spektrum zeigt für MG und SG einen sehr markanten Peak bei 1575 $cm^{-1}$ (G-Band) und nur einen kleinen Peak für das D-Band bei 1347 $cm^{-1}$ (Abbildung 7b). Die Kristallinität beider Graphitpulver ist somit für AIB geeignet.

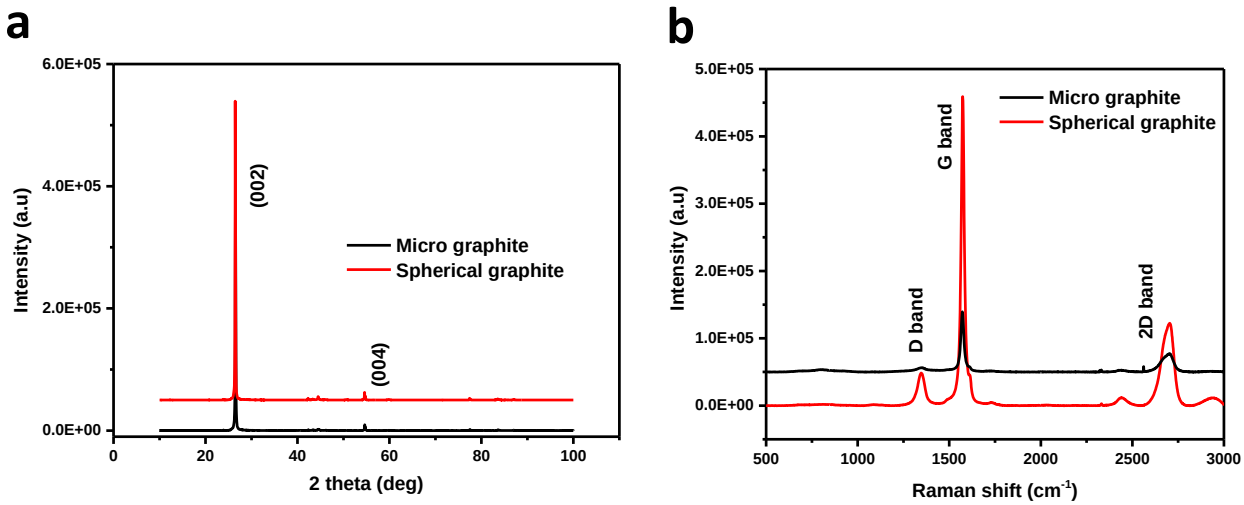


*Abbildung 7: a) XRD-Diffraktogramme und b) Raman-Spektren für Mikrographit und sphärisches Graphit*

### 2.3.2 Elektrochemische Charakterisierung

Für die Herstellung der Graphitelektroden wurde das Graphitpulver und PTFE als Binder, letzterer in Form einer wässrigen Dispersion (30 gew.%), in einer Isoprapanol:Wasser-Mischung (90/10) homogenisiert. Die Suspension wurde mittels Ultra-Turrax® (IKA) für 15 Minuten dispergiert, gefolgt von einer 15-minüigen Ultraschallbehandlung. Die Tinte wurde direkt auf den Glasfaserseparator (Whatman-GF/A) aufgesprüht und eine gleichmäßige Graphitbeschichtung hergestellt. Die Beschichtung wurde bei 60°C für sechs Stunden getrocknet. Mittels Locheisen wurden Knopfelektroden mit 9 mm Durchmesser gestanzt und über Nacht bei 105°C unter Vakuum (0,3 mbar) getrocknet. Die durchschnittliche Graphitbeladung der Elektroden betrug 2,5 mg/cm². Die Lagerung der Elektroden und der Bau der Zellen erfolgten in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre.

Um die elektrochemischen Eigenschaften der Graphite und IL-Elektrolyte für die AIB zu untersuchen wurden 2- und 3-Elektroden-Zellen aus PTFE vom Typ „Swagelok“, wie in Abbildung 8 gezeigt, verwendet und mit Elektrodenstäben (Ø 10 mm) aus Aluminium (Gegenelektrode), bzw. Mo, W, oder GC (Stromableiter d. Arbeitselektrode) bestückt. Als Referenzelektroden wurden ebenfalls Aluminiumstäbe (Ø 6 mm, Reinheit: 99,99%) eingesetzt.

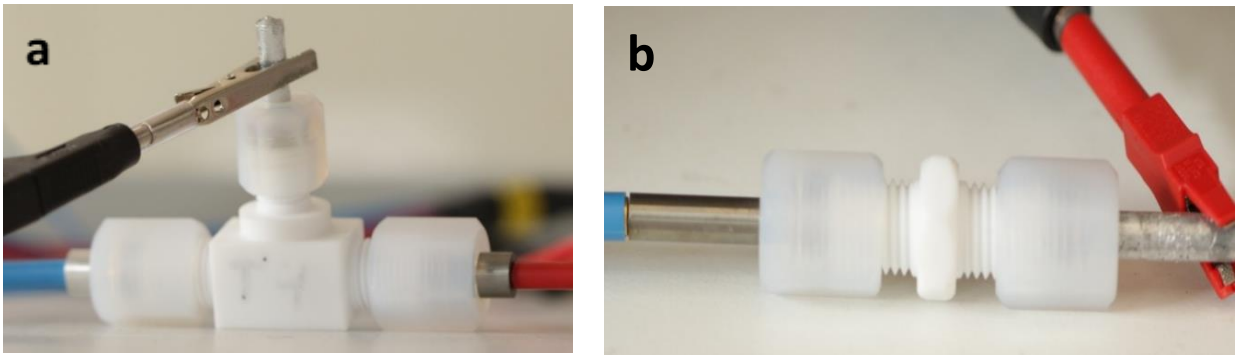



*Abbildung 8: a) Drei- und b) Zweielektroden-Zellen vom Typ „Swagelok“*

#### 2.3.2.1 Micro-Graphitpulver

In Abbildung 9 sind die CVs des MG-Pulvers in den Elektrolyten $AlCl_3$/EMImCl und $AlCl_3/Et_3NHCl$ gezeigt, unter Verwendung der Stromableiter Glaskohlenstoff (GC), Molybdän (Mo) oder Wolfram (W). In $AlCl_3$/EMImCl weist MG (*Abbildung 9a*) anodisch vier klar erkennbare Peaks bei 1,85, 2,01, 2,15, und 2,31 V auf, gefolgt von den kathodischen Peaks bei 2,04 und 1,65 V.[13]

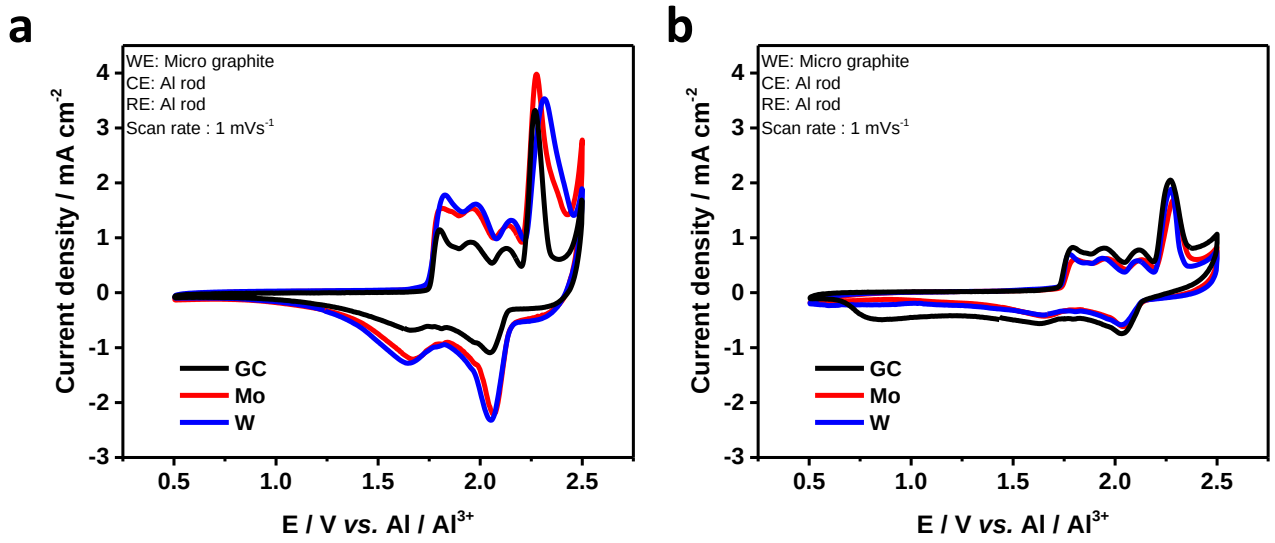



***Abbildung 9: CVs von Mikrographit in (1,5:1) (a) $AlCl_3$/EMImCl und (b) $AlCl_3$/ $Et_3NHCl$ mit verschiedenen Stromableitern (GC, Mo und W)***

In gleicher Weise zeigt MG im (1,5:1) $AlCl_3/Et_3NHCl$ Elektrolyten *(Abbildung 9b)* vier breite und symmetrische anodische Peaks, wobei jedoch die Stromstärke im Vergleich zu $AlCl_3$/EMImCl um 50% reduziert ist. Diese Abnahme weist auf einen diffusionslimitierten Prozess bei der $AlCl_4^-$ Interkalation aus dem $AlCl_3/Et_3NHCl$ in das MG hin, der unter anderem durch die bereits genannte höhere Viskosität verursacht wird. *Abbildung 10*a und *Abbildung 10b* zeigen die Versuche zur Stromdichtevariation einer AIB-Zelle mit MG als Interkalationsmaterial in $AlCl_3$/EMImCl und $AlCl_3/Et_3NHCl$. Bei einer Stromdichte von 100 mA $g^{-1}$ wurde in $AlCl_3$/EMImCl eine spezifische Kapazität von 59 mAh $g_{MG}^{-1}$erreicht, die selbst bei 750 mA $g^{-1}$ nicht abnahm. Erst bei 1 A $g^{-1}$, 2,5 A $g^{-1}$ und 5 A $g^{-1}$ sank die spezifische Kapazität schrittweise von 57,5 auf 20,5 mAh $g_{MG}^{-1}$ ab. In allen Fällen blieb die coulombische Effizienz selbst nach vielen Lade-/Entladezyklen bei 100 %. Erneutes Zyklisieren bei 100 mA $g^{-1}$ zeigte zudem eine sehr gute Retention der Kapazität. Für alle Kathodenstromableiter ist das gleiche Verhalten beobachtbar, wobei Wolfram eine leicht abgesenkte Kapazität verzeichnet.

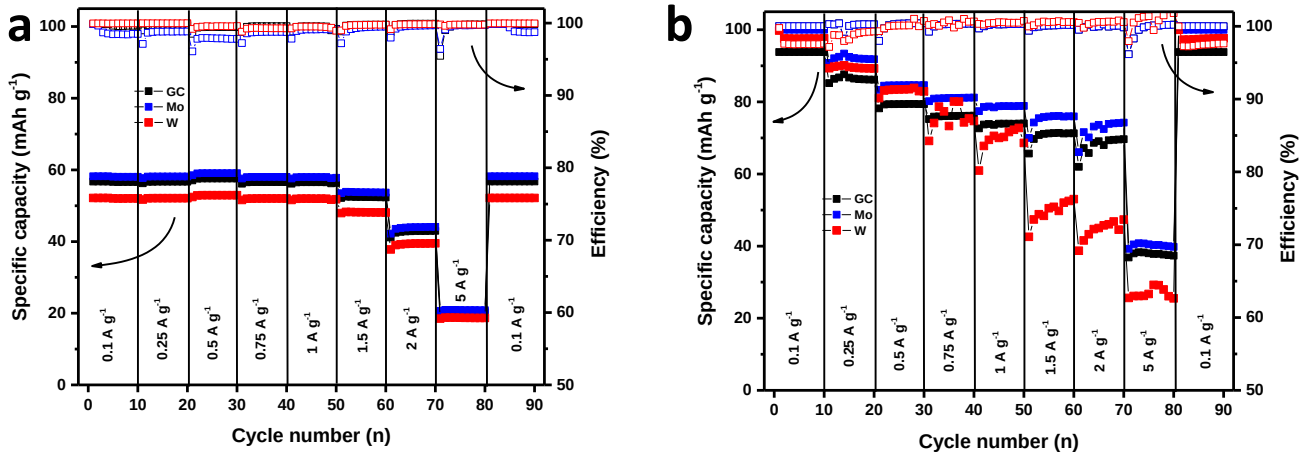



***Abbildung 10: Stromdichtevariation einer AIB-Zelle mit Mikrographit in a) $AlCl_3$/EMImCl und b) $AlCl_3/Et_3NHCl$ unter Verwendung verschiedener Stromableiter***

Erstaunlicherweise bei 100 mA $g^{-1}$ beträgt die Kapazität der AIB-Zelle mit MG in $AlCl_3/Et_3NHCl$ 96 mAh $g^{-1}$ und ist damit 62 % höher als die in $AlCl_3$/EMImCl. Obwohl die genauen Gründe hierfür noch nicht bekannt sind, muss in $AlCl_3/Et_3NHCl$ von einer stärkeren Veränderung der Graphits und einer dadurch verbesserten Interkalation des $AlCl_4^-$ ausgegangen werden.[8][14]. Mit steigender Stromdichte von 0,25 auf 5 A $g^{-1}$ nimmt die Kapazität allerdings schrittweise von 88 nach 25 mAh $g^{-1}$ ab, bleibt aber in allen Fällen deutlich über den Werten in $AlCl_3$/EMImCl.

In Abbildung *11* ist die Zyklenstabilität von MG bei 1 A $g^{-1}$ in $AlCl_3$/EMImCl und $AlCl_3/Et_3NHCl$ gezeigt. In $AlCl_3$/EMImCl (*Abbildung 11a*) weist MG über 200 Zyklen eine sehr gleichbleibende und stabile Kapazität von ca. 60 mAh $g^{-1}$ bei einer coulombische Effizienz nahe 100% auf. Alle Stromableiter zeigen ein sehr ähnliches und stabiles Verhalten. Stattdessen ist in $AlCl_3/Et_3NHCl$ nur mit Wolfram als Stromableiter eine hohe und stabile Kapazität von 78,7 mAh $g^{-1}$ über 200 Zyklen zu erkennen (*Abbildung 11b*). Molybdän und GC erreichen geringere und deutlich schwankende Kapazitäten von 76,7 bzw. 63,2 mAh $g^{-1}$. Trotzdem ist in allen Fällen eine hohe coulombische Effizienz nahe 100 % erreicht worden. Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die AIB mit MG in $AlCl_3/Et_3NHCl$ eine um bis 30 % erhöhte Kapazität aufweist als in $AlCl_3$/EMImCl.

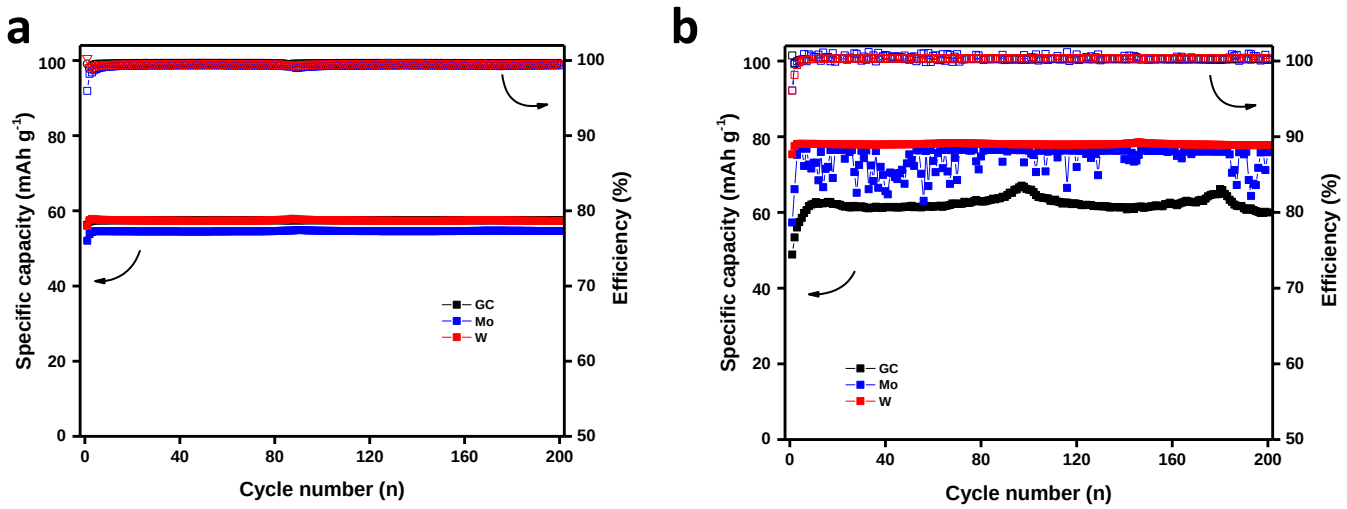



***Abbildung 11: Zyklenstabilität einer AIB-Zelle mit Mikrographit bei 1 A $g^{-1}$ unter Verwendung verschiedener Stromableiter in a) $AlCl_3$/EMImCl und b) $AlCl_3/Et_3NHCl$***

### 2.3.2.2 Sphärisches Graphitpulver

Abbildung 12 zeigt die CVs des sphärischen Graphits (SG) in den Elektrolyten $AlCl_3$/EMImCl (*Abbildung 12a)* und $AlCl_3/Et_3NHCl$ (*Abbildung 12b)*. Ähnlich dem MG zeigt SG eine Reihe von anodischen und kathodischen Peaks. Letztere unterscheiden sich jedoch hinsichtlich ihrer Position vom MG, was auf unterschiedliche Interkalation-/Deinterkalationseigenschaften hindeutet, die durch die deutlich verschiedene Morphologie des SG im Vergleich zur flockenartigen Struktur des MG erklärt werden können.[15]

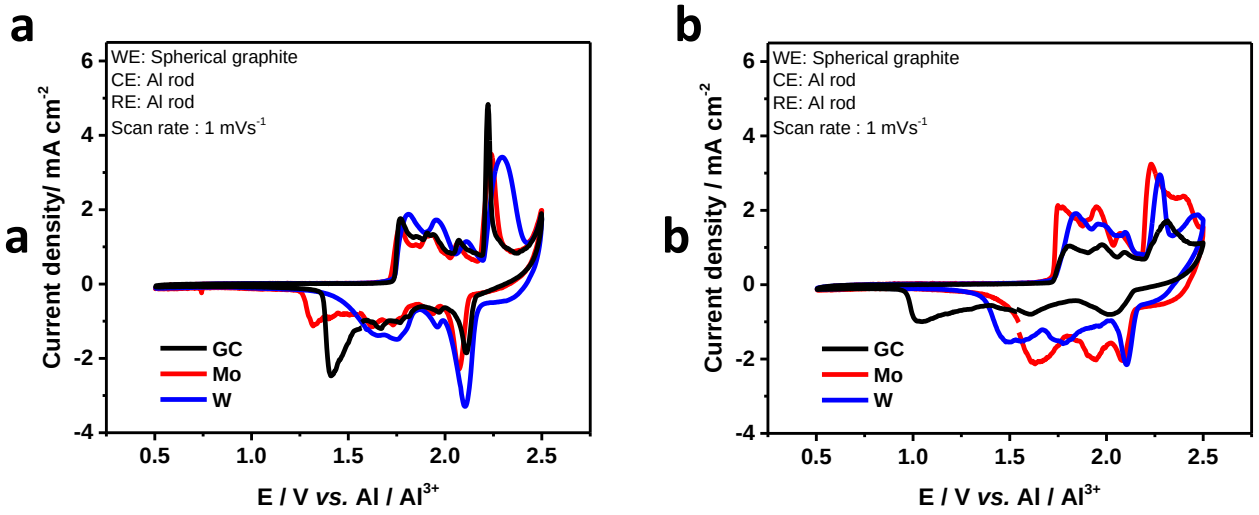



***Abbildung 12: Cyclovoltammogramm des sphärischen Graphits (SG) in (a) $AlCl_3$/EMImCl und (b) $AlCl_3$/ $Et_3NHCl$ unter Verwendung verschiedener Stromableiter für die Kathode (GC, Mo and W)***

Die Stromdichtevariation der AIB-Zelle mit SG als Interkalationsmaterial in $AlCl_3$/EMImCl und $AlCl_3$/$Et_3NHCl$ ist in Abbildung 13 gezeigt. In $AlCl_3$/EMImCl (*Abbildung 13a*) erreicht SG mit Molybdän als Stromkollektor bei 100 mA $g^{-1}$ eine spezifische Kapazität von 55 mAh $g^{-1}$. Mit steigender Stromdichte bis 2 A $g^{-1}$ nimmt die Kapazität nur geringfügig bis 45 mAh $g^{-1}$ ab und bricht bei 5 A $g^{-1}$ deutlich bis auf 25 mAh $g^{-1}$ ein. Bei erneuten Stromdichten von 100 mA $g^{-1}$ steigt die Kapazität auf über 55 mAh $g^{-1}$. Mit Wolfram als Stromableiter werden sogar noch höhere Kapazitäten, gepaart mit einer geringeren Abhängigkeit von der Stromdichte erreicht. Auch hier übersteigt die Kapazität ab Zyklus 80 die Startkapazität leicht.

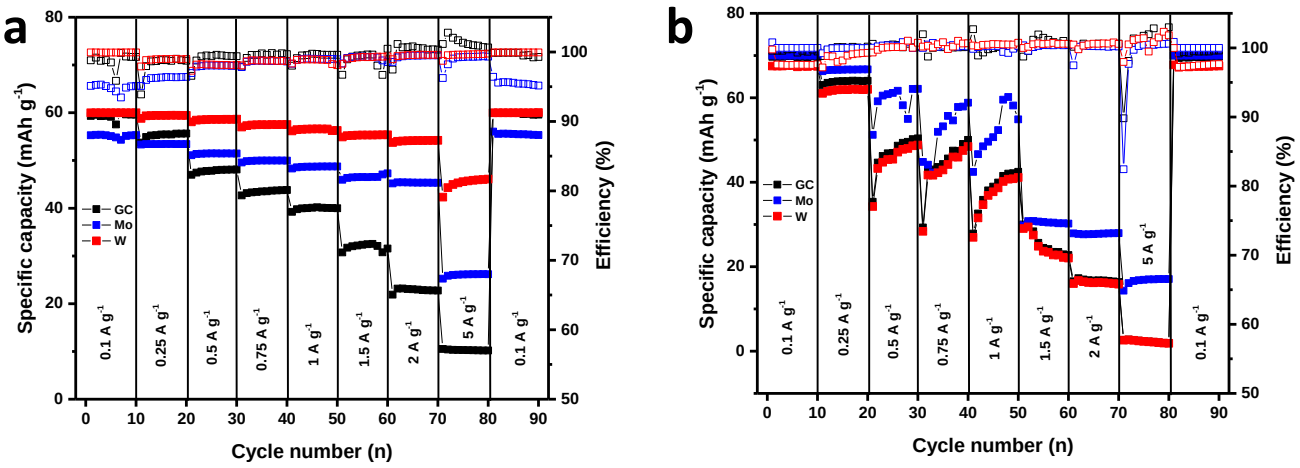



***Abbildung 13: Stromdichtevariation der AIB-Zelle mit SG in (1,5:1) a) $AlCl_3$/EMImCl und b) $AlCl_3$/$Et_3NHCl$ unter Verwendung verschiedener Kathodenstromableiter (GC, Mo, W)***

Wie bereits für die Zelle mit MG gezeigt, erreicht die Zelle mit SG in $AlCl_3$/$Et_3NHCl$ bei einer Stromdichte von 100 mA $g_{SG}^{-1}$ (*Abbildung 13b*) mit 70 mAh $g^{-1}$ eine um 17 % erhöhte Kapazität im Vergleich zum Versuch mit $AlCl_3$/EMImCl. Jedoch ist mit steigender Stromstärke eine deutlich stärkere Abnahme der

Kapazität zu erkennen als bei MG. Bereits bei 250 mA $g^{-1}$ sinkt die Kapazität auf 55 mAh $g^{-1}$ und fällt bei 5 A $g^{-1}$ sogar auf 20 mAh $g^{-1}$ ab.

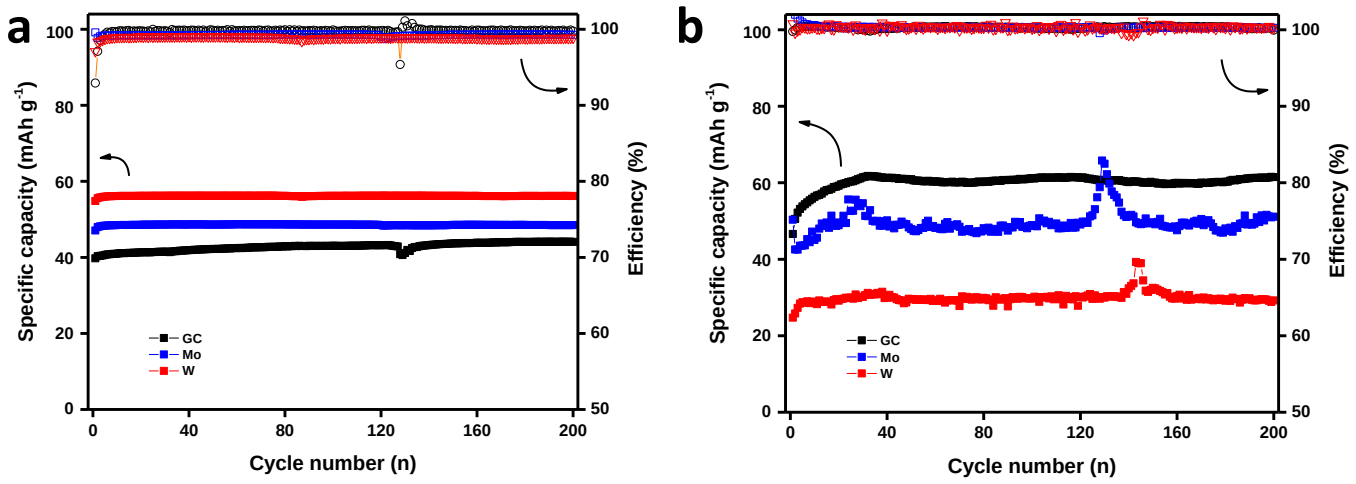



***Abbildung 14: Zyklenstabilität der AIB mit SG bei 1 A $g_{SG}^{-1}$unter Verwendung verschiedener Stromableiter in (1,5:1) a) $AlCl_3$/EMImCl und b) $AlCl_3$/$Et_3NHCl$***

Die Zyklenstabilität der AIB-Zelle mit SG bei einer Stromdichte von 1 A $g^{-1}$ in $AlCl_3$/EMImCl und $AlCl_3$/$Et_3NHCl$ ist in *Abbildung 14* gezeigt. In $AlCl_3$/EMImCl erreicht SG eine durchschnittliche spezifische Kapazität von ca. 50 mAh $g^{-1}$ (*Abbildung 14a*) die über 200 Zyklen stabil bleibt. Trotz der hohen coulombischen Effizienz aller Versuche mit unterschiedlichen Stromableitern ist ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der Kapazität erkennbar. Da Nebenreaktionen mit dem Elektrolyten bereits ausgeschlossen wurden (s. Abb. 5), könnte eine Anomalie beim Aufbau der Zelle ein Einflussfaktor sein. Ähnliche Abweichungen sind auch im Elektrolyten $AlCl_3$/$Et_3NHCl$ erkennbar, wobei mit dem Stromableiter Molybdän eine Kapazität von ca. 50 mAh $g^{-1}$ (*Abbildung 14b*) bei hoher coulombischer Effizienz nahe 100 % erreicht wird. Der Grund für die Schwankung der Kapazität konnte nach dem Ende der Konzeptphase identifiziert und auf Verunreinigungen der Al-Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden. Durch eine Elektropolitur wurden die Verunreinigungen entfernt und die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Graphitkapazität bei Verwendung verschiedener Stromableiter deutlich verbessert werden.

### 2.3.3 Formierung von Graphit in $AlCl_3$/EMImCl

In den zuvor gezeigten Lade-/Entladeversuchen der AIB bei 100 mA $g^{-1}$ konnte sowohl bei MG als auch bei SG im ersten Zyklus eine verringerte coulombische Effizienz von 77 % bzw. 68 % in $AlCl_3$/EMImCl beobachtet werden. Gleiches gilt für die AIB mit $AlCl_3$/$Et_3NHCl$, bei der der erste Zyklus eine coulombische Effizienz von 71 % (MG) bzw. 62 % (SG) erreichte. Im Laufe der nächsten Zyklen stieg die Effizienz in beiden Elektrolyten an und erreichte 98 % im 25. Zyklus. Dieser Anstieg ist auf einen Aktivierungsprozess des Graphits zurückzuführen, bei dem Teile des interkalierten $AlCl_4^-$ zwischen den Graphitschichten gefangen bleiben. Innerhalb der ersten Zyklen nimmt die Menge an irreversibel interkaliertem $AlCl_4^-$ weiter zu, was zu strukturellen Änderungen des Graphits führt, bspw. Delaminierung. Nach dem 25. Zyklus tritt eine Sättigung der Graphitstruktur mit $AlCl_4^-$ ein, was die hohe Effizienz nahe 100 % zur Folge hat.[2]

Die Strukturänderungen des Graphits im Laufe der Aktivierungsphase wurden am DFI mittels XRD und Raman-Spektroskopie untersucht und mit den Kapazitäten und coulombischen Effizienzen verschiedener

Zyklen verglichen. Aufgrund der kurzen Projektdauer konnte dies nur für SG in $AlCl_3$/EMImCl ausgeführt werden. Wie in Abbildung *15*a erkennbar ist, steigt die spezifische Kapazität des SG von 67 mAh $g^{-1}$ im 1. Zyklus (81 %) auf 75 mAh $g^{-1}$ (98 %) im 25. Zyklus an. Zeitgleich steigt innerhalb der ersten zehn Zyklen (*Abbildung 15b*) das mittels Raman-Spektroskopie ermittelte $I_d/I_g$Peakverhältnis von 0,1 auf 0,6 an, begleitet vom Anstieg der coulombischen Effizienz von 81 % auf 95 %. Das Peakverhältnis weist klar auf strukturelle Änderungen hin, da ein Anstieg der Peakintensität $I_d$ die zunehmende Unordnung der Graphitstruktur belegt, verursacht durch die Weitung der Graphitschichten und tlw. Oxidation des $sp^2$-Kohlenstoffs zu $sp^3$.

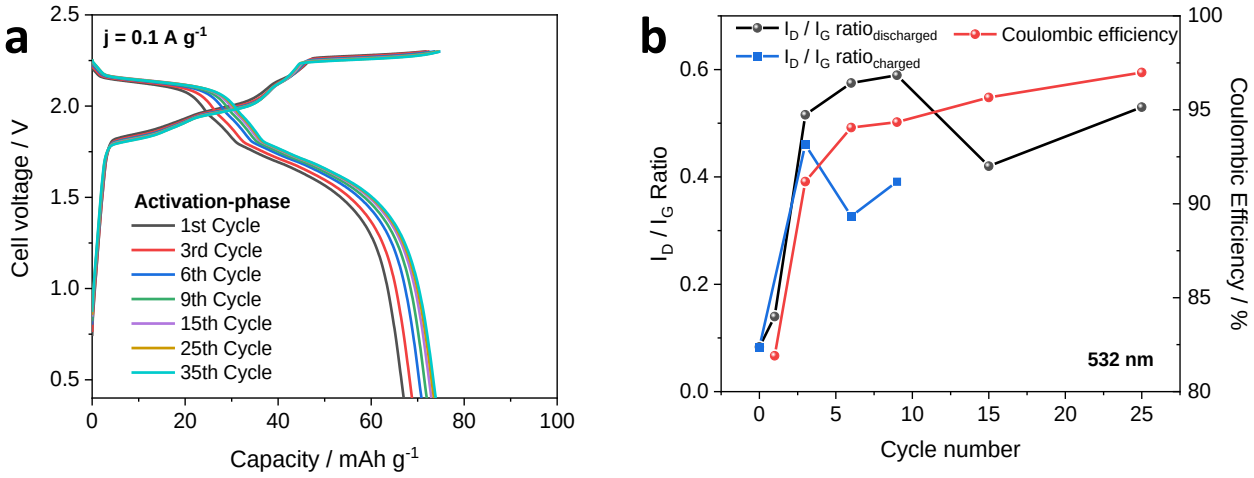



***Abbildung 15: a) Lade-/Entladeversuche bei 100 mA $g^{-1}$ und b) $I_d/I_g$Verhältnis (Raman-Spektr.) des SG***

Auch die XRD-Diffraktogramme (*Abbildung 16 a&b*) zeigen im Vergleich der Lade-/Entladezyklen eine kontinuierliche Aufweitung der Peaks bei 26° (002) und 25° (004). Im geladenen (und interkaliertem) Zustand verschieben sich beide Peaks. Aus dem Peak bei 26° entstehen drei neue Peaks bei 16,5°, 22,5° und 28°. Da aus den Winkeln unmittelbar der Grapitschichtabstand ermittelt werden kann, können die ersten beiden Peaks der Aufweitung der Graphitschichten durch Interkalation und der Peak bei 28° der Kompression von Graphitschichten zugeordnet werden. Beim Entladen (e.g. Deinterkalation) wird der Peak bei 26° wiederhergestellt, jedoch mit einer stetig wachsenden Peakbreite. Die Peakbreite belegt die irreversible Interkalation der $AlCl_4^-$-Ionen und Aufweitung der Schichten im Laufe der Aktivierung. Gleiches gilt für den Peak bei 25° (004) und wird in der Literatur als Stage-3 Interkalation bezeichnet. [13]

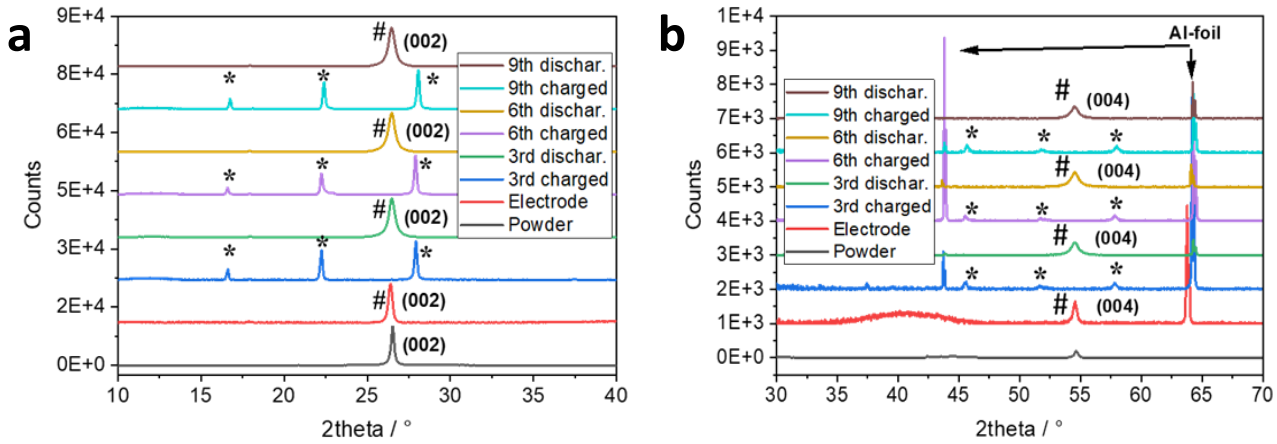


*Abbildung 16: Ex-situ XRD Diffraktogramme des SG bei verschiedenen Zyklen mit Peaks a) (002) und b) (004) für den Graphitschichtabstand bei geladenem/interkaliertem (*) und deinterkaliertem Zustand (#)*

## 2.4 Wassernachweis im Elektrolyten mittels $^1$H-NMR

Der negative Einfluss geringer Mengen an Wasser und HCl in EMImCl oder $AlCl_3$ auf die Effizienz der elektrochemischen Al-Abscheidung und daraus folgend auf die Leistungsfähigkeit der AIB ist bekannt.[16] Eine Reinigung des Elektrolyten ist daher für eine hohe Effizienz der AIB unablässig.
Um die Effektivität der Reinigung zu bestimmen bedarf es jedoch einer Methode zum Nachweis des Wassers in EMImCl/$AlCl_3$. Mittels des Benchtop NMRs Spinsolve 60 Ultra wurden $^1$H-NMRSpektren vor und nach der Elektrolytreinigung aufgezeichnet. Das NMR-Röhrchen wurde hierzu in der Glovebox befüllt und fest mit Deckel und Parafilm verschlossen.

Abbildung ***17***a zeigt die $^1$H-NMR Spektren (C-decoupled) des 1,5:1 $AlCl_3$/EMImCl Elektrolyten, hergestellt vom Partner Iolitec, sowie die Zuordnung aller Peaks zu den EMIm-Bindungen. Daher kann aus

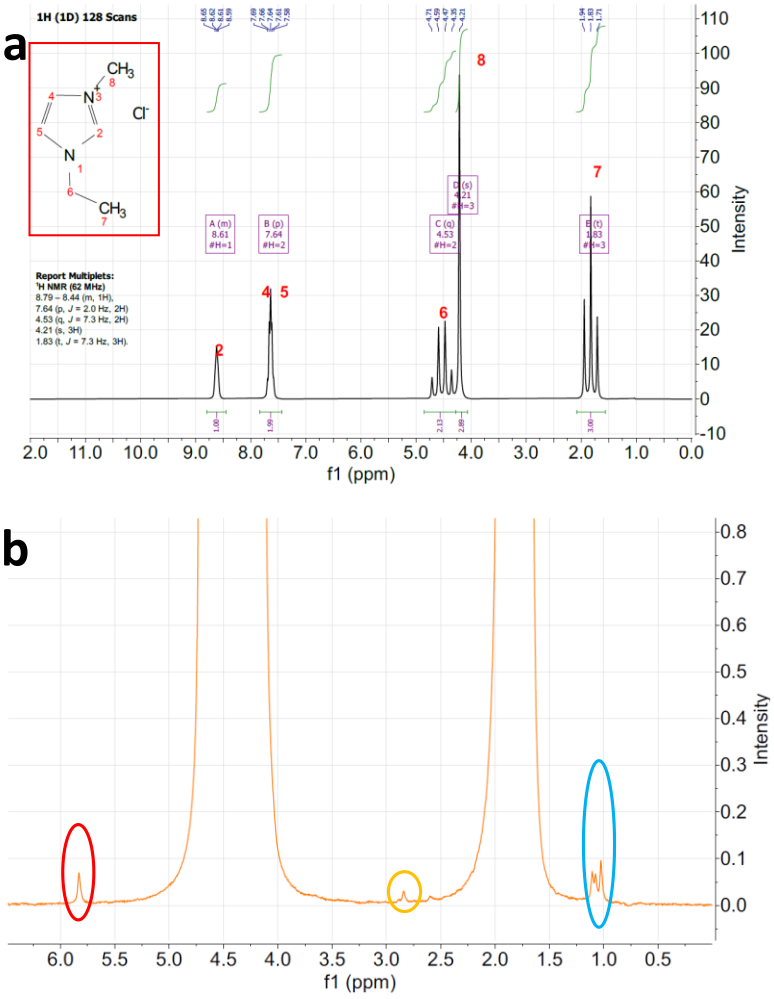


Abbildung ***17***b abgeleitet werden, dass die Peaks bei 1,1 sowie 2,8 und 5,7 ppm durch wässrige bzw. organische Verunreinigungen erzeugt werden.

Um die Zuordnung der wässrigen Verunreinigung zu bestätigen wurde das NMR-Röhrchen für 19 Tage, mit Deckel und Parafilm verschlossen, bei Umgebungs-bedingungen gelagert. Im $^{1}$H-NMR Spektrum nach 19 Tagen (*Abbildung **17**c*) ist daher ein deutlicher Anstieg der Peakintensität bei 5,8 und 1,1 ppm zu verzeichnen, verursacht durch die Feuchtigkeit der Umgebungsluft.

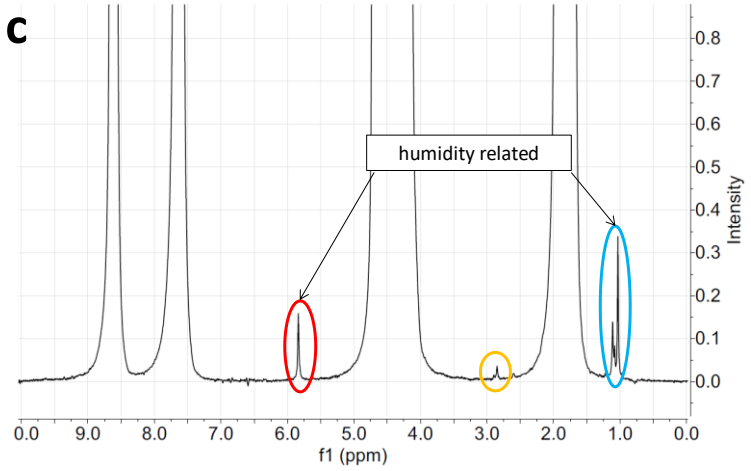
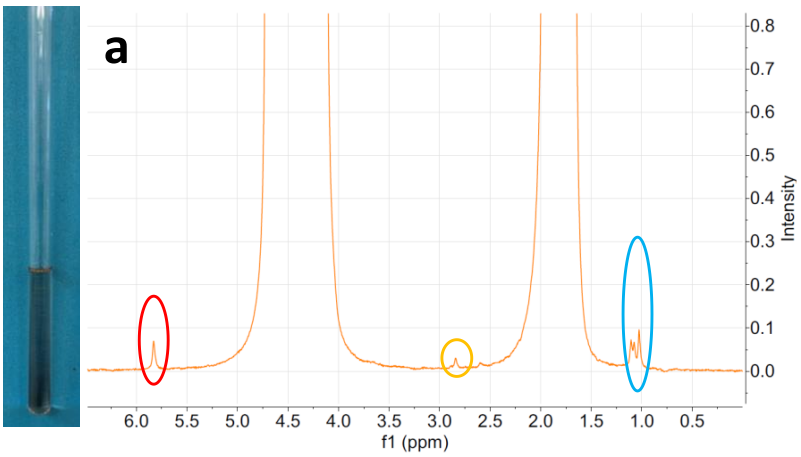



***Abbildung 17:$^{1}$H-NMR Spektren des 1,5:1 $AlCl_3$/EMImCl a) unmittelbar nach der Herstellung bei b) vergrößerter Ansicht und c) nach 19-tägiger Auslagerung (verschlossen an Umgebungsluft).***

Um diesen Zusammenhang zu bekräftigen wurde eine kleine Menge an Wasser (12 mg) durch den Gummistopfen des NMR-Röhrchens der Probe hinzugegeben. Wasser und Elektrolyt reagierten unmittelbar unter Bildung eines weißen Feststoffs, wie in Abbildung 18b gezeigt (rot markiert).
Das $^{1}$H-NMR Spektrum weist bei 5,8 ppm (rot markiert) einen 100-



fachen Anstieg der Peakintensität auf. Des Weiteren entstanden weitere Peaks (grün markiert) bei 2,1, 6,2 und 8 ppm, welche wahrscheinlich den entstandenen Al-$OH_x$ Spezies zugeordnet werden können.

Auf Basis dieser Experimente können wässrige Verunreinigungen mit hoher Sicherheit dem Peak bei 5,8 ppm zugeordnet werden. Die Wirksamkeit der im Folgenden gezeigten Elektrolytreinigung in Bezug auf wässrige Verunreinigungen kann somit mittels NMR bestimmt werden.

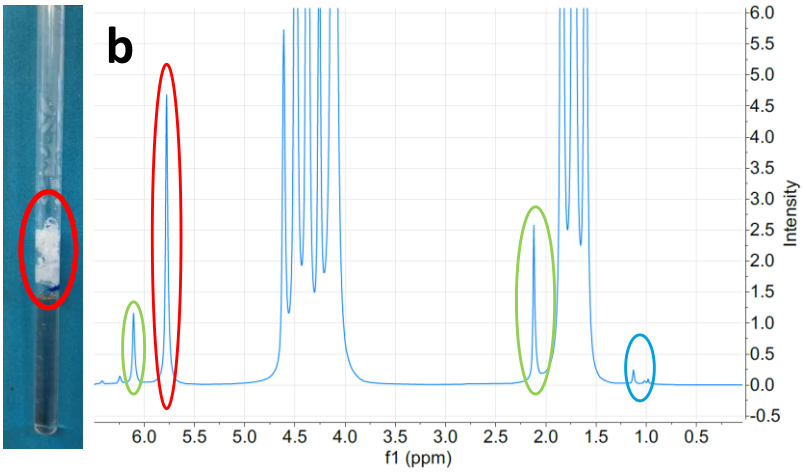



***Abbildung 18: $^1$H-NMR Spektren der a) gerade zubereiteten NMR-Probe aus 1.5:1 $AlCl_3$/EMImCl und b) der mit Wasser (12 mg) versetzten Probe***

## 2.5 Elektrolytreinigung

Für die Reinigung des kommerziellen Elektrolyten (1,5:1) $AlCl_3$/EMImCl wurde ein einfaches, etabliertes Verfahren verwendet [17]. Hierzu wurde Aluminiumfolie für einen Monat in den Elektrolyten eingetaucht, was zu einem klaren und farblosen Elektrolyten führte, wie in *Abbildung 19a* gezeigt. Zwei Reaktionen finden hierbei zwischen Elektrolyt und Al-Folie statt, bei denen die Folie in Gegenwart von HCl korrodiert und Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird.[18]

$$2\ Al + 6\ HCl \rightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ H_2$$

$$2\ Al + 6\ H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2$$

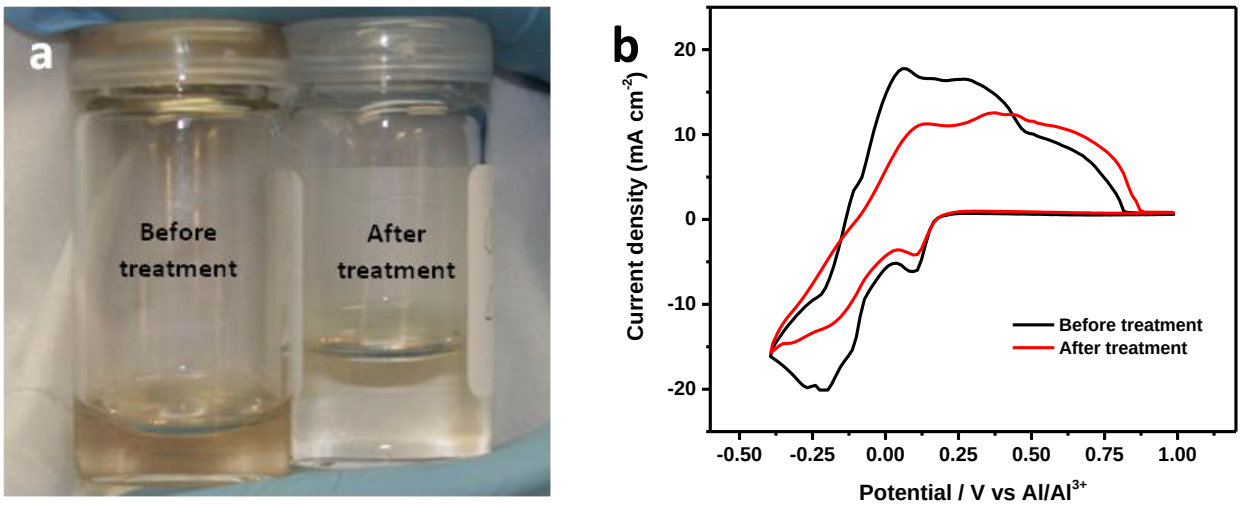



***Abbildung 19: a) Kommerzieller Elektrolyt vor und nach der Reinigung und b) Al-Auflösung und -Abscheidung in - 1,5:1 $AlCl_3$/EMImCl vor und nach der Reinigung***

Abbildung 19a zeigt den Elektrolyten vor und nach der Reinigung, welche die leicht rötliche Färbung entfernt. Auch elektrochemisch ist der Einfluss der Reinigung in der Al-Auflösung & -Abscheidung erkennbar (*Abbildung 19b*). Sowohl das Potential als auch die Stromstärke der Al-Abscheidung und darauffolgenden Auflösung ist im gereinigten Elektrolyten klar verändert. Gegen alle Erwartungen ist die Kinetik der beiden Al-Reaktionen im gereinigten Elektrolyten langsamer als die in der ungereinigten Lösung. Letzteres kann vermutlich auf die Entfernung von reaktivem HCl zurückgeführt werden.

Die NMR-Spektren (*Abbildung 20*) bestätigen die oben gezeigten Ergebnisse. Der bei 5,8 ppm gezeigte, rotmarkierte Peak des ungereinigten Elektrolyten (*Abbildung 20a*) bestätigt einen geringen Wassergehalt, welcher durch die Reinigung entfernt wird (*Abbildung 20b*).

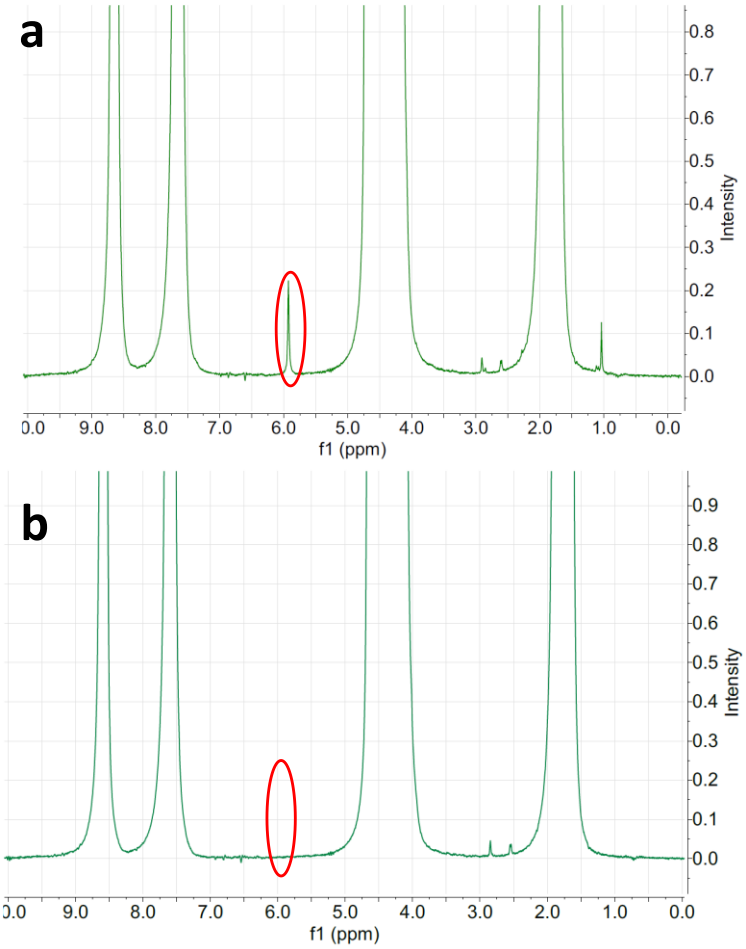



***Abbildung 20: $^{1}$H-NMR Spektren des 1,5:1 $AlCl_3$/EMImCl a) vor und b) nach der Reinigung***

## 2.6 Elektrochemische Tests der zylindrischen Zelle

Zusammenfassend wurden die validierten Materialien dazu verwendet eine zylindrische Zelle herzustellen. Hierbei ging es in erster Linie darum die Elektrodenmaterialien aus den 10 mm Swagelok-Zellen auf die Größe der zylindrischen Zelle zu übertragen und wichtige Parameter für den Zellbau zu erkennen. Aufgrund technischer Überlegungen und kommerzieller Verfügbarkeit wurden einige Materialen in veränderter Form eingesetzt. Hierzu gehörten die Graphitfolie anstelle der Graphitpulver, ein dünnerer Separator gleicher Zusammensetzung und eine technische Aluminiumfolie anstelle des hochreinen Aluminiums. Alle Details hierzu sind der Tabelle *1* und der *Abbildung 21* zu entnehmen.

***Tabelle 1: Vergleich der Zellkomponenten der 10 mm Swagelok-Zelle mit der 26650 zylindrischen Zelle***

| Material | 10 mm Swagelok-Zelle | Zylindrische Zelle 26650 |
|---|---|---|
| **Kathode** | MG, SG und EG Pulver, | Graphitfolie (200 µm, hochrein) |

| | | |
|---|---|---|
| | beschichtet auf GF/A<br>Beladung: 2,5 mg/cm² | Dichte: 1,2 g/cm³<br>Beladung: 25,5 mg/cm² |
| **Separator** | Dicker Glasfaserseparator<br>GF/D (650 µm, Whatmann) | Dünner Glasfaserseparator<br>GF/A (260 µm, Whatman) |
| **Anode** | 99.999% Al-Stab oder Folie (200 µm) | Al-Folie (15 µm, MTI) |
| **Stromableiter** | Molybdän- oder Wolframstäbe | 8 mm * 70 mm Mo-Folie (200 µm) |

***Abbildung 21: 27,5 bzw. 28 cm lange Elektrodenmaterialien, vor dem Aufbau der zylindrischen Zelle***

Die nachfolgenden Experimente und Ergebnisse zum Zellbau der zylindrischen Zelle sind in vier Teile unterteilt worden

Schritt 1: Zellwicklung
Schritt 2: Elektrolytbefüllung
Schritt 3: Galvanostatisches Zyklisieren
Schritt 4: Ausbau und Bewertung

**Schritt 1: Zellwicklung**

Zur Kontaktierung der Elektroden wurde sowohl am Ende der Al-Folie als auch der Graphitfolie je ein Molybdänstreifen mittels doppelseitigen Kohlenstoffklebebands angebracht. Der Separator wurde in zwei Lagen gefaltet, die Graphitfolie zwischen den Lagen und die Al-Folie außen platziert und mithilfe der halbmanuellen Wickelmaschine MSK-112A-C der Firma MTI Corporation aufgerollt. Die Masse und Dimensionen der Elektroden, die nach der Wicklung sehr gut in das 26650 Edelstahlgehäuse passten, sind in Tabelle ***2*** aufgelistet. Die resultierende 26650 Zelle mit 11 Wicklungen und ohne Zelldeckel ist in Abbildung *22* gezeigt. Letztere wurde daraufhin unter Vakuum bei 105°C für 12 h getrocknet und danach in die Glovebox transferiert, in der die weiteren Experimente stattfanden.

***Tabelle 2: Dimensionen der Elektroden und des Separators für die zylindrische Zelle***

| Komponente | Dimensionen / cm | Dicke / µm | Masse/g |
|---|---|---|---|
| **Al-Folie** | 28,0 x 5,5 | 15 | 1,627 |
| **Separator** | 57,0 x 6,0 | 650 | 1,929 |
| **Graphitfolie** | 27,5 x 5,0 | 200 | 3,465 |

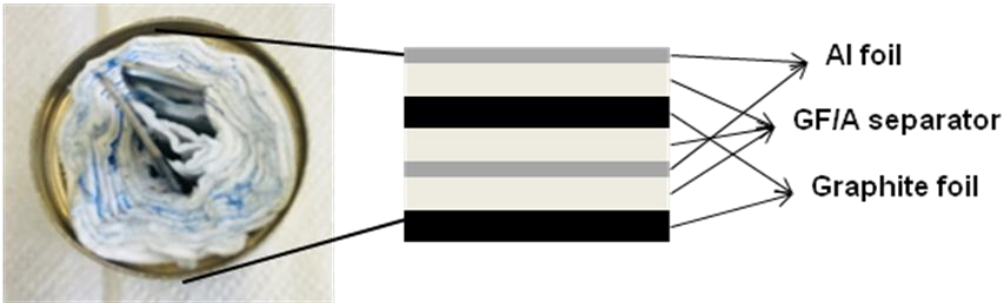



***Abbildung 22: Zylindrische Zelle nach dem Aufrollen und dem Einbau in das 26650 Zellgehäuse***

## Schritt 2: Elektrolytbefüllung

Als Elektrolyt kam das kommerzielle1.5:1$AlCl_3$/EMImCl der Firma IoLiTec zum Einsatz. Die Befüllung erfolgte manuell über den Boden und den Kopf der gewickelten Zelle, insbesondere über die Zylindermitte. Nach der ersten Befüllung, erkennbar durch sichtbare Feuchtigkeit der äußeren Separatorlage, betrug die Zellspannung 0 V (*Abbildung 23a*). Das Aufrollen der Zelle, eine weitere interne Benetzung mit dem Elektrolyten und das manuelle Aufwickeln der Zelle erhöhte die Zellspannung auf 0,7 V (*Abbildung 23b*). Dies entspricht der Zellspannung in einer Swagelok-Zelle bei Verwendung der Graphitfolie. Gaphitpulverkathoden weisen hingegen deutlich höhere Zellspannungen von 1,3 bis 1,4 V auf, was auf ihre bessere Benetzungeigenschaften hindeutet.

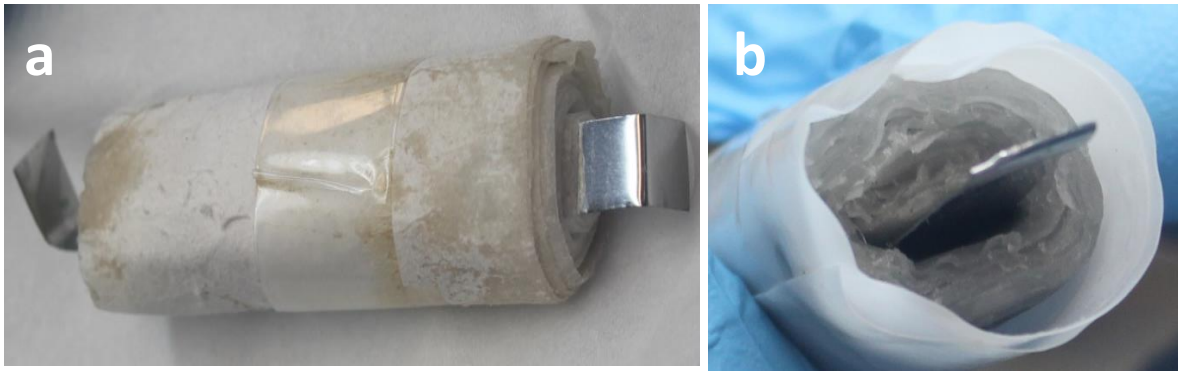



***Abbildung 23: Zylindrische Zelle nach a) dem ersten und b) zweiten Befüllen mit Elektrolyten***

## Schritt 3: Galvanostatische Zyklisierung

Die galvanostatische Zyklisierung erfolgte an einem Potentiostat der Fa. Zahner. Um die negativen Effekte des unbeständigen Metallgehäuses der 26650 Zelle auszuschließen, wurden die Elektroden samt Separator in eine PTFE-Folie gewickelt und in der Glovebox unter Argonatmosphäre getestet und mittels Krokodilklemmen an den Molybdänstreifen kontaktiert (*Abbildung 24*). Folgendes Protokoll wurde bei der Zyklisierung verwendet:

A) Zyklus 1 – 15
Stromstärke: 50 mA

B) Zyklus 16 –30
Stromstärke: 230 mA

C) Zyklus 31 – 35
Stromstärke: 50 mA

***Abbildung 24: Experimenteller Aufbau der zylindrischen Zelle ohne Edelstahlgehäuse während des Tests in der Glovebox. Anode und Kathode sind mittels Klemmen mit dem Potentiostat kontaktiert.***

Während des ersten Zyklus bei einer Stromstärke von 50 mA, betrug die Lade- und Entladekapazität 223 mAh und 219 mAh, resultierend in einer CE von 98,2 % (*Abbildung 25*a). Bezogen auf die Graphitmasse ergibt sich eine gravimetrische Kapazität von 63,2 mAh $g^{-1}$ und eine flächenspezifische Kapazität von 1,59 mAh $cm^{-2}$. Im zweiten und dritten Zyklus stieg die Entladekapazität schrittweise auf 225 mAh und 234 mAh an.

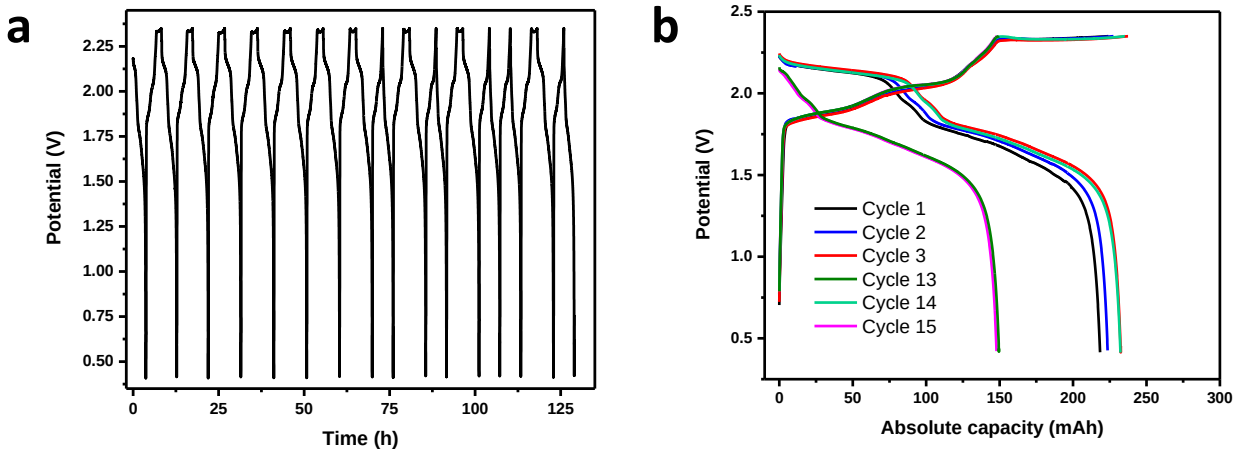



***Abbildung 25: a) Zellspannung als Funktion der Zeit beim Zyklisieren der Zelle und b) Lade-/Entladekapazität der zylindrischen Zelle zu Beginn und Ende der ersten 15 Zyklen bei einer Stromstärke von 50 mA***

In einigen Ladeschritten der Zyklisierung wurde die Zelle nicht vollständig geladen. Aufgrund höherer Überspannung wurde hier die Ladeschlussspannung von 2,4 V erreicht, bevor das wichtigste Ladeplateau erreicht werden konnte (markiert in *Abbildung 25b*). In *Abbildung 26a,* ist dies an den Zyklen 13 und 15 deutlich erkennbar und führte zu einer deutlich abgesenkten Ladekapazität von nur 160 mAh (*Abbildung 26b*). Dazwischen, in Zyklus 14, wird das Plateau erreicht, ohne die Ladeschlussspannung von 2,4 V auszulösen. Die Folge ist eine hohe Kapazität von 235 mAh. (*Abbildung 26b*). Der Grund für diese Schwankungen ist eine leicht erhöhte und schwankende Überspannung, deren Grund noch nicht geklärt ist. Es muss in zukünftigen Versuchen zudem geklärt werden, inwiefern eine erhöhte Ladeschlussspannung von 2,42 bzw. 2,45 V für das Erreichen des letzten Ladeplateaus und die Kathodenstabilität zielführend ist.

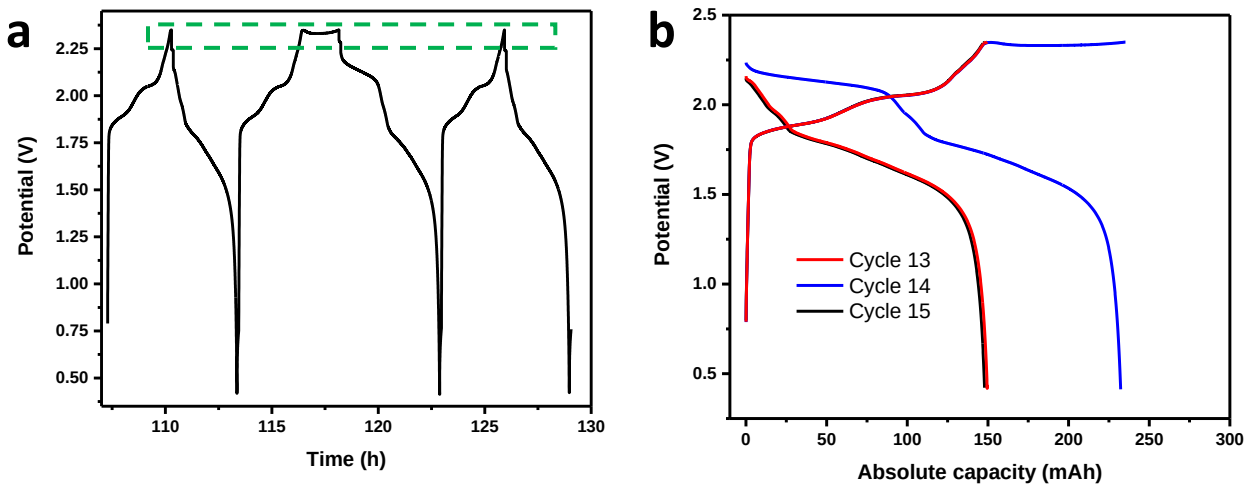



***Abbildung 26: Vergleich der unterschiedlichen Ladezyklen anhand von Zyklus 13, 14 und 15 als a) Zellspannung vs. Zeit und als b) Lade-/Entladekurven bei 50 mA***

In *Abbildung 27a* sind die Zyklen bei erhöhter Stromstärke von 230 mA gezeigt, die eine unmittelbare Abnahme der Kapazität auf 113 mAh zur Folge hatte. Auch hier kann anhand der Spannungskurve klar erkannt werden, dass die Zelle die Ladeschlussspannung von 2,4 V erreichte, bevor das Hauptladeplateau beginnen konnte. Dies ist nicht verwunderlich, da die Erhöhung der Stromstärke in der Regel eine direkte Erhöhung der Überspannungen zur Folge hat. Abgesehen von der verringerten Kapazität sind die 15 Zyklen durch eine stabile Kapazität von 113 mAh und eine hohe Effizienz von 99 % gekennzeichnet. Aus *Abbildung 27b* kann zudem abgelesen werden, dass eine Vollständige Ladung bei 230 mA innerhalb von 35 min erfolgt.

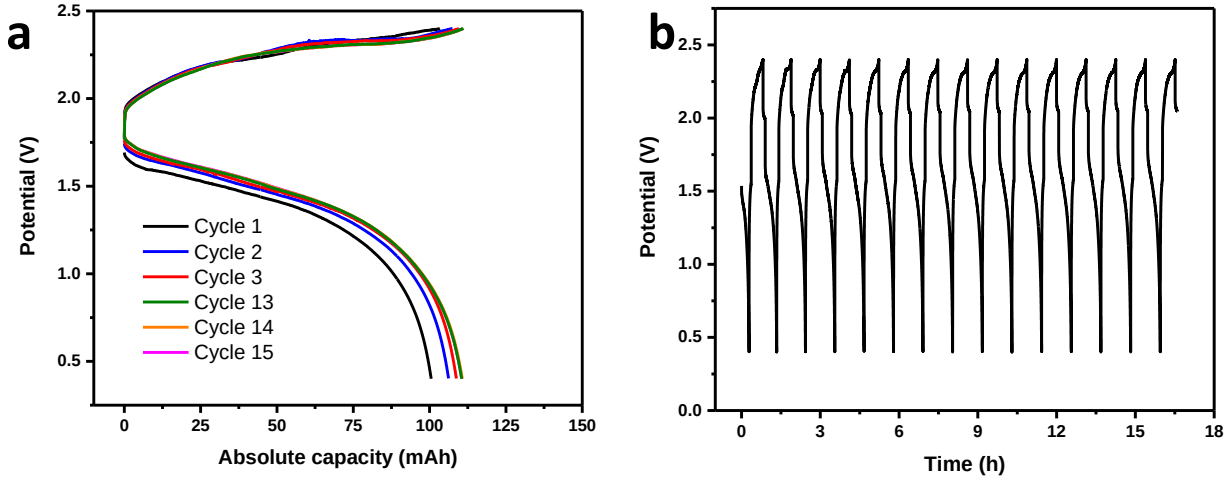



***Abbildung 27: a) Lade-/Entladekurven und b) Zellspannung vs. Zeit-Kurve der zylindrischen Zelle bei einer Stromstärke von 230 mA***

Als Abschluss wurde die Zelle für fünf weitere Zyklen bei 50 mA geladen und entladen (*Abbildung 28*). Die Kapazität stieg hier sofort wieder an und übertraf mit 265 mAh sogar die maximale Kapazität der 15 Startzyklen (235 mAh). Dies entspricht einer gravimetrischen Kapazität der Graphitelektrode von 76,5 mAh $g^{-1}$ bzw. eine flächenspezifische Kapazität von 1,92 mAh $cm^{-1}$. Ein Anstieg der Kapazität innerhalb der ersten Zyklen bestätigt zudem die Ergebnisse in Swagelok-Zellen zur Aktivierung und Aufweitung der Graphitstruktur innerhalb der ersten 30 Zyklen.

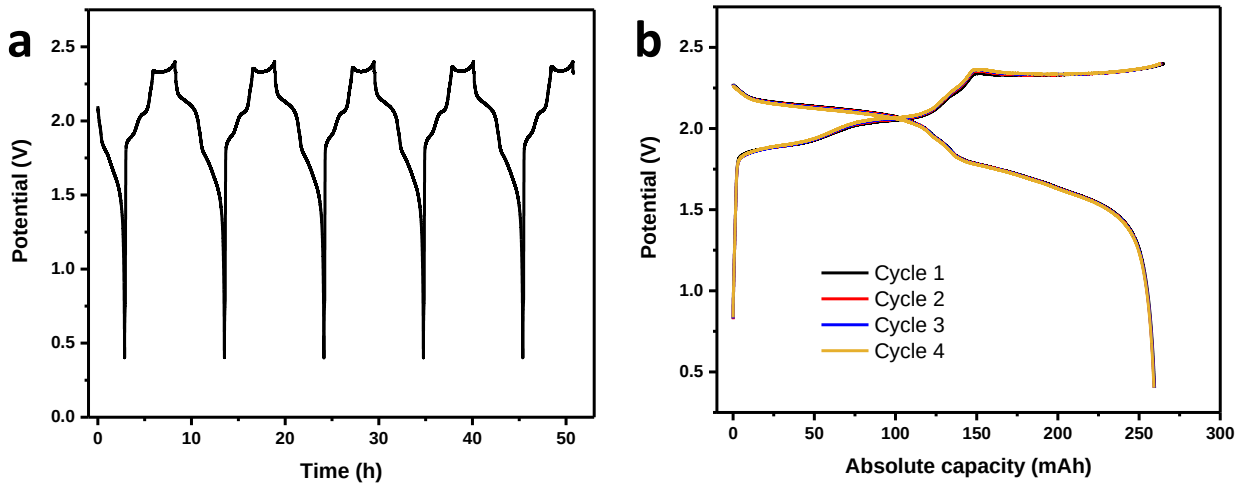



***Abbildung 28: a) Zellspannung vs. Zeit und b) Lade-/Entladekapazität der zylindrischen Zelle der letzten fünf Zyklen bei einer Stromstärke von 50 mA***

## Schritt 4: Zerlegung der Zelle

Nach den galvanostatischen Lade-/Entladeversuchen wurde die Zelle zerlegt, um den Zustand der Elektroden zu bewerten. Die Graphitkathode (*Abbildung 29a*) war, anders als nach der ersten Befüllung, vollständig mit dem Elektrolyten getränkt. Die Benetzung ist demnach im Laufe der Lade-/Entladeversuche durch Elektrolytdiffusion stetig verbessert worden. Durch das Aufrollen der weichen Graphitfolie wurde letztere beschädigt und tlw. zerbrochen. Ein Zerbrechen während der elektrochemischen Tests kann ausgeschlossen werden, da sonst ein starker Kapazitätsverlust zu beobachten gewesen wäre. Der GF/A-Separator (*Abbildung 29b*) hingegen war mechanisch völlig unbeschadet und vollständig mit Elektrolyt getränkt. Die Al-Folie (*Abbildung 29c*) war an vielen Stellen löchrig, was wohl auf ungleichmäßiges Auflösen und Abscheiden bzw. das sehr dünne Material (15 µm) zurückgeführt werden kann. Der Molybdänstreifen zur Elektrodenkontaktierung (*Abbildung 29d*) hat sowohl an der Anode als auch an der Kathode keinerlei Schaden genommen.

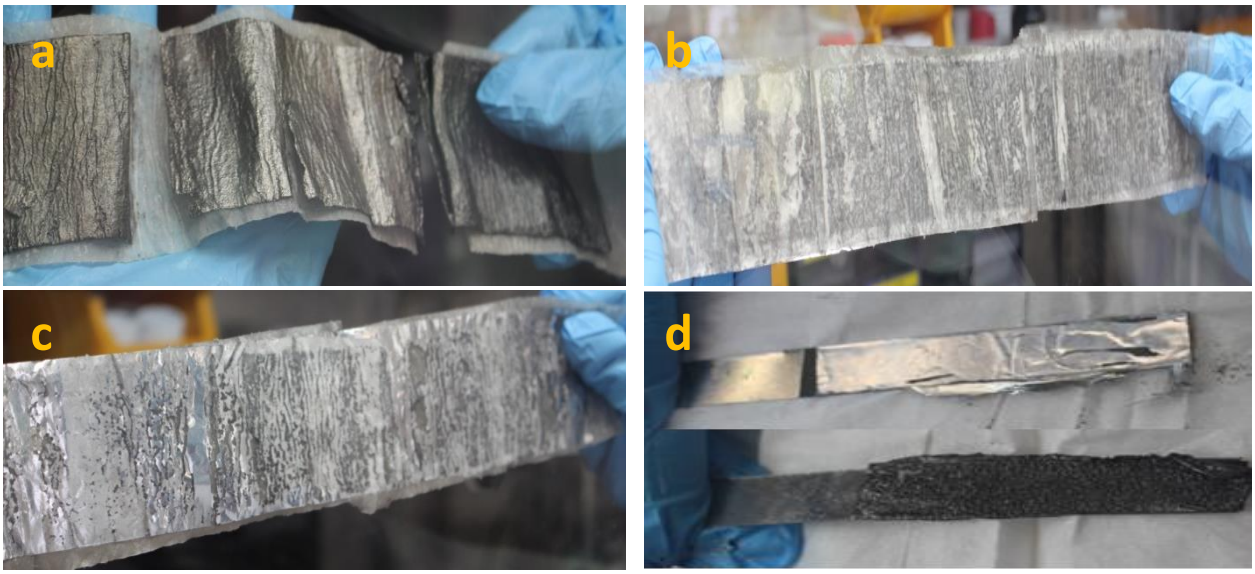



***Abbildung 29: Elektroden& Komponenten der zylindrischen Zelle nach galvanostatischen Lade-/Entladeversuchen; a) Al-Folie, b) GF/A Glasfaser-Separator, c) Graphitfolie und d) Molybdän-Stromableiter***

## 2.8 Herstellungskosten einer 10-kWh AIB

Die in den vorhergehenden APs getesteten und für gut befundenen Zellkomponenten wurden für die Bewertung der Herstellungskosten in einer dreistufigen Berechnung herangezogen. In Stufe 1, den Materialkosten (Tab. 5), ist insbesondere der hohe Preis der Graphitfolie, gefolgt von den Kosten des Elektrolyten, zu nennen. Diese liegen in Summe mit 332,1 €/kWh deutlich über dem Referenzsystem LIB.

In Stufe 2 wurden die Kosten für das AC-System, also die Einbettung der DC-Batterie in eine AC-Umgebung, analog zum Referenzsystems mit 54,4 €/kWh bewertet.

***Tabelle 5: Materialkosten inkl. Gehäuse***

| Stufe 1 | | Preis €/kWh |
|---|---|---|
| Kathode: | Graphitfolie | 135,8 |
| Anode: | Al-Folie | 19,3 |
| Elektrolyt: | TEACl/$AlCl_3$ | 83,0 |
| Separatorvlies | | 7,5 |
| Gehäuse | | 56,0 |
| DC-Peripherie | | 30,5 |
| **Gesamtkosten** | | **332,1** |

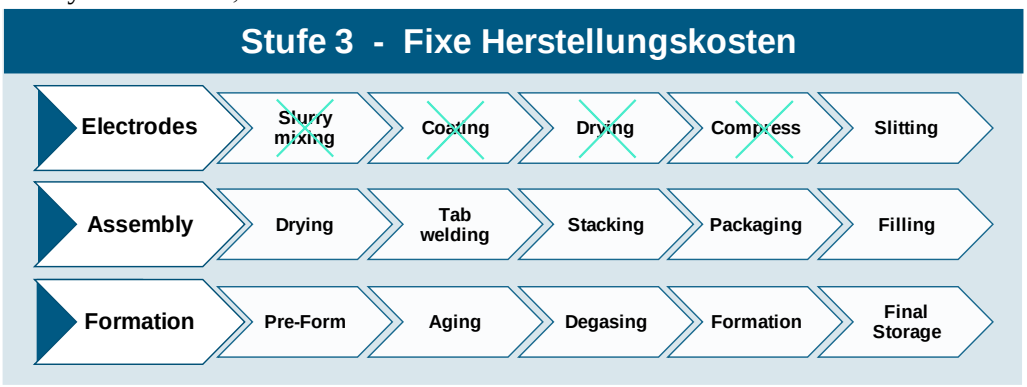



***Abbildung 29: Fertigung der zylindrischen AIB auf Basis kommerzieller Elektrodenfolien***

In Stufe 3 konnten hingegen wichtige Vereinfachungen und Vorteile bei der Fertigung der AIB angeführt werden. Diese sind durch die kommerziell verfügbaren Aluminium- und Graphitfolien bedingt, welche somit nicht erst in einem eigenen Verfahren hergestellt werden müssen. Wie in Abb. 29 dargestellt, entfällt somit fast der gesamte Prozess der Elektrodenfertigung. Alle drei Berechnungsstufen in Kombination ergeben nichtsdestotrotz hohe Herstellungskosten von 458,8 €/kWh, welche den Preis des Referenzsystems LIB (213,4 €/kWh) deutlich übersteigen.

## 2.9 Lastgangrechnungen und Wirtschaftlichkeit

Zum Vergleich aller im Wettbewerb konkurrierenden Batterien mit dem Stand der Technik LIB wurden Lastgangrechnungen unter Annahme vier verschiedener Szenarien vorgenommen. Vier Lastgangrechnungen, mit abnehmendem AC-Gesamtverbrauch basierend auf realen Verbraucherprofilen aus Deutschland und Subsahara-Afrika (je 2), wurden hieraus erstellt.

In Tabelle 6 ist der Vergleich der AIB vs. LIB im Szenario mit dem geringsten Verbrauch Subsahara-Offgrid gezeigt. Ohne Netzanbindung ist hier die Batterie für die gesamte bereitzustellende Energie zuständig. Bei identischem Jahresverbrauch von 3594,76 kWh und einer installierten PV-Leistung von 5 kW wurde eine nötige installierte Kapazität berechnet. Durch die hohe Entladetiefe der AIB von 99% (vs. 80%) kann eine geringere AIB-Kapazität von 12,93 kWh eingesetzt werden. Die hohe Zyklenstabilität hat, wie bereits in 2.8 gezeigt, eine doppelte Lebensdauer der Batterie zur Folge, der nach der Vergleichslaufzeit von zehn Jahren als Restwert in die Berechnung mit einfließt. Dadurch ergeben sich die in Tab. 6 gezeigten Kosten der

Speicherung (LCOS) und Energiekosten (LCOE), die ca. 1 Cent günstiger sind als beim Referenzsystem. Jeder Vollzyklus von 10 kWh ist somit um 10 Cent günstiger.

Die für das Subsahara-Offgrid-Szenario gezeigten Kostenverhältnisse sind auch im Falle der anderen drei Szenarien ähnlich. Den deutlich höheren Investitionskosten der AIB stehen geringere Betriebskosten gegenüber.

***Tabelle 6: Technologievergleich AIB vs. LIB Im Pflichtszenario Subsahara-Offgrid***

| | | ALISS | Referenz |
|---|---|---|---|
| Gesamtverbrauch AC | kWh | 3594,76 | |
| Photovoltaik | kWp | 5 | |
| Installierte Kapazität | kWh | 12,93 | 15,49 |
| Systemeffizienz | % | 78,1 | 80,7 |
| LCOS | ct/kWh | 28,1 | 29,8 |
| LCOE | ct/kWh | 19,4 | 20,3 |
| CAPEX Speichersys. | € | 7.683,5 | 5.055,9 |

***Tabelle 7: Technologievergleich AIB vs. LIB im Kürszenario Subsahara-Offgrid - Microgrid***

| | | ALISS K2 | Ref 2 |
|---|---|---|---|
| Gesamtverbrauch AC | kWh | 33.661,4 | 33.617,6 |
| Photovoltaik | kWp | 40 | |
| Install. Batteriekapaz. | kWh | 106,0 | 132,2 |
| Nutzb. Batteriekapaz. | kWh | 85,0 | 88,5 |
| LCOS | ct/kWh | 17,4 | 20,1 |
| LCOE | ct/kWh | 12,1 | 13,5 |
| Versorgungssicherheit | % | 99,76 | |
| CAPEX Speichersystem | € | 54.929,2 | 34.508,7 |

Um die Vorteile der AIB hervorzuheben, wurde als Kürszenario das Lastprofil Subsahara-Offgrid dazu genutzt ein kleines Microgrid aus zehn Häusern mit dem zehnfachen Energiebedarf zu generieren. Die Vorteile eines Microgrids sind die gemeinsam genutzte Infrastruktur von PV, Wechselrichter und Batterie. Dadurch kann, bei gleichbleibend hoher Versorgungssicherheit von >99,7 %, ein geringere PV-Leistung (40 kW anstelle von 50 kW / -20 %) und Batteriekapazität (106 kWh anstelle von 129,3 kWh / -18 %) installiert werden. Hier schneidet die AIB im Vergleich zur LIB noch besser ab als im Standardszenario und senkt die Kosten pro Speicherzyklus (LCOS) um 2,7 Cent/kWh und den Energiepreis um 1,4 Cent/kWh.

***Abbildung 30: Skizze und Beispiel eines Microgrids (PowerGen PowerBox) im ländlichen Tansania***

Die auf dem Microgrid basierenden ökonomischen Einsparungen sind insbesondere durch die Hochstromfähigkeit (2C – 6C) der AIB realisierbar. Die hohen Ströme zerstören hierbei keineswegs die Zyklenfestigkeit der AIB. Daher kann die AIB nicht nur die Stromspeicherung eines Microgrids bereitstellen, sondern auch eine höhere Netzstabilität. Der Stand der Technik, die LIB, verträgt hingegen nur kurzzeitig Ströme von 1C und weit eine geringere Zyklenfestigkeit auf.

Eine Fortsetzung des ALISS-Verbunds im Rahmen der Projektphase könnte diese verheißungsvolle Technologie ihrer technischen Anwendung deutlich näherbringen und, durch eine verbesserte Auswahl der Zellkomponenten die Hürde der hohen Investitionskosten deutlich absenken.

## 2.7 Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Inhalte der wichtigsten Positionen aus dem zahlenmäßigen Nachweis sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

| Pos. | Ausgaben/Gegenstände |
|---|---|
| **F0838** | Über diese Position wurden die folgenden Gegenstände angeschafft:<br>• Chemikalien, Laborgase, Labor- und Verbrauchsmittel<br>• PTFE, Swagelok 2-Elektroden und 3-Elektrodenzellen inkl. Stromableiterstäbe aus Glaskohlenstoff, Molybdän und Wolfram<br>• Kommerzielle Graphittypen in Form von Pulvern und Folien von Prographit GmbH<br>• Glasfaserseparatoren GF/D, gerollt, von der Firma Cytiva Europe GmbH<br>• Zylindrisches Testzellgehäuse (26650) von dir Firma MTI Corporation<br>• Luftdichte XRD-Probenhalter von der Firma Bruker GmbH |
| **F0835** | Über diese Position wurden die folgenden Elektrolyte bei IoliTec GmbH angeschafft:<br>• (1.5:1) $AlCl_3$/EMImCl<br>• (1.3:1) $AlCl_3$/EMImCl<br>• 1-Ethyl-3-methylimidazolium chlorid (EMImCl) (95% und 99% Reinheit) |
| **F0850** | Gegenstände und andere Investitionen > 800 € im Einzelfall (€ 10.664)<br>• Vier PAT-Zellen der Firma El-Cell<br>• Vakuumpumpe der Firma Vacuubrand |

## 2.8 Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

In diesem Forschungsprojekt wurden grundlegende technische und ökonomische Fragestellungen zur Verwendung der AIB als stationärer Speicher untersucht, um deren Eignung in Form eines 10 kWh-Batteriemoduls zu belegen. Durch die Auswahl und Verwendung kommerziell verfügbarer Zellkomponenten, deren Veredlung bzw. Reinigung sowie deren Einbau in ein kommerzielles zylindrisches Zellformat (26650) konnte zum ersten Mal die Machbarkeit einer anwendungsnahen AIB-Zelle demonstriert und eine fundierte ökonomische Bewertung der AIB erreicht werden. Die erreichten Ergebnisse orientierten sich an diesem Anspruch und sollen zeitnah in anwendungsnaher Form aufgearbeitet werden. Wie in den Kapiteln 2.1 – 2.7 detailliert dargestellt, wurden die Arbeiten und die finanziellen Mittel entsprechend der Arbeitspakete ausgeführt und auf die Projektergebnisse ausgerichtet. Die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten sind damit gegeben.

## 2.9 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Das DECHEMA-Forschungsinstitut hat, trotz der kurzen Laufzeit, in hohem Maße vom ALISS-Projekt profitiert. Durch die auf den 10 kWh-Batteriespeicher fokussierte und zielgerichtete Forschung auf Basis der zylindrischen 26650-Zelle wurde die Expertise des Instituts im Bereich Energiespeicher und –wandler entscheidend erweitert. Hinsichtlich Auswahl, Veredlung und Herstellung ermöglichte die Beschränkung auf technisch relevante Materialien und Prozesse eine deutliche Vertiefung der anwendungsnahen Forschung,

was durch die Herstellung der ersten AIB-26650-Vollzellen belegt werden konnte. Dies festigt die Position des DFI als attraktiven, anwendungsnahen Forschungspartner und somit die Wettbewerbsfähigkeit und Verbundfähigkeit gegenüber vergleichbaren Instituten. Die Suche nach technisch relevanten Zellkomponenten führte zudem zu wichtigen Industrie- und Herstellerkontakten als unmittelbare Grundlage für weitere, anwendungsnahe Verbundvorhaben. Wie in 2.11 dargestellt, ist seitens des DFI eine Publikation zu den Ergebnissen des ALISS in Vorbereitung.

### 2.10 Während der Durchführung des Vorhabens dem Zuwendungsempfänger bekannt gewordene Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Publikationen zum Thema AIB wurden durch ständige Recherche in einschlägigen Fachpublikationen sowie über Suchdienste wie ScienceDirect laufend verfolgt. Ein Teil der für das Projekt relevanten, neuen Veröffentlichungen wurde bereits im Kapitel 1.2 dargestellt. Während der Projektlaufzeit wurden einige, wichtige Publikationen zur Verbesserung der Kapazität der Graphitkathode veröffentlicht. Han et al. untersuchten die Kinetik der Kathode und die Ionendiffusion in der Graphitelektrode mittels galvanostatischer Titration (GITT) und Impedanzspektroskopie. [18] Pham H.D. et al. berichteten vom erfolgreichen Einsatz von recyceltem Graphit aus LIB-Anoden für die Kathode der AIB. Das wiederverwendete Graphitpulver zeigte dabei eine höhere Kapazität als unbenutztes Graphit. Als Grund hierfür wurde die bereits erfolgte Schichtaufweitung genannt, die die $AlCl_4^-$Interkalation deutlich verbessert. [19] Jeffrey. H. X et al. untersuchten den Zusammenhang zwischen Graphitstruktur, Ionentransport und der effektiven Interkalationsgeschwindigkeit von $AlCl_4^-$. Sie konnten nachweisen, dass die Ionendiffusion innerhalb der porösen Elektrode insbesondere durch die Elektrolytphase angetrieben wird. Eine Verringerung der Tortuosität führt somit zu kürzeren Diffusionswegen und daraus folgenden zu einer schnelleren Interkalation. Außerdem wurde gezeigt, dass bei der Interkalation des $AlCl_4^-$ in das Graphit kapazitive Effekte einen signifikanten Beitrag zur Gesamtkapazität leisten.[20] Von Zhang et al. wurde unter Einsatz eines DES-Elektrolyten $AlCl_3$/Acetamide eine gute Graphitkapazität von 72,8 mAh $g^{-1}$ bei einer Stromdichte von 50 mA $g^{-1}$ berichtet. [21]

### 2.11 Erfolgte oder geplante Veröffentlichung der Ergebnisse nach Nr.5 der NABF

Basierend auf den Ergebnissen des ALISS-Projekts ist eine Publikation in Arbeit: *"Studies on the performance of low cost $AlCl_3$/TEA electrolytes for high-performance aluminum ion batteries."*

## References


[1] M. C. Lin *et al.*, "An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery," *Nature*, vol. 520, no. 7547, pp. 325–328, 2015, doi: 10.1038/nature14340.

[2] G. A. Elia *et al.*, "Insights into the reversibility of aluminum graphite batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 20, pp. 9682–9690, 2017, doi: 10.1039/C7TA01018D.

[3] G. Greco *et al.*, "Influence of the electrode nano/microstructure on the electrochemical properties of graphite in aluminum batteries," *J. Mater. Chem. A*, pp. 22673–22680, 2018, doi: 10.1039/c8ta08319c.

[4] H. Jiao, C. Wang, J. Tu, D. Tian, and S. Jiao, "A rechargeable Al-ion battery: Al/molten AlCl3-urea/graphite," *Chem. Commun.*, vol. 53, no. 15, pp. 2331–2334, 2017, doi: 10.1039/c6cc09825h.

[5] M. Angell, G. Zhu, M. C. Lin, Y. Rong, and H. Dai, "Ionic Liquid Analogs of AlCl3 with Urea

Derivatives as Electrolytes for Aluminum Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 30, no. 4, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/adfm.201901928.

[6] K. L. Ng, M. Malik, E. Buch, T. Glossmann, A. Hintennach, and G. Azimi, "A low-cost rechargeable aluminum/natural graphite battery utilizing urea-based ionic liquid analog," *Electrochim. Acta*, vol. 327, p. 135031, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135031.

[7] S. Xia, X. M. Zhang, K. Huang, Y. Le Chen, and Y. T. Wu, *Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: Influence of organic solvents*, vol. 757. Elsevier B.V., 2015.

[8] H. Xu *et al.*, "Capacitive charge storage enables an ultrahigh cathode capacity in aluminum-graphene battery," *J. Energy Chem.*, vol. 45, no. xxxx, pp. 40–44, 2020, doi: 10.1016/j.jechem.2019.09.025.

[9] H. Xu *et al.*, "Low-cost AlCl3/Et3NHCl electrolyte for high-performance aluminum-ion battery," *Energy Storage Mater.*, vol. 17, no. May, pp. 38–45, 2019, doi: 10.1016/j.ensm.2018.08.003.

[10] P. V. Suneesh, T. G. Satheesh Babu, and T. Ramachandran, "Electrodeposition of aluminium and aluminium-copper alloys from a room temperature ionic liquid electrolyte containing aluminium chloride and triethylamine hydrochloride," *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 909–916, 2013, doi: 10.1007/s12613-013-0814-4.

[11] E. I. Shkolnikov *et al.*, "Carbon materials as a cathode for aluminum-ion battery," *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 12, pp. 26073–26077, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.08.032.

[12] H. J. Peng, G. X. Hao, Z. H. Chu, Y. W. Lin, X. M. Lin, and Y. P. Cai, "Porous carbon with large surface area derived from a metal-organic framework as a lithium-ion battery anode material," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 54, pp. 34104–34109, 2017, doi: 10.1039/c7ra05090a.

[13] C.-J. Pan *et al.*, "An operando X-ray diffraction study of chloroaluminate anion-graphite intercalation in aluminum batteries," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 115, no. 22, pp. 5670 LP-- 5675, 2018, doi: 10.1073/pnas.1803576115.

[14] X. Dong *et al.*, "Commercial expanded graphite as high-performance cathode for low-cost aluminum-ion battery," *Carbon N. Y.*, vol. 148, pp. 134–140, 2019, doi: 10.1016/j.carbon.2019.03.080.

[15] J. H. Xu, D. E. Turney, A. L. Jadhav, and R. J. Messinger, "Effects of Graphite Structure and Ion Transport on the Electrochemical Properties of Rechargeable Aluminum-Graphite Batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b01184.

[16] J. Shi, J. Zhang, and J. Guo, "Avoiding Pitfalls in Rechargeable Aluminum Batteries Research," *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 2124–2129, 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b01285.

[17] J. Vaughan and D. Dreisinger, "Electrodeposition of Aluminum from Aluminum Chloride–Trihexyl(tetradecyl) Phosphonium Chloride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 1, p. D68-D72, 2008, doi: 10.1149/1.2804422.

[18] B. Karthika, S. Mohan, A. Bera, and N. Rajasekaran, "Structure, microstructure and electrodeposition behaviours of aluminium from AlCl3-EMIC and AlCl3-BMIC ionic liquid electrolytes–a comparative study," *Surf. Eng.*, vol. 36, no. 9, pp. 1012–1021, 2020, doi: 10.1080/02670844.2020.1777024.

[19] H. D. Pham *et al.*, "Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery," *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 26, p. e00230, 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00230.

[20] J. H. Xu, T. Schoetz, J. R. McManus, V. R. Subramanian, P. W. Fields, and R. J. Messinger, "Tunable Pseudocapacitive Intercalation of Chloroaluminate Anions into Graphite Electrodes for

Rechargeable Aluminum Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 168, no. 6, p. 060514, 2021, doi: 10.1149/1945-7111/ac0648.

[21] L. Zhang, Q. Ma, G. Wang, and Z. Liu, "A low cost electrolyte of AlCl3/AcAm ionic liquid analogs for high-performance aluminum ion batteries," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 888, no. January, p. 115176, 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115176.